

*На правах рукописи*

КОЛЧИНА ГАЛИНА ЮРЬЕВНА



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

Специальность 1.4.3. «Органическая химия»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Уфа – 2023

Работа выполнена на кафедре химии и химической технологии в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Уфимский университет науки и технологий», Стерлитамакский филиал

Научный консультант доктор химических наук, профессор, член-корр. РАО

**Мовсумзаде Эльдар Мирсамедович**

Официальные оппоненты:

**Берлин Александр Александрович**

академик РАН, доктор химических наук, профессор  
ФГБУН «Федеральный исследовательский центр  
химической физики им. Н.Н. Семенова Российской  
академии наук» / научный руководитель

**Николаев Александр Игоревич**

доктор технических наук, доцент

Институт тонких химических технологий имени

М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА –

Российский технологический университет» /

профессор кафедры технологий нефтехимического  
синтеза и искусственного жидкого топлива

им. А.Н. Баширова

**Бермешев Максим Владимирович**

доктор химических наук, доцент

ФГБУН Ордена Трудового Красного

Знамени «Институт нефтехимического синтеза

им. А.В. Топчиева Российской академии наук» /

заведующий лабораторией кремнийорганических и  
углеводородных циклических соединений

Ведущая организация

ФГАОУ ВО «Российский государственный

университет нефти и газа (национальный

исследовательский университет)

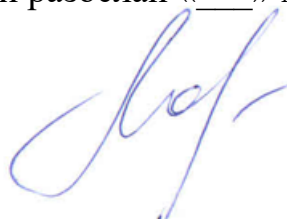
имени И.М. Губкина

Защита диссертации состоится «20» июня 2023 года в 10-30 на заседании диссертационного совета 24.2.428.04 на базе ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте [www.rusoil.net](http://www.rusoil.net).

Автореферат диссертации разослан «\_\_» марта 2023 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Логинова М.Е.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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- $\alpha$ -метилбензилфенил]дисульфид(селенид)ов путем введения серу- и селенсодержащих мостиковых групп в состав  $\alpha$ -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*- $\alpha$ -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 fluorescense*, *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-триазина, 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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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 биодеградации.

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 Alternative 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.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы и приведены основные положения, выносимые на защиту, обозначена научная новизна, теоретическая значимость и практическая ценность проведенных исследований.

**В первой главе** систематизированы основные индексы реакционной способности гетероорганических соединений, квантовохимические и корреляционные методы анализа связи структуры с реакционной способностью и возможности современных методов расчетов в определении строения отдельных молекул и их использования. Практическое применение индексов реакционной способности рассматривается в плане образования набора расчетных величин – дескрипторов, коррелирующих с конкретными свойствами молекулярной системы. По результатам литературного обзора разработан экспериментально-теоретический подход для предсказания свойств у S,N,O-гетероорганических систем (Рисунок 1). Подход основан на пяти этапах прогнозирования функциональных свойств S,N,O-гетероорганических систем, включающий на начальном этапе выбор и последующий синтез исследуемых объектов, в основном этапе – изучение видов активностей, расчет структурных дескрипторов и составление моделей активностей в виде выведения уравнений зависимостей и построения графиков моделей. Результатом данного подхода является проведение дальнейшего направленного синтеза S,N,O-гетероорганических систем с заранее заданными свойствами.

Смазочные масла (СМ) и смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) имеют достаточно широкое применение в современной технике для узлов трения машин и механизмов, при металлообработке и т.д. Ввиду того, что специальные присадки, вводимые в состав СМ и СОЖ, способны увеличивать срок их использования в 2-4 раза, **во второй главе** проанализированы литературные данные по состоянию разработки наиболее важных присадок к СМ и СОЖ и предъявляемые к ним

современные технические и экологические требования. Подробно рассмотрены действия известных присадок разных типов.

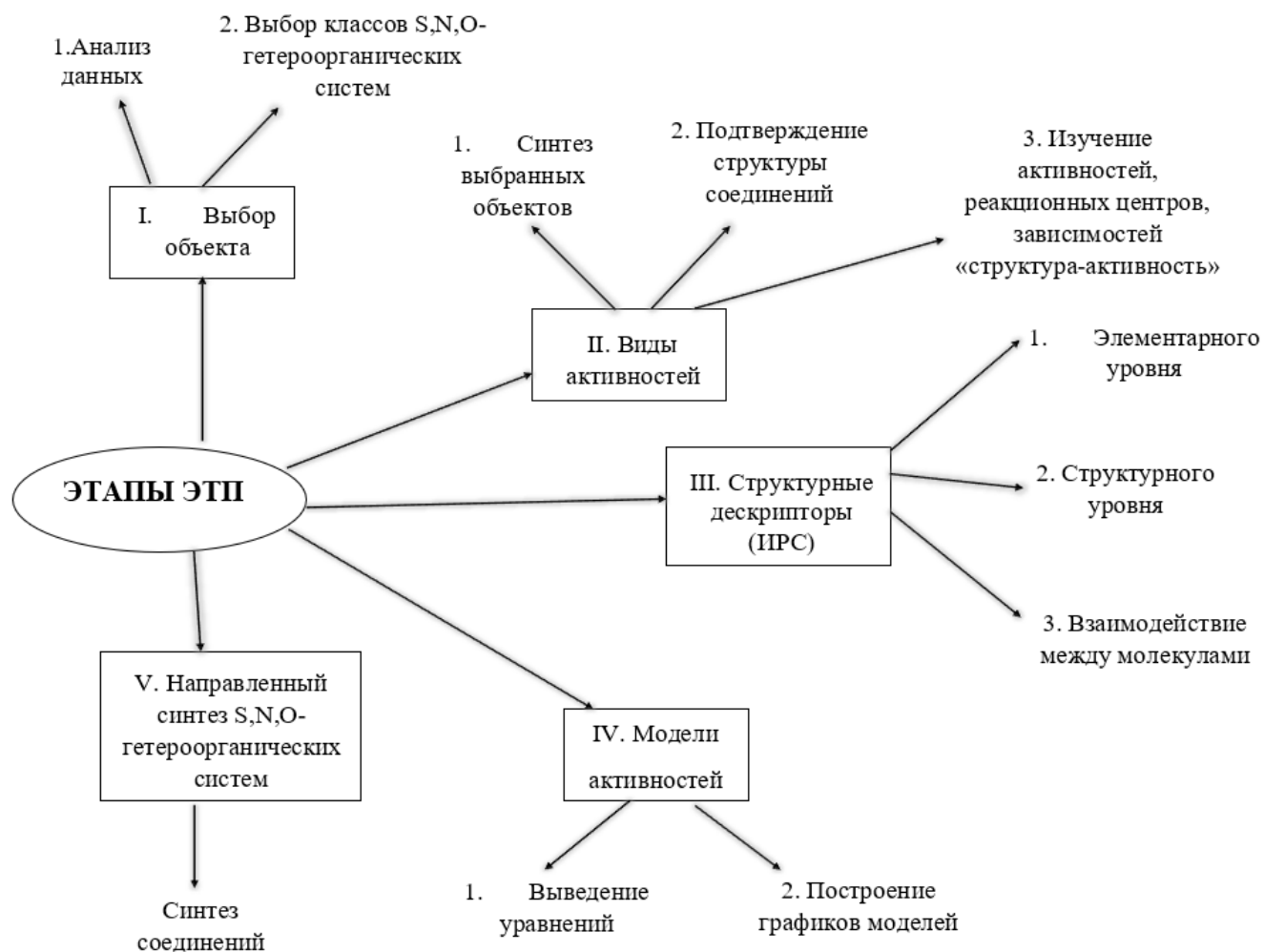
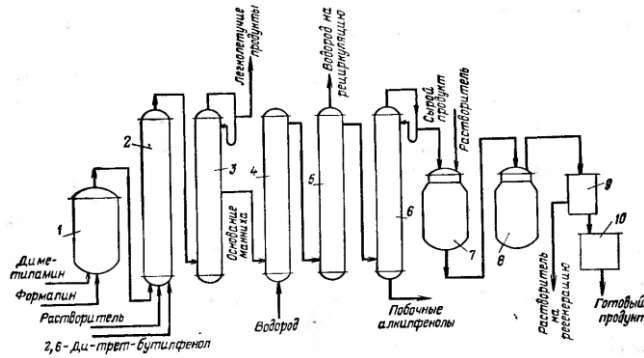


Рисунок 1 – Экспериментально-теоретический подход (ЭТП) для прогнозирования функциональных свойств S,N,O-гетероорганических систем

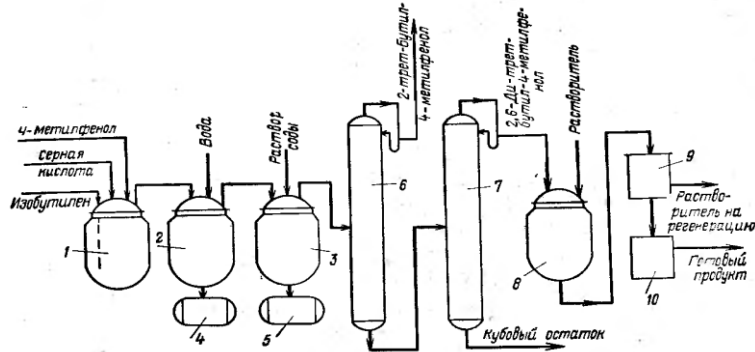
В отечественной промышленности наиболее эффективны антиоксиданты фенольного типа «Агидол», которые обширно востребованы как в России, так и за рубежом, и в дальнейшем используются на нефтеперерабатывающих предприятиях (присадки), в производстве синтетических каучуков, резины, пластмасс, волокон и других полимерных материалов. Представлены производственные объекты по получению известного ингибитора окисления «Агидол-3» (2,6-дитретбутил-4-диметиламинометилфенол) (Рисунок 2), синтез которого основан на проведении реакции взаимодействия аминометилирующей 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; стабилизатор и антиоксидант «Агидол-1» технический (2,6-дитретбутил-4-метилфенол) (Рисунок 3), получаемый гидрогенолизом *n*-аминофенола в присутствии сплавного алюминий-никель-титанового катализатора; «Агидол-2»

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



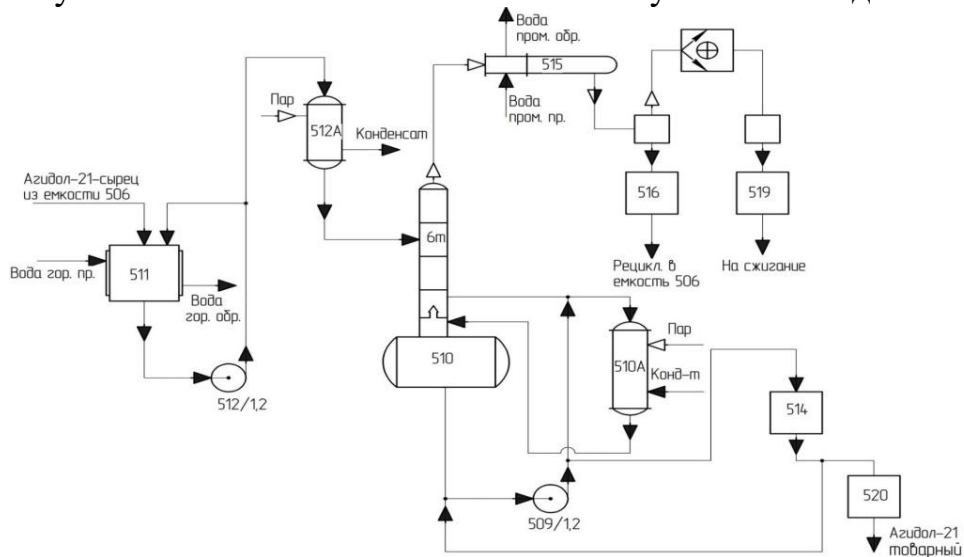
1 – смеситель; 2 – реактор аминалкилирования; 3 – ректификационная колонна; 4 – колонна гидронолиза; 5 – емкость; 6 – ректификационная колонна; 7 – аппарат для растворения; 8 – кристаллизатор; 9 – фильтр; 10 – сушилка.

Рисунок 2 — Технологическая схема получения «Агидола-3»



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

Рисунок 3 — Технологическая схема получения «Агидола-1»



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

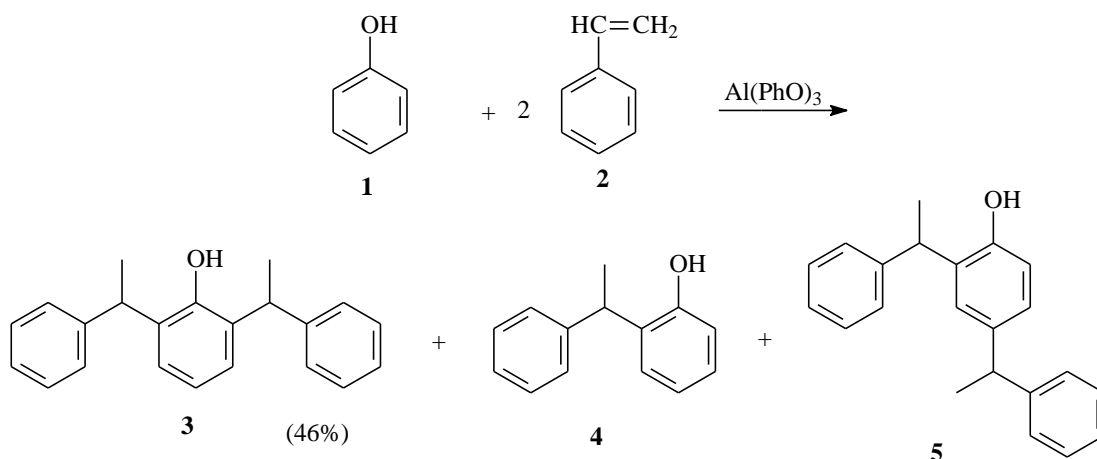
Рисунок 4 — Схема установки синтеза «Агидола-2»

Все промышленные технологические схемы получения антиоксидантов фенольного типа состоят из двух типов оборудования: реактора с мешалкой и ректификационные колонны. Таким образом, технология получения направленного синтеза сводится к подбору каскада реакторов и расчету числа теоретических тарелок ректификации.

В большинстве случаев бисфенолы обладают более высокой функциональной активностью, чем представленные выше монофенолы, особенно при высоких температурах, поэтому в рамках работы в третьей главе синтезированы и изучены результаты экспериментальных исследований получения новых S- и Se-содержащих пространственно затрудненных  $\alpha$ -метилбензильными группами фенолов.

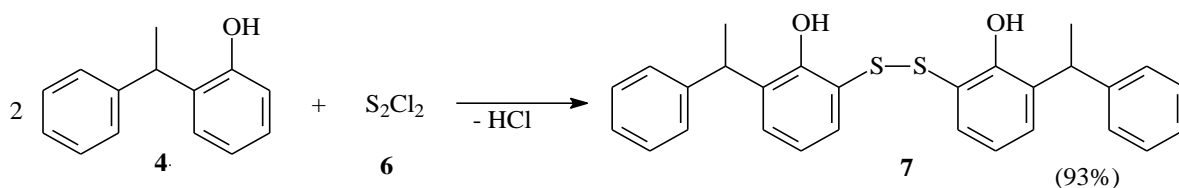
На основании экспериментально-теоретического подхода (Рисунок 1) I и II этапами являются выбор объектов исследований и их синтез. *o*-Алкилированием фенола **1** стиролом **2** в присутствии фенолята алюминия при температуре 180-190°C при оптимальном мольном соотношении фенол:стирол, равном 1:1.5, были получены  $\alpha$ -метилбензилфенолы (**3**, **4**, **5**) (Схема 1):

Схема 1



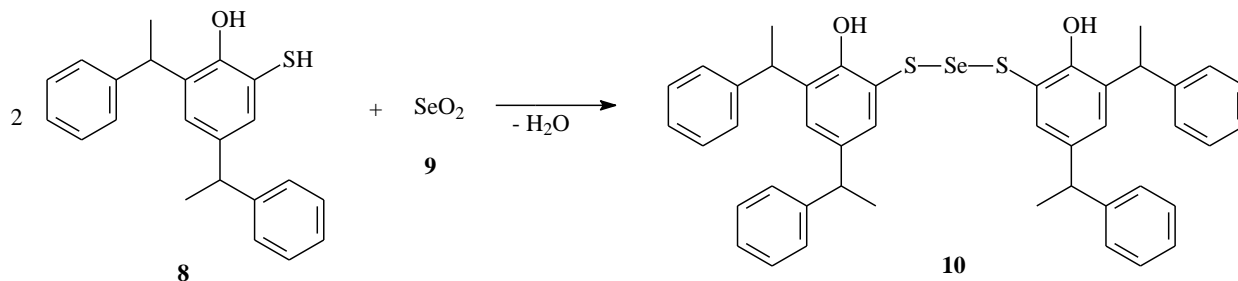
Далее реакцией взаимодействия соответствующих  $\alpha$ -метилбензилфенолов (**3-5**) с  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  **6** в атмосфере азота при 15°C синтезированы бис[3- $\alpha$ -метилбензил-2-гидроксифенил]дисульфиды **7a-7d** путем введения атома серы в состав соответствующих соединений (на примере синтеза **7a**) с выходами 89-93% (Схема 2):

Схема 2

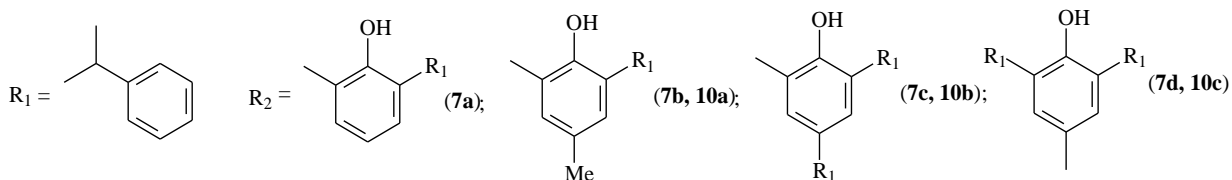
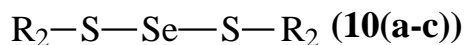
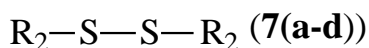


Для получения соединений с  $-S-Se-S-$ мостиковой группой вещество **5** предварительно сульфировали в тиолы. Далее селениды **10a-10c** получены реакцией конденсации соответствующих тиолов **8** (на примере синтеза **10b**) с  $SeO_2$  **9** при  $10^\circ C$  в диоксане (молярное соотношение 2:1) с выходами 65-67% (Схема 3):

Схема 3



Полученные соединения схематично изображены следующими формулами:



где

При рассмотрении II этапа у полученных бис[*n*- $\alpha$ -метилбензил-*m*-метил-2-гидрокси-фенил]дисульфид(селенид)ов были изучены виды активностей. Состав и природа функциональных групп синтезированных серу- и селенсодержащих пространственно затрудненных фенолов позволили предположить наличие у них бактерицидной и фунгицидной активностей. Для испытаний использовали чистые культуры следующих видов плесневых грибов и бактерий, выявленных в составах моторных масел марок М-8, М-11 (ГОСТ 10541-78) и являющихся агрессивными разрушителями последних:

- бактерии: *Mycobacterium lacticolum*, *Pseudomonas aeruginosa*;
- грибы: *Aspergillus niger*, *Cladosporium resinae*, *Penicillium chrysogenum*, *Chaetomium globosum*.

Эффективность антимикробного действия синтезированных соединений в М-11 оценивали по величине диаметра зоны угнетения роста грибов и бактерий вокруг лунки с присадкой и без нее (Таблица 1). Представлены аналогичные показатели для широкоприменяемого биоцида 8-оксихинолина, используемого в настоящее время для хранения нефтяных масел, и показано, что при концентрации 0,25% он не подавляет рост как бактериальной, так и грибной микрофлоры, в то время как S- и Se-содержащие пространственно затрудненные фенолы проявляют

бактерицидную и фунгицидную активности даже при концентрации 0,125% масс., кроме **7с**. Из Таблицы 1 видно, что эффективность бис[*n*- $\alpha$ -метилбензил-*m*-метил-2-гидрокси-фенилтио]селенидов заметно превышает эффективность бис[*n*- $\alpha$ -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.

Таблица 1 – Антимикробная активность -S-S- и -S-Se-S-содержащих производных бис-*n*-гидрокси-*m*- $\alpha$ -метилбензилфенолов в составе М-11

Образцы соединений	С, % масс.	Зона угнетения микроорганизмов вокруг лунки по шкале 0-3, см	
		Смесь бактерий на среде МПА	Смесь грибов на среде СА
<b>7a</b>	0,5	1,4 – 1,6	2,4 – 2,6
	0,25	1,0 – 1,2	2,0 – 2,2
	0,125	0,8 – 1,0	1,6 – 1,8
<b>7b</b>	0,5	2,0 – 2,2	2,4 – 2,6
	0,25	1,4 – 1,6	1,8 – 2,0
	0,125	1,0 – 1,0	1,4 – 1,6
<b>7c</b>	1,0	1,6 – 1,8	2,0 – 2,2
	0,5	1,4 – 1,4	1,6 – 1,6
	0,25	++	1,2 – 1,2
<b>7d</b>	0,5	1,6 – 1,8	2,6 – 2,8
	0,25	1,6 – 1,6	2,2 – 2,4
	0,125	1,0 – 1,2	1,6 – 1,6
<b>10a</b>	0,5	2,6 – 2,8	3,2 – 3,2
	0,25	2,4 – 2,6	3,0 – 3,0
	0,125	1,9 – 2,0	2,0 – 2,2
<b>10b</b>	0,5	2,0 – 2,2	2,4 – 2,6
	0,25	1,8 – 2,0	2,0 – 2,2
	0,125	1,0 – 1,2	1,2 – 1,4
<b>10c</b>	0,5	2,0 – 2,0	3,0 – 3,2
	0,25	1,6 – 1,8	2,8 – 2,8
	0,125	0,8 – 1,0	2,0 – 2,2
8-оксихинолин (ГОСТ 5847-76)	1,0	1,8 – 2,0	1,6 – 1,8
	0,5	1,4 – 1,6	0,8 – 1,1
	0,25	++	++
Пентаэритритовое масло (ПЭЭ) (ГОСТ 21743-76)	0,25	++	++

III этап включает расчет основных структурных дескрипторов – индексов реакционной способности. Для проведения теоретических исследований структур -S-S- и -S-Se-S-содержащих производных бис-*n*-гидрокси-*m*- $\alpha$ -метилбензилфенолов **7a-7d** и **10a-10c** в третьей главе рассчитаны молекулярные

индексы реакционной способности и выявлены корреляционные зависимости «структура-свойство» (Таблица 2).

Таблица 2 – Молекулярные индексы реакционной способности серии -S-S- и -S-Se-S-содержащих бис-*n*-гидрокси-*m*- $\alpha$ -метилбензилфенолов

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

где IP – потенциал ионизации; E<sub>A</sub> – средство к электрону;  $\mu$  – химический потенциал молекулы;  $\eta$  – индекс абсолютной химической жесткости; S – индекс абсолютной химической мягкости;  $\chi$  – электроотрицательность;  $\omega$  – глобальный индекс электрофильности;  $\Delta\omega = \omega - \omega_{\text{PhOH}}$

Значения индексов глобальной электрофильности исследуемых соединений значительно превышают значения, рассчитанного для фенола (0,244 эВ), поэтому они являются более электрофильными, что связано с влиянием -S-S- и -S-Se-S-мостиковых групп и Alk-, Ar-радикалов в *o*- и *n*-положениях к фенольному гидроксилу. На основании полученных результатов III этапа выявлена зависимость антимикробной активности бис[*n*- $\alpha$ -метилбензил-*m*-метил-2-гидрокси-фенил]дисульфид(селенид)ов от их значений энергии граничных молекулярных орбиталей (Таблица 2) и возможен переход к IV этапу для выведения уравнения и построения графиков моделей. Данная зависимость представляет собой функцию взаимосвязи антимикробной активности (АМА) от значений энергий высшей занятой и низшей свободной орбиталей (1):

$$\text{АМА} = a + bx_1^n + cx_2^n - dx_1^n x_2^n \quad (1)$$

где АМА – зона подавления роста микроорганизмов;  $x_1$  – энергия высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО),  $x_2$  – энергия нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО).

Используя данные из Таблиц 1 и 2, методом множественной регрессии определили коэффициенты в уравнении (1): a, b, c, d. Полученные уравнения имеют следующие виды (2 – для грибов, 3 – для бактерий):

$$\text{АМА} = 2.75 + 0.26x_1^2 + 4.27x_2^2 - 2.24x_1x_2 \quad (2)$$

$$\text{АМА} = 7.21 + 0.20x_1^2 + 4.36x_2^2 - 2.24x_1x_2 \quad (3)$$

Исходя из полученных уравнений, построены трехмерные графики функций (2, 3) (Рисунок 5).

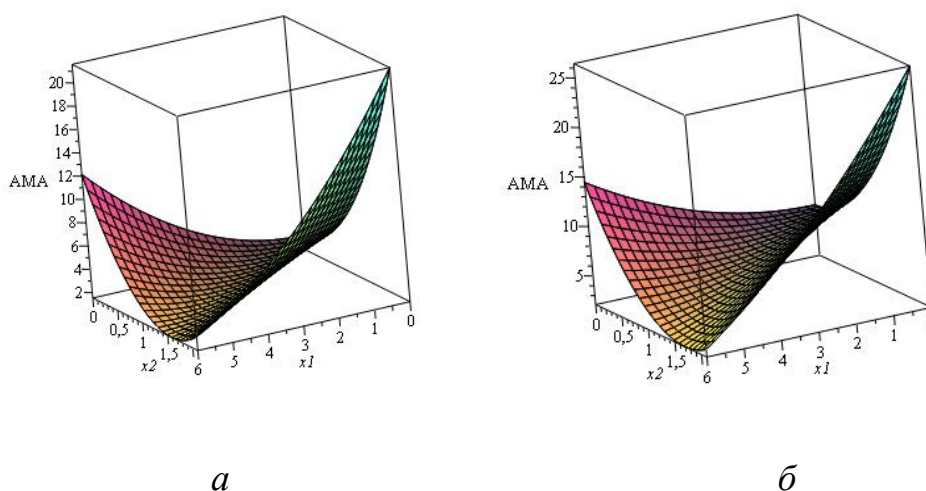


Рисунок 5 – Графики зависимостей бактерицидных ( $R^2=0.997$ ) (а) и фунгицидных ( $R^2=0.93$ ) (б) свойств от энергий граничных орбиталей (2, 3)

Как показано в Таблице 2, с возрастанием значения индекса абсолютной химической жесткости биологическая активность соединения падает (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 (Рисунок 5) показывает, что величина изменения энергии нижней свободной орбитали ( $x_2$ ) оказывает большее влияние на зону угнетения ( $y$ ), чем изменение энергии высшей занятой орбитали ( $x_1$ ). Это показывает величина коэффициента при  $x_2$  в сравнении с коэффициентом  $x_1$ . Следует отметить, что степень влияния изменения данных 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. Исходя из этого, следует учитывать взаимное влияние изменения энергий нижней и высшей орбиталей – использование нелинейных моделей. Полученные в ходе исследований уравнения могут быть использованы для прогнозирования антимикробных свойств синтезированных бис[*n*- $\alpha$ -метилбензил-*m*-метил-2-гидрокси-фенил]дисульфид(селенид)ов и S,N,O-гетероорганических систем.

Помимо проявляемой антимикробной активности, замещенные  $\alpha$ -метилбензилбисфенолы гипотетически должны проявлять антиокислительные, антикоррозионные, противоизносные активности. Поэтому представляло интерес



рассмотрение в соединениях **7a-7d** и **10a-10c**  $R_{OH}$  в гидроксильной группе, поскольку длина связи имеет корреляцию с прочностью связи  $D_{OH}$ . Ввиду наличия корреляции между прочностью связи замещенных  $\alpha$ -метилбензилбисфенолов 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).

Таблица 3 – Значения структурных параметров и зарядов на атомах соединений **7(a-d)** и **10(a-c)**

Соединение	$R_{OH}, \text{Å}$		$q_H$		$q_O$		$q_S$	
<b>7a</b>	0,967	0,967	-0,566	-0,554	0,333	0,303	-0,008	0,049
<b>7b</b>	0,974	0,965	-0,553	-0,534	0,319	0,284	-0,023	0,063
<b>7c</b>	0,975	0,966	-0,559	-0,537	0,320	0,277	-0,023	0,069
<b>7d</b>	0,969	0,964	-0,569	-0,563	0,299	0,305	0,014	0,015
<b>10a</b>	0,972	0,968	-0,555	-0,565	0,305	0,263	0,043	0,179
<b>10b</b>	0,975	0,965	-0,567	-0,557	0,305	0,310	0,083	0,180
<b>10c</b>	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 **7d** в сульфидах (Рисунок 6). Следовательно, для сульфидов можно ожидать последовательное увеличение реакционной способности при взаимодействии с пероксидными радикалами  $ROO\bullet$  в ряду соединений **7a-7c** и уменьшение – для **7d**.

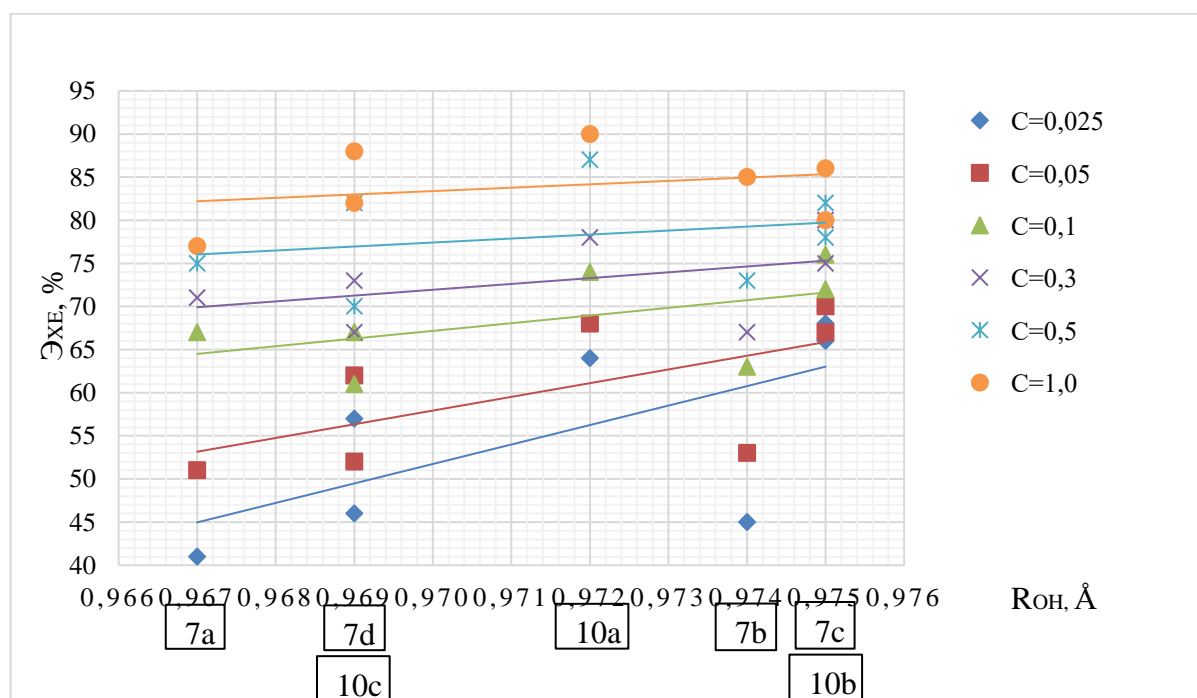


Рисунок 6 – Зависимость антиокислительной эффективности -S-S- и -S-Se-S-содержащих производных  $\alpha$ -метилбензилфенола от  $R_{OH}$  в гидроксильной группе

При рассмотрении селенидов видна аналогичная зависимость:  $R_{OH}$  примерно равны для **10a**, **10b** и уменьшаются при переходе к **10c**. Следовательно, для **10a** и **10b** можно ожидать сопоставимую реакционную способность с пероксидными радикалами, а для соединения **10c** она будет меньше. В то же время, антиокислительная активность бис[*n*- $\alpha$ -метилбензил-*m*-метил-2-гидрокси-фенил]дисульфид(селенид)ов 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. Обе структуры имеют схожие особенности строения с  $\alpha$ -метилбензильными заместителями в *o*- и *n*-положении и сульфидной группой в *o*-положении фенола. Поэтому **7b** и **7c** 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  $\alpha$ -метилбензилбисфенолов **7a-7d**, **10a-10c** исследована промышленная антиокислительная присадка Агидол-1 в аналогичных условиях. Антиокислительную эффективность бис[*n*- $\alpha$ -метилбензил-*m*-метил-2-гидрокси-фенил]дисульфид(селенид)ов в ВМ в концентрациях 0,025–1% масс. при 200°C. На основании полученных данных определяли относительную антиокислительную эффективность по соотношению площадей пиков суммарной интенсивности хемилюминесцентного свечения за время опыта при ингибированном и неингибированном окислении масла  $J/J_0$  по формуле (4) (Рисунок 7):

$$Э_{хе} = \left(1 - \frac{J}{J_0}\right) \cdot 100\% \quad (4)$$

Введение метильной группы в *n*-положение бензольного кольца пространственно затрудненного фенола приводит к увеличению антиокислительной эффективности. Эффективность **7b** больше эффективности **7a** в указанных условиях. Еще большее усиление эффективности наблюдается при введении в *n*-положение  $\alpha$ -метилбензильной группы. Из графика видно, что эффективность **7c** больше (0,5% масс.), чем у **7b**. Однако для **7d**, имеющего дисульфидную группу в *n*-положении и две  $\alpha$ -метилбензильные группы в *o*-положении, можно заметить меньшее проявление антиокислительной эффективности, чем для **7c** и сопоставимое с эффективностью **7b**. Но при достижении концентрации 0,8% масс., эффективность **7d** становится выше, чем у **7c**. Это связано с тем, что два объемных  $\alpha$ -метилбензильных заместителя в *o*-

положении относительно гидроксильной группы сильно экранируют ее, затрудняя реакцию с пероксидными радикалами. Рисунок 7 подтверждает гипотезу о пространственных затруднениях исследуемых молекул при низких концентрациях.

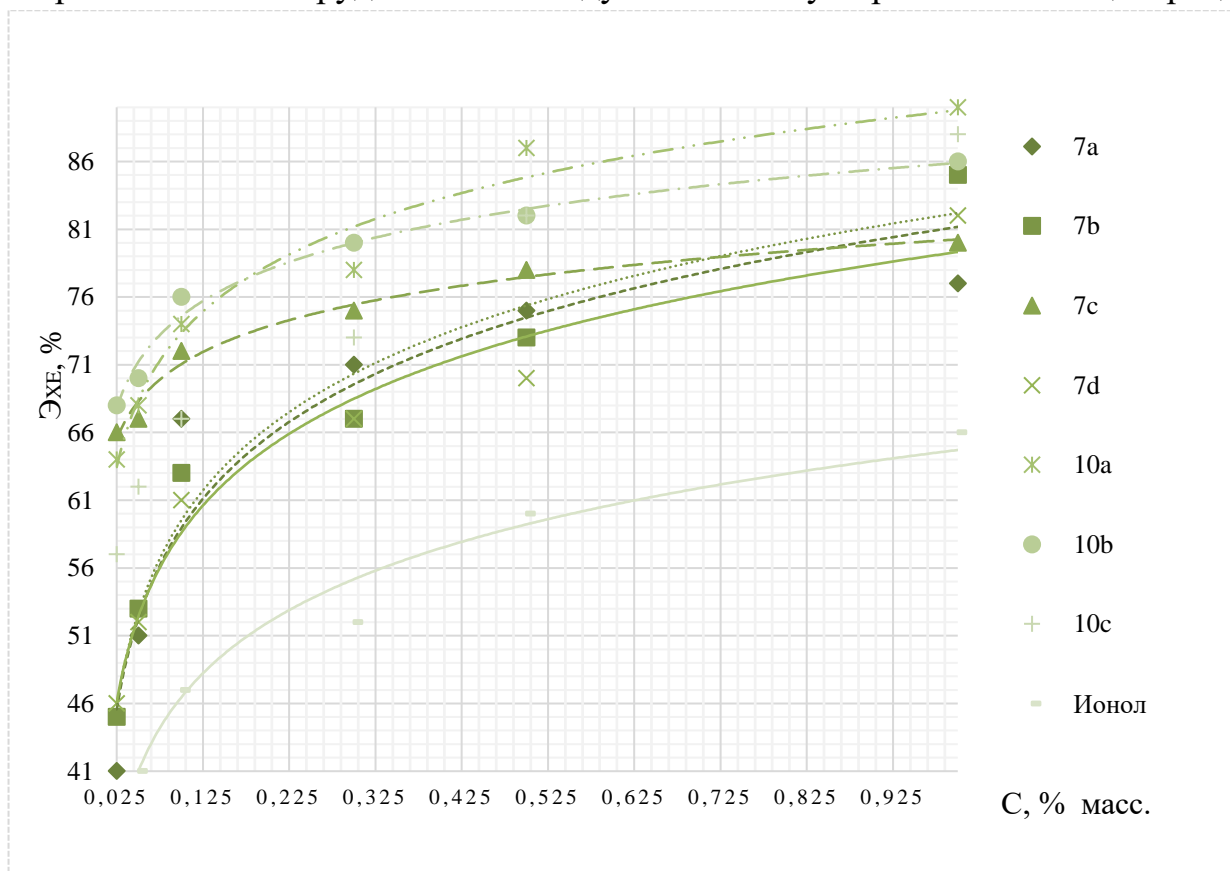


Рисунок 7 – Зависимость антиокислительной эффективности -S-S- и -S-Se-S-содержащих производных α-метилбензилфенола в вазелиновом масле от концентрации в сравнении с ионолом

Для пространственно замещенных фенолов, содержащих Se в своем составе, наблюдается аналогичная тенденция. Так, замена метильной группы **10a** на α-метилбензильную в **10b** приводит к увеличению антиокислительной эффективности (0,3% масс.), а для **10c**, имеющего -S-Se-S-мостиковую группу в *п*-положении, эффективность меньше, чем для **10a** и **10b**, что также объясняется возможными стерическими затруднениями для гидроксильной группы. 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. Вероятность контакта ROO• с антиокислительным агентом одинаковая в случае рассмотрения соединений с -S-S- и -S-Se-S-мостиковыми группами, но из-за пространственных затруднений в **7a-7d** не все столкновения приводят к химическим взаимодействиям и прерыванию цепей

окисления по сравнению с **10a-10c**. Таким образом, для получения СМ, удовлетворяющего всем современным требованиям по термоокислительной стабильности, необходимо использование антиокислителя с -S-Se-S-мостиковой группой и фенольного типа. Лучшими свойствами по термоокислительной стабильности обладает **10a** в оптимальной концентрации 0,5% масс.

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.

Исходя из строения, 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  $\alpha$ -метилбензильных групп (Рисунок 8).

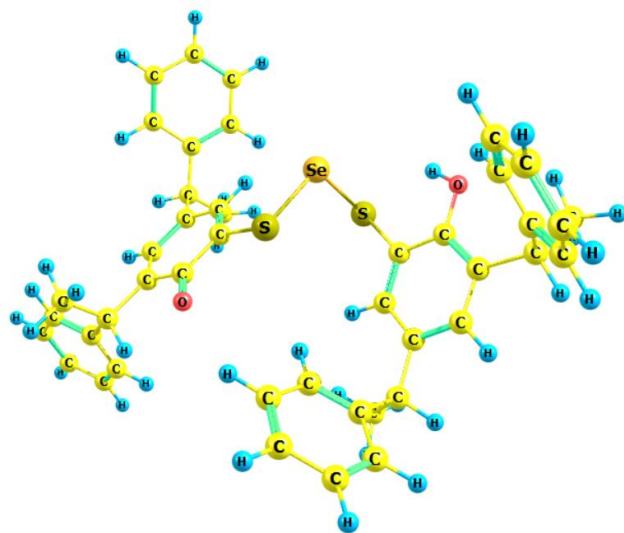


Рисунок 8 – Оптимизированная структура пространственно затрудненного  $\alpha$ -метилбензилфенола с -S-Se-S-мостиковой группой **10a**

Особенность строения бис[*n*- $\alpha$ -метилбензил-*m*-метил-2-гидрокси-фенил]дисульфид(селенид)ов заключается в том, что, хотя у них сохраняется сопряжение  $\pi$ -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

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.

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. Также 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.

Бис[*n*- $\alpha$ -метилбензил-*m*-метил-2-гидрокси-фенил]дисульфид(селенид)ы (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  $\text{ROO}\cdot$  и прерывают цепь окисления (Рисунок 9).

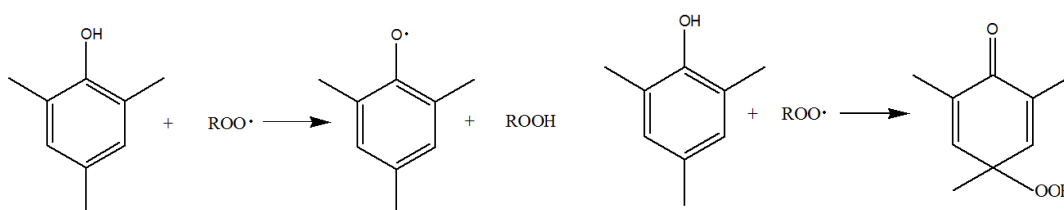


Рисунок 9 – Механизм ингибирующего действия пространственно затрудненных фенолов

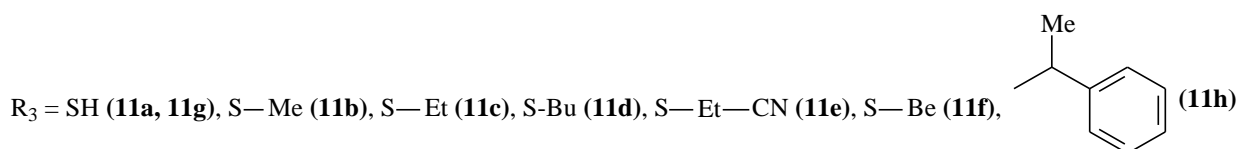
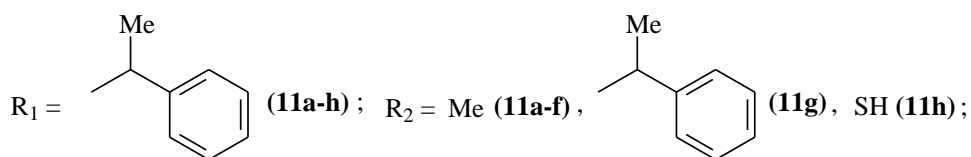
Структура бис[*n*- $\alpha$ -метилбензил-*m*-метил-2-гидрокси-фенил]дисульфид(селенид)ов значительно влияет на их эффективность в качестве ингибиторов окисления. Определяющими факторами являются стабильность феноксильного радикала, который образуется в процессе окисления, и полярность гидроксильной группы. 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 заместителей увеличивает его антиокислительную эффективность, введение же электроноакцепторных – уменьшает. Электронодонорная способность алкильных радикалов в *n*-положении возрастает с удлинением цепи, однако, несмотря на это, 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.

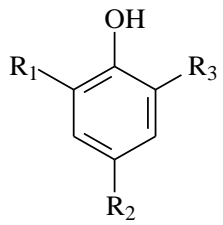
Следует учитывать, что при использовании 2,6-дитретбутилфенолов в качестве ингибиторов окисления, продукты рекомбинации феноксильных радикалов сами способны реагировать с  $\text{ROO}\cdot$  и также являются ингибиторами (Рисунок 9). Чем слабее ОН-связь в молекуле фенола, тем быстрее она реагирует с пероксильным радикалом. Большое значение имеет тот факт, что многие стабилизаторы ряда пространственно-затрудненных фенолов способны проявлять синергический эффект. Эффективность их 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. Выявлено, что бис[*n*-метилбензил-*m*-метил-2-гидрокси-фенил]дисульфид(селенид)ы по механизму антиокислительного действия относятся к антиокислителям, воздействующим не только на стадию образования окислительных цепей, но и тормозящих вырожденное разветвление некоторых реакций.

Зависимость индекса антиокислительной активности от индекса глобальной электрофильности проверяли на S-содержащих производных *o*-замещенных фенолов. Реакцией 2- $\alpha$ -метилбензил-4-метилфенола с полухлористой серой и последующим восстановлением образовавшегося дисульфида водородом в момент его выделения был получен и изучен 2-гидрокси-3- $\alpha$ -метилбензил-5-метилтиофенола **11a**. При взаимодействии замещенного тиофенола с различными галогенпроизводными в присутствии щелочи получены соответствующие S-замещённые *o*-производные (Таблица 4).

Кинетические опыты по изучению реакций с кумилпероксидными радикалами изучали по инициированному азобисизобутиронитрилом (АИБН) окислению кумола в присутствии S-содержащих производных *o*-замещенных фенолов. Полученные значения констант скоростей реакций соединений с кумилпероксидными радикалами достаточно высоки. Наблюдается некоторая зависимость от их структуры:  $\alpha$ -метилбензилзамещенные фенолы, содержащие SH-группу в *o*-положении по отношению к гидроксильной группе (**11a**, **11g**), имеют большие значения констант скорости взаимодействия с пероксидными радикалами, чем соединения, содержащие SH-группу в *n*-положении (**11h**). Наибольшие значения  $k_7$  ( $5,9 \cdot 10^{-3}$  л/моль $\cdot$ с) обнаружены для соединений с электронодонорными заместителями у атома серы (**11g**), а наименьшие – для соединений с электроноакцепторными (**11e**). Высокое значение стехиометрического коэффициента ингибирования указывает на то, что среди продуктов окисления 2-гидрокси-3- $\alpha$ -метилбензил-4-метилтиофенола гидропероксидом имеется продукт, вызывающий многократный обрыв цепей.

Таблица 4 – Значения кинетических параметров и антиокислительной активности S-содержащих производных *o*-замещенных фенолов, где



Соединение	C, % масс.	Э <sub>хе</sub> в ВМ	$k_7$ , л/моль×с	$f$
 <b>11a</b>	0,5	62	$0,39 \times 10^{-3}$	2,2
	1	72		
<b>11b</b>	0,5	50	$0,42 \times 10^{-3}$	-
	1	78		
<b>11c</b>	0,5	78	$0,41 \times 10^{-3}$	2,1
	1	80		
<b>11d</b>	0,5	68	$0,42 \times 10^{-3}$	2,3
	1	70		
<b>11e</b>	0,5	65	$0,13 \times 10^{-3}$	2,6
	1	80		
<b>11f</b>	0,5	68	$0,48 \times 10^{-3}$	1,9
	1	85		
<b>11g</b>	0,5	66	$0,59 \times 10^{-3}$	2,1
	1	78		
<b>11h</b>	0,5	76	$0,33 \times 10^{-3}$	2,1
	1	79		
Ионол	0,5	53	$0,25 \times 10^{-3}$	1
	1	57		

Изучение механизма антиокислительного действия S-содержащих производных *o*-замещенных фенолов показало, что они являются ингибиторами окисления комбинированного действия: обрывают цепи окисления гидропероксидом, образуют продукты, каталитически разрушающие гидропероксиды на молекулярные продукты и активно реагирующие с пероксидными радикалами. Целесообразность введения атомов серы в молекулы присадок обусловлена особенностью ее электронной структуры (Таблица 5). 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 исследуемых соединений в СМ.

Таблица 5 - Молекулярные индексы реакционной способности S-содержащих производных *o*-замещенных фенолов (**11a-11h**)

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

Более эффективной антиокислительной активностью обладают пространственно затрудненные фенолы с серо- и селенсодержащими мостиковыми группами по сравнению с замещенными арилсульфидами. Поэтому данные соединения могут являться эффективными полифункциональными антиоксидантами, способными тормозить свободнорадикальное окисление различных органических субстратов, выступая при этом в качестве акцепторов свободных радикалов и разрушителей гидропероксидов.

Наряду с проявлением антиокислительных свойств α-метилзамещенные серосодержащие пространственно затрудненные фенолы (**7a-7d**) и замещенные эфиры (**13a-13f**) могут выступать и ингибиторами коррозии в СМ. Соединения **7a-7d**, **13a-13h** в составе М-11 изучались для определения стабильности и коррозионности по методу НАМИ в течение 25 ч. при температуре 148°C по потере массы медных пластинок. Влияние исследуемых соединений на антикоррозионные свойства СМ изучали по показателю «Защитный эффект» (Таблица 6), который вычисляли по уравнению (5):

$$Z = \frac{K_{m1} - K_{m2}}{K_{m1}} \cdot 100\% \quad (5)$$

где  $K_{m1}$  – массовый показатель коррозии, г/м<sup>2</sup>

Соединения ряда замещенных эфиров **13a**, **13c**, **13e**, **13f** снижают коррозионность М-11. Антикоррозионная активность исследуемых соединений значительно превосходит промышленную присадку диалкилдитиофосфат цинка (ДФ-11), производимую в соответствии с ГОСТ 24216-80. S-содержащие пространственно затрудненные фенолы способны воздействовать на процесс коррозии, восстанавливая окисляющий агент, замедляя образование кислотных продуктов и предохраняя поверхность металла образованием защитной пленки и



проявили себя как эффективные ингибиторы коррозии ( $Z$  более 60%). Обязательным условием первой стадии защитного действия считается адсорбция S-содержащих пространственно затрудненных фенолов на поверхности защищаемого от коррозии металла, где важную роль играют полярная ОН-группа и гетероатомы S, N, O. В ряду пространственно затрудненных фенолов с серо- и селеносодержащими мостиковыми группами наибольшей антикоррозионной активностью обладают соединения **7a**, **7b** и, следовательно, они могут быть эффективными деактиваторами металлов и химическими ингибиторами.

Таблица 6 – Коррозионная стойкость М-11 в смеси с серосодержащими производными  $\alpha$ -метилбензилфенолов и замещенными эфирами

Наименование образцов	Коррозия, г/м <sup>2</sup>	Z, %	Наименование образцов	Коррозия, г/м <sup>2</sup>
Масло М-11 (базовое)	230	-	-	-
<b>Инол</b>	90	-	<b>13a</b>	4
<b>7a</b>	2	90	<b>13b</b>	31,7
<b>7b</b>	2	90	<b>13c</b>	3,8
<b>7c</b>	22	64	<b>13d</b>	10
<b>7d</b>	28	69	<b>13e</b>	5,6
<b>ДФ-11</b>	24	66	<b>13f</b>	3,6

Наличие в молекулах органических соединений гетероатомов S, N, O придаёт им антиокислительные, антикоррозионные, антимикробные и другие полезные свойства, а сочетание их в составе одной молекулы способствует повышению эффективности функционального действия.

**В четвертой главе** приводятся сведения по изучению СМ и СОЖ и установлено, что одним из факторов их старения является микробиологическое поражение. Обнаружены и выделены микроорганизмы, повреждающие СМ, и изучены их способности утилизировать углеводороды как единственный источник углерода и энергии. Объектами исследований служили распространенные СМ: М-8, М-11, М-12 (ГОСТ 10541-78), И-12А (ГОСТ 20799-88), Т-1500 (ГОСТ 982-80) (Рисунок 10). Из масел выделены наиболее часто встречающиеся микроорганизмы, в основном бактериальные формы: *Pseudomonas fluorescences*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Nocardia*, *Mycobacterium lacticolium*, *Cladosporium resinae*. 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. Оценивалась способность углеводородокисляющих микроорганизмов поражать смазочные масла с течением времени (Рисунок 11).

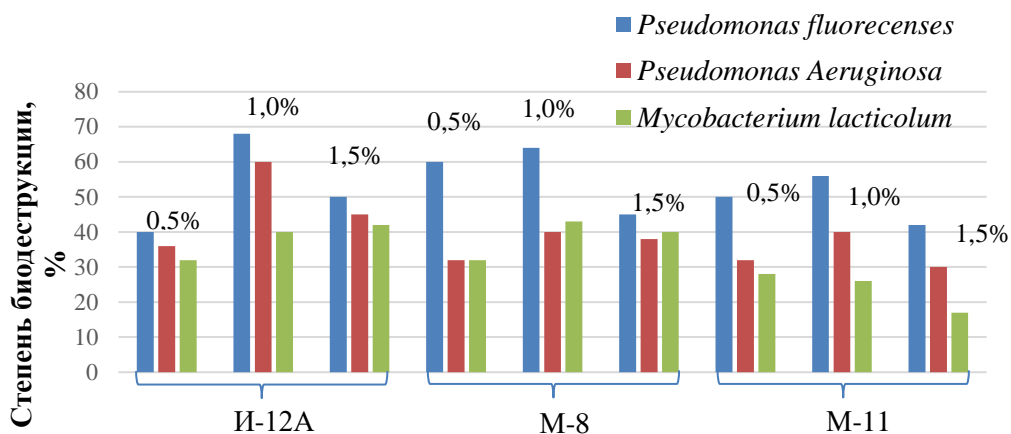


Рисунок 10 – Углеводородокисляющая активность микроорганизмов в маслах И-12А, М-8, М-11

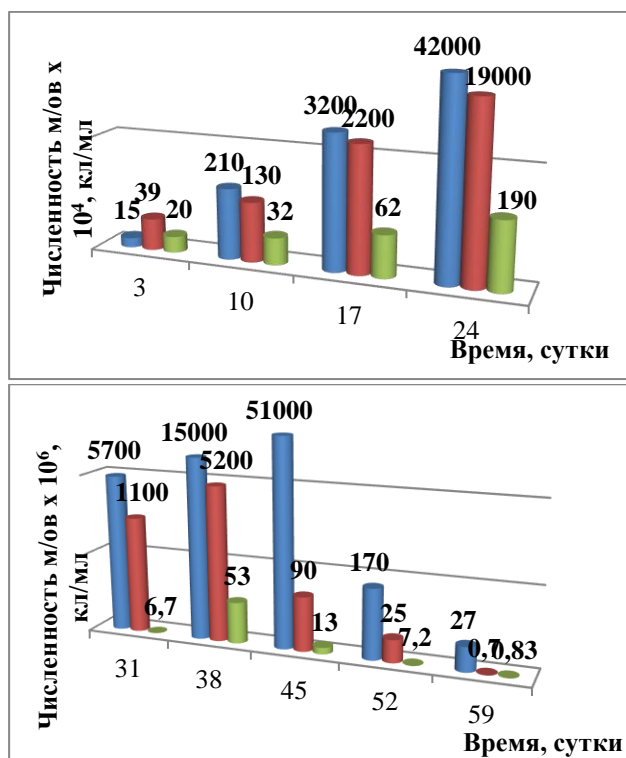


Рисунок 11 – Динамика роста углеводородокисляющих бактерий за время длительного эксперимента при культивировании с М-8 (1% масс.): 1 – *Pseudomonas fluorescences*; 2 – *Pseudomonas aeruginosa*; 3 – *Mycobacterium lacticolum*

Выделенные штаммы по сравнению с тест-организмами лабораторной коллекции более интенсивно поражают смазочные масла (Таблицы 7, 8). 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.

Наиболее активно М-8 в концентрации 1% масс. используется изолятом *Pseudomonas fluorescences*. На начальной стадии эксперимента число клеток бактериальной культуры *Pseudomonas* составляло  $15 \cdot 10^4$  кл/мл. В результате повышения скорости деления клеток на 38–45 сутки их количество увеличилось и достигло  $51 \cdot 10^9$  кл/мл. На 59 сутки скорость роста падает и количество микроорганизмов уменьшается до  $27 \cdot 10^6$  кл/мл. Численность бактерий *Mycobacterium lacticolum* при культивировании в смазочных маслах остается минимальной по сравнению с другими культурами на протяжении всего времени эксперимента  $20 \cdot 10^4$ – $53 \cdot 10^6$ .

Таблица 7 – Активность бактериальных культур по отношению к видам СМ

Бактериальные культуры	Рост микроорганизмов по шкале 0-3, баллы						
	И-12А	М-8	М-11	М-12	Т-1500	АК-15	Т-46
<i>Pseudomonas fluoresces</i> :							
Коллекционный	2	2	2	2	1	1	1
Выделенный	3	3	2	3	2	2	1
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> :							
Коллекционный	1	2	1	1	1	1	
Выделенный	2	3	3	2	1	1	1
<i>Rhodococcus luteus</i> :							
Коллекционный	1	1	1	1	1	1	1
Выделенный	2	2	3	2	2	2	1
<i>Rhodococcus otythopolis</i> :							
Коллекционный	1	1	1	1	1	1	0
Выделенный	1	2	2	2	1	1	1
<i>Mycobacterium lacticum</i> :							
Коллекционный	0	1	0	1	1	1	1
Выделенный	1	1	1	1	1	2	1
Смесь бактерий: <i>Pseudomonas aeruginose</i> + <i>Mycobacterium lacticum</i>							
Коллекционный	2	2	2	1	1	1	1
Выделенный	3	3	3	2	1	2	1

Таблица 8 – Рост микроскопических грибов на СМ

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	2	2	1	0	1	-
выделенный	3	3	2	1	2	-
<i>Penicillium chrysogenum</i> :						
из коллекции	2	1	0	0	1	-
выделенный	3	2	1	0	2	-
Смесь грибов:						
из коллекции	2	2	0	0	1	-
выделенный	3	3	2	1	2	-

Для культуры *Pseudomonas fluoresces* наиболее выгодным субстратом являются И-12А, М-8, М-11, М-12; для смеси бактерий *Pseudomonas aeruginose* + *Mycobacterium lacticum* – И-12А, М-8, М-11. В СМ АК-15, Т-1500 и Т-46 выявлено минимальное биопоражение бактериальными культурами.

В процессе исследования установлено, что наиболее пригодными при культивировании для максимального выделения микроорганизмов, способных поражать данные субстраты, оказались концентрации смазочных масел 1,0% масс. Показано, что идеальным диапазоном роста бактерий является нейтральная или слабокислая среда (рН от 6,5 до 7,5), оптимальное значение рН для развития и роста грибов составляет от 4,5 до 5,0 (Таблица 9).

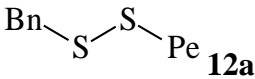
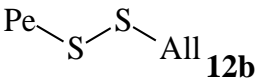
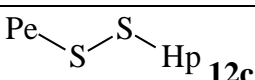
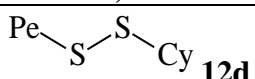
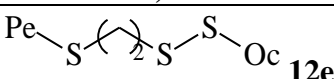
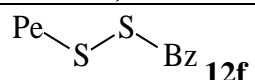
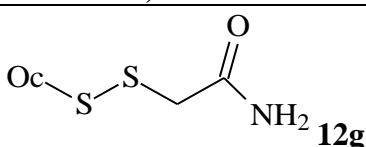
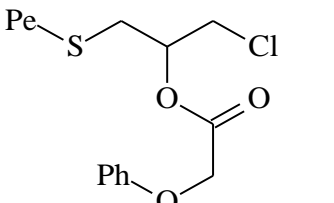
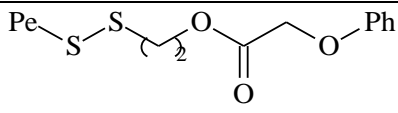
Таблица 9 – Изучение углеводородокисляющих способностей микроорганизмов в жидких средах

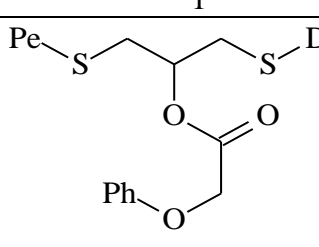
Культура	Конц. масла, %	Биомасса после опыта, %	Степень утилизации, %	Степень биодеструкции, %
	И-12А			
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	0,5	6,0	250	40
	1,0	7,2	325	68
	1,5	6,8	310	50
<i>Pseudomonas Aeruginosa</i>	0,5	6,0	180	36
	1,0	6,8	270	60
	1,5	7,5	250	45
<i>Mycobacterium lacticolum</i>	0,5	7,0	120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

Выявлены зависимости между марками СМ, используемого микробиологическими системами в роли субстрата, и семейством/родом бактериальных культур. 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 пятой главе проверяли выявленную зависимость на соединениях, проявляющих антимикробную активность. Для этого были синтезированы и исследованы дисульфиды общей формулы  $R-S-S-R_1$  (12a-12j) (Таблица 10) в качестве антимикробных и противоизносных присадок к СМ.

Таблица 10 – Антимикробные свойства М-8 и Азерол-5 с органическими дисульфидами R-S-S-R<sub>1</sub>

Соединение	Конц., % масс.	Диаметр зоны угнетения роста микроорганизмов по шкале 0-3, см					
		М-8		СОЖ			
		Бактерии	Грибы	Бактерии	Грибы		
1	2	3	4	5	6		
 <b>12a</b> <b>48,9%</b>	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	+	+	2,0-2,2	
	0,25	+	+	1,0-1,0	+	+	1,6-1,8
 <b>12b</b> <b>53,6%</b>	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	+	+	2,6-2,8	
	0,06	1,0-1,0	1,8-2,0	+	+	2,0-2,2	
 <b>12c</b> <b>71,9%</b>	1	1,2-1,4	+	+	1,6-1,6	1,0-1,2	
	0,5	1,2-1,2	+	+	1,2-1,4	+	+
	0,25	1,0-1,0	+	+	0,8-1,0	+	+
 <b>12d</b> <b>58,7%</b>	1	1,2-1,4	1,2-1,6	1,2-1,2	3,5-3,5		
	0,5	+	+	1,0-1,0	+	+	2,6-2,6
	0,25	+	+	+	+	+	2,0-2,4
 <b>12e</b> <b>41,2%</b>	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	+	+	1,2-1,2	
	0,25	+	+	+	+	1,0-1,0	
 <b>12f</b> <b>50,5%</b>	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	+	+	1,0-1,0	+	+	1,0-1,0
 <b>12g</b> <b>51%</b>	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		
 <b>12h</b> <b>50,9%</b>	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		
 <b>12i</b> <b>60,6%</b>	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
 <p style="text-align: center;"><b>12j</b> <b>50,5%</b></p>	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
Пентахлорфенолят 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	–	++	++	–	–
СОЖ (Азерол-5)	–	–	–	++	++

Установлено, что химические свойства **12a-12j** характеризуются низкой прочностью ковалентной связи между атомами серы. Многие реакции дисульфидов протекают при активации и расщеплении дисульфидной связи, поэтому изучение геометрического и электронного строения дисульфидов и природа связи –S–S– играют значимую роль при прогнозировании реакционной способности этих соединений. По результатам исследования свойств дисульфидов **12a-12j** в М-8 (ГОСТ 10541-78) и Азероле-5 (Таблицы 10, 11) следует, что антимикробные свойства соединений **12a, 12b**, имеющих Alk-фрагменты, и **12i, 12h**, в составе структуры которых представлены Ph-фрагменты, соответствуют, а в ряде случаев превосходят уровень антимикробной активности известной биоцидной присадки – пентахлорфенолята натрия, широко используемой для биостабилизации нефтепродуктов.

Таблица 11 – Молекулярные индексы реакционной способности серии дисульфидов типа R–S–S–R<sub>1</sub>

Соед.	IP, эВ	E <sub>A</sub> , эВ	–μ, эВ	η, эВ	S	χ	ω, эВ
<b>12a</b>	6,346	0,879	3,613	5,467	0,091	2,779	1,194
<b>12b</b>	6,389	0,874	3,632	5,515	0,091	2,803	1,196
<b>12c</b>	6,362	0,634	3,498	5,728	0,087	2,908	1,068
<b>12d</b>	6,24	0,601	3,421	5,639	0,089	2,864	1,037
<b>12e</b>	6,106	0,854	3,48	5,252	0,095	2,674	1,153
<b>12f</b>	6,411	1,818	4,115	4,593	0,109	2,351	1,843
<b>12g</b>	6,574	1,064	3,819	5,51	0,091	2,800	1,323
<b>12h</b>	6,196	0,748	3,472	5,448	0,092	2,770	1,106
<b>12i</b>	6,114	0,822	3,468	5,292	0,094	2,693	1,136
<b>12j</b>	5,978	0,539	3,259	5,439	0,092	2,7655	0,976

Следует отметить, что соединения **12a-12b**, **12i-12h** обладают одновременно бактерицидными и фунгицидными свойствами и могут быть рекомендованы в качестве эффективных биоцидных присадок к СМ.

Для выявления зависимости антимикробной активности серии дисульфидов  $R-S-S-R_1$  рассчитаны молекулярные индексы реакционной способности, представленные в Таблице 11. Используя данные из Таблиц 10 и 11, методом множественной регрессии определены коэффициенты для уравнения: а, б, с. Полученные уравнения имеют следующий вид (6-9) (Рисунки 12, 13):

$$AMA = 4.29 \cdot 10^{-32} \cdot x_1^{39} + 17.41x_2^3 - 0.01x_2^3x_1^4 \quad (6)$$

$$AMA = -5.82 \cdot 10^{-32} \cdot x_1^{39} - 5.64x_2^5 + 1.64x_2^4x_1 \quad (7)$$

$$AMA = 2.45 \cdot 10^{-35} \cdot x_1^{43} + 16.03x_2^3 - 0.01x_2^3x_1^4 \quad (8)$$

$$AMA = -1.20 \cdot 10^{-17} \cdot x_1^{20} - 0.59x_2^5 + 0.62x_2^2x_1 \quad (9)$$

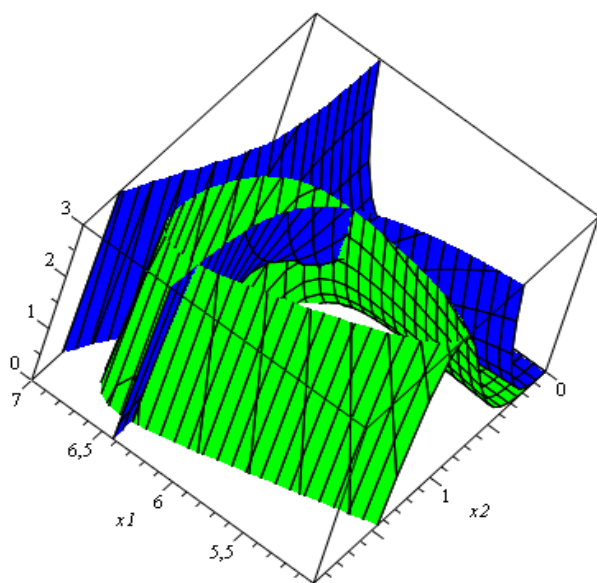


Рисунок 12 – Представления трехмерных графиков функций (бактерии и грибы в СМ (6-7))

$$R_1^2 = 97,6$$

$$R_2^2 = 97,1$$

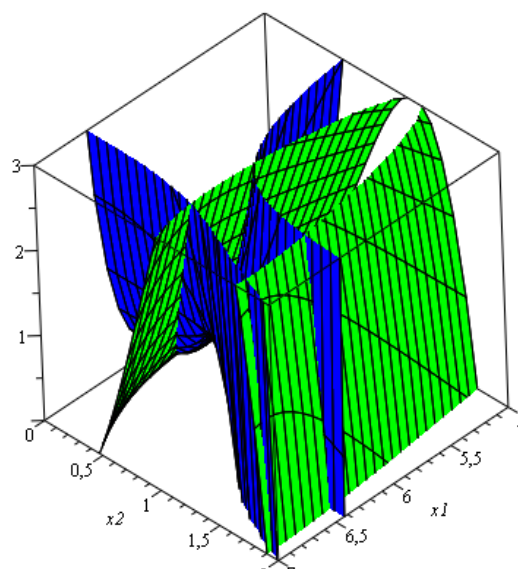


Рисунок 13 – Представления трехмерных графиков функций (бактерии и грибы в СОЖ (8-9))

$$R_1^2 = 96,7$$

$$R_2^2 = 83,6$$

Изученные функционально замещенные дисульфиды проявляют высокую биологическую активность и почти все соединения по бактерицидной и фунгицидной активности превосходят широко применяемые в настоящее время биоциды. Наиболее эффективные из них могут быть рекомендованы в качестве биоцидных присадок к СМ и СОЖ.

Наряду с известными синтезированными соединениями разработан новая композиция **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 12).

Таблица 12 – Антимикробные свойства комбинации **12b** + Grotan-OX в М-8

Соединение	Конц., % масс.	Диаметр зоны угнетения роста микроорганизмов, см	
		М-8	
		Бактерии	Грибы
Grotan - OX	0,5	1,3-1,4	1,0-1,0
	0,25	+ +	+ +
	0,125	+ +	+ +
	0,06	+ +	+ +
Grotan – OX + <b>12b</b> (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 + <b>12b</b> (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	+ +	+ +

В шестой главе синтезированы и изучены в качестве соединений для прогнозирования антимикробных свойств нетоксичные замещенные эфиры **13a-13f** (Рисунок 14).

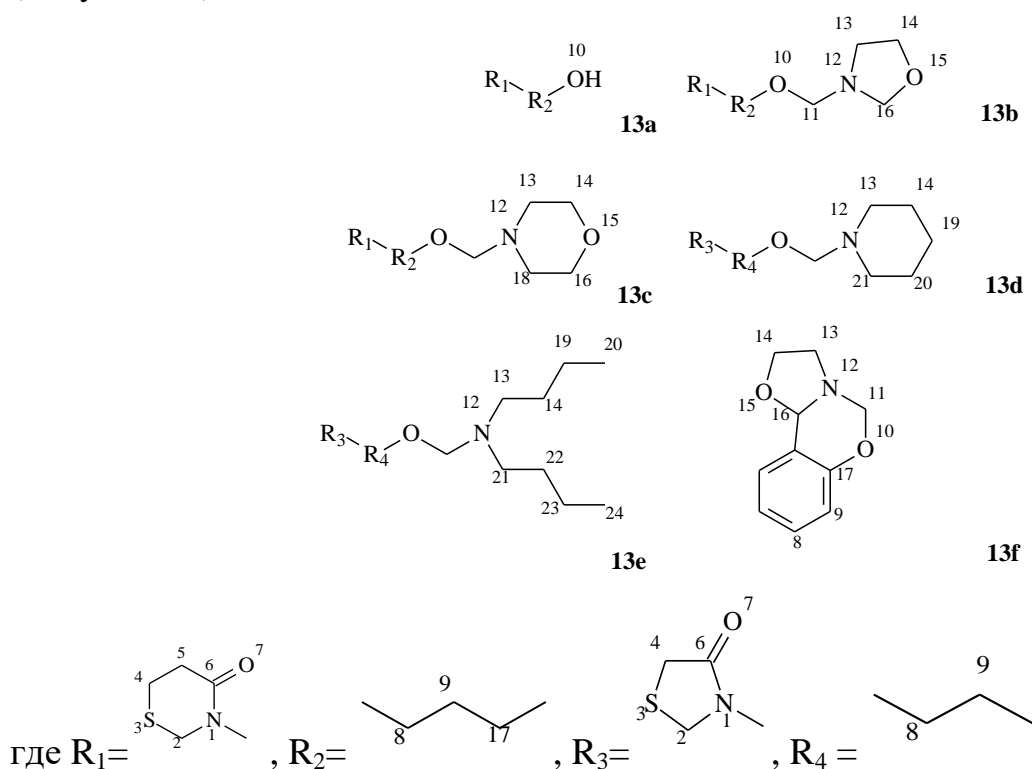


Рисунок 14 – Структурные формулы ряда замещенных эфиров **13a-13f**



Рассчитанные структурные параметры показывают значительные колебания связей  $R_{CC} = 1.526-1.530 \text{ \AA}$ ,  $R_{CN} = 1.369-1.461 \text{ \AA}$  из-за сопряжения с карбонильной группой. Межатомные расстояния  $R_{CS}$  также варьируют в широких пределах  $1.819-1.850 \text{ \AA}$ . Деформация валентного и торсионного углов  $\angle C_2S_3C_4$  ( $91.62-94.54^\circ$ ) показывает нахождение атома серы в не плоскости цикла. По расчетным данным значение индекса глобальной электрофильности соединения **13a** имеет наибольшее значение, равное 0,934 эВ. Это обусловлено влиянием  $CH_2CH_2CH_2OH$  и  $=O$ -групп (Таблица 13).

С целью подбора новых, нетоксичных и экономически выгодных присадок для борьбы с биоразрушителями масел микроорганизмами изучены свойства синтезированных соединений в составе М-11 (Таблица 14).

Таблица 13 - Молекулярные индексы реакционной способности замещенных эфиров **13a-13f**

Соед.	IP, эВ	E <sub>A</sub> , эВ	-μ, эВ	η, эВ	S	χ	ω, эВ
<b>13a</b>	6,637	0,264	3,451	6,373	0,078	3,226	0,934
<b>13b</b>	6,286	0,261	3,274	6,025	0,083	3,054	0,890
<b>13c</b>	6,008	0,229	3,119	5,779	0,087	2,933	0,841
<b>13d</b>	6,046	0,239	3,143	5,807	0,086	2,947	0,850
<b>13e</b>	5,826	0,31	3,068	5,516	0,091	2,803	0,853
<b>13f</b>	6,076	0,291	3,184	5,785	0,086	2,936	0,876

Таблица 14 - Антимикробные свойства замещенных эфиров **13a-13f** в М-11 и Азерол-5

Соед.	СОЖ			Масло		
	Конц., % масс.	Бактерии, см	Грибы, см	Конц., % масс.	Бактерии, см	Грибы, см
<b>13a</b>	0,5	2,5-2,5	2,5-2,8	-	-	-
	0,25	1,4-1,4	1,8-2,0			
<b>13b</b>	0,5	3,0-3,2	1,3-1,4	-	-	-
	0,25	1,5-1,6	1,1-1,1			
<b>13c</b>	0,5	1,0-1,0	1,5-1,5	1	1,2-1,2	+++
	0,25	+++	1,2-1,2	0,5	+++	
<b>13d</b>	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
<b>13e</b>	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	
<b>13f</b>	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

Используя данные из Таблиц 13 и 14, методом множественной регрессии определили коэффициенты и полученные уравнения имеют следующие виды (10-13) (Рисунки 15, 16):

$$\text{АМА} = -4.02 \cdot 10^{-34} \cdot x_1^{41} - 1343.25x_2^3 + 239.73x_2^3x_1 \quad (10)$$

$$\text{АМА} = 1.02 \cdot 10^{-38} \cdot x_1^{45} - 1235.45x_2^5 + 29.37x_2^3x_1 \quad (11)$$

$$\text{АМА} = 1.17 \cdot 10^{-4} \cdot x_1^5 + 54.17x_2^3 - 8.05x_2^3x_1 \quad (12)$$

$$\text{АМА} = -1.72 \cdot 10^{-32} \cdot x_1^{39} - 778.30x_2^5 + 18.65x_2^3x_1 \quad (13)$$

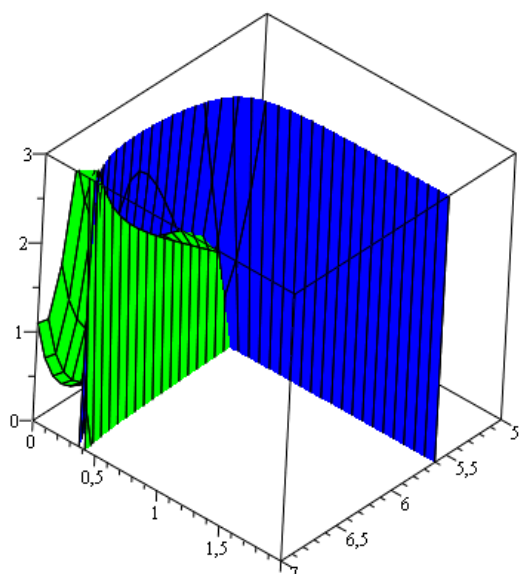


Рисунок 15 – Представления трехмерных графиков функций (бактерии и грибы в смазочных маслах (10-11))

$$R_1^2 = 99,7$$

$$R_2^2 = 98,1$$

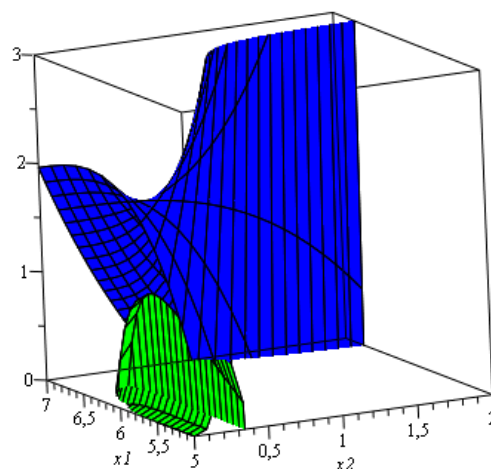


Рисунок 16 – Представления трехмерных графиков функций (бактерии и грибы в смазочных маслах (12-13))

$$R_1^2 = 99,2$$

$$R_2^2 = 99,1$$

Замещенные эфиры также проявляют эффективные бактерицидные и фунгицидные свойства (помимо соединений **13a-13b** в М-11).

При поиске перспективных присадок для углеводородных топлив и смазочных масел в **седьмой главе** приведена оценка термодинамической стабильности катионов и анионов 1,2,3-, 1,3,5- и 1,2,4-триазинов. 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.

Стабильность катионов и анионов 1,2,3-, 1,3,5- и 1,2,4-триазинов (**14a-14c**) оценивали в рамках различных по уровню теорий: B3LYP/6-31+G(d,p), MP2/6-

31+G(d,p) и ВЗРW91/6-311++G(d,p), исходя из термодинамических данных, рассчитанных для реакций, изображенных на Рисунке 17.

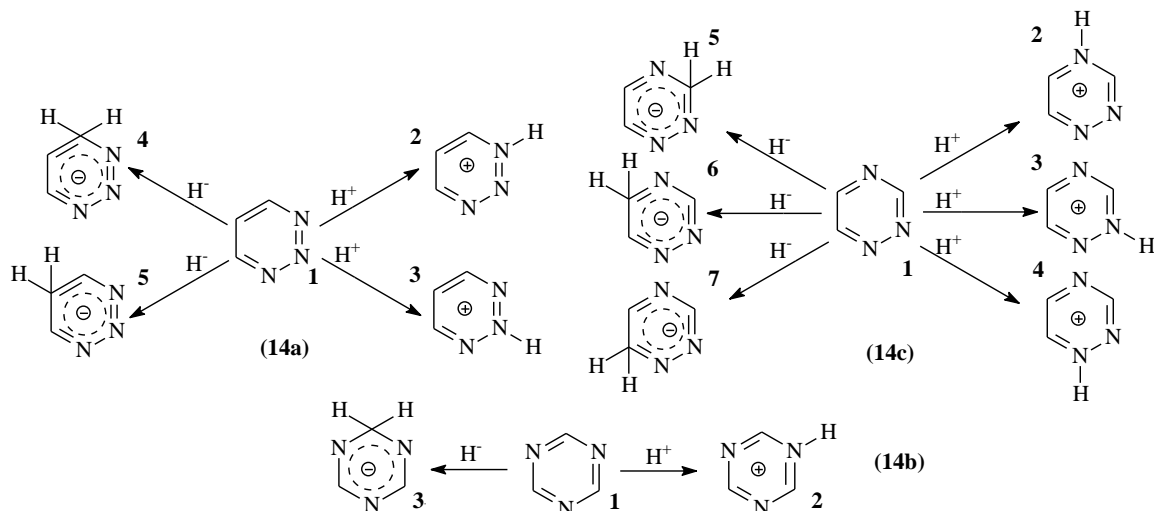


Рисунок 17 – Реакции протонирования и присоединения гидрид-аниона к молекулам 1,2,3-триазина (**14a**), 1,3,5-триазина (**14b**) и 1,2,4-триазина (**14c**)

Углерод в **14a-14c** имеет положительный заряд ( $q_C=0,088-0,233$ ), что указывает на высокую степень электроннодефицитности кольца и, как следствие, не позволяет осуществить механизм электрофильной атаки по атомам углерода. Учитывая значения термодинамической стабильности аниона соединения **14a**, стабильностью обладает анион **4** (Таблица 15), значение которого значительно превышает значения термодинамической стабильности аниона **5**. Анализ изменения энергии Гиббса позволяет заключить, что образование данного аниона является маловероятным. Проанализировав реакции протонирования, соединения **1** (**14a**), можно сказать следующее, что катион **3** будет более стабилен, чем катион **2** (разность значений составляет 5,069 ккал/моль). Поэтому ряды реакционной способности атомов углерода и азота по отношению к нуклеофильным и электрофильным атакам, соответственно, расположатся следующим образом:  $C_4=C_6>C_5$  и  $N_2>N_3=N_1$ .

Таблица 15 - Значения изменения энтальпии  $\Delta H$ , энергии Гиббса  $\Delta G$  для реакций протонирования и присоединения гидрид-аниона к молекуле **14a**

Реакция	Метод					
	ВЗLYP/6-31+G(d,p)		MP2/6-31+G(d,p)		ВЗРW91/6-311++G(d,p)	
	$\Delta H$ , ккал/моль	$\Delta G$ , ккал/моль	$\Delta H$ , ккал/моль	$\Delta G$ , ккал/моль	$\Delta H$ , ккал/моль	$\Delta G$ , ккал/моль
<b>1</b> → <b>2</b>	-206,194	-198,518	-200,849	-196,092	-207,627	-199,941
<b>1</b> → <b>3</b>	-211,148	-203,049	-210,304	-202,476	-212,696	-204,872
<b>1</b> → <b>4</b>	-388,180	-382,072	-377,388	-369,768	-391,216	-383,788
<b>1</b> → <b>5</b>	-91,677	-90,407	-103,178	-95,652	-21,251	-13,924

Таблица 16 показывает значения термодинамической стабильности катиона и аниона соединения **14b**. В ряду азинов  $\pi$ -электронная плотность убывает с увеличением количества атомов азота в кольце, поэтому триазины легко вступают в реакции с нуклеофильными реагентами, а реакции электрофильного замещения затруднены.

Таблица 16 - Значения изменения энтальпии  $\Delta H$ , энергии Гиббса  $\Delta G$  для реакций протонирования и присоединения гидрид-аниона к молекуле **14b**

Реакция	Метод					
	B3LYP/6-31+G(d,p)		MP2/6-31+G(d,p)		B3PW91/6-311++G(d,p)	
	$\Delta H$ , ккал/моль	$\Delta G$ , ккал/моль	$\Delta H$ , ккал/моль	$\Delta G$ , ккал/моль	$\Delta H$ , ккал/моль	$\Delta G$ , ккал/моль
<b>1</b> → <b>2</b>	-200,998	-172,910	-197,945	-190,382	-222,830	-194,726
<b>1</b> → <b>3</b>	-100,062	-92,809	-105,318	-97,824	-58,115	-50,825

Рассматривая термодинамические параметры значений изменения энтальпии и энергии Гиббса реакции протонирования соединения **14c** (Таблица 17), катион **3** самый стабильный, так как значение его энтальпии образования больше на 2,756 ккал/моль, чем катиона **4** и на 11,098 ккал/моль для катиона **2**. Изменения значений энергии Гиббса позволяет также установить, что получение катиона **2** маловероятно. Анализируя вышеизложенные данные термодинамической стабильности катионов 1,2,4-триазина, можно предложить ряд реакционной способности атомов азота по отношению к электрофильным реагентам:  $N_2 > N_1 > N_4$ . Анализируя рассчитанные термодинамические данные стабильности анионов соединения **1** (**14c**), установлено, что наибольшей стабильностью обладает анион **6**. Значение его энтальпии образования на 1,332 ккал/моль больше аниона **5** и на 4,151 ккал/моль больше, чем у аниона **7**, что дает предположить следующий ряд реакционной способности атомов углерода по отношению к нуклеофильным реагентам:  $C_5 > C_3 > C_6$ .

Таблица 17 - Значения изменения энтальпии  $\Delta H$ , энергии Гиббса  $\Delta G$  для реакций протонирования и присоединения гидрид-аниона к молекуле **14c**

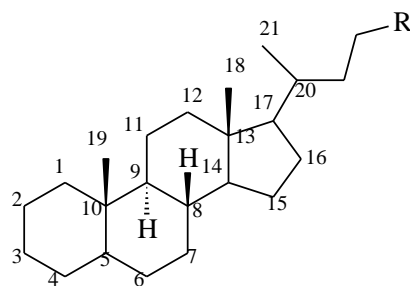
Реакция	Метод					
	B3LYP/6-31+G(d,p)		MP2/6-31+G(d,p)		B3PW91/6-311++G(d,p)	
	$\Delta H$ , ккал/моль	$\Delta G$ , ккал/моль	$\Delta H$ , ккал/моль	$\Delta G$ , ккал/моль	$\Delta H$ , ккал/моль	$\Delta G$ , ккал/моль
<b>1</b> → <b>2</b>	-197,314	-189,755	-194,866	-187,267	-197,918	-190,719
<b>1</b> → <b>3</b>	-207,735	-200,105	-205,196	-197,518	-209,010	-201,717
<b>1</b> → <b>4</b>	-205,075	-197,383	-204,748	-197,037	-206,254	-198,895
<b>1</b> → <b>5</b>	-99,435	-91,861	-105,116	-97,370	-58,137	-50,505
<b>1</b> → <b>6</b>	-100,977	-93,710	-104,950	-97,358	-59,469	-52,123
<b>1</b> → <b>7</b>	-96,377	-88,847	-103,613	-95,939	-55,318	-47,727

Расположение атомов азота в кольце оказывает сильное влияние на распределение электронной плотности в молекулах гетероциклов в целом. Наибольшее изменение в электронной плотности наблюдается при *m*-положении атомов азота, меньше - при *o*- или *n*-положении. Актуальность получения присадок на основе соединений ряда замещенных триазинов состоит в том, что они имеют высокую термическую стабильность и биоразлагаемы.

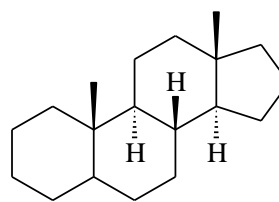
**В восьмой главе** приводятся расчетные и экспериментальные данные по биомаркерам нафталанской нефти (Рисунок 18) в сравнении с бетулином, проявляющим биологическую активность. Соединения, входящие в состав нафталанской нефти, прошли первичный прогноз биологической активности для предсказания наличия возможных фармакологических активностей по структуре вещества. С помощью компьютерной программы PASS определены пороговые функциональные значения *V*-статистики для каждого вида активности в виде вероятностей  $P_a$  (>70%) и  $P_i$ . Для исследуемых биомаркеров, в частности, для соединений ряда гопанов значение противоопухолевой активности  $P_a$  составляет 0,8, то для 80% активных веществ из представленной программной подборки значение *V*-статистики меньше, чем для гопанов, и только для 20% - больше. Это значит, что если отклонить идею о том, что гопаны обладают противоопухолевой активностью, то, в среднем, ошибка будет составлять 0,8. В случае, если значение  $P_a$  будет меньше 0,5 (противогрибковая активность для холестанов, эргостанов и гопанов), то более половины активных веществ из программной базы имеют значения *V*-статистики больше, чем для данных рядов соединений, и если убрать и отклонить данное предположение о вероятной активности, то, в среднем, выйдет ошибка с вероятностью менее 0,5.

Рассчитанные значения фармакологической активности биомаркеров нафталанской нефти в сравнении с бетулином свидетельствуют о том, что холестаны оказывают более сильно выраженные фармакологические свойства. Кроме того, биомаркеры нафталанской нефти также обладают высокой гиполлипемической активностью. Установлено, что бетулин и его производные обладают рядом антибактериальной и антимикробной активностей. Большинство представленных соединений малотоксичны ( $LD_{50}$  по модифицированному методу Литчфилда-Уилкоксона 750-1400 мг/кг).

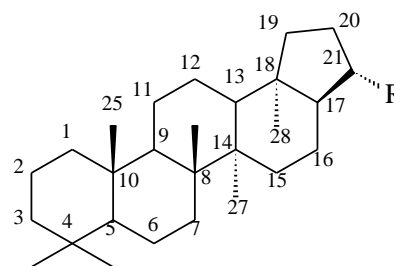
По результатам расчетов установлено, что биомаркеры нафталанской нефти имеют четырехъядерную циклопентанопергидрофенантеновую систему и характеризуются трехмерной пространственной конфигурацией. Строение и положение примыкающих к основному циклу боковых групп и атомов, положение двойных связей в молекуле, пространственная конфигурация и др. оказывают определенное влияние на биологическую активность данных соединений.



$14\alpha$ - $17\alpha$ -cholestan-20R(S) (**15(a-b)**)  
 $14\beta$ - $17\beta$ -cholestan-20R(S) (**15(c-d)**)  
 $14\alpha$ - $17\alpha$ -ergostan-20R(S) (**16(a-b)**)  
 $14\beta$ - $17\beta$ -ergostan-20R(S) (**16(c-d)**)  
 $14\alpha$ - $17\alpha$ -27-norcholestan-20R(S) (**17(a-b)**)  
 $14\beta$ - $17\beta$ -27-norcholestan-20R(S) (**17(c-d)**)  
 R = *i*-Bu (**15(a-d)**)  
 R = 1-MeBu (**16(a-d)**)  
 R = Et (**17(a-d)**)



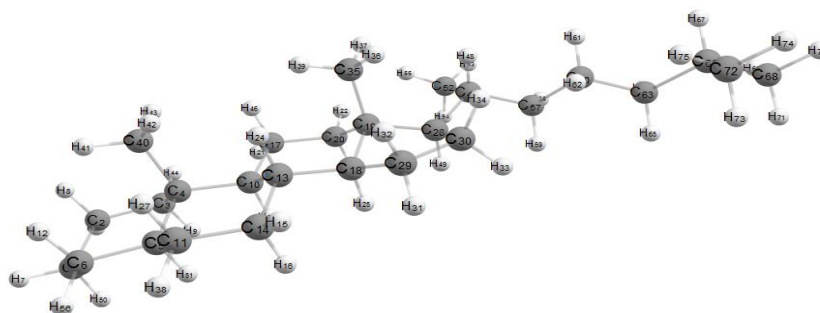
$5\alpha$ ( $\beta$ )-androstan (**18(a-b)**)



R = *i*-Pr (**19a**), Et (**19b**),  
*s*-Bu (**19(c-d)**) (22S(R)), *s*-Pe (**19e**),  
 H (**19(f-g)**) ( $18\alpha$ ( $17\alpha$ ))

Рисунок 18 – Структуры биомаркерных молекул нафталанской нефти

Геометрическая форма биомаркеров устойчива и определяется конформацией колец (циклогексановые кольца имеют конформацию кресла, циклопентановое — полукресла), характером их соединения между собой, а также расположением атомов водорода, радикалов и функциональных групп, которые присоединены к ядру. 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  $\beta$ -ориентация. Водородный атом при  $C_8$  также имеют  $\beta$ -ориентацию. Водородные атомы при  $C_9$  и  $C_{14}$   $\alpha$ -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. 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 19).

Рисунок 19 – Структура 14 $\alpha$ -17 $\alpha$ -холестана-20R

Биомаркерные молекулы обладают транс-сочленением колец при 5,10-, 8,9-, и 13,14-положениях (в случае гопанов **19a-19g** также при 17,18-положении) (Таблица 18).

Таблица 18 – Индексы реакционной способности серии биомаркерных молекул нафталанской нефти (**15a-19g**) и бетулина и его производных (**20a-с**)

Соед.	IP, эВ	E <sub>A</sub> , эВ	$\mu$ , эВ	$\eta$ , эВ	S	$\chi$	$\omega$ , эВ
<b>15a</b>	7,094	0,024	3,559	7,07	3,535	-3,559	0,896
<b>15b</b>	7,102	0,046	3,574	7,056	3,528	-3,574	0,905
<b>15c</b>	7,151	0,06	3,6055	7,091	3,5455	-3,6055	0,917
<b>15d</b>	7,151	0,063	3,607	7,088	3,544	-3,607	0,918
<b>16a</b>	7,091	0,06	3,5755	7,031	3,5155	-3,5755	0,909
<b>16b</b>	7,102	0,082	3,592	7,02	3,51	-3,592	0,919
<b>16c</b>	7,148	0,087	3,6175	7,061	3,5305	-3,6175	0,927
<b>16d</b>	7,148	0,063	3,6055	7,085	3,5425	-3,6055	0,917
<b>17a</b>	7,094	0,005	3,5495	7,089	3,5445	-3,5495	0,889
<b>17b</b>	7,1	0,022	3,561	7,078	3,539	-3,561	0,896
<b>17c</b>	7,151	0,016	3,5835	7,135	3,5675	-3,5835	0,890
<b>17d</b>	7,146	0,049	3,5975	7,097	3,5485	-3,5975	0,912
<b>18a</b>	7,189	-0,024	3,5825	7,213	3,6065	-3,5825	0,890
<b>18b</b>	7,195	-0,008	3,5935	7,203	3,6015	-3,5935	0,896
<b>19a</b>	6,961	0,101	3,531	6,86	3,43	-3,531	0,909
<b>19b</b>	6,969	0,101	3,535	6,868	3,434	-3,535	0,910
<b>19c</b>	6,955	0,112	3,5335	6,843	3,4215	-3,5335	0,912
<b>19d</b>	6,955	0,106	3,5305	6,849	3,4245	-3,5305	0,910
<b>19e</b>	6,953	0,117	3,535	6,836	3,418	-3,535	0,914
<b>19f</b>	6,981	0,098	3,5395	6,883	3,4415	-3,5395	0,910
<b>19g</b>	6,982	0,095	3,5385	6,887	3,4435	-3,5385	0,909
<b>20a</b>	6,55	0,294	3,422	6,256	3,128	-3,422	0,936
<b>20b</b>	6,76	0,909	3,8345	5,851	2,9255	-3,8345	1,256
<b>20c</b>	6,651	0,261	3,456	6,39	3,195	-3,456	0,935

Связи в молекулах, образующих кольца, незначительно искажены, а сами кольца не являются плоскими. Связи C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> и C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> (и C<sub>13</sub>-C<sub>18</sub> в случае гопанов), соединяющие два цикла, обладает анти-конфигурацией. Показано, что пары углеродных атомов C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub>, C<sub>10</sub> и C<sub>5</sub>, C<sub>8</sub> и C<sub>7</sub> находятся в одной плоскости, а атомы углерода C<sub>1</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>13</sub> и C<sub>11</sub> 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 C<sub>21</sub>. В холестанах значения длин связи искажаются в зависимости от расположения относительно плоскости атомов водородов при C<sub>14</sub> и C<sub>17</sub>, а также влияние положения радикального фрагмента. К примеру, в случае α-положения атомов водородов при C<sub>14</sub> и C<sub>17</sub> значительно укорачивается связь C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub> до 1.535-1.537 Å и наблюдается значительное увеличение связи C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub> до 1.543-1.644.

В Таблице 18 приведены индексы реакционной способности биомаркерных молекул и бетулина и его производных. Установлено, что биомаркеры нафталанской нефти и бетулин и его производные обладают рядом антибактериальной и антимикробной активностей.

Изучена зависимость антимикробной и антибактериальной активности от энергии граничных молекулярных орбиталей молекул бетулина и его производных **20a-c**. Установлена зависимость биологической активности бетулина и его производных от их значений потенциалов ионизации и сродства к электрону. Биомаркеры нафталанской нефти, имеющие схожее строение с бетулиновыми производными, также способны проявлять биологическую активность.

## 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 имеющихся фенольных групп, содержат -S-S- и -S-Se-S-мостиковые 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-мостиковые 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 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ,  
ПРЕДСТАВЛЕННЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ**

*Статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и систем цитирования*

1. 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.
2. 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. – 2016. – Т. 59. – № 12. – С. 49-56.
3. Kolchina, G.Yu. Effect of  $\alpha$ -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.
4. 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 // DGMK Tagungsbericht. – 2017. – P. 241-245.
5. 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.
6. 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 // DGMK Tagungsbericht. – 2018. – P. 177-182.
7. 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 // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2018. – V. 61. – N 4-5. – P. 84-92.
8. 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.
9. 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.
10. 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.Y. Poletaeva, G.Y. Kolchina, S.N. Guseynova, E.M. Movsumzade // Solid Fuel Chemistry. – 2019. – V. 53. – N 2. – P. 83-89.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. 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.

19. 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.

20. 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.

21. 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.

*Статьи в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, выпускаемых в РФ, в соответствии с требованиями ВАК Минобрнауки России*

22. Мовсумзаде, Н.Ч. Корреляция структуры и свойства N-содержащих гетероциклов квантово-химическими расчетами / Н.Ч. Мовсумзаде, Г.Ю. Александрова (Г.Ю. Колчина) // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. – № 4. – С. 38-43.

23. Колчина, Г.Ю. Нефтяной промысловый газ и пути его превращения / Г.Ю. Колчина, А.Ю. Бахтина, А.В. Бородин // Нефтегазохимия. – 2013. – № 2. – С. 3-7.

24. 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.

25. 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.

26. 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.

27. 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.

28. 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.

29. 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.

30. 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.

31. Колчина, Г.Ю. Квантовая химия - перспективы и достижения / Г.Ю. Колчина, Н.Ч. Мовсумзаде, А.Ю. Бахтина, Э.М. Мовсумзаде // Нефтегазохимия. – 2016. – № 1. – С. 51-60.

32. 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.

33. 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.

34. 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.

35. 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.
36. 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.
37. Мовсумзаде, Э.М. Математизация в технических дисциплинах подготовки специалистов / Э.М. Мовсумзаде, В.С. Белгородский, Г.Ю. Колчина, О.Ю. Полетаева, А.О. Шемяков // История и педагогика естествознания. – 2019. – № 1. – С. 18-23.
38. 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.
39. Полетаева, О.Ю. Развитие нефтяной промышленности Ирана и ее современное состояние / О.Ю. Полетаева, Э.Э. Мамедъяров, Г.Ю. Колчина, Э.М. Мовсумзаде // История и педагогика естествознания. – 2019. – № 2. – С. 30-35.
40. Колчина, Г.Ю. Изучение реакционной способности шестичленных азотистых гетероциклов в электрофильно-нуклеофильных реакциях / Г.Ю. Колчина, Н.Ч. Мовсумзаде, А.Ю. Бахтина // Нефтегазохимия. – 2019. – № 1. – С. 28-34.
41. 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.
42. 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.
43. 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.
44. Колчина, Г.Ю. Гуманитарные и математические научные направления в магистерском образовательном процессе / Г.Ю. Колчина, О.Ю. Полетаева, Н.Ч. Мовсумзаде, Л.А. Пушина, А.Ю. Бахтина, Э.М. Мовсумзаде // История и педагогика естествознания. – 2020. – № 1. – С. 17-20.
45. 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.
46. 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.
47. 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.
48. 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.
49. 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.
50. Каримов, О.Х. Получение ароматических углеводов из лигнина на железосодержащих катализаторах / Э.Х. Каримов, Г.А. Тептерева, Э.М. Мовсумзаде, Г.Ю. Колчина, А.С. Буканова, Ф.Б. Кайрлиева, С.В. Харин, А.П. Терскова // Нефтегазохимия. – 2022. – № 1-2. – С. 10-14.
51. 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.

*Патенты*

52. Бабаев, Э.Р. О-бутил-S-тетраметиламмонийксантогенат в качестве антимикробной присадки к смазочно-охлаждающим жидкостям / Э.Р. Бабаев, Х.К. Эфендиева, Э.М. Мовсумзаде, П.Ш. Мамедова, О.Ю. Полетаева, Г.Ю. Колчина, Э.Х. Каримов, К.Р. Кахраманова // пат. Азерб. Респ. № а 2019 0059. — Выдан 31.05.2020. — Бюлл. № 3-5. — с. 40.

53. Фарзалиев, В.М. 1-тиоамил-3-хлорпропиловый эфир феноксиуксусной кислоты в качестве антимикробной присадки к смазочным маслам и СОЖ / В.М. Фарзалиев, П.Ш. Мамедова, Э.Р. Бабаев, Х.Ш. Алиева, Э.М. Мовсумзаде, О.Ю. Полетаева, Г.Ю. Колчина, Э.Х. Каримов, И.З. Мухаметзянов, Р.Р. Тухватулин // пат. Азерб. Респ. № а 2019 0131. — Выдан 30.12.2020. — Бюлл. № 12. — с. 33.

54. Бабаев, Э.Р. О-бутил-S-тетраметиламмонийксантогенат в качестве антимикробной присадки к смазочно-охлаждающим жидкостям / Э.Р. Бабаев, Х.К. Эфендиева, Э.М. Мовсумзаде, П.Ш. Мамедова, О.Ю. Полетаева, Г.Ю. Колчина, Э.Х. Каримов, К.Р. Кахраманова // пат. Азерб. Респ. № а 2021 0050. — Выдан 09.07.2021.

55. Мовсумзаде, Э.М. Способ определения качества буровых биополимерных реагентов на основе камедей / Э.М. Мовсумзаде, И.А. Четвертнева, М.Е. Логинова, Г.Ю. Колчина, О.Х. Каримов, Н.С. Тивас, Э.Р. Бабаев, Е.В. Чуйко // пат. РФ №2022120549/03(043189). — Выдан 2022.

56. Мовсумзаде, Э.М. Буровой раствор для вскрытия продуктивных пластов на основе пластовой воды / Э.М. Мовсумзаде, И.А. Четвертнева, М.Е. Логинова, Э.К. Ахтямов, А.А. Бабкина, Г.Ю. Колчина, О.Х. Каримов, Н.С. Тивас, С.С. Четвертнев, Е.В. Чуйко // пат. РФ №2022124212/03(052262). — Выдан 2022.

*Монографии и статьи в монографиях*

57. Мовсумзаде, Э.М. Математическое моделирование - основа инженерных специальностей / Э.М. Мовсумзаде, О.Ю. Полетаева, Г.Ю. Колчина // Современные проблемы профессионального и высшего образования: состояние и оценка. Москва: Изд-во ООО "Экон-Информ". — 2019. — 203 с.

58. Хасанов, И.И. Контроль и регистрация технологических параметров при добыче, транспорте и переработке углеводородов / И.И. Хасанов, Г.Ю. Колчина, Е.А. Логинова, О.Ю. Полетаева // Москва: Изд-во "ОБРАКАДЕМНАУКА". — 2019. — 92 с.

59. 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.

60. Колчина, Г.Ю. Физико-химическое обоснование бальнеологических свойств составляющих нафталанской нефти / Г.Ю. Колчина, В.А. Адигёзалова, Э.М. Мовсумзаде // Москва: Изд-во "ОБРАКАДЕМНАУКА". — 2021. — с. 160.

*Прочие статьи*

61. 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.

62. Колчина, Г.Ю. Компьютерное моделирование и квантово-химические расчеты антиокислительного действия присадок к реактивным топливам методами ВЗLYP/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.

63. 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.

64. Колчина, Г.Ю. Антиокислительные присадки к топливу / Г.Ю. Колчина, Д.Т. Тынчтыкова // Kazakhstan Science Journal. — 2019. — Т. 2. — № 4 (5). — С. 13-18.

*Научные труды в материалах международных и всероссийских конференций*

65. Movsum-zade, E.M. Correlation of structure and property N-containing of heterocycles kvantovo-chemical calculations / E.M. Movsum-zade, G.Yu. Aleksandrova, N.Ch. Movsum-zade // BOSS XIII: 1<sup>3th</sup> Belgian Organic Synthesis Symposium (July 10-15, 2012, Antwerp, Belgium). — 2012. — P. 357.

66. Колчина, Г.Ю. Квантово-химическое исследование антиокислительных присадок для реактивных топлив / Г.Ю. Колчина, О.Ю. Полетаева, А.Ю. Александрова // Теоретические и прикладные вопросы образования и науки: Сборник научных трудов по матер. Междунар. научн.-практ. конф. (31 марта 2014, г. Тамбов). — Тамбов: Изд-во "Юком", 2014. — С. 80-82.

67. Kolchina, G.Yu. Structural characteristics antidetonators for fuels / G.Yu. Kolchina, E.M. Movsumzade, O.Yu. Poletaeva, A.Yu. Bakhtina, N.Ch. Movsum-zade // BOSS XIV: 14<sup>th</sup> Belgian Organic Synthesis Symposium (July 13-18, 2014, Antwerp, Belgium). – 2014. – P. 55.
68. Колчина, Г.Ю. Изучение реакционной способности антидетонационных присадок по данным метода DFT / Г.Ю. Колчина, А.Ю. Бахтина, Э.М. Мовсум-заде // 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.
69. 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.
70. Kolchina, G.Yu. Studies of new antioxidant additives based on methylphloroglucinol / G.Yu. Kolchina, K.G. Aleksanyan, E.M. Movsumzade, D.R. Aleksanyan, S. Salmanov, N. Yarullin // BOSS XV: 15<sup>th</sup> Belgian Organic Synthesis Symposium (July 10-15, 2016, Antwerp, Belgium). – 2016. – P. 78.
71. Kolchina, G.Yu. Modification of structure of a hydroxytrifluoromethylindole, for the purpose of increase in its water solubility / G.Yu. Kolchina, E.M. Movsumzade, D.R. Aleksanyan, K.G. Aleksanyan // EFMC-YMCS 2016: 3rd EFMC Young Medicinal Chemist Symposium (September 1-2, 2016, Manchester, UK). – 2016. – P. 64.
72. 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.
73. Kolchina, G.Yu. Assessment of the reactivity of combustion catalysts and investigation the mechanism catalysis in combustion methods of high-level quantum chemistry / G.Yu. Kolchina, E.M. Movsumzade, A.Yu. Bakhtina, O.Yu. Poletaeva // Selective Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources (October 6-11, 2016, Berlin, Germany). – 2016. – P. 271-277.
74. Колчина, Г.Ю. Исследование реакционной способности катализаторов горения для топлив / Г.Ю. Колчина, А.Ю. Бахтина // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: Матер. XXX Междунар. научн.-техн. конф., посв. пам. акад. АН РБ Д.Л. Рахманкулова (14-16 ноября 2016, г. Уфа). – Уфа: Изд-во "Реактив", 2016. – С. 152-153.
75. Колчина, Г.Ю. От контрольно-измерительных приборов до программных систем регистрации и определения параметров технологических процессов / Г.Ю. Колчина, Е.А. Логинова, И.И. Хасанова, О.Ю. Полетаева // Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела: Матер. XV Междунар. научн. конф. (25 октября 2017, г. Уфа). – Уфа: УГНТУ, 2017. – С. 96-98.
76. Колчина, Г.Ю. Перспективные направления программных систем / Г.Ю. Колчина, М.М. Мовсум-заде // Горизонты и перспективы нефтехимии и органического синтеза: Матер. Междунар. научн. конф. (23-25 октября 2018, г. Уфа). – Уфа: Изд-во "Реактив", 2018. – С. 59-61.
77. Kolchina, G.Yu. Investigation of antioxidative properties of sulfur-containing derivatives of spacious-diffused phenols by the method of chemoluminescence / G.Yu. Kolchina, E.M. Movsumzade, R.F. Tukhvatullin, E.R. Babaev, O.Yu. Poletaeva, S.N. Guseynova // BOSS XVI: 16<sup>th</sup> Belgian Organic Synthesis Symposium (July 10-15 2018, Antwerp, Belgium). – 2018. – P. 182.
78. Колчина, Г.Ю. Интерпретация поведения систем методами математической химии / Г.Ю. Колчина, Э.М. Мовсумзаде // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (9-13 сентября 2019, г. Санкт-Петербург). – 2019. – Т. 3. – Секция 4. – С. 320.
79. 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.
80. 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.
81. Каримов, О.Х. Геометрическая конфигурация молекулы кумарового спирта / О.Х. Каримов, И.А. Четвертнева, Г.А. Тептерева, Г.Ю. Колчина, А.Р. Бадретдинова, Ф.Д. Яубасаров // Современные технологии: достижения и инновации-2020. Сборник материалов II Всероссийской научно-практической конференции (25 марта 2020, г. Стерлитамак). – Стерлитамак: Изд-во «Нефтегазовое дело», 2020. – С. 128.

82. 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.

83. Колчина, Г.Ю. Повышение операционной эффективности хлорного бизнеса / Г.Ю. Колчина, М.В. Кадыргулов // Актуальные проблемы и направления развития энергоресурсноэффективных технологий органического и неорганического синтеза: сборник материалов Международной научно-практической конференции. – Уфа: Издательство Нефтегазовое дело, 2021. – С. 649-653.

84. Kolchina, G.Yu. Evaluation of the properties of multifunctional additives for lubricating oils / G.Yu. Kolchina // В книге: MENDELEEV 2021. Book of abstracts XII International Conference on Chemistry for Young Scientists. Saint Petersburg, 2021. – С. 571.

85. 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.