

ГЕТЕРОАТОМНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ В ПРОЦЕССАХ АДСОРБЦИИ И МЕМБРАННОЙ ДИФФУЗИИ

Г.Ю. Колчина, Г.А. Тептерева, О.Х. Каримов, Е.В. Чуйко,
Э.Х. Каримов, Э.М. Мовсумзаде, М.Е. Логинова

Галина Юрьевна Колчина (ORCID 0000-0003-2808-4827)*

Кафедра химии и химической технологии, Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, пр. Ленина, 49, Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация, 453100
E-mail: kolchina.GYu@mail.ru*

Галина Алексеевна Тептерева (ORCID 0000-0003-2328-6761), Егор Валерьевич Чуйко, Эльдар Мирсамедович Мовсумзаде (ORCID 0000-0002-7267-1351)

Кафедра общей, аналитической и прикладной химии, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация, 450044
E-mail: teptereva.tga@yandex.ru, eldarmm@yahoo.ru

Олег Хасанович Каримов (ORCID 0000-0002-0383-4268)

Кафедра физической химии имени Я.К. Сыркина МИРЭА – Российского технологического университета, пр-т Вернадского, 86, Москва, 119454
E-mail: Karimov.oleg@gmail.com

Эдуард Хасанович Каримов (ORCID 0000-0002-4224-4586)

Кафедра общей химической технологии, Филиал Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Стерлитамак, пр. Октября, 2, Стерлитамак, Республика Башкортостан, Российская Федерация, 453100
E-mail: khasanich@mail.ru

Марианна Евгеньевна Логинова (ORCID 0000-0001-7077-8705)

Кафедра бурения нефтяных и газовых скважин, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация, 450044

В работе описаны отдельные представители гетероатомных углеводородов, используемых для интенсификации адсорбционных и мембранных процессов. Предлагаемые гетероатомные углеводороды выполняют роль модификаторов в полимерной мембране в слабощелочных и сильнокислотных реакционных средах. Показано, что эффективность мембранной очистки сводится к селективности прохождения ионов или молекул через мембрану, а также к производительности мембраны, выраженной пропускной способностью полимерного материала. Установлена прямая зависимость между структурой функциональных групп гетероатомных углеводородов и эффективностью модификации полимерной мембраны гетероатомными углеводородами. Одновременно, полученные расчетом параметры молекул позволяют выделить корреляцию между расчетными значениями и интенсивностью процесса адсорбции при бурении и добыче нефтяных скважин с модификацией сорбционных растворов исследуемыми соединениями. Показано, что адсорбция растворов основана на сложном комплексном механизме и зависит от индивидуальных особенностей нефтяных скважин. В работе показаны направления модификации сорбционных растворов исследуемыми соединениями. Оценка состояния отдельных соединений осуществлялась на основании структурных, химических, физических, термодинамических параметров, определяющих предполагаемые возможности состояния этих соединений. Поскольку отсутствует возможность экспериментального определения полного набора параметров исследуемых соединений, то проведены расчеты с использованием квантово-химических методов (метод функционала плотности). Основная задача работы сводилась к численной оценке параметров исследуемых соединений для прогнозирования эффективности их применения в качестве модификаторов в процессах мембран-

ной очистки жидких растворов, а также адсорбции при бурении и добыче нефтяных скважин. Установленные в работе значения параметров явно показали эффективность промышленного внедрения исследуемых соединений.

Ключевые слова: адсорбция, метод функционала плотности, структурные и термодинамические параметры, лигносульфонат, мембраны

HETEROATOMIC MODIFIERS IN THE PROCESSES OF ADSORPTION AND MEMBRANE DIFFUSION

G.Yu. Kolchina, G.A. Teptereva, O.Kh. Karimov, E.V. Chuiko,
E.Kh. Karimov, E.M. Movsumzade, M.E. Loginova

Galina Yu. Kolchina (ORCID 0000-0003-2808-4827)*

Department of Chemistry and Chemical Technology, Sterlitamak Branch of the Bashkir State University, Lenin ave., 49, Ufa, Republic of Bashkortostan, 453100, Russia
E-mail: kolchina.GYu@mail.ru*

Galina A. Teptereva (ORCID 0000-0003-2328-6761), Egor V. Chuiko, Eldar M. Movsumzade (ORCID 0000-0002-7267-1351)

Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov st., 1, Ufa, Republic of Bashkortostan, 450044, Russia
E-mail: teptereva.tga@yandex.ru, eldarmm@yahoo.ru

Oleg Kh. Karimov

Department of Physical Chemistry named after Yu.K. Syrkin, MIREA - Russian Technological University, Vernadsky ave., 86, Moscow, 119454, Russia
E-mail: Karimov.oleg@gmail.com

Eduard Kh. Karimov

Department of General Chemical Technology, Branch of Ufa State Petroleum Technological University in Sterlitamak, October ave., 2, Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, 453100, Russia
E-mail: khasanich@mail.ru

Marianna E. Loginova

Department of Oil and Gas Well Drilling, Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov st., 1, Ufa, Republic of Bashkortostan, 450044, Russia

The abstract describes individual representatives of heteroatomic hydrocarbons used to intensify adsorption and membrane processes. The proposed heteroatomic hydrocarbons act as modifiers in the polymer membrane in weakly alkaline and strongly acidic reaction media. It is shown that the efficiency of membrane purification is reduced to the selectivity of the passage of ions or molecules through the membrane, as well as to the performance of the membrane, expressed as the throughput of the polymer material. A direct relationship has been established between the structure of functional groups of heteroatomic hydrocarbons and the efficiency of modification of a polymer membrane by heteroatomic hydrocarbons. At the same time, the parameters of molecules obtained by calculation make it possible to distinguish the correlation between the calculated values and the intensity of the adsorption process during drilling and production of oil wells with the modification of sorption solutions by the studied compounds. It is shown that the adsorption of solutions is based on a complex mechanism and depends on the individual characteristics of oil wells. The abstract shows the directions of modification of sorption solutions by the studied compounds. The assessment of the state of individual compounds was carried out on the basis of structural, chemical, physical, thermodynamic parameters that determine the expected possibilities of the state of these compounds. Since there is no possibility of experimental determination of the full set of parameters of the compounds under study, calculations were carried out using quantum

chemical methods (density functional method). The main task of the work was to numerically evaluate the parameters of the studied compounds to predict the effectiveness of their use as modifiers in the processes of membrane purification of liquid solutions, as well as adsorption during drilling and production of oil wells. The values of the parameters established in the work clearly showed the effectiveness of the industrial implementation of the compounds under study.

Key words: adsorption, density functional method, structural and thermodynamic parameters, lignosulfonate, membranes

Для цитирования:

Колчина Г.Ю., Тептерева Г.А., Каримов О.Х., Чуйко Е.В., Каримов Э.Х., Мовсумзаде Э.М., Логинова М.Е. Гетероатомные модификаторы в процессах адсорбции и мембранной диффузии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 6. С. 12–19

For citation:

Kolchina G.Yu., Tepтерева G.A., Karimov O.Kh., Chuiko E.V., Karimov E.Kh., Movsumzade E.M., Loginova M.E. Heteroatomic modifiers in the processes of adsorption and membrane diffusion. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 6. P. 12–19

ВВЕДЕНИЕ

Процессы разделения веществ играют важную роль во многих отраслях промышленности. Для осуществления этих процессов применяют такие методы как перегонка, ректификация, экстракция, экстрактивная перегонка, адсорбция, вымораживание. В современных условиях особое значение приобретают методы разделения веществ с использованием мембран, в частности, пермеация. Она применяется для разделения промышленных растворов, регенерации ценных растворителей из водных сред, очистки сточных вод, производства особо чистых химических веществ, разделения азеотропных, близкокипящих, термически- и химически неустойчивых веществ, а также обладает такими достоинствами, как безреагентность и высокая эффективность. В промышленности мембранные технологии используются в сочетании с дистилляцией, экстракцией, адсорбцией, ионным обменом и др., а также при синтезе веществ в мембранном реакторе [1-4]. Среди множества задач по разделению веществ особое место занимает проблема разделения смесей ароматических и алифатических углеводов, таких как бензол/циклогексан, бензол/гексан, толуол/изооктан и толуол/*n*-гептан. Последняя смесь состоит из компонентов, имеющих близкие физико-химические характеристики, поэтому ее разделение по механизму диффузии-сорбции представляет собой задачу особой сложности [5-7]. Разделение смесей ароматических и алифатических углеводов является важной задачей при очистке бензинов с целью улучшения их эксплуатационных и экологических показателей; к примеру, в процессах дегидроциклизации *n*-гептана, приводящих к образованию толуола и играющих важную роль при каталитическом риформинге и ароматизации нефтепродуктов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методами квантовой химии проведено исследование отдельных представителей гетероатомных углеводов. Геометрия молекул исследуемых соединений полностью оптимизирована в рамках метода гибридного функционала плотности: B3LYP/6-31+G(d,p). Тем же методом рассчитаны частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении. Достижение минимума на поверхности потенциальной энергии исследуемых молекул контролировали с помощью собственных значений Гессiana, которые были всегда положительны. Все расчеты выполнены с использованием квантово-химической программы FireFly (US GAMESS) [8-11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами проведены квантово-химические расчеты нижеперечисленных соединений и систем для полноценного определения их основных параметров: иминодиацетиловая кислота (**I**), иминофосфорная кислота (**II**), тиоуреа (**III**), пропантриол (**IV**), этилдитиокарбомат (**V**) [12-17]. Это дает возможность на основании полученных данных предсказывать их свойства. В результате проведенных расчетов получены геометрические, энергетические и электронные характеристики.

Расчет и обсуждение состояния и поведения систем с аминокислотной, иминофосфорнокислотной, тиолами и аминотиольной группами показывает следующее. Так, потенциал ионизации у соединения **I** составляет 8,52 эВ, что больше, чем у **III** и меньше, чем у **II** - 6,47 эВ; у **IV** - 6,31 эВ больше, чем у этилдитиокарбомата - 6,15 эВ (табл. 1). Исследуемые соединения являются нуклеофилами.

Из данных расчетов порядков связей в молекулах следует: в соединении **II** связи C–C равны 0,991 и больше, чем в **IV**, где порядок связи C–C равен 0,922; и в **III** C–C равен 0,922; в **V** порядок C–C связи равен 0,920; в **IV** – 0,929. Отсюда и длины связей C–C: в молекуле **I** больше, чем в остальных молекулах и составляют $1,54 \text{ \AA} > \text{III } 1,524 \text{ \AA} > \text{V } 1,524 \text{ \AA} > \text{II } 1,524 \text{ \AA} > \text{IV } 1,525 \text{ \AA}$. Рассмотрев состояние углеводородных молекул, представляло интерес рассмотреть соединения со связью C–S в сравнении со связью C–C. Так, порядки связи с атомом серы в сравнении с порядком углерод-углеродной связи составляют значения, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики гетероатомных углеводородов I, IV, V, рассчитанные методом B3LYP/6-31+G(d,p)
Table 1. Characteristics of heteroatomic hydrocarbons I, IV, V calculated by the B3LYP/6-31+G(d,p) method

Соединения	$l_{\text{св}}, \text{ \AA}$	Порядок $l_{\text{св}}$	ПИ, эВ	(μ), D
I	1,525	C–C - 0,929	6,31	1,74
IV	1,820	C=S - 0,926	7,44	6,03
V	1,524	C–C - 0,920	6,15	4,16
V	1,650 - C=S	C=S - 1,534		
V	1,785 - C–S	C–S - 0,951		

Поскольку ясно, что порядок связей для гетероатомов с углеродом будут разными и будут коррелировать с потенциалом ионизации, то, в свою очередь, можно будет интерпретировать значения термодинамических потенциалов. Методы расчета для определения молекулярных параметров с использованием методов квантовой химии позволяют получить основные характеристики молекул, что может объяснить адсорбционные процессы Ребиндера, которые, свою очередь, укажут на возможные предположения по увеличению добычи нефти.

Анализ длины связи и порядка связи в тиолах выявили практически одинаковые значения характеристик C–C-связей (в **I, IV, V**). Можно отметить, что в серосодержащих соединениях **I, IV** и **V** значения химических и физических параметров C=S, C–S-связей практически близки [18-19]. Также показано отсутствие влияния N–C-связи на C–C-связь (табл. 2).

Анализируя результаты табличных данных, наблюдается слабое влияние кислорода в связях P=O, C=O и C–OH на углерод-углеродную связь. Также он не оказывает существенного влияния на порядок связи, потенциал ионизации и дипольный момент.

Практическим же аспектом применения термодинамических факторов является корреляция их со свойствами реагентных систем на основе лигносульфоната. Нами рассмотрены сравнительные характеристики указанных факторов для лигносульфонатных систем, получаемых в результате сульфитной (pH 4-5) и нейтрально-сульфитной (pH 7-7,4) варок [20-25]. Как известно, в основе взаимодействия функциональных групп лигносульфоната с поверхностными молекулами адсорбентов лежат:

- межмолекулярные силы (силы Ван-дер-Ваальса, составляющие 1-3 ккал/моль);
- силы водородной связи (составляющие 2-15 ккал/моль) – для OH- группы;
- ионно-полярные и поляризационные силы (составляющие 10-30 ккал/моль) – для группы (–COOH).

Указанное коррелирует с некоторыми наиболее характерными показателями функциональных групп для высокомолекулярных соединений глобулярного типа, к которым относится лигносульфонат, представленными в табл. 4.

Таблица 2

Характеристики гетероатомных углеводородов III, V, рассчитанные методом B3LYP/6-31+G(d,p)
Table 2. Characteristics of heteroatomic hydrocarbons III, V calculated by the B3LYP/6-31+G(d,p) method

Соединения	$l_{\text{св}}, \text{ \AA}$	Порядок $l_{\text{св}}$	ПИ, эВ	(μ), D
III	1,363	N–C - 1,094	7,44	6,03
V	1,352	N–C - 1,153	6,15	4,16
III	1,524	C–C - 0,922		
V	1,524	C–C - 0,920		

Расчетные значения основных геометрических и электронных параметров азотсодержащих соединений **II** и **III** и влияние кислорода на C–C-связь приведены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристики гетероатомных углеводородов II, III, рассчитанные методом B3LYP/6-31+G(d,p)
Table 3. Characteristics of heteroatomic hydrocarbons II, III calculated by the B3LYP/6-31+G(d,p) method

Соединения	$l_{\text{св}}, \text{ \AA}$	Порядок $l_{\text{св}}$	ПИ, эВ	(μ), D
II	1,540	C–C – 0,991	8,52	5,79
II	1,450	C=O – 0,896		
II	1,215	C–OH – 1,689		
III	1,524			
II	1,486		6,47	4,12
II	1,842			

Видно, что некоторые функциональные группы, такие как: –OH (гидроксильная, спиртовая

и фенольная), $-C_6H_5$ (фенильная), $-CHO$ (альдегидная), $-COOH$ (карбоксильная), $=CH-$ (алифатическая), $-SO_3H$ (сульфо группа), входящие в состав фенилпропанового звена лигносульфоната, имеют положительные электронные эффекты, чем может быть объяснена поверхностная и адсорбционная активность растворов лигносульфонатов по отно-

шению к глинистым частицам, имеющим, как известно, отрицательный заряд. Но указанные группы по-разному взаимодействуют с полярными и неполярными растворителями, что нужно учитывать при количественной оценке их адсорбционной способности, а также при образовании сольватных слоев на глинистых частицах в промывочной жидкости.

Таблица 4

Характеристики функциональных групп органических соединений
Table 4. Characteristics of functional groups of organic compounds

Функциональная группа	Свободная энергия взаимодействия		Электронный эффект			$(\mu), D$
	ΔG_0 (с органическим растворителем)	ΔG_B (с водой)	I_s - индукционный статический	E_d -электромерный динамический	Суммарный	
$-OH$ гидроксильная	4,15	14,6	-1	+2	+1	-1,55
$=CH$ алифатическая	1,84	-0,75	+1	+2	+1	0,37
$-C_6H_5$	1,92	0,125	-1	± 1	-1	-
$-O-$	2,51	12,1	-1	+2	-	-
$=CO$ карбонильная	3,6	10,9	-1	-3	-3	-
$-CHO$ альдегидная	-	6,28	-1	+2	+1	-2,96
$-COOH$	8	14,6	-	+1	+1	-
$-NH_2$ аминогруппа	2,72	10	-1	+2	+2	1,53
$-NO_2$ нитрогруппа	4,7	5,85	-2	-3	-3	-4,01
$=NH$	1,67	14,6	-1	+2	-	1,71
$\equiv N$	1,67	20	-1	+2	+1	1,58
$-COOR$	3,3	6,7	-1	-2	-2	-1,9
$-S-$	-	-	-1	+2	-	-
$-CN$	4,6	7,52	-1	+2	-3	-4,05
$-SO_3H$	-	-	-1	+2	+1	-

Характеристиками полярности и поляризуемости функциональных групп являются индукционный статический и электромерный динамический электронные эффекты. Стабильность свойств реагентов обеспечивается наличием функциональных групп высокой полярности (следовательно, низкой поляризуемости). Этим можно оценить реакцию способность лигносульфонатов различных способов получения по содержанию функциональных групп, характеру взаимодействия и степени сродства с компонентами буровой промывочной жидкости (дисперсионной средой).

Нами рассмотрены характеристики указанных факторов для лигносульфонатных систем, получаемых в результате сульфитной (pH 4-5) и нейтрально-сульфитной (pH 7-7,4) варок древесины (способов делигнификации). Указанные функциональные группы входят, как правило, в состав органического лиганда (аниона лигносульфоновой кислоты), обеспечивая образование донорно-акцепторной связи [20, 24, 25].

В совокупности, указанные данные позволяют сделать вывод о необходимости особого подхода к модификации лигносульфонатной матрицы для обеспечения условий комплексообразования, что позволило получать качественные буровые реагенты на основе нейтрально-сульфитных щелочков, характерной особенностью которых является малая молекулярная масса и пониженная реакционная активность [22, 26-28].

ВЫВОДЫ

Таким образом, выявлена корреляция термодинамических факторов с технологиями деструкции лигнина древесины. Показано, что изменение способа варки на нейтрально-сульфитный оказало выраженное влияние на состав и содержание функциональных групп. Этим можно объяснить причины снижения качества лигносульфонатов как сырьевой основы и изменение технологических свойств реагентов, получаемых на основе инак-

тивных нейтральных лигносульфонатов. Дальнейшими исследованиями показано, что восстановление реакционной активности нейтральных лигносульфонатов возможно повышением степени окисленности матрицы путем проведения дополнительных модификаций.

В результате установлено, что для повышения эффективности мембранной очистки растворов, а также адсорбции при бурении и добыче нефтяных скважин перспективно использовать в качестве модификаторов гетероатомные углеводороды. Благодаря наличию у таких молекул функциональных групп, их пространственно-доступному располо-

жению дана численная оценка свойств модификаторов, которые напрямую влияют на интенсивность адсорбции при бурении и добыче нефтяных скважин и пропускную способность полимерной мембраны. Рассчитанные значения свободной энергии взаимодействия и электронного эффекта показывают наиболее благоприятное пространственное расположение функциональных групп для модификации рассматриваемых процессов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мовсумзаде Э.М., Каримов Э.Х., Новак Л., Локшина Е.А., Лаврова О.М., Тептерева Г.А., Тивас Н.С., Колчин А.В., Рольник Л.З. Ионообменные мембраны. Перспективы применения полимерных материалов. *Промышл. пр-во и использ. эластомеров*. 2020. № 3-4. С. 33-38.
2. Мастобаев Б.Н., Новак Л., Каримов О.Х., Тептерева Г.А., Локшина Е.А., Колчин А.В., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х., Мовсумзаде Э.М. Полистирольные мембраны: от этапов становления химии полистирола до сополимеров с растительными углеводами. *История и педагогика естествозн.* 2020. № 3-4. С. 49-54.
3. Вайнертова К., Кршивчик Й., Недела Д., Странска Э., Каримов Э.Х., Новак Л., Мовсумзаде Э.М. Полимерные связующие для ионообменных мембран с повышенной механической стойкостью. *Промышл. пр-во и использ. эластомеров*. 2016. № 2. С. 33-42.
4. Гусейнова С.Н., Странска Э., Кршивчик Й., Вайнертова К., Колчина Г.Ю., Каримов Э.Х., Мовсумзаде Э.М. Исследование добавок к смолам при превращении в мембраны на основе полиакрилонитрила. *Промышл. пр-во и использ. эластомеров*. 2016. № 4. С. 29-33.
5. Бахтигареев И.А., Гирфанов В.Т., Тептерева Г.А., Конесев Г.В. Повышение эффективности по целевому назначению лигносульфонатных реагентов для буровых растворов. *Пробл. сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов*. 2021. № 2 (130). С. 9-15. DOI: 10.17122/ntj-oil-2021-2-9-15.
6. Четвертнева И.А., Каримов О.Х., Тептерева Г.А., Акчурин Х.И. Практические аспекты применения буровых реагентов на основе природных полимеров на месторождениях Башкортостана. *Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводород. сырья*. 2020. № 1. С. 42-47.
7. Тептерева Г.А., Четвертнева И.А., Каримов О.Х., Чуйко Е.В., Мовсумзаде Э.М. Обоснование эффективности работы биополимерных систем математическим расчетом адсорбционных характеристик. *Нефтегазохимия*. 2020. № 3-4. С. 44-54.
8. Yang W., Mortier W. The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines. *J. Amer. Chem. Soc.* 1986. V. 108. P. 5708-5711. DOI: 10.1021/ja00279a008.

REFERENCES

1. Movsumzade E.M., Karimov E.K., Novak L., Lokshina E.A., Lavrova O.M., Teptereva G.A., Tivas N.S., Kolchin A.V., Rolnik L.Z. Ion exchange membranes. Prospects for the use of polymeric materials. *Promysh. Pr-vo Ispol'z. Elastomerov*. 2020. N 3-4. P. 33-38 (in Russian).
2. Mastobaev B.N., Novak L., Karimov O.Kh., Teptereva G.A., Lokshina E.A., Kolchin A.V., Chetvertneva I.A., Karimov E.Kh., Movsumzade E.M. Polystyrene membranes: from the stages of the formation of polystyrene chemistry to copolymers with vegetable carbohydrates. *Istoriya Pedagogika Estestvozn.* 2020. N 3-4. P. 49-54 (in Russian).
3. Vainertova K., Krshivchik I., Nedela D., Stranska E., Karimov E.Kh., Novak L., Movsumzade E.M. Polymer binders for ion-exchange membranes with increased mechanical resistance. *Promysh. Pr-vo Ispol'z. Elastomerov*. 2016. N 2. P. 33-42 (in Russian).
4. Guseinova S.N., Stranska E., Krshivchik I., Vainertova K., Kolchina G.Yu., Karimov E.Kh., Movsumzade E.M. Investigation of additives to resins during transformation into membranes based on polyacrylonitrile. *Promysh. Pr-vo Ispol'z. Elastomerov*. 2016. N 4. P. 29-33 (in Russian).
5. Bahktigareev I.A., Girfanov V.T., Teptereva G.A., Konesev G.V. Improving the efficiency of lignosulfonate reagents for drilling fluids for the intended purpose. *Probl. Sborn. Podgotovki Transporta Nefti Nefteprod.* 2021. N 2 (130). P. 9-15 (in Russian). DOI: 10.17122/ntj-oil-2021-2-9-15.
6. Chetvertneva I.A., Karimov O.Kh., Teptereva G.A., Akchurin Kh.I. Practical aspects of the use of drilling reagents based on natural polymers in the fields of Bashkortostan. *Transport Khranenie Nefteprod. Uglevodorod. Syr'ya*. 2020. N 1. P. 42-47 (in Russian).
7. Teptereva G.A., Chetvertneva I.A., Karimov O.Kh., Chuiko E.V., Movsumzade E.M. Justification of the efficiency of biopolymer systems by mathematical calculation of adsorption characteristics. *Neftegazokhimiya*. 2020. N 3-4. P. 44-54 (in Russian).
8. Yang W., Mortier W. The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines. *J. Amer. Chem. Soc.* 1986. V. 108. P. 5708-5711. DOI: 10.1021/ja00279a008.

9. **Cioslowski J., Martinov M., Mixon S.** Atomic Fukui indexes from the topological theory of atoms in molecules applied to Hartree-Fock and correlated electron densities. *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 10948-10951. DOI: 10.1021/j100144a008.
10. **Lee C., Yang W., Parr R.** Local softness and chemical reactivity in the molecules CO, SCN⁻ and H₂CO. *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 1988. V. 163. P. 305-313. DOI: 10.1016/0166-1280(88)80397-X.
11. **Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A.** General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *Comput. Chem. Eng.* 1993. N 14. P. 1347-1363. DOI: 10.1002/jcc.540141112.
12. **Волынец Г.В., Хавкин А., Никитин А., Скворцова Т.А.** Дифференциальная диагностика и принципы терапии врожденных холестатических заболеваний у детей раннего возраста. М.: Прима принт. 2018. 160 с.
13. **Krasnovskaya O.O., Malinnikov V.M., Dashkova N.S., Gerasimov V.M., Grishina I.V., Kireev I.I., Lavrushkina S.V., Panchenko P.A., Zakharko M.A., Ignatov P.A., Fedorova O.A., Jonusauskas G., Skvortsov D.A., Kovalev S.V., Beloglazkina E.K., Zyk N.V., Majouga A.G.** Thiourea Modified Doxorubicin: A Perspective pH-Sensitive Prodrug. *Bioconjugate Chem.* 2019. 30. N 3. P. 741-750. DOI: 10.1021/acs.bioconjchem.8b00885.
14. **Fatemeh E., Eshghi H., Saljooghi A.Sh., Bakavoli M., Rahimizadeh M.** Benzothiazole Thiourea Derivatives as Anticancer Agents: Design, Synthesis, and Biological Screening. *Биорг. химия*. 2017. Т. 43. N 5. С. 554-554. DOI: 10.7868/S0132342317050062.
15. **Nitschke C., Scherr G.** Urea derivatives. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA. 2012. V. 38. P. 1- 12.
16. **Tang S, Cao Z.** Density Functional Characterization of Adsorption and Decomposition of 1-Propanethiol on the Ga-Rich GaAs (001) Surface. *J. Phys. Chem. A*. 2009. 113. P. 5685–5690. DOI: 10.1021/jp810435c.
17. **Gao W., Zhu S.E., Zhao M.** Methylthiolate Adsorbed on AsRich GaAs (001) Surface. *J. Mater. Sci.* 2011. 46. P. 1021–1026. DOI: 10.1007/s10853-010-4867-8.
18. **Колчина Г.Ю., Мовсумзаде Э.М.** Сравнительные особенности структуры и свойств биомаркеров Нафталанской нефти. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 7. С. 82-87. DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6253.
19. **Тухватуллин Р.Ф., Колчина Г.Ю., Мовсумзаде Э.М., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р.** Синтез и исследование геометрии и электронной плотности пространственно-затрудненных фенолов, используемых в качестве антиокислительных присадок к смазочным маслам. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 4-5. С. 84–92. DOI: 10.6060/tcct.20186104-05.5659.
20. **Тептерева Г.А., Четвертнева И.А., Пахомов С.И., Шаммазов А.М., Мовсумзаде Э.М.** Нейтральные лигносульфонаты. Строение. Свойства. Области применения. Уфа.: Изд-во УГНТУ. 2021. 543 с.
9. **Cioslowski J., Martinov M., Mixon S.** Atomic Fukui indexes from the topological theory of atoms in molecules applied to Hartree-Fock and correlated electron densities. *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 10948-10951. DOI: 10.1021/j100144a008.
10. **Lee C., Yang W., Parr R.** Local softness and chemical reactivity in the molecules CO, SCN⁻ and H₂CO. *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 1988. V. 163. P. 305-313. DOI: 10.1016/0166-1280(88)80397-X.
11. **Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A.** General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *Comput. Chem. Eng.* 1993. N 14. P. 1347-1363. DOI: 10.1002/jcc.540141112.
12. **Volynets G.V., Khavkin A., Nikitin A., Skvortsova T.A.** Differential diagnosis and principles of therapy of congenital cholestatic diseases in young children. М.: Prima Print. 2018. 160 p.
13. **Krasnovskaya O.O., Malinnikov V.M., Dashkova N.S., Gerasimov V.M., Grishina I.V., Kireev I.I., Lavrushkina S.V., Panchenko P.A., Zakharko M.A., Ignatov P.A., Fedorova O.A., Jonusauskas G., Skvortsov D.A., Kovalev S.V., Beloglazkina E.K., Zyk N.V., Majouga A.G.** Thiourea Modified Doxorubicin: A Perspective pH-Sensitive Prodrug. *Bioconjugate Chem.* 2019. 30. N 3. P. 741-750. DOI: 10.1021/acs.bioconjchem.8b00885.
14. **Fatemeh E., Eshghi H., Saljooghi A.Sh., Bakavoli M., Rahimizadeh M.** Benzothiazole Thiourea Derivatives as Anticancer Agents: Design, Synthesis, and Biological Screening. *Bioorg. chem.* 2017. V. 43. N 5. С. 554-554. DOI: 10.7868/S0132342317050062.
15. **Nitschke C., Scherr G.** Urea derivatives. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA. 2012. V. 38. P. 1- 12.
16. **Tang S, Cao Z.** Density Functional Characterization of Adsorption and Decomposition of 1-Propanethiol on the Ga-Rich GaAs (001) Surface. *J. Phys. Chem. A*. 2009. 113. P. 5685–5690. DOI: 10.1021/jp810435c.
17. **Gao W., Zhu S.E., Zhao M.** Methylthiolate Adsorbed on AsRich GaAs (001) Surface. *J. Mater. Sci.* 2011. 46. P. 1021–1026. DOI: 10.1007/s10853-010-4867-8.
18. **Kolchina G.Yu., Movsumzade E.M.** Comparative features of structure and properties of biomarkers of Naphthalan petro-leum. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 7. P. 82-87. DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6253.
19. **Tukhvatullin R.F., Kolchina G.Yu., Movsumzade E.M., Mamedova P.Sh., Babaev E.R.** Synthesis and research of geometry and electronic density of hindered phenols used as antioxidant additives for lubricating oils. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 4-5. P. 84-92. DOI: 10.6060/tcct.20186104-05.5659.
20. **Teptereva G.A., Chetvertneva I.A., Pakhomov S.I., Shammazov A.M., Movsumzade E.M.** Neutral lignosulfonates. Structure. Properties. Areas of use. Ufa: Izd-vo UGNTU. 2021. 543 p. (in Russian).

21. **Тептерева Г.А., Шавшукова С.Ю., Конесев В.Г., Исмаков Р.А.** Функциональный анализ применяемых в буровой технологии лигносульфонатов. *Нефтегаз. дело.* 2017. 92 с.
22. **Браунс Ф.Э., Браунс Д.А.** Химия лигнина. М.: Лес. пром-сть. 1964. 415 с.
23. **Сарканен К.В., Людвиг К.Х.** Лигнины: структура, свойства и реакции. М.: Лес. пром-сть. 1981. 402 с.
24. **Гравитис Я.А., Озоль-Калнин В.Г.** Строение лигнина как полимера. Структура и образование лигнина с точки зрения теории ветвящихся процессов. *Химия древесины.* 1977. № 3. С. 24 - 30.
25. **Тептерева Г.А., Пахомов С.И., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х., Егоров М.П., Мовсумзаде Э.М., Евстигнеев Э.И., Васильев А.В., Севастьянова М.В., Волошин А.И., Нифантьев Н.Э., Носов В.В., Докичев В.А., Бабаев Э.Р., Роговина С.З., Берлин А.А., Фахреева А.В., Баулин О.А., Колчина Г.Ю., Воронов М.С., Староверов Д.В., Козловский И.А., Козловский Р.А., Тарасова Н.П., Занин А.А., Кривобородов Е.Г., Каримов О.Х., Флид В.Р., Логинова М.Е.** Возобновляемые природные сырьевые ресурсы, строение, свойства, перспективы применения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 9. С. 4-121. DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
26. **Четвертнева И.А., Каримов О.Х., Тептерева Г.А., Бабаев Э.Р., Тивас Н.С., Мовсумзаде Э.М.** Компоненты древесины как источники пентозансодержащего сырья для синтеза полезных соединений, продуктов и реагентов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 3. С. 107–115. DOI: 10.6060/ivkkt.20216403.6363.
27. **Каримов О.Х., Тептерева Г.А., Колчина Г.Ю., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х.** Строение и реакционная способность растительных антиоксидантов на основе оксикоричных кислот. *Нефтегазохимия.* 2020. № 2. С. 22-26.
28. **Четвертнева И.А., Каримов О.Х., Тептерева Г.А., Мовсумзаде Э.М.** Возможности повышения качественных характеристик неактивных нейтральных лигносульфонатов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 53-58. DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6240.
21. **Teptereva G.A., Shavshukova S.Yu., Konesev V.G., Ismakov R.A.** Functional analysis of lignosulfonates used in drilling technology. *Neftegaz. Delo.* 2017. 92 p. (in Russian).
22. **Brauns F.E., Brauns D.A.** Chemistry of lignin. M.: Les. Prom-st'. 1964. 415 p. (in Russian).
23. **Sarkanen K.V., Lydvig K.H.** Lignins: structure, properties and reactions. M.: Les. Prom-st'. 1981. 402 p. (in Russian).
24. **Gravitis Ya.A., Ozol-Kalnin V.G.** The structure of lignin as a polymer. Structure and formation of lignin from the point of view of the theory of branching processes. *Khimiya Drevesiny.* 1977. N 3. P. 24 - 30 (in Russian).
25. **Teptereva G.A., Pakhomov S.I., Chetvertneva I.A., Karimov E.H., Egorov M.P., Movsumzade E.M., Evstigneev E.I., Vasiliev A.V., Sevastyanova M.V., Voloshin A.I., Nifantsev N.E., Nosov V.V., Dokichev V.A., Babaev E.R., Rogovina S.Z., Berlin A.A., Fakhreeva A.V., Baulin O.A., Kolchina G.Yu., Voronov M.S., Staroverov D.V., Kozlovsky I.A., Kozlovsky R.A., Tarasova N.P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G., Karimov O.Kh., Flid V.R., Loginova M.E.** Renewable natural raw materials. structure, properties, application prospects. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2021. V. 64. N 9. P. 4-121 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
26. **Chetvertneva I.A., Karimov O.Kh., Teptereva G.A., Babaev E.R., Tivas N.S., Movsumzade E.M.** Wood components as sources of pento-containing raw materials for synthesis of useful compounds, products and reagents. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2021. V. 64. N 3. P. 107–115. DOI: 10.6060/ivkkt.20216403.6363.
27. **Karimov O.Kh., Teptereva G.A., Kolchina G.Yu., Chetvertneva I.A., Karimov E.K.** Structure and reactivity of plant antioxidants based on hydroxycinnamic acids. *Neftegazokhimiya.* 2020. N 2. P. 22-26 (in Russian).
28. **Chetvertneva I.A., Karimov O.Kh., Teptereva G.A., Movsumzade E.M.** Possibilities for improving the quality characteristics of inactive neutral lignosulfonates. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2020. V. 63. N 10. P. 53-58 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6240.

Поступила в редакцию 24.02.2022

Принята к опубликованию 28.04.2022

Received 24.02.2022

Accepted 28.04.2022