

АЦИЛИРОВАНИЕ РЕЗОРЦИНА ПИРОМЕЛЛИТОВЫМ ДИАНГИДРИДОМ*

© В. П. Нехорошев¹, И. Э. Нифантьев^{2,3}

¹ Сургутский государственный университет,
628412, Тюменская обл., г. Сургут, пр. Ленина, д. 1

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет,
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

³ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: nvp.atact@mail.ru

Поступила в Редакцию 26 сентября 2019 г.

После доработки 21 декабря 2020 г.

Принята к публикации 29 декабря 2020 г.

Разработана методика синтеза резорцинпиромеллитина, или 3,3,7,7-тетраakis(4-гидрокси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитид, ацилированием резорцина пиромеллитовым диангидридом с использованием четыреххлористого олова в качестве катализатора (температура реакции 120–210°C, время реакции 30 ч, соотношение реагентов: пиромеллитовый диангидрид:SnCl₄:резорцин = 1.0:2.5:5.0). Структура целевого продукта синтеза доказано элементным анализом, тонкослойной хроматографией, УФ- и ИК-спектроскопией, спектроскопией протонного магнитного резонанса, дифференциальной сканирующей калориметрией, высокоэффективной жидкостной хроматографией с масс-спектрометрическим детектированием. Синтезированный продукт обладает повышенной гидрофильностью и придает водным растворам флуоресцирующие свойства при растворении его в небольшом количестве (5·10⁻⁴ мас%), что позволяет рекомендовать его в качестве химического индикатора в промышленных трассерных исследованиях нефтяных пластов.

Ключевые слова: синтез; ацилирование; резорцин; пиромеллитовый диангидрид; олова тетрагидрид; резорцинпиромеллитин

DOI: 10.31857/S0044461821020110

Продукты ацилирования фенолов фталевым ангидридом, такие как фенолфталеин, крезолфталеин, резорцинфталеин или флуоресцеин и др., широко используются в качестве кислотно-основных индикаторов, антисептиков в композициях косметических средств и лекарственных препаратов, мономеров для синтеза полимеров с ценным комплексом свойств и химических маркеров для идентификации веществ, материалов и изделий [1–3]. Актуальным является синтез водорастворимых и эффективных химических

индикаторов, используемых в промышленных трассерных исследованиях сильно обводненных нефтяных пластов.

Практический интерес представляют полифункциональные тетрафенольные продукты ацилирования фенолов пиромеллитовым диангидридом (ПМДА), поскольку возможности их практического использования значительно расширяются по сравнению с фталейнами за счет повышенной растворимости в воде. Ранее Сергеев с соавт. [4] исследовали ацили-

* Научное редактирование проведено научным редактором журнала «Нефтехимия» к.х.н. Н. В. Шелеминой.

рование фенола ароматическими тетракарбоновыми кислотами и их дианггидами. Реакцию проводили в расплаве реагентов с использованием в качестве катализаторов серной кислоты и различных кислот Льюиса. Взаимодействие реагентов контролировали, определяя содержание непрореагировавшего фенола в реакционной смеси. Экспериментально было показано, что наилучшим каталитическим эффектом обладает SnCl_4 , использование которого позволяет снизить температуру реакции до $80\text{--}100^\circ\text{C}$ и уменьшить до минимума образование побочных и смолообразных продуктов. Степень конверсии фенола при взаимодействии его с ПМДА при 120°C в течение 8 ч достигала 97.3%. При этом образуются четыре продукта реакции с преобладанием до 80% двух дилактонов, а также изомерных фенолпиромеллитинов — 3,3,7,7-тетраakis(4-гидроксифенил)пиромеллитид и 3,3,5,5-тетраakis(4-гидроксифенил)пиромеллитид с низким выходом — 17 и 13% соответственно. Взаимодействие резорцина с пиромеллитовым дианггидридом в указанной работе не исследовали. В работе [5] были проведены поисковые исследования по синтезу пиромеллитовых индикаторов конденсацией ПМДА с фенолами различного строения с применением в качестве катализатора безводного хлорида цинка, который успешно используется при синтезах фталеинов. В реакции с резорцином ZnCl_2 оказался малоэффективным катализатором с низкой активностью и региоселективностью: выход целевого продукта — резорцинпиромеллитина, или 3,3,7,7-тетраakis(4-гидрокси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитид, составлял всего 41.0%.

Цель исследования — разработка методики синтеза резорцинпиромеллитина [(3,3,7,7-тетраakis(4-гидрокси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитид) ацилированием резорцина ПМДА с использованием SnCl_4 в качестве катализатора, а также исследование строения и свойств целевого продукта.

Экспериментальная часть

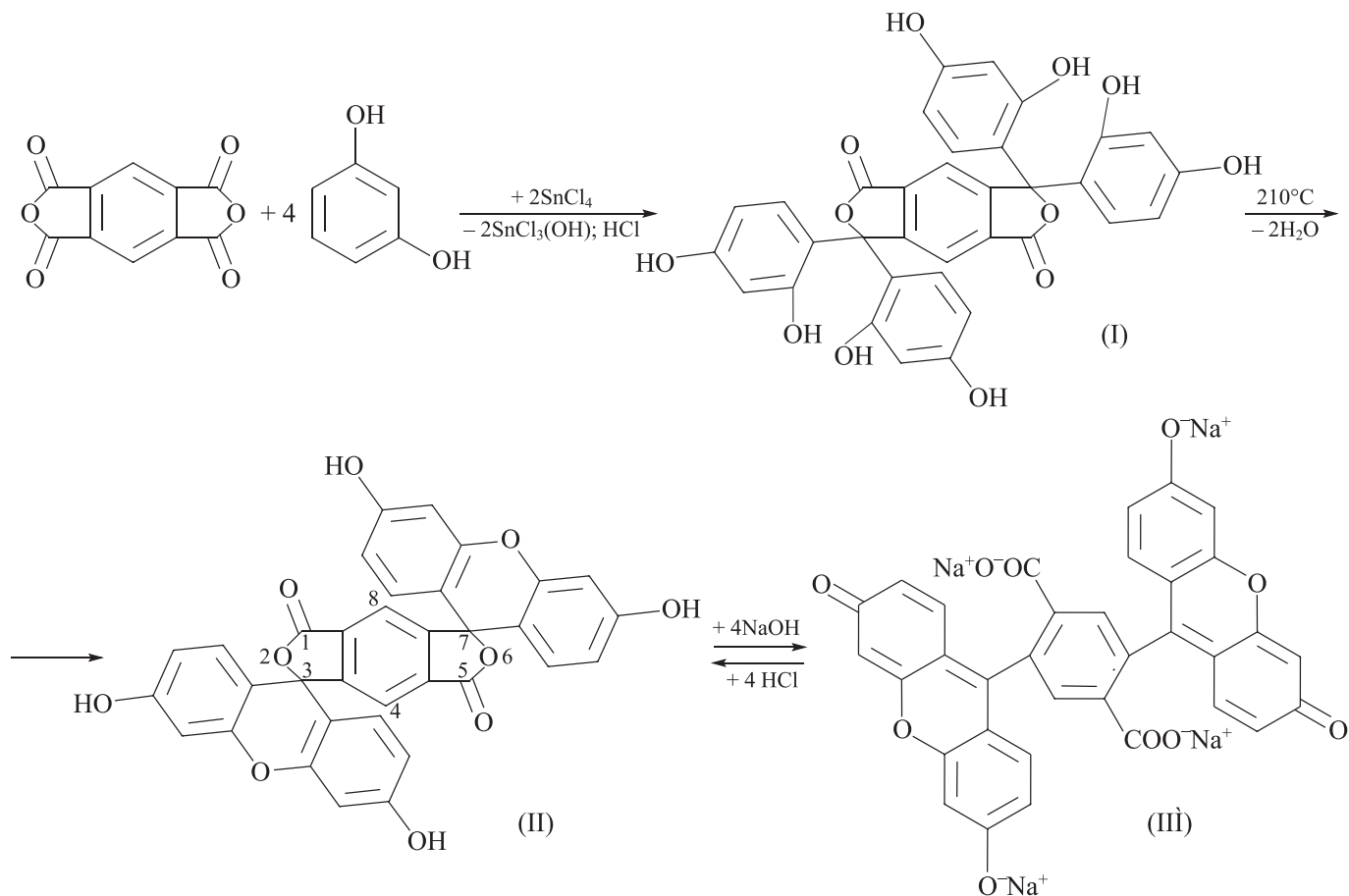
При выполнении синтезов использовали: резорцин (1,3-дигидроксибензол) с содержанием основного вещества 99.0% (MERCK-Schuchardt); пиромеллитовый дианггидрид (дианггидрид бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислоты, ПМДА) с содержанием основного вещества 99.0% (MERCK-Schuchardt); безводный SnCl_4 марки ч. (ООО «Вектон»); NaOH марки ч.д.а. (ООО «Вектон»); 95%-ный этиловый спирт («Ферейн»); хлористый ацетил марки ч.д.а. (ООО «Реактив»); ледяную уксусную кислоту марки х.ч. (ТК АНТ); 99%-ный пиридин (Fluka); серную

кислоту марки х.ч. (Волга-Хим); 36%-ную соляную кислоту марки х.ч. (УралХимИнвест); флуоресцеин марки ч. (ХимРеактивСнаб); хроматографические пластины для тонкослойной хроматографии марки Sorbfil ПТСХ-П-А размером 10×10 см (ЗАО «Сорбполимер»).

Синтез резорцинпиромеллитина. Синтез проводили в расплаве резорцина при 120°C в течение 30 ч при молярном соотношении реагентов ПМДА: SnCl_4 :резорцин = 1.0:2.5:5.0. Использовали лабораторную установку компании Hidolph, оборудованную стеклянным пятигорлым реактором на 500 мл, электрической регулируемой мешалкой, электронагревателем с платиновой термопарой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой. В реактор загружали 43.6 г (0.2 моль·л⁻¹) ПМДА, постепенно по каплям при перемешивании добавляли 58.4 мл SnCl_4 (130.25 г; 0.5 моль·л⁻¹); в процессе реакции образовывался ярко окрашенный фиолетовый комплекс. Затем в реакционную смесь при перемешивании медленно добавляли при 25°C 110.1 г (1.0 моль·л⁻¹) резорцина, смесь нагревали до 120°C и выдерживали при интенсивном перемешивании в течение 15 ч.

Реакция синтеза резорцинпиромеллитина представлена на схеме. В качестве промежуточного продукта образовывался 3,3,7,7-тетраakis(2,4-гидроксифенил)пиромеллитид [продукт (I)], который подвергали дегидратации. Для этого реактор нагревали до 210°C и выдерживали реакционную смесь при этой температуре в течение 15 ч. Выделение резорцинпиромеллитина [продукт (II)] из реакционной смеси проводили путем его перевода в щелочном растворе в равновесную форму — тетранатриевую соль [продукт (III)], имеющую в сухом виде коричневый цвет. Для этого в охлажденную до комнатной температуры реакционную смесь, состоящую из непрореагировавших исходных соединений, основных и побочных продуктов реакции, постепенно при перемешивании приливали 130 мл 20%-ного раствора NaOH , затем смесь нагревали до кипения и выдерживали 2.0 ч. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь отфильтровывали в вакууме на воронке Бюхнера от нерастворимого осадка. Последний на фильтре промывали 200 мл холодной дистиллированной воды. Фильтрат с интенсивной желтой флуоресценцией подкисляли концентрированной соляной кислотой до pH 3–4, полученный раствор оставляли в холодильнике на 1 сут для выпадения осадка. Выпавший осадок отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали 2 раза из 50%-ного водно-спиртового раствора. Выход

Схема ацилирования резорцина пиромеллитовым диангидридом



осадка — 101.4 г. Предполагали, что полученное вещество является смесью двух структурных изомеров резорцинпиромеллитина: 3,3,7,7-тетраakis(4-гидрокси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитид (продукт II) и 3,3,5,5-тетраakis(4-гидрокси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитид.

Второй изомер, 3,3,5,5-тетраakis(4-гидрокси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитид, имеет большой дипольный момент, что увеличивает его растворимость в полярных соединениях. Разделение изомеров осуществляли путем ацилирования резорцинпиромеллитина. Осадок резорцинпиромеллитина в количестве 101.4 г растворяли в 150 мл ледяной уксусной кислоты, приливали 56 мл ($0.72 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) пиридина (акцептор HCl) и осторожно добавляли при интенсивном перемешивании реакционной смеси 49.5 мл ($0.7 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) хлористого ацетила. Реакционную смесь нагревали до 115°C и выдерживали при кипении в течение 1 ч, охлаждали сначала до комнатной температуры, а затем выдерживали в течение 12 ч в холодильнике при 15°C . Осадок отфильтровывали в вакууме на воронке Бюхнера, промывали на фильтре охлажденным до 10°C спиртом, сушили при комнатной температуре.

Выход тетраацетильного производного 3,3,7,7-тетраakis(4-гидрокси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитид составлял 125.3 г, что соответствует 96%-ному выходу от продукта (III). Фильтрат разбавляли 100 мл воды, упаривали в 3 раза, охлаждали в течение 1 сут в холодильнике. Осадок второго изомера тетраацетильного производного 3,3,5,5-тетраakis(4-гидрокси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитид не образовался, что можно объяснить стерическими препятствиями, мешающими его образованию.

Гидролиз ацетильного производного 3,3,7,7-тетраakis(4-гидрокси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитид проводили следующим образом: в реактор загружали ацетильное производное, приливали 150 мл 20%-ного водно-спиртового раствора NaOH (объемное соотношение вода:этанол = 1:2), нагревали до кипения и выдерживали при кипении с обратным холодильником в течение 6 ч. По окончании гидролиза раствор нейтрализовали 10%-ным раствором соляной кислоты до pH 4–5. Реакционную смесь охлаждали сначала до комнатной температуры, затем — в холодильнике при 10°C в течение 12 ч. Осадок 3,3,7,7-тетраakis(3-метил-4-оксифенил)пиромеллитид, от-

фильтрованный в вакууме и промытый на фильтре охлажденным (10°C) этиловым спиртом, дважды перекристаллизовывали из водно-спиртового раствора (1:1 по объему) и сушили в вакууме при комнатной температуре. Выход резорцинпиромеллитина составил 98.1 г (78.8% в расчете на пиромеллитовый диангидрид).

Элементный анализ синтезированного 3,3,7,7-тетраakis(4-гидрокси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитиды общей формулы $C_{34}H_{18}O_{10}$ и молекулярной массы $M = 586.5$ выполняли с использованием системы для CHNS/O анализа типа PE2400-2 (Perkin Elmer). Найдено и вычислено следующее содержание элементов (мас%): углерода — 69.37 и 69.56, водорода — 3.11 и 3.07, кислорода — 27.33 и 27.28.

Полученный резорцинпиромеллитин анализировали методами тонкослойной хроматографии (ТСХ), УФ- и ИК-спектроскопии, спектроскопией протонного магнитного резонанса (ПМР), дифференциальной сканирующей калориметрией и ВЭЖХ с масс-спектрометрией. При анализе методом ТСХ навеску вещества массой 0.5–1.0 мг растворяли в 0.5–1.0 мл водно-спиртового раствора (соотношение вода:спирт = 1:2.3 по объему), затем наносили капилляром ~0.5 мкл раствора вещества на стартовую линию хроматографических пластин марки Sorbfil ПТСХ-П-А размерами 10 × 10 см, предварительно зачистив края по бокам пластин на 1–2 мм. В качестве стандарта использовали флуоресцеин, имеющий строение, сходное с резорцинпиромеллитином, но с меньшей молекулярной массой. Элюирование пластин осуществляли смесью растворителей толуол–этанол–этилацетат (6:2:2 по объему) на высоту 90 мм от линии старта, после чего пластины высушивали в токе теплого воздуха. Детектирование хроматографических зон на хроматограммах осуществляли в свете УФ-лампы (254 и 365 нм) и при опрыскивании пластин пульверизатором 5%-ным спиртовым раствором щелочи. Полученные хроматограммы объектов исследования сравнивали между собой по цвету, форме и значениям относительного индекса удерживания R_f выявленных хроматографических зон (табл. 1).

Обсуждение результатов

Результаты анализа методом ТСХ показывают, что резорцинпиромеллитин, полученный после двух перекристаллизаций, не содержит примесей других соединений. Относительный индекс его удерживания в 2.3 раза меньше значения R_f для флуоресцеина, что объясняется высокой молекулярной массой резорцинпиромеллитина и его большей полярностью. Резорцинпиромеллитин, содержащий четыре гидроксильные группы фенольных заместителей, сильнее адсорбируется на поверхности силикагеля, чем две гидроксильные группы флуоресцеина.

Для получения электронных спектров поглощения синтезированного резорцинпиромеллитина навеску вещества около 1 мг растворяли в 95%-ном этиловом спирте и проводили регистрацию спектров в нейтральной и щелочной средах. В спиртовой раствор резорцинпиромеллитина прибавляли 2 капли 5%-ного NaOH и получали флуоресцирующий раствор (табл. 2). Электронные спектры поглощения регистрировали при помощи двухлучевого спектрофотометра Shimadzu UV-2600 в диапазоне от 185 до 800 нм, для определения базовой линии использовали чистый этиловый спирт. Результаты обрабатывали при помощи программы UVProbe. В качестве образца сравнения использовали электронные спектры флуоресцеина. При сравнении полученных электронных спектров резорцинпиромеллитина со спектрами взятого в качестве стандарта флуоресцеина видно, что в нейтральной среде в спектре резорцинпиромеллитина наблюдается гипсохромный сдвиг коротковолновых полос $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов, а полосы длинноволновых $n \rightarrow \pi^*$ -переходов претерпевают батохромный сдвиг на 5.0 нм за счет увеличения размеров цепи сопряжения в молекуле резорцинпиромеллитина. Образование хиноидных хромофорных заместителей у аниона резорцинпиромеллитина в щелочной среде увеличивает цепь сопряжения в молекуле, что подтверждается появлением интенсивной длинноволновой полосы поглощения с $\lambda_{\max} = 495.2$ нм.

ИК-спектры соединений регистрировали на приборе Nicoletis10 Thermo Scientific методом однократ-

Таблица 1
Результаты анализа продукта синтеза методом тонкослойной хроматографии

| Образец | Относительный индекс удерживания R_f | Цвет хроматографической зоны | | |
|----------------------|--|------------------------------|----------------------|-----------------------|
| | | УФ-254 нм | УФ-365 нм | 5%-ный раствор щелочи |
| Резорцинпиромеллитин | 0.35 | Нет | Желтая флуоресценция | Синяя флуоресценция |
| Флуоресцеин | 0.80 | Желтая флуоресценция | Желтая флуоресценция | Зеленая флуоресценция |

Таблица 2

Электронные спектры резорцинпиромеллитина и флуоресцеина в нейтральной и щелочной среде

| Соединение | Переход | λ_{\max} , нм | Оптическая плотность D |
|----------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------------|
| Нейтральная среда | | | |
| Резорцинпиромеллитин | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 224.0 | 1.05 |
| | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 274.0 | 0.37 |
| | $n \rightarrow \pi^*$ | 459.5 | 0.15 |
| | $n \rightarrow \pi^*$ | 485.0 | 0.15 |
| Флуоресцеин | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 227.0 | 3.78 |
| | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 277.0 | 0.78 |
| | $n \rightarrow \pi^*$ | 454.0 | 0.39 |
| | $n \rightarrow \pi^*$ | 480.5 | 0.38 |
| Щелочная среда | | | |
| Резорцинпиромеллитин | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 206.6 | 3.31 |
| | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 235.0 | 1.45 |
| | $n \rightarrow \pi^*$ | 320.2 | 0.36 |
| | $n \rightarrow \pi^*$ | 495.2 | 2.32 |
| Флуоресцеин | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 208.8 | 3.60 |
| | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 236.4 | 1.67 |
| | $n \rightarrow \pi^*$ | 319.2 | 0.42 |
| | $n \rightarrow \pi^*$ | 495.8 | 2.76 |

но нарушенного полного внутреннего отражения на кристалле селенида цинка в диапазоне сканирования 4000–650 см^{-1} , кривые обрабатывали при помощи программы Spectrum. Результаты расшифровки спектров представлены в табл. 3. Характеристическая широкая полоса поглощения валентных колебаний гидроксильных групп, связанных водородными связями, наблюдается в области 3050–3296 см^{-1} (максимум 3078 см^{-1}). Интенсивные валентные колебания карбонильных групп, сопряженных с ароматическим кольцом, наблюдаются в виде узких полос с максимумами поглощения 1708 и 1699 см^{-1} . Колебания

двойных связей ароматического кольца проявляются интенсивными полосами с максимумами 1598 и 1578 см^{-1} . Полосы средней интенсивности в области 1110–1270 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связей С—О. Типы замещения бензольных колец характеризуются деформационными внеплоскостными колебаниями связей С—Н ароматических колец [6].

При анализе синтезированного резорцинпиромеллитина на жидкостном хроматографе UltiMate 3000 (колонка Agilent Zorbax C18 4.6 × 100 мм, 5 мкм) с масс-спектрометрическим детектором API 2000 с положительной электрораспылительной иониза-

Таблица 3

Спектральные характеристики резорцинпиромеллитина и флуоресцеина

| Соединение | Характеристические полосы поглощения, * см^{-1} | | | | | | | |
|----------------------|--|--------|---------------|--------------|----------------------|-----------------|----------------------------------|------------------------------------|
| | ОН st | C=O st | C=C st (аром) | CO—O—C | C—O st | C—O—C st_{as} | 1,2,4-замещение, CH δ оор | 1,2,4,5-замещение, CH δ оор |
| Резорцинпиромеллитин | 3050–3296 | 1708 | 1598 | 1209 | 1118 1172 1209 | 1209 1269 | 898 853 745 | 853 |
| Флуоресцеин | 3050–3296 | 1699 | 1578 | 1245 1210 | 1110 1170 1211 | 1210 1245 | 864 847 706 | 1,2-Замещение, ar C—C γ 753 |

* st — валентные колебания, st_{as} — асимметричные валентные колебания, оор — внеплоскостные колебания.

цией обработку результатов проводили с помощью программы Analyst 1.5. Хроматограмма содержала один пик резорцинпиромеллитина с временем удерживания 10.53 мин, посторонних примесей не обнаружено. В масс-спектре содержится сигнал одного протонированного молекулярного иона резорцинпиромеллитина с m/z 587, пиков осколочных ионов не обнаружено.

Определение температуры плавления резорцинпиромеллитина на приборе SMP30 Stuart Scientific показало, что выше 250°C вещество разлагается, постепенно темнеет, но не плавится. При исследовании синтезированного резорцинпиромеллитина на дифференциальном сканирующем калориметре марки Mettler Toledo DSC822e в атмосфере азота в интервале температур 30–500°C со скоростью нагрева 5 град·мин⁻¹ на термограмме наблюдаются два эндотермических эффекта. Температура плавления резорцинпиромеллитина совпадает с началом термического разложения образца при 265°C. Первый эндотермический пик заканчивается при 285°C, максимум разложения наблюдается при 274°C. На первом этапе термической деструкции происходит дегидратация резорцинпиромеллитина с отщеплением молекул воды. Температура начала разложения резорцинпиромеллитина на втором этапе деструкции наблюдается при 336°C, достигает максимума при 364°C и заканчивается при 383°C. Второй эндотермический эффект связан с реакцией декарбоксилирования остатка молекулы резорцинпиромеллитина, т. е. с отщеплением молекулы CO₂. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что резорцинпиромеллитин является термостойким соединением.

Для подтверждения структуры резорцинпиромеллитина регистрировали спектр протонного магнитного резонанса в диметилсульфоксиде на приборе Bruker AVACEAV300 с рабочей частотой 300 МГц. В спектре ЯМР ¹H резорцинпиромеллитина обнаружены сигналы протонов 1,2,4-тризамещенного и 1,2,4,5-тетразамещенного бензольных колец и гидроксильной группы. В спектре протонного магнитного резонанса регистрируются сигналы протонов (δ , м. д.): ароматического кольца — 7.90, s, H-4, 8 (2H); 6.82, d, H-6',6" (4H); 6.75, s, H-5',5" (4H); 6.67, s, H-3',3" (4H) и гидроксильной группы — 10.20, s (4H). Равноценность влияния заместителей на протоны 1,2,4,5-тетразамещенного бензольного кольца резорцинпиромеллитина приводит к эквивалентности протонов у атомов углерода C₄ и C₈, что соответствует одному сигналу этих протонов в спектре. Второй изомер резорцинпиромеллитина 3,3,5,5-те-

тракис(4-гидрокси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитид с несимметричным расположением заместителей должен иметь в спектре ПМР два сигнала неэквивалентных протонов у атомов C₄ и C₈.

Резорцинпиромеллитин обладает повышенной гидрофильностью, придает водным растворам флуоресцирующие свойства при растворении его в небольшом количестве (5·10⁻⁴ мас%), что позволяет рекомендовать его в качестве химического индикатора в промышленных трассерных исследованиях нефтяных пластов [7] — одного из наиболее информативных методов промышленных исследований, позволяющих контролировать процесс заводнения месторождения. Он позволяет получать качественную и достоверную информацию в режиме реального времени, изучать и давать количественную оценку фильтрационно-емкостным свойствам пород-коллекторов на тот или иной период разработки месторождения. Основное требование, предъявляемое к органическим индикаторам, заключается в низком расходе маркера при растворении его в воде, полной нерастворимости его в нефти и простоте идентификации меченного маркером раствора. Низкий предел определения резорцинпиромеллитина в водных растворах позволяет использовать небольшую минимально необходимую массу закачиваемого в нагнетающую скважину индикатора.

Выводы

Подобраны оптимальные условия реакции ацилирования резорцина пиромеллитовым диангидридом. Условия опыта: синтез в расплаве резорцина сначала при 120°C в течение 15 ч, затем при 210°C в течение 15 ч; молярное соотношение реагентов пиромеллитовый диангидрид:SnCl₄:резорцин = 1.0:2.5:5.0. Выход 3,3,7,7-тетракис(4-гидрокси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитиды 78.8% в расчете на пиромеллитовый диангидрид.

Строение целевого продукта синтеза доказано физико-химическими методами: элементным анализом, тонкослойной хроматографией, ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопией, спектроскопией протонного магнитного резонанса, дифференциальной сканирующей калориметрией, высокоэффективной жидкостной хроматографией с масс-спектрометрией.

Изучение свойств 3,3,7,7-тетракис(4-гидрокси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитиды позволяет рекомендовать его в качестве химического индикатора в промышленных трассерных исследованиях нефтяных пластов.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Правительства Ханты-Мансийского автономного округа — Югры (приказ № 1234 от 11.08.2017 о конкурсе научных проектов в области фундаментальных и прикладных исследований) и в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза РАН.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Нехорошев Виктор Петрович, д.т.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3790-5244>

Нифантьев Илья Эдуардович, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9151-1890>

Список литературы

- [1] *Нехорошев С. В., Нехорошев В. П., Полещук О. Х., Яркова А. Г., Нехорошева А. В., Гаспарян А. К.* Новые химические маркеры на основе фталеинов // ЖПХ. 2015. Т. 88. № 4. С. 665–672 [*Nekhoroshev S. V., Nekhoroshev V. P., Poleshchuk O. K., Yarkova A. G., Nekhorosheva A. V., Gasparyan A. K.* New chemical markers based on phthaleins // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 4. P. 711–718. <https://doi.org/10.1134/S0427215040278>].
- [2] Пат. РФ 2497860 (опубл. 2013). Химический маркер и способ его получения.
- [3] *Нехорошев С. В., Нехорошев В. П., Туров Ю. П., Нехорошева А. В.* Идентификация и химическая маркировка веществ, материалов и изделий (обзор) // ЖАХ. 2010. Т. 65. № 10. С. 1012–1019 [*Nekhoroshev S. V., Nekhoroshev V. P., Turov Yu. P., Nekhorosheva A. V.* Identification and chemical labeling of substances, composites and final articles // J. Anal. Chem. 2010. V. 65. N 10. P. 988–994. <https://doi.org/10.1134/S1061934810100023>].
- [4] *Сергеев В. А., Шитиков В. К., Ена А. Б., Бравкова Р. Н., Горбачев С. Г., Жеребцов И. П., Тарнавский В. С., Коршак В. В.* Ацилирование фенола ароматическими тетракарбоновыми кислотами и их диангидридами // ЖОрХ. 1984. Т. 20. Вып. 6. С. 1284–1289.
- [5] *Гаспарян А. К., Нехорошев С. В., Князев А. С., Какова Д. А.* Синтез пиромеллитовых индикаторов на основе пиромеллитового диангидрида // Орбиталь. 2017. № 1. С. 1–6.
- [6] *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К.* Определение строения органических соединений / Пер. с англ. М.: Мир, 2006. С. 269–307 [*Pretsch E., Bühlmann P., Affolter C.* Structure Determination of Organic Compounds. Berlin: Springer, 2000].
- [7] *Соколовский Э. В., Соловьев Г. Б., Тренчиков Ю. И.* Индикаторные методы изучения нефтегазаносных пластов. М.: Недра, 1986. С. 80–115.