

УДК 621.454.3

DOI: <http://dx.doi.org/10.20535/2219-3804152016108925>

В. В. Дороган<sup>1</sup>, студентка, Е. Ю. Нестерова<sup>2</sup>, доцент,  
Е. С. Косицина<sup>3</sup>, старший преподаватель

## ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИЕ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК РЕГУЛЯТОРЫ СКОРОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

**En** The methods for preparation of Schiff's base from 1,1-liacetylferrocene and 5-amino-1H-tetrazole, as well as hydrazone from 2,6-dimethyl-3,5-pyridinecarboxylic acid dihydrazide and acetylferrocene have been developed. The structure of the obtained compounds was proved by IR spectroscopy and differential scanning calorimetry (DSC). The thermal decomposition of ammonium perchlorate in the presence of catalytic amounts of the resulting compounds was studied.

**Ua** Розроблено методи одержання основи Шифа із 1,1'-діацетилфероцену та 5-аміно-1H-тетразолу, а також гідразону із дигідразиду 2,6-диметил-3,5-піридиндикарбонової кислоти та ацетилфероцену. Будову одержаних сполук доведено за допомогою ІЧ-спектроскопії та диференційної скануючої калориметрії (ДСК). Досліджено термічний розклад перхлорату амонію в присутності каталітичної кількості одержаних сполук.

### Вступление

Одним из основных направлений развития ракетной техники является разработка высокоэффективного топлива, которое имеет физико-химические, механические, баллистические, эксплуатационные характеристики, удовлетворяющие современному уровню развития техники. Скорость горения и связанный с ней импульс удельной тяги являются одними из главных показателей эффективности твердого ракетного топлива. Обеспечение стабильной скорости горения смесового твердого ракетного топлива (СТРТ) достигается путем введения в топливную композицию в каталитических количествах регуляторов скорости горения, которые влияют на величину энергии активации реакций окисления, происходящих в камере сгорания, и, обычно, повышают скорость горения топлива. В качестве окислителя в смесовом твердом ракетном топливе используется перхлорат аммония (ПА), поэтому изучение влияния различных металлсодержащих

<sup>1</sup> Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, кафедра хімії і хімічної технології високомолекулярних сполучень

<sup>2</sup> Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, кафедра хімії і хімічної технології високомолекулярних сполучень

<sup>3</sup> Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, кафедра хімії і хімічної технології високомолекулярних сполучень

добавок на температуру его разложения позволяет прогнозировать их каталитические свойства.

Традиционно в качестве регуляторов скорости горения СТРТ используются оксиды переходных металлов [1–3], такие как  $Fe_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $Ni_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $CuO \cdot Cr_2O_3$  и др. Чаще всего используют оксид железа ( $Fe_2O_3$ ), оксид меди ( $CuO$ ), хромит меди ( $CuO \cdot Cr_2O_3$ ). Среди этих катализаторов оксид железа отличается простым строением, высокой стабильностью, легкостью синтеза и инертностью по отношению к побочным реакциям. Он придает композиционным топливам высокую и воспроизводимую скорость горения [4, 5]. Оксид железа широко используется благодаря его высокой каталитической активности непосредственно в зоне горения СТРТ. Хромит меди катализирует реакции горения и в конденсированной, и в газовой фазе. Однако, введение оксида железа и хромита меди в качестве регуляторов скорости горения сверх 2 – 3 % вызывает нежелательное снижение энергетики твердотопливной системы из-за их инертной природы, поскольку они являются твердыми веществами и их введение в состав топлива происходит за счет уменьшения количества ПА или алюминия [6]. Также это приводит к ухудшению физико-механических характеристик топлива. Эти недостатки были преодолены за счет использования в СТРТ более эффективных металлоорганических катализаторов [7] на основе ферроцена. Было найдено, что по каталитической активности ферроцен превосходит такие соединения металлов, как оксид железа, хромит меди и обеспечивает высокую скорость горения ракетного топлива, а также может использоваться в более высокой концентрации [8]. К сожалению, ракетное топливо, содержащее ферроцен, со временем меняет состав из-за летучести ферроцена, что вызывает изменения механических и баллистических свойств. В настоящее время в СТРТ в качестве штатных регуляторов скорости горения наиболее широко используются алкилпроизводные ферроцена, такие как диэтилферроцен (ДАФ-2), н-бутилферроцен, катоцен. Однако их тенденция к миграции и чувствительность к окислению ограничивают возможность их использования. Для исключения процессов выделения на поверхность СТРТ ферроценсодержащих катализаторов огромное количество органических производных ферроцена прошли испытания: алкенов, спиртов, простых и сложных эфиров, эпоксидов, кислот, галогеналканов и др., которые также обладают свойствами пластификаторов, отвердителей связующего, клея [8]. С целью уменьшения экссудации жидких ферроценсодержащих соединений на поверхность топливной массы был синтезирован ряд веществ, содержащих несколько ферроценовых молекул, которые могли бы удерживаться молекулами связующего. Однако оказалось, что увеличение размеров молекул не решает эту проблему, поэтому одним из разрабатываемых методов предотвращения диффузии является использование сополимеров, содержащих ферроценовый фрагмент вместе с другими функциональными группами. Данные сополимеры мож-

но использовать в качестве отвердителей углеводородного связующего, однако здесь возникает проблема, связанная с синтетической сложностью их получения и достаточно высокой ценой, что приводит к удорожанию катализатора. Также они чувствительны к окислению и обычно не обладают очень хорошими каучукоподобными свойствами, особенно при низких температурах. Высокая цена катодена и бутадена является основным препятствием для их использования в качестве регулятора скорости горения в ракетостроении [9].

В настоящее время поиск каталитических систем для СТРТ охватывает широкий спектр металлоорганических хелатов, в том числе энергонасыщенных координационных соединений, которые представляют интерес как энергетические компоненты взрывчатых веществ и твердых ракетных топлив. Было показано [10], что координационные соединения, содержащие группы  $ClO_4^-$  и  $NO_3^-$ , можно применять как потенциальные баллистические регуляторы СТРТ, при этом есть возможность варьировать как металл, так и лиганд. Атом металла служит в роли матрицы, связывающей топливо-лиганд и окислитель-анион вместе, и, в тоже время, определяет стабильность соединения. Медь, кобальт, никель и хром часто выбирают в роли центрального атома металла. Хорошими кандидатами в качестве топлива – лиганда являются триазолы, тетразолы, этилендиамин, карбогидразиды, так как они могут образовывать комплексы с разными металлами и относительно стабильны в присутствии окислительных анионов. Известно о применении комплекса свинца карбогидразида в качестве катализатора скорости горения в двухосновных твердотопливных составах [11].

Таким образом, поиск новых, более доступных энергонасыщенных координационных соединений, содержащих производные ферроцена и ионы переходных металлов, имеет большое значение, поскольку создание таких каталитических систем может расширить температурный диапазон эффективности регуляторов скорости СТРТ и повысить энергетические характеристики топлива.

Азотосодержащие энергонасыщенные материалы имеют большое количество связей  $N-N$  и  $C-N$  и, следовательно, большую положительную теплоту образования. Низкое содержание углерода и водорода в этих соединениях дает тройной положительный эффект: повышает плотность соединений, позволяет легко получить хороший кислородный баланс и производит большее количество молей газообразных продуктов в расчете на 1 грамм энергонасыщенных материалов [12]. Гидразины, азиды, тетразолы, содержащие большое количество азота, могут быть использованы в качестве энергонасыщенных материалов. Сочетание в молекуле лиганда аминотетразола и ферроценильного фрагмента может оказаться, на наш взгляд, перспективным для создания энергонасыщенных регуляторов скорости горения СТРТ.

### Постановка задачі

Целью нашего исследования является получение каталитически активных производных ферроцена на основе ацетилферроцена, 1,1'-диацетилферроцена и энергонасыщенных органических составляющих – дигидразида 2,6-диметил-3,5-пиридиндикарбоновой кислоты и тетразола, а также комплексных соединений с нитратом меди (II), которые могут обеспечить высокие показатели скорости горения топлива, как в конденсированной, так и газовой фазе и повысить его энергетические характеристики.

### Экспериментальная часть

*FTIR*-спектры получены на приборе *Bruker* в таблетках *KBr*. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциально-термического анализа (ДТА) получены на приборе *METTLER TOLEDO (Diamond)* Скорость нагрева 30 град/мин.

Моноацетилферроцен и 1,1'-диацетилферроцен синтезировали по методикам, приведенным в [13], 5-амино-1H-тетразол получали согласно [14]. Синтез 3,5-дигидразида-2,6-диметилпиридиндикарбоновой кислоты проводили по методике, описанной в [17].

#### Синтез 3,5-бис-(1-метил-1-ферроценилкарбогидразон)-2,6-диметилпиридин дикарбоновой кислоты (4)

Смесь 0,5 г (0,00224 моль) 3,5-дигидразида-2,6-диметилпиридиндикарбоновой кислоты (ДГ) и 1,022 г (0,00448 моль) ацетилферроцена в 35 мл этанола кипятят на протяжении 2-х часов. Выпавший осадок красно-коричневого цвета фильтруют и сушат на воздухе. Выход – 1,13 г (78%), температура плавления – 274°C.

#### Синтез 1,1'-бис (2-этанимидоил-N-1H-тетразол-5-ил) ферроцена (5)

К раствору 0,5 г (0,006 моль) 5-амино-1H-тетразола в 5 мл этанола, нагретому до 40°C добавляют раствор, полученный при нагревании 0,8 г (0,003 моль) 1,1'-диацетилферроцена в 20 мл этанола и кипятят на протяжении 2-х часов на водяной бане с обратным холодильником. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат на воздухе. Выход 0,6 г (50%), температура плавления – 199-201°C (т. пл. – 198°C по литературным данным [14]), температура разложения – 330-332°C.

#### Синтез комплекса 6 из 1,1'-бис (2-этанимидоил-N-1H-тетразол-5-ил) ферроцена (5) и $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$

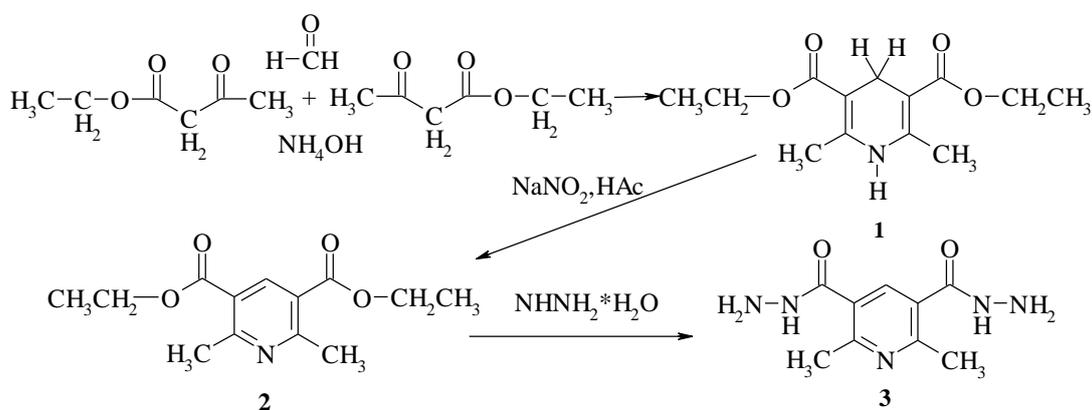
Раствор 0,2 г (0,495 ммоль) азометинового производного ферроцена (соединение 5 на схеме 3) в 7 мл изопропилового спирта, полученный при

нагревании, и раствор 0,24 г (0,495 ммоль)  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  в 1 мл воды сливают в круглодонную колбу и кипятят с обратным холодильником 3 часа. Затем реакционную массу охлаждают и отфильтровывают осадок, который высушивают в эксикаторе под уменьшенным давлением над сульфатом магния. Выход 0,15 г (51%), т. пл. 220-223<sup>0</sup>С, что согласуется с данными [15, 16].

### Обсуждение результатов

Синтез дигидразида 2,6-диметил-3,5-пиридиндикарбоновой кислоты (ДГ) проводили аналогично [17] по схеме 1:

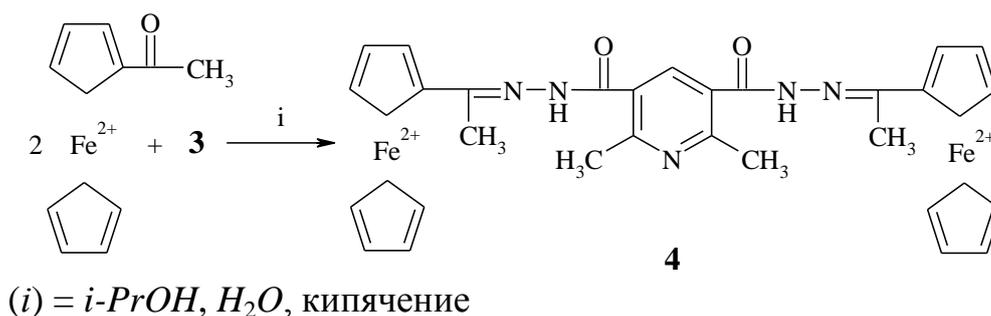
Схема 1.



Необходимо отметить, что в синтезе ДГ используются дешевые и доступные вещества, а сам синтез протекает в мягких условиях с достаточно высоким выходом. Так, на первой стадии из аммиака, формалина и ацетоуксусного эфира при кипячении в изопропиловом спирте образуется 2,6-диметил-3,5-диэтоксикарбонил 1,4-дигидропиридин (1), который при небольшом нагревании окисляется нитритом натрия в уксусной кислоте до пиридина (2). Кипячение последнего в спиртовом растворе гидразингидрата приводит к образованию ДГ (3). При кипячении ДГ с моноацетилферроценом в спирте в течение 2-3 часов происходит образование гидразона (4) по схеме 2.

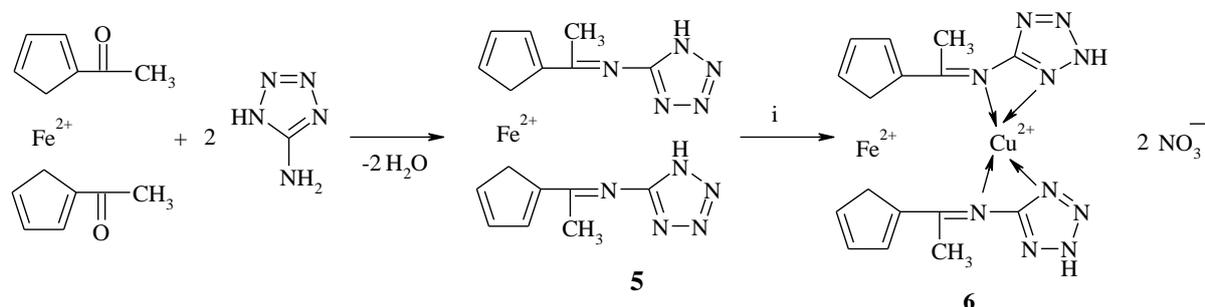
Комплексные соединения переходных металлов, где в качестве лиганда используется тетразол и его производные, в частности производные 5-амино-1H-тетразола, хорошо изучены [15, 16, 18, 19].

Схема 2.



При взаимодействии двукратного избытка 5-амино-1H-тетразола с 1,1'-диацетилферроценом получено основание Шиффа – 1,1'-бис(2-этанимидаил-*N*-1H-тетразол-5-ил) ферроцен (**5**), согласно схемы 3:

Схема 3.



(i) =  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , *i*-PrOH,  $\text{H}_2\text{O}$ , кипячение

Соединение (**5**) представляет собой кристаллическое вещество темно красного цвета, которое образуется после двухчасового кипячения смеси 1,1'-диацетилферроцена с 5-амино-1H-тетразолом в этаноле при соотношении исходных 1:2, аналогично [15, 16]. Образование комплекса лиганда (**5**) с кристаллогидратом нитрата меди  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  проходит в достаточно жестких условиях кипячения в среде этанола. Комплекс красно-коричневого цвета выпадает в ходе кипячения раствора и имеет очень низкую растворимость даже в таких полярных растворителях как диметилсульфоксид (ДМСО) и диметилформамид (ДМФА), поэтому для доказательства строения применялся метод ИК-спектроскопии как мобильный и высокочувствительный способ получения информации для данных систем [19, 20]. В ИК-спектрах полученных соединений (**4–6**) (табл. 1, рис. 1.) присутствуют характеристические полосы поглощения азометиновых групп в области  $1600\text{--}1645 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 1.

Данные FTIR-спектров соединений (**4–6**)

№ соединения	Основные полосы, $\text{см}^{-1}$ (интенсивность)	Колебания функциональных групп
<b>4</b>	3350,24 (слабая)	$\nu$ NH – гидразидного фрагмента
	3157,90 (средняя)	$\nu$ CH – ароматических протонов
	2957,35 (средняя)	$\nu$ CH – ( $\text{CH}_3$ )
	1644,35 (средняя)	$\nu$ O=C–NH (I-Амидная полоса)
	1615,10 (средняя)	$\nu$ -C=N – (пиридиновое кольцо)
	1537,94 (средняя)	$\delta$ O=C–NH (II- Амидная полоса)
<b>5</b>	1337,54 (сильная)	$\nu$ C-O гидразидного фрагмента
	3451,12 (слабая)	$\nu$ NH –тетразольног фрагмента
	1645,29 (очень сильная)	$\nu$ $\text{CH}_3$ –C=N

## Розділ 2. Механіка

№ соединения	Основные полосы, см <sup>-1</sup> (интенсивность)	Колебания функциональных групп
6	1540,41 (сильная)	$\nu - C=N$ – тетразольного фрагмента
	1102,61 (средняя)	$\delta CH$ – циклопентаденильного кольца
	975,33 (средняя)	
	3337,75 (очень сильная)	$OH$ (кристаллизационная вода), $NH$ – тетразольного фрагмента
	1630,16	$\nu CH_3-C=N$
	1552,88	$\nu -C=N$ – тетразольного фрагмента
	1382,27 – 1380,87	$\nu NO_3^-$

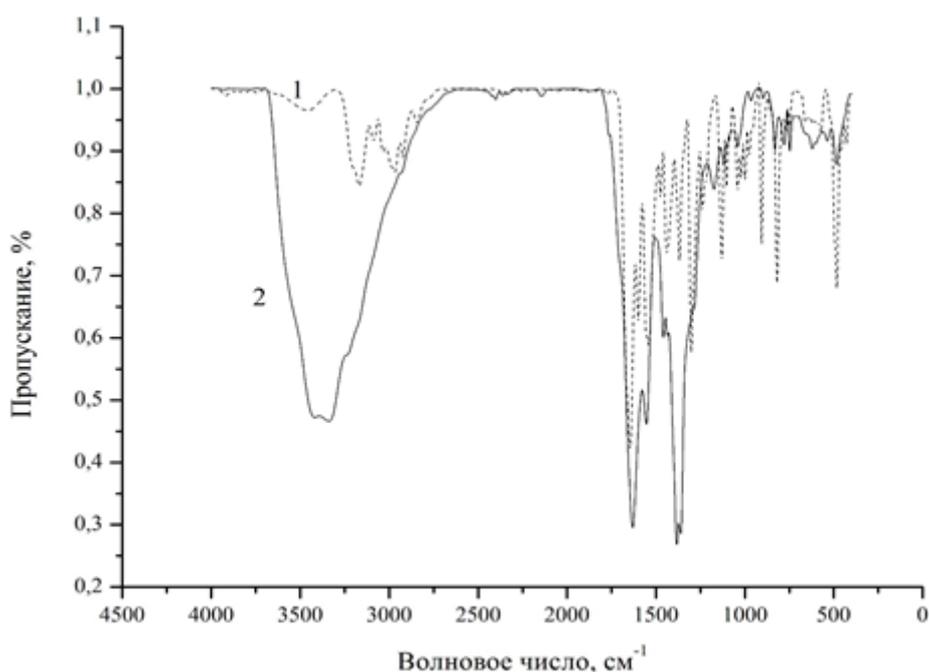


Рис. 1. ИК спектры:

- лиганд – 1,1'-бис (2-этанимидоил-*N*-1*H*-тетразол-5-ил) ферроцен (**5**),
- комплекс лиганда (**5**) с  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$

Сдвиг этой полосы на  $15 \text{ см}^{-1}$  в спектре комплекса (**6**) в низкочастотную область свидетельствует о наличии координации атома *N* азотинного фрагмента с ионом меди (II). Присутствие в области  $3450 \text{ см}^{-1}$  широкой интенсивной полосы свидетельствует о включении кристаллизационной воды в структуру комплекса, а появление интенсивного поглощения в области  $1380 \text{ см}^{-1}$ , по-видимому, вызвано наличием нитрат-аниона во внешней сфере комплекса (рис. 1).

Известно [21], что термическое разложение перхлората аммония (ПА) тесно связано с поведением в процессе горения соответствующих СТРТ. Каталитическую активность катализаторов горения наиболее часто

оценивают по их воздействию на термическое разложение ПА. В общем случае, характеристики термического разложения ПА могут быть улучшены путем снижения пиковых температур и увеличения выделяемого тепла композиции с катализатором во время термического разложения. Нами проведены термогравиметрические исследования термического разложения ПА в присутствии каталитического количества (2%) соединений (4-6) (табл. 2).

Таблица 2.

Влияние соединений (4-6) на характер разложения ПА

Образец	$Q_{\text{разл.}}$ , кДж/г (% от $Q_{\text{разл}}$ чистого ПА)	$T$ , °C <sub>max</sub> фазового перехода (тепловой эффект)	$\Delta m$ , % (потеря массы при разложении)	$\Delta T$ , °C
ПА	0,666	248 (эндотерм.) 452 (экзотерм.)	97	
4	–	278 (эндотерм.) 320 (эндотерм.)	64	–
4+ПА	1,94 (291)	236 (эндотерм.) 337 (экзотерм.)	88	115
5	–	205 (эндотерм.) 330 (эндотерм.)	55	–
5+ПХА	2,3 (345)	226 (эндотерм.) 357(экзотерм.)	84	95
6		225 (эндотерм.) 339 (эндотерм.)	47	–
6+ПХА	2,2 (330)	230 (эндотерм.) 312 (экзотерм.)	91	140

На рис. 2 показан процесс термического разложения чистого ПА и ПА с 2 % комплекса 6.

При скорости нагревания 30°C/мин на термограмме чистого ПА наблюдается два пика: эндотермический, демонстрирующий морфологические изменения в структуре ПА, и экзотермический, соответствующий разложению ПА. На термограммах смесей ПА с каталитическими количествами веществ (4–6) присутствуют пики, характерные для чистого ПА, однако положение пиков, особенно экзотермического, существенно смещается в область более низких температур, что свидетельствует о снижении энергии активации окислительного процесса. К тому же наблюдается значительное увеличение теплового эффекта при экзотермическом разложении ПА в присутствии соединений (4–6), что может являться следствием протекания реакций самого лиганда, т.е. органическая часть соединений

(4–6) выполняет роль топлива, при окислении и разложении которого выделяется дополнительное тепло. Присутствие иона  $Cu^{2+}$  в комплексе (6) приводит к существенному сдвигу температурного максимума разложения ПА в сторону низких температур.

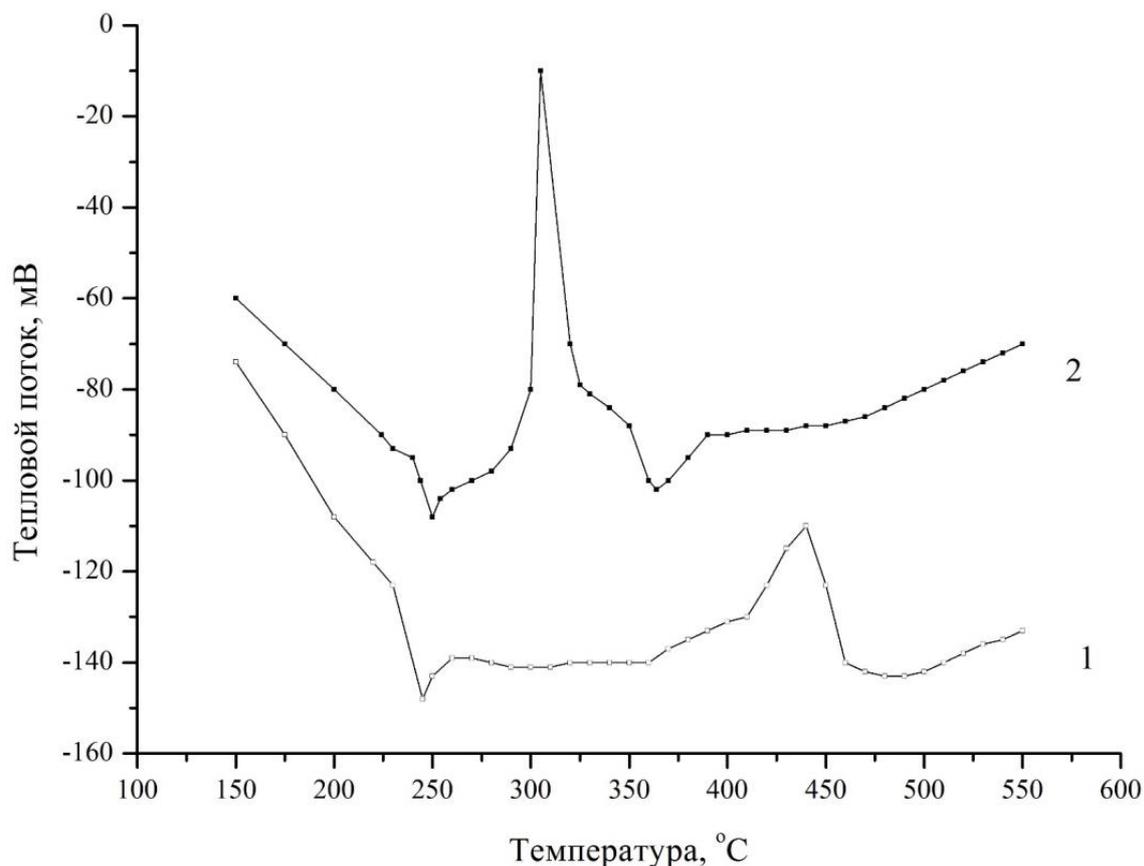


Рис. 2. Термограммы (ДТА) разложения чистого ПА (кривая 1) и ПА, содержащего 2% комплекса 6 (кривая 2)

### Выводы

На основании проведенных исследований термического разложения перхлората аммония в присутствии добавок синтезированных соединений (4–6) можно говорить о их высокой каталитической активности, которая проявилась в снижении температуры разложения ПА и увеличении теплового эффекта реакции, а также о практическом применении данных соединений в качестве регуляторов скорости горения ПА.

### Список использованной литературы

1. *Satyanarayanan R. Chakravarthy. Mechanism of Burning Rate Enhancement of Composite Solid Propellants by Ferric Oxide / Satyanarayanan R. Chakravarthy, Edward W. Price, Robert K. Sigman // Journal of Propulsion and Power. – 1997. – V. 13, No. 4. – P. 471-480.*

2. *Badgujar D. M.* Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview / D. M. Badgujar, M. B. Talawar, S. N. Asthana, P. P. Mahulikar // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – V. 151. – P. 289–305.
3. *Shalini Chaturvedi.* A review on the use of nanometals as catalysts for the thermal decomposition of ammonium perchlorate / Shalini Chaturvedi, Pragnesh N. Dave // *Journal of Saudi Chemical Society*. – 2013. – V. 17.– P. 135–149.
4. *Паушкин Я. М.* Жидкие и твердые химические ракетные топлива – М.: Наука, 1978. — 192 с.
5. *Gurdip Singh.* Studies on energetic compounds part 15: Transition metals salts of NTO as potential energetic ballistics modifiers for composite solid propellants / Gurdip Singh at all. // *Journal of energetic materials*. – 2002. – V. 20. – P. 309-327.
6. *Prajakta R. Patil.* Differential Scanning Calorimetric Study of HTPB based Composite Propellants in Presence of Nano Ferric Oxide / Prajakta R. Patil, V. N. Krishnamurthy, Satyawati S. Joshi // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2006. – V.31, No. 6. – P. 442-446.
7. *Badgujar D. M.* Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview / D. M. Badgujar, M. B. Talawar, S. N. Asthana, P. P. Mahulikar // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – V. 151. – P. 289–305.
8. *Korobeinichev O. P.* Thermal decomposition and combustion of a model ammonium perchlorate-polymer system / O. P. Korobeinichev, K. K. Kovalenko, A. I. Lesnikovich // *Combustion, Explosion and Shock Waves*. – 1977. – V. 13, No. 4. – P. 468-474.
9. *Jing-min Gao.* Recent Research Progress in Burning Rate Catalyst / Jing-min Gao at all // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2011. – V. 36. – P. 404-409.
10. *Friedrich-Wilhelm Grevels.* Friedel–Crafts alkylation of ferrocene with Z-cyclooctene and Cyclohexene / Friedrich-Wilhelm Grevels, Ayla Kuran, Saim Özkar, Metin Zora // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1999. – V. 587. –P. 122–126.
11. *Sinditskii V. P.* Desing and Combustion Behaviour of Explosive Coordination Compounds / V. P. Sinditskii, V. V. Serushkin // *Defence Science Journal*. – 1996. – V. 46, No. 5. – P. 371-383.
12. *Sonawane S. H.* Transition Metal Carbohydrazide Nitrates: Burn-rate Modifiers for Propellants / S.H. Sonawane at all. // *Defence Science Journal*. – 2006. -V. 56, No. 3. – P. 391-398.
13. *Talawar M. B.* Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs) / M. B. Talawar at all // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V. 161. – P. 589–607.

14. *Перевалова Э. Г.* Железоорганические соединения. Ферроцен / Э. Г. Перевалова, М. Д. Решетова, К. И. Грандберг. – М.: Наука, 1983. – С. 41–54.
15. Методы получения химических реактивов и препаратов / под ред. проф. Р. П. Ластовского. – М.: ИРЕА, 1967. – С. 27.
16. *Zahid H. Chohan.* Synthesis and Biological Properties of Cu(II) Complexes with 1,1'-Disubstituted Ferrocenes/ Zahid H. Chohan // Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry. – 2004. – V. 34, No. 5. – P. 833–846.
17. *Zahid H. Chohan.* Synthesis of Biologically Active Co(II), Cu(II), Ni(II), and Zn(II) Complexes of Symmetrically 1,1'-Disubstituted Ferrocene-Derived Compounds / Zahid H. Chohan, Andrea Scozzafava, Claudiu T. Supuran // Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry. – 2003. – V. 33, No. 2. – P. 241-257.
18. *Нестерова Е. Ю.* Синтез и реакционная способность гидразидов 2,6-диметилпиридин-3,5-дикарбоновой кислоты / Е. Ю. Нестерова, А. В. Самуха, М. В. Воевудский // Вісник Дніпропетровського Університету. Серія: Хімія. – 2001. – Вип. 6. – С. 83–90.
19. *Гапоник П. Н.* Металлопроизводные тетразолов / П. Н. Гапоник, С. В. Войтехович, О. А. Ивашкевич // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, вып.6. – С. 569-603.
20. *Дегтярик М. М.* Исследование комплексных соединений меди(II) с N-монозамещенными тетразолами методом ИК-спектроскопии / М. М. Дегтярик, П. Н. Гапоник, О. А. Ивашкевич // Вестник БГУ: Сер. 2. – 2009. – № 2. – С. 3-6.
21. *Накамото К. И.* К спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М: Мир, 1991. – 536 с.
22. *Li Kang.* Two new energetic coordination compounds based on tetrazole-1-acetic acid: syntheses, crystal structures and their synergistic catalytic effect for the thermal decomposition of ammonium perchlorate / Li Kang at all // RSC Adv. – 2016. – V. 40, No 6. – P. 33332-33338.