

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ  
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ  
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»  
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

# ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

---

---

## ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

---

---

### CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК  
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

**4 (72)**

ОКТЯБРЬ – ДЕКАБРЬ 2020 г.  
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА  
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ  
2020



Журналдың негізін қалаушы және бас редакторы – Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының академигі, ғылым және техника саласындағы Мемлекеттік сыйлықтың лауреаты, ғылымға еңбек сіңірген қайраткер, Қазақстан Республикасының еңбек сіңірген өнертапқышы, химия ғылымдарының докторы, профессор, Еңбек Қызыл Ту орденді Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институтының Бас директоры **ЕДІЛ ЕРГОЖАҰЛЫ ЕРГОЖИН**

Основатель и главный редактор Журнала – академик Национальной академии наук Республики Казахстан, лауреат Государственной премии в области науки и техники, Заслуженный деятель науки, Заслуженный изобретатель Республики Казахстан, доктор химических наук, профессор, Генеральный директор ордена Трудового Красного Знамени Института химических наук имени А.Б. Бектурова **ЕДИЛ ЕРГОЖАЕВИЧ ЕРГОЖИН**

The founder and Editor-in-Chief of the Journal is the Academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Laureate of the State prize in science and technics, Honored scientist, Honored inventor of the Republic of Kazakhstan, Doctor of Chemical Sciences, Professor, General Director of A.B. Bekturov Institute of chemical sciences awarded by the Order of Red Banner of Labor **EDIL ERGOZHAEVICH ERGOZHIN**

Журналдың негізін қалаушы және бас редакторы  
Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының академигі  
**ЕДІЛ ЕРҒОЖАҰЛЫ ЕРҒОЖИН**

**Редакция алқасы:**

**Ө.Ж. Жүсіпбеков** – Еңбек Қызыл Ту орденді Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты Бас директорының бірінші орынбасары, ҚР ҰҒА корреспондент-мүшесі, бас редактордың орынбасары

**Б.Н. Абсадыков** – Еңбек Қызыл Ту орденді Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты Бас директорының орынбасары, ҚР ҰҒА корреспондент-мүшесі, бас редактордың орынбасары

**Жауапты хатшы:**

**А.Е. Малмакова** – Еңбек Қызыл Ту орденді Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институтының бас ғылыми хатшысы, PhD докторы

**Редакция кеңесінің мүшелері:**

**А.Р. Хохлов** – Ресей ғылым академиясының (РФА) вице-президенті, РФА академигі; **М.П. Егоров** – РФА Н.Д. Зелинский атындағы Органикалық химия институтының директоры, РФА академигі; **В.С. Солдатов** – Беларусь Ұлттық ғылым академиясының академигі; **Е.Ф. Панарин** – РФА корреспондент-мүшесі; **М.Ж. Жұрынов** – «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» республикалық қоғамдық бірлестігінің президенті («ҚР ҰҒА» РҚБ), ҚР ҰҒА академигі; **И.К. Бейсембетов** – Қ.И. Сәтпаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университетінің ректоры, ҚР ҰҒА академигі; **Қ.Ж. Пірәлиев** – ҚР ҰҒА академигі; **Д.Х. Халиков** – Тәжікстан Республикасы Ғылым академиясының академигі; **М.А. Аскаров** – Өзбекстан Республикасы Ғылым академиясының академигі; **Э.Б. Зейналов** – Әзірбайжан Ұлттық ғылым академиясының корреспондент-мүшесі; **Брахим Елоуди** – Де Ла Рошель университетінің профессоры (Франция Республикасы); **В.М. Дембицкий** – РФА Н.Д. Зелинский атындағы Органикалық химия институты, Ресей жаратылыстану ғылымдары академиясының академигі, химия ғылымдарының докторы, профессор; **Х. Темель** – Дикле университеті Табиғи және қолданбалы ғылымдары жоғары мектебінің директоры және фармация факультетінің деканы, профессор (Түркия Республикасы); **Б.С. Закиров** – Өзбекстан Республикасы Ғылым академиясының Жалпы және бейорганикалық химия институтының директоры, химия ғылымдарының докторы, профессор (Өзбекстан Республикасы); **Г.А. Мун** – химия ғылымдарының докторы, профессор (Қазақстан Республикасы); **К.Б. Ержанов** – химия ғылымдарының докторы, профессор (Қазақстан Республикасы); **Д.С. Бержанов** – техника ғылымдарының докторы, профессор (Қазақстан Республикасы); **Б.Т. Өтелбаев** – химия ғылымдарының докторы, профессор (Қазақстан Республикасы); **С.У. Усманов** – техника ғылымдарының докторы, профессор (Қазақстан Республикасы)

«Қазақстанның химия журналы» Қазақстан Республикасының Мәдениет, ақпарат және қоғамдық келісім министрлігінде (2003 жылғы 25-маусымдағы № 3995-Ж бұқаралық ақпарат құралдарын тіркеу туралы куәлік), Париждегі ISSN халықаралық орталығында (2005 жылғы 6-тамыздағы нөмірі ISSN 1813-1107) тіркелген және Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған (2013 жылғы 15-наурыздыңдағы № 532 бұйрық) ғылыми жұмыстардың негізгі нәтижелерін басып шығару үшін жарияланымдар тізіміне енгізілген.

**Редакцияның мекен-жайы:**

050010 (А26F3Y1), Қазақстан Республикасы, Алматы қаласы, Ш. Уалиханов көшесі, 106.

Еңбек Қызыл Ту орденді Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты,

Факс: 8-727-291-24-64. E-mail: ics\_rk@mail.ru

Основатель и главный редактор Журнала  
академик Национальной академии наук Республики Казахстан  
**ЕДИЛ ЕРГОЖАЕВИЧ ЕРГОЖИН**

**Редакционная коллегия:**

**У.Ж. Джусипбеков** – Первый Заместитель Генерального директора ордена Трудового Красного Знамени Института химических наук имени А.Б. Бектурова, член-корреспондент НАН РК, заместитель главного редактора

**Б.Н. Абсадыков** – Заместитель Генерального директора ордена Трудового Красного Знамени Института химических наук имени А.Б. Бектурова, член-корреспондент НАН РК, заместитель главного редактора

**Ответственный секретарь:**

**А.Е. Малмакова** – Главный ученый секретарь ордена Трудового Красного Знамени Института химических наук имени А.Б. Бектурова, доктор PhD

**Члены редколлегии:**

**А.Р. Хохлов** – Вице-президент Российской академии наук (РАН), академик РАН;  
**М.П. Егоров** – Директор Института органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, академик РАН; **В.С. Солдатов** – академик Национальной академии наук Беларуси;  
**Е.Ф. Панарин** – член-корреспондент РАН; **М.Ж. Журинов** – Президент Республиканского общественного объединения «Национальная академия наук Республики Казахстан» (РОО «НАН РК»), академик НАН РК; **И.К. Бейсембетов** – Ректор Казахского национального исследовательского технического университета имени К.И. Сатпаева, академик НАН РК;  
**К.Д. Пралиев** – академик НАН РК; **Д.Х. Халиков** – академик Академии наук Республики Таджикистан; **М.А. Аскарлов** – академик Академии наук Республики Узбекистан;  
**Э.Б. Зейналов** – член-корреспондент Национальной академии наук Азербайджана;  
**Брахим Елоуди** – профессор Университета Де Ла Рошеля (Французская Республика);  
**В.М. Дембицкий** – Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, академик Российской академии естественных наук, доктор химических наук, профессор; **Х. Темель** – Директор Высшей школы естественных и прикладных наук университета Дикле и декан фармацевтического факультета, профессор (Турецкая Республика); **Б.С. Закиров** – Директор Института общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, доктор химических наук, профессор (Республика Узбекистан); **Г.А. Мун** – доктор химических наук, профессор (Республика Казахстан); **К.Б. Ержанов** – доктор химических наук, профессор (Республика Казахстан); **Д.С. Бержанов** – доктор технических наук, профессор (Республика Казахстан); **Б.Т. Утельбаев** – доктор химических наук, профессор (Республика Казахстан); **С.У. Усманов** – доктор технических наук, профессор (Республика Казахстан)

«Химический журнал Казахстана» зарегистрирован Министерством культуры, информации и общественного согласия Республики Казахстан (свидетельство о постановке на учет средств массовой информации № 3995-Ж от 25 июня 2003 г.), Международным центром ISSN в Париже (регистрационный номер ISSN 1813-1107 от 6 августа 2005 г.) и включен в Перечень изданий для публикации основных результатов научной деятельности, рекомендованный Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК (приказ № 532 от 15 марта 2013 г.).

**Адрес редакции:**

050010 (A26F3Y1), Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106,  
Ордена Трудового Красного Знамени Институт химических наук имени А.Б. Бектурова,  
Факс: 8-727-291-24-64. E-mail: ics\_rk@mail.ru

---

© АО «Институт химических наук  
им. А. Б. Бектурова», 2020

Подписной индекс **75241** в Каталоге газет и журналов АО «Казпочта» или в дополнении к нему.

---

The Founder and Editor-in-Chief of the Journal  
Academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan  
**EDIL ERGOZHAEVICH ERGOZHIN**

**Editorial team:**

**U.Zh. Dzhusipbekov** – First Deputy General Director of A.B. Bekturov Institute of chemical sciences awarded by the Order of Red Banner of Labor, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Deputy of Editor-in-Chief

**B.N. Absadykov** – Deputy General Director of A.B. Bekturov Institute of chemical sciences awarded by the Order of Red Banner of Labor, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Deputy of Editor-in-Chief

**Executive Secretary:**

**A.E. Malmakova** – Chief Scientific Secretary of A.B. Bekturov Institute of chemical sciences awarded by the Order of Red Banner of Labor, PhD

**Members of the editorial board:**

**A.R. Khokhlov** – Vice-President of the Russian Academy of Sciences (RAS), Academician of RAS; **M.P. Egorov** – Director of Zelinsky Institute of Organic Chemistry of RAS, Academician of RAS; **V.S. Soldatov** – Academician of the National Academy of Sciences of Belarus; **E.F. Panarin** – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences; **M.Zh. Zhurinov** – President of the Republican Public Association «National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan» (RPA «NAS RK»), Academician of NAS RK; **I.K. Beisembetov** – Rector of the Kazakh National Research Technical University after K.I. Satpayev, Academician of NAS RK; **K.D. Praliyev** – Academician of NAS RK; **D.Kh. Khalikov** – Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan; **M.A. Askarov** – Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan; **E.B. Zeynalov** – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Azerbaijan; **Brahim Elouadi** – Professor of University De La Rochelle (French Republic); **V.M. Dembitsky** – Zelinsky Institute of Organic Chemistry of RAS, Academician of the Russian Academy of Natural Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Professor; **H. Temel** – Director of Dicle University Graduate School of Natural and Applied Sciences and Dean of Pharmacy Faculty, Professor (Republic of Turkey); **B.S. Zakirov** – Director of Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Doctor of Chemical Sciences, Professor (Republic of Uzbekistan); **G.A. Mun** – Doctor of Chemical Sciences, Professor (Republic of Kazakhstan); **K.B. Erzhanov** – Doctor of Chemical Sciences, Professor (Republic of Kazakhstan); **D.S. Berzhanov** – Doctor of Technical Sciences, Professor (Republic of Kazakhstan); **B.T. Utelbaev** – Doctor of Chemical Sciences, Professor (Republic of Kazakhstan); **S.U. Usmanov** – Doctor of Technical Sciences, Professor (Republic of Kazakhstan)

«**Chemical Journal of Kazakhstan**» was registered by the Ministry of Culture, Information and Public Consent of the Republic of Kazakhstan (certificate on registration of mass media No. 3995-Ж dated June 25, 2003), ISSN International Center in Paris (registration number ISSN 1813-1107 from 6 August 2005) and included in the List of Publications for publication of the main results of scientific activity, recommended by the Committee for Control in Education and Science of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Order No. 532 of March 15, 2013).

**Address of the Editorial board:**

050010 (A26F3Y1), Republic of Kazakhstan, Almaty, Sh. Ualikhanov str., 106,  
A.B. Bekturov Institute of chemical sciences awarded by the Order of Red Banner of Labor,  
Fax: 8-727-291-24-64. E-mail: ics\_rk@mail.ru

**Е. Е. ЕРГОЖИН<sup>1</sup>**, **Л. К. ЫБРАЙМЖАНОВА<sup>2</sup>**, **Н. А. БЕКТЕНОВ<sup>3</sup>**,  
**К. Х. ХАКИМБОЛАТОВА<sup>1</sup>**, **К. А. САДЫКОВ<sup>1</sup>**, **К. М. КАЛМУРАТОВА<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан;

<sup>2</sup>Таразский государственный университет им. М.Х. Дулати, Тараз, Республика Казахстан;

<sup>3</sup>Казахский национальный педагогический университет имени Абая,

Алматы, Республика Казахстан

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНИОНИТА НА ОСНОВЕ ДВОЙНОГО СОПОЛИМЕРА ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА, АКРИЛОНИТРИЛА И ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

**Аннотация.** В статье рассмотрен метод получения нового анионита путем аминирования двойного сополимера глицидилметакрилата и акрилонитрила с полиэтиленимином. Изучены его физико-химические свойства. Определены оптимальные условия синтеза, состав и структура анионита изучены методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. Анионит, получаемый на основе сополимера глицидилметакрилата (ГМА-АКН), является перспективным в процессах гидрометаллургии. Ионообменные процессы, связанные с разделением, выделением и очисткой сложных молекул органических и неорганических соединений, требуют создания ионообменных материалов, способных поглощать большие ионы и молекулы. Это, в свою очередь, вызывает интерес к разработке эффективных методов получения таких сорбентов и изучению их свойств, проведению исследований, предусматривающих совершенствование технологии производства и расширение их ассортимента.

**Ключевые слова:** сорбент, анионит, глицидилметакрилат, полиэтиленимин, сополимер, сорбция, ионный обмен.

Одной из важнейших задач в области высокомолекулярных соединений является синтез ионообменных смол с заданными свойствами и структурой. Постоянно расширяются области использования ионитов: опреснение соленых вод, очистка сточных вод промышленного производства, получение аминокислот, белков, нуклеиновых кислот, очистка антибиотиков, гормонов, сорбция, разделение и концентрирование ионов металлов в гидрометаллургии, и т. д. стимулируют исследования в области синтеза и исследования ионитов [1].

Большое внимание исследователей уделяется проблеме создания новых полиэлектролитов с заданными свойствами и структурой на основе доступных реакционноспособных мономеров и олигомеров, содержащих функциональные группы с одинаковой активностью. Среди мономеров, используемых в настоящее время весьма интересным и перспективным является глицидилметакрилат (ГМА), удачно сочетающий в своей структуре легкополимеризующуюся двойную связь и эпоксидную группу.

Исследованы новые высокопроницаемые ионообменники с улучшенными физико-химическими характеристиками на основе гомо- и сополимеров глицидилметакрилата путем их химической модификации полиаминами

алифатической и ароматической природы. Изучены основные закономерности образования макросетчатых анионитов, найдены оптимальные условия их синтеза и определены сорбционные, кинетические свойства по отношению к ионам поливалентных, редких, благородных металлов [2].

Изучено получение сшитых сополимерных гранул на основе глицидилметакрилата (ГМА), 2-гидроксиэтилметакрилата (НЭМА) и дивинилбензола для сорбции ионов тяжелых металлов. Экспериментальные работы по адсорбции и десорбции показали, что сшитые поли (ГМА-со-НЭМА) микрогранулы могут быть повторно использованы почти без изменения сорбционной способности [3].

Поли (этилентерефталат) (ПЭТ) волокна были привиты глицидилметакрилатом (ГМА) с использованием бензоилпероксида в качестве инициатора. 1,6-диаминогексан (HMDA) затем ковалентно присоединяли к этим привитым ПМС-волокнам ГМА. Были исследованы изменения концентрации времени, температуры, инициатора и мономера. Волокна HMDA-GMA-*g*-PET использовались в качестве нового сорбента для удаления ионов Cr(VI) из водных растворов методом парциальной адсорбции [4].

В последнее время все большее внимание исследователей привлекают полиамино-содержащие иониты, способные образовывать с целым рядом металлов внутрикомплексные соединения, вследствие их высокой селективности.

Изучена сорбция ионов меди и ванадия из водных растворов сшитым анионитом на основе сополимера глицидилметакрилата со стиролом и полиэтиленимином. Рассмотрено влияние pH раствора на полнотусорбции [5].

Исследована сорбция перренат-ионов новым анионитом на основе эпоксицированного винилового эфира моноэтаноламина, аллилглицидилового эфира и полиэтиленимином. Установлено, что анионообменник обладает высокой сорбционной способностью по отношению к ионам рения [6].

Наиболее известные способы получения полиэлектролитов являются многостадийными, требующими использования в качестве катализаторов малодоступных и дорогостоящих соединений, сложного аппаратного оформления. В связи с этим большое внимание уделяется разработке перспективных малостадийных методов синтеза ионообменников с улучшенными кинетическими и физико-химическими свойствами.

В данной работе представлены результаты исследования в области создания новых анионитов пространственного строения на основе двойного сополимера ГМА-АКН и ПЭИ.

**Цель работы** – синтез и исследование новых анионитов на основе сополимеров глицидилметакрилата, акрилонитрила и полиэтиленимином.

Нами в лабораторных условиях синтезированы новые аниониты на основе двойного сополимера глицидилметакрилата (ГМА), акрилонитрила (АКН) и полиэтиленимином (ПЭИ). Найдены оптимальные условия синтеза и исследованы физико – химические свойства анионита.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез анионитов на основе двойных сополимеров ГМА-АКН и ПЭИ.** Анионит получали аминированием двойного сополимера глицидилметакрилата (ГМА) и акрилонитрила (АКН) с полиэтиленимином (ПЭИ) в растворе ДМФА при массовом соотношении сополимер:полиэтиленимин равном 1:3. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой загружали навеску амина, приливали кислоту и постепенно прикапывали раствор сополимера в органическом растворителе. При интенсивном перемешивании смесь нагревали до 80 °С (ПЭИ) и после образования геля выгружали в фарфоровую чашку, отверждали в течение 8 ч при (60-120)°С, дробили, просеивали, отбирая фракцию с размером гранул (0,25-1,00) мм. Иониты многократно промывали растворителем, экстрагировали в аппарате Соклетта метиловым спиртом для удаления непрореагировавших веществ, сушили до постоянного веса под вакуумом при (25-30)°С.

Полученный отвержденный анионит переводили в  $\text{OH}^-$  форму, обработкой 5 % -ным раствором  $\text{NaOH}$ , промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали на воздухе.

Выход анионита ГМА-АКН-ПЭИ составляет 85 %, статическая обменная емкость (СОЕ) по 0,1 н. раствору  $\text{NaOH}$  7,7 мг-экв /г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и структуру полученного ионита определяли методами ИК-спектроскопии и элементного анализа.

В результате аминирования двойного сополимера глицидилметакрилата (ГМА) и акрилонитрила (АКН) полиэтиленимином (ПЭИ), в спектре анионита исчезают полосы поглощения при (750, 850, 912, 1000, 1250, 3012 и 3075)  $\text{см}^{-1}$ , характерные для эпоксигрупп и появляются новые, соответствующие амино- и гидроксильным группам (1500-1650, 3310-3350, 1310, 1420)  $\text{см}^{-1}$  (рисунки 1, 2). Данные ИК-спектров анионита показывают наличие внутримолекулярной водородной связи между  $\text{OH}$ -группой и атомами азота третичной аминогруппы, а также в спектре наблюдаются полосы поглощения при (1040-1060)  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие деформационным колебаниям  $\text{OH}$ -групп, связанных с углеродным скелетом и третичными аминогруппами полимера. В области 2239,2 валентные колебания тройных связей соответствует цианидной группе  $-\text{C}\equiv\text{N}$ . Плоскостные деформационные колебания вторичной спиртовой  $\text{OH}$ -группы, образующейся при раскрытии эпоксицикла аминами наблюдаются при 1310-1330 и 1410-1420  $\text{см}^{-1}$ .



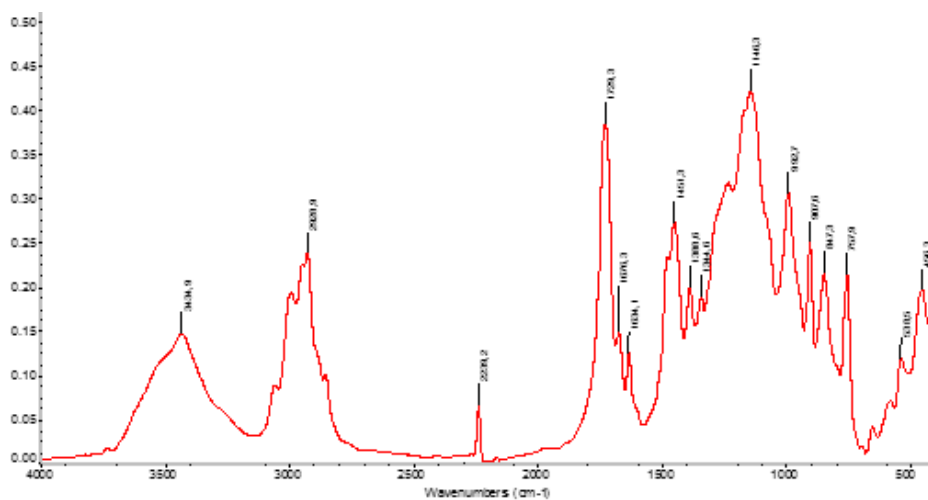


Рисунок 1 – ИК-спектр двойных сополимеров ГМА-АКН

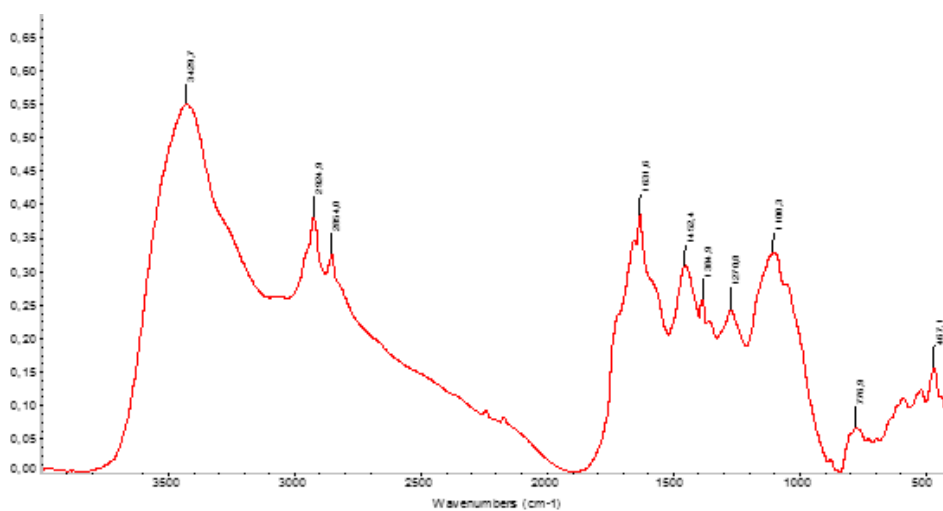


Рисунок 2 – ИК-спектр анионита (ГМА-АКН-ПЭИ)

Элементный состав анионита:

Найдено: С – 62,1, Н – 8,0, N – 12,3, О – 17,3 %.

Рассчитано: С – 61,9, Н – 7,9, N – 11,1 % О – 19,0 %.

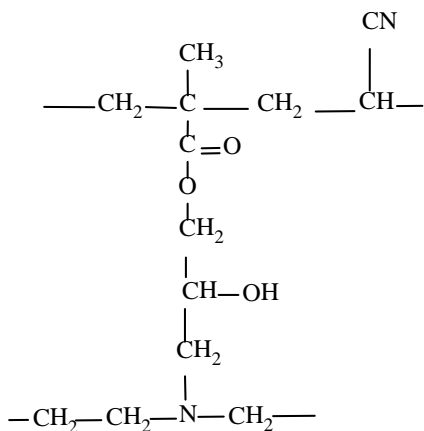


Рисунок 3 –  
Предполагаемая структурная формула  
тройного сополимера ГМА-АКН и  
анионита их основе (ГМА-АКН)

С целью установления оптимальных условий синтеза сшитых полиэлектролитов исследовали влияние природы и концентрации реагирующих компонентов, температуры и продолжительности отверждения на свойства анионообменных полимеров.

Данные по влиянию соотношения сополимера (ГМА-АКН) и аминирующий агент (ПЭИ) (масс.ч.) (таблица 1) показывают, что статическая обменная емкость (СОЕ) и содержание азота в составе полимеров растут пропорционально увеличению содержания полиэтиленimina (ПЭИ) в исходной смеси.

Видно, что самые высокие показатели обменной емкости наблюдаются при массовом соотношении сополимер:ПЭИ, равном 1,0:6,0.

Таблица 1 – Влияние соотношения исходных компонентов на СОЕ анионита

№	Массовое соотношение Сополимер (ГМА-АКН) :ПЭИ	t, °C	Время, ч	Выход, %	СОЕ по 0,1 н раствору NaOH, (мг-экв/г)
1	1,0:0,5	90	8	76,3	2,5
2	1,0:1,0			76,4	3,0
3	1,0:2,0			78,0	4,5
4	1,0:4,0			78,2	5,9
5	1,0:6,0			85,0	7,7
6	1,0:8,0			77,0	6,0

При оптимальных соотношениях реагирующих компонентов исследовали влияние температуры и продолжительности отверждения на свойства сшитых полиэлектролитов. Видно (таблица 2, 3), что с повышением температуры и времени отверждения обменная емкость анионита несколько снижается, что, вероятно, обусловлено дополнительным структурообразованием полимеров, приводящего к уплотнению матрицы ионита и, следовательно, уменьшению доступности ионогенных групп молекулам низкомолекулярного электролита при ионном обмене.

Таблица 2 – Влияние температуры на СОЕ анионитов.

Анионит	СОЕ по 0,1 н раствору NaOH, (мг-экв/г) при температуре отверждения, °С				
	60	80	90	120	140
Сополимер:ПЭИ мас. соотн. (1:6)	4,05	5,10	7,70	6,13	5,53

Наиболее оптимальным режимом получения анионитов на основе сополимера ГМА-АКН-ПЭИ являются продолжительность 8 ч., при соотношении (1:6) и при температуре 90 °С.

Таблица 3 – Влияние продолжительности отверждения геля на СОЕ анионитов (t = 90°С)

Время, ч	2	5	8	10	12	24	48
СОЕ по 0,1н раствору NaOH, (мг-экв/г)	3,2	5,1	7,7	7,7	7,7	6,0	5,9

Таким образом, в результате научно-экспериментальной работы получен анионит с улучшенными физико-химическими характеристиками на основе сополимеров эпоксиакрилатов для практического применения в области гидрометаллургии.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бозорова Н.Х. Физико-химические свойства модифицированных сшитых сополимеров акрилонитрила // Молодой ученый. – 2014. – № 9. – С. 6-8.
- [2] Чопабаева Н.Н., Ергожин Е.Е. Ионообменники с регулируемой проницаемостью на основе гомо- и сополимеров глицидилметакрилата // Хим. журн. Казахстана. – 2004. – № 2. – С. 100-124.
- [3] Trakulsujaritchok T., Noiphom N., Tangtreamjitmun N., Saeeng R. Adsorptive features of poly(glycidyl methacrylate-co-hydroxyethylmethacrylate): effect of porogen formulation on heavy metal ion adsorption // Journal of Materials Science. – 2001. – Vol. 46. – P. 5350-5362.
- [4] Metin Arslan. Preparation and use of amine-functionalized glycidyl methacrylate-g-poly(ethylene terephthalate) fibers for removal of chromium(VI) from aqueous solution // Fibers and Polymers. – 2010. – Vol. 11, Issue 3. – P. 325-330.
- [5] Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Akimbaeva A.M. Polyfunctional Anion Exchanger as Sorbent of Copper(II) and Vanadium(V) Ions // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2002. – Vol. 75. – P. 385-388.
- [6] Ergozhin E.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V., Serikbaeva K.T., Nikitina A.I. Recovery of perhenate ions with a macrocellular anion exchanger based on epoxidized monoethanolamine vinyl ether, allylglycidyl ether, and polyethyleneimine // Russian Journal of Applied Chemistry. – Vol. 86. – P. 1545-1548.

REFERENCES

- [1] Bozorova N.H. Fiziko-himicheskie svojstva modificirovannyh sshityh sopolimerov akrilonitrila // Molodoj uchenyj. 2014. N 9. P. 6-8.
- [2] Chopabaeva N.N., Ergozhin E.E. Ionoobmenniki s reguliruemoj pronicaemost'yu na osnove gomo- i sopolimerov glicidilmetakrilata // Him. zhurn. Kazahstana. 2004. N 2. P. 100-124.
- [3] Trakulsujaritchok T., Noiphom N., Tangtreamjitmun, N. Saeeng R. Adsorptive features of poly(glycidyl methacrylate-co-hydroxyethylmethacrylate): effect of porogen formulation on heavy metal ion adsorption // Journal of Materials Science. 2001. Vol. 46. P. 5350-5362.
- [4] Metin Arslan. Preparation and use of amine-functionalized glycidyl methacrylate-g-poly(ethylene terephthalate) fibers for removal of chromium(VI) from aqueous solution // Fibers and Polymers. 2010. Vol. 11, Issue 3. P. 325-330.
- [5] Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Akimbaeva A.M. Polyfunctional Anion Exchanger as Sorbent of Copper(II) and Vanadium(V) Ions // Russian Journal of Applied Chemistry. 2002. Vol. 75. P. 385-388.
- [6] Ergozhin E.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V., Serikbaeva K.T., Nikitina A.I. Recovery of perchlorate ions with a macrocellular anion exchanger based on epoxidized monoethanolamine vinyl ether, allylglycidyl ether, and polyethyleneimine // Russian Journal of Applied Chemistry. Vol. 86. P. 1545-1548.

Резюме

Е. Е. Ерғожин, Л. К. Ыбраймжанова, Н. Ә. Бектенов,  
К. Х. Хақимболатова, Қ. А. Садықов, К. М. Қалмуратова

ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТ, АКРИЛОНИТРИЛ ҚОС СОПОЛИМЕРІ  
ЖӘНЕ ПОЛИЭТИЛЕНИМИННІҢ НЕГІЗІНДЕ  
АНИОНИТ СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ

Мақалада глицидилметакрилат пен акрилонитрилдің қос сополимерін полиэтиленимин мен аминдеу арқылы жаңа анионит алу әдісі қарастырылған. Оның физика-химиялық қасиеттері зерттелді. Синтездің оңтайлы шарттары анықталып, аниониттің құрамы мен құрылымы ИК-спектроскопия және элементтік талдау әдістерімен зерттелді. Глицидилметакрилат (ГМА-АКН) сополимері негізінде алынған анионит гидрометаллургия процестерінде перспективалы болып табылады. Органикалық және бейорганикалық қосылыстардың күрделі молекулаларын бөлумен, шығарумен және тазартумен байланысты ион алмасу процестері үлкен иондар мен молекулаларды сіңіре алатын ион алмасу материалдарын құруды қажет етеді. Бұл өз кезегінде осындай сорбенттерді алудың тиімді әдістерін жасауға және олардың қасиеттерін зерттеуге, өндіріс технологиясын жетілдіруді және олардың ассортиментін кеңейтуді көздейтін зерттеулер жүргізуге қызығушылық тудырады.

**Түйін сөздер:** сорбент, анионит, глицидилметакрилат, полиэтиленимин, сополимер, сорбция, ион алмасуы.

---

---

### Summary

E. E. Ergozhin, L. K. Ybraimzhanova, N. A. Bektenov,  
K. Kh. Khakimbolatova, K. A. Sadykov, K. M. Kalmuratova

#### SYNTHESIS AND STUDY OF ANIONITE BASED ON DOUBLE COPOLYMER OF GLYCIDYL METHACRYLATE, ACRYLONITRILE AND POLYETHYLENIMINE

The article discusses a method for obtaining a new anionite by amination of a double copolymer of glycidyl methacrylate and acrylonitrile with polyethyleneimine. Its physical and chemical properties have been studied. The optimal synthesis conditions were determined, the composition and structure of the anionite were studied by IR spectroscopy and elemental analysis. Anion exchanger based on glycidyl methacrylate copolymer (GMA-ACN) is promising in hydrometallurgy processes. Ion exchange processes associated with the separation, isolation and purification of complex molecules of organic and inorganic compounds require the creation of ion exchange materials capable of absorbing large ions and molecules. This, in turn, arouses interest in the development of effective methods for the production of such sorbents and the study of their properties, research, providing for the improvement of production technology and expansion of their range.

**Key words:** sorbent, anion exchanger, glycidyl methacrylate, polyethyleneimine, copolymer, sorption, ion exchange.

R. A. KAYINBAEVA, G. S. SULTANBAYEVA, A. A. AGATAYEVA,  
R. M. CHERNYAKOVA, U. Z. JUSSIPBEKOV

JSC «Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov», Almaty, Republic of Kazakhstan

**PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES  
OF COMPOSITIONS BASED  
ON A TECHNICAL OIMASH SALT USED  
AS WELL JAMMING**

**Abstract.** The physico-chemical properties of the technical salt of the Oimash deposit have been studied. The results showed that the salt has no alkaline-earth metals, is not soluble or compactable, and when dissolved is compatible with seawater and wastewater. The characteristics of new 5 dry compositions based on the Oimash field technical salt, used for the preparation of jamming liquids, the physico-chemical characteristics of which meet the requirements for said compositions, have been developed and studied. The dry mixtures and seawater are used to produce well jamming liquids with high physico-chemical characteristics that are suitable for well jamming operations.

**Keywords:** muffling fluid, composites, dry mixture, technical salt of Oimashdeposit.

**Introduction.** At present, in the group of water-based jamming liquids, the main role belongs to aqueous solutions of mineral salts or pure brine that do not contain a solid phase. When they are used, the irreversible presence of pores by particulate particles is often excluded from the complex of causes causing a reduction in the permeability of the productive formation [1].

The jamming liquids (JL) shall be such that pressure is placed on the bottom as to exceed the plastics pressure. The solution to this problem is possible with the aid of various mixtures of silting formations, which generate a pressure higher than the formation pressure at the well bottom. Water formulations with additives for thickening or mineral salts are usually used and are prepared based on this.

Water-based jamming liquids are the most technological, non-toxic and environmentally friendly. At the present stage of development of oil fields (domestic and foreign), there is wide use of JL, which are reservoir and technical waters, as well as aqueous solutions of mineral salts or mixtures thereof [2].

The high technological efficiency of water-based jamming liquids can be achieved by using high-quality reagents that fully meet the technical requirements. In the work aimed at assessing the quality of the studied reagents used for preparation of muffling fluid, the basic physical-chemical parameters of the main reagent – technical salt of the deposit «Oimash» are defined.

The technical salt of the deposit «Oimash» is a crystalline bulk mineral, most of which contains sodium chloride (96-97%), the rest of which is various impurities.

---

---

## EXPERIMENTAL PART

The technical salt (TS) of the Oimash field was used for the experiment. All dry compositions of the muffling fluid are prepared on the basis of 25 gram of technical salt of Oimash with additives of reagents improving the quality of the muffling fluid. Such reagents were used: 0.01-0.05 g phosphate salt (PS), 0.1-0.2 g Trilon B (TB), 0.1-0.4 g formalin, 0.01-0.03 g solution of PAA, PAS – 0.1-0.04 g solution.

For the formation of the first composite dry composition, 25 g of the technical salt of Oimash and reagent of PS is taken: TB: Formalin: PAA: PAS at a ratio of 0.5:0.1:0.1:0.01:0.1 g, in a reduced form (250:5:1:1:0.1:1:1). For the second formulation 25 g OimashTS and the added reagents PS:TB:Formalin:PAA:PAS at a ratio of 0.1:0.2:0.1:0.01:0.1 g are taken, in abbreviated form (250: 1:2:1:0.1:1). For the third composition: 25g Oimash TS and PS: TB: Formalin: PAA: PAS at a ratio of 0.1:0.1:0.4:0.01:0.1, in abbreviated form (250:1:1:4:0.1:1). For the fourth composite 25 g Oimash TS and reagents in ratios (250: 1:1:1:03:1). For the fifth formulation: 25 g TS and reagents above the ratios given (250:1:1:1:0.1:4).

*The determination of the traceability of salt* ensures the acquisition of high-quality information on the propensity of the commercial form of salt for tracking, the formation of lumps and lumps in the packaging during storage. The cylinder with the packed salt with a closed cork was placed in the oven with a temperature of 35°C for 2 hours. The cylinder was then cooled to room temperature, after which it was placed with salt in a cryostat with a temperature minus 10°C for 2 hours. Then the salt cylinder was cooled to room temperature for 2 hours. At the end of the cooling process, the cylinder contents were poured onto the tray and the presence of lumps and agglomerates was recorded [3].

The main problem when jamming wells is the selection of a liquid with the required *density* [4]. The choice of formulations of the main suppressant liquids in the form of salt-based solutions is based on the attainment of brine density and stability. The density of the solutions was determined by an areometer.

*Determination of the consumption rate of the studied salt.* Data on the determination of the consumption rate of the studied salts provide quantitative information on the mass consumption of salts needed to achieve the maximum density of jamming solutions and process fluids under fishing conditions.

Mass fraction of ions of alkaline earth metals. Mass fraction of ions of alkaline earth metals, in terms of calcium ions in salts used for the preparation of killing solutions and repair and technological fluids. This is necessary to predict the occurrence of the risk of salt deposition (calcite, dolomite, barite, etc.) and take preventive measures to minimize it [4].

## RESULTS AND DISCUSSION

According to above methods, the mass fraction of moisture in the Oimash deposit salt and its traceability have been found[3]. The density, mass fraction of the ions of the alkaline-earth metals and compatibility with the formation water of Uzen deposit are further determined [4]. The results are shown in table 1.

Table 1 – Physico-chemical properties of the Oimash deposit technical salt

Name of indicator	Technical salt of the Oimash deposit	
	sea	waste
type of water	sea	waste
Humidity, %	1,01	1,01
mass fraction insoluble substances, %	0,45	0,54
mass fraction of alkaline earth substances, %	isabsent	isabsent
salt consumption for saturation, kg / t	247,0	245,0
density of saturated solution at 20 °C, kg/m <sup>3</sup>	1190	1163
caking	notpronetocaking	notpronetocaking

The results of the salt studied, used for the preparation of salt compositions, showed that the sample has a humidity of 1.01%, the size of granules is less than 1 cm, which indicates that it is «non-caking tendency», the mass ratio of insoluble substances is 0.45% in seawater and 0,54% in sewage. The salt dissolved in marine and sewage water has no alkaline-earth metals and shows compatibility with both types of water, as during dissolution a mildly cloudy white solution is formed.

Thus, the salt in the Oimash deposit can be used to prepare jamming liquids.

The main characteristics of the prepared dry formulations based on the Oimash technical salt are further studied.

The requirements [7] for dry formulations used for the preparation of well jamming fluid shall include the quality of the original materials such as; *their crystal mass* (partial clustering is allowed), *the colour change* from white to grey, *saturation density* - not less than 0.7 tn/m<sup>3</sup>, *solubility in sea (technical) water* - not less than 98.5%, *mass ratio of soluble substances in water* not more than 1.5%, *mass proportion of moisture* - not more than 5%, *corrosion rate of steel* in solution - not more than 0.12 mm/year.

The following are the characteristics of the new five dry compositions we have developed, which will be used for drilling fluids. The basis of the dry mixtures is the technical salt of the Oimash deposit and contains a complete set of necessary and sufficient additives of chemical products (table 2).

The saturation density, mass fraction of insoluble substances in water, mass fraction of moisture of dry compositions slightly increases compared to the initial technical salt of the Oimash deposit as can be seen from the data of Table 2. For example, in the developed dry compositions, the density of the saturated compositions increases by 0.13-0.22 tn/m<sup>3</sup> compared to the technical salt and meets the requirements of [7] at least 0.7 tn/m<sup>3</sup>. The mass ratio of insoluble substances when dissolved in water increases slightly, but does not exceed 1.5% and meets the requirements for dry mixtures. The mass proportion of moisture in the formulations developed is less than in the Oimash technical salt and also meets the requirements (not more than 5%).



Table 2 – Main characteristics of dry compositions

Samples	Saturated density, tn/m <sup>3</sup>	Mass of insoluble substances in water, %	Moisture-massratio, %	Solubility in seawater, %	Solubility in sewage, %
Technical salt of the Oimash deposit	0,7	0.015	1,01	98,22	95,97
1 composition (250:5:1:1:0,1:1)	0,92	0.318	4,26	98,56	92,66
2 composition (250: :2:1:0,1:1)	0,89	0.318	5,05	98,05	93,59
3 composition (250:1:1:4:0,1:1)	0,83	2,1	5,02	97,89	91,7
4 composition (250: 1:1:1:03:1)	0,83	1,57	4,38	97,64	92,76
5 composition (250:1:1:1:0,1:4)	0,91	1,66	0,07	97,96	93,01

The solubility of the developed dry compositions depending on the types of water was investigated. From the data given in table 2 it can be seen that all dry mixtures are readily soluble in both types of water. It should be noted that the solubility of all dry compositions in seawater is 98%, while in waste water their solubility decreases slightly and ranges from 91.7 to 95.97%. Judging by the data obtained, all dry compositions of the mixtures meet the requirements [7] for dry composite compositions used to prepare the well jamming liquids.

Table 3 – Main characteristics of ready-made compositions of - jamming liquids (in seawater)

Samples	Solution density – from 1,01 till 1,18 g/cm <sup>3</sup>	The amount of suspended solids, kg/dm <sup>3</sup>	Corrosion activity – no more than 0.1 mm/year	Aggressiveness of solutions
Technical salt	1,177	0,78	0,180	slightly aggressive (0,01-0,1 mm/year).
1 composition (250:5:1:1:0,1:1)	1,133	0,902	0,019	slightly aggressive (0,01-0,1 mm/year).
2 composition (250: :2:1:0,1:1)	1,150	1,108	0,055	slightly aggressive (0,01-0,1 mm/year).
3 composition (250:1:1:4:0,1:1)	1,160	1,423	0,056	slightly aggressive (0,01-0,1 mm/year).
4 composition (250: 1:1:1:03:1)	1,157	1,384	0,046	slightly aggressive (0,01-0,1 mm/year).
5 composition (250:1:1:1:0,1:4)	1,152	1,384	0,046	slightly aggressive (0,01-0,1 mm/year).

The results of the study of main characteristics of prepared solutions – jamming liquids based on dry compositions, in seawater by density, by the amount of suspended solids and corrosive activity have shown in table 3. The results obtained showed that the density of all ready-made fluids lies in the range from 1.13 up to 1.177 g/cm<sup>3</sup> and meets the requirements [7] from 1.01 to 1.18 g/cm<sup>3</sup>.

The amount of suspended solids during the dissolution of the investigated compositions is high in comparison with the technical salt of the Oimash deposit, this is due to an increase in the viscosity of the solutions. It is known that if the corrosion rate lies in the range of 0.01-0.1 mm/year, then the medium is characterized by a slightly aggressive one. In terms of the degree of aggressiveness, the corrosive environment of the developed compositions of jamming liquids is no more than 0.1 mm/year and meets the requirements for them.

Thus, the developed composite compositions based on the technical salt of the Oimash deposit can be used for the preparation of effective jamming liquids.

#### REFERENCES

- [1] Ryabokon S. A. Technological liquids for completion and repair of wells. Second edition. Krasnodar, 2009. 337 p.
- [2] Petrov N. A. Improving the quality of completion of wells with polymict oil collectors: textbook. manual / USNTU. Ufa, 2010. 68 p.
- [3] GOST 13685-84. Table salt. Test method.
- [4] TU 2159-002-17635211-2014.
- [5] PND F 14.1:2.110-97. Quantitative chemical analysis of water. Method of measurement of suspended solids and total impurity content in samples of natural and treated wastewater using the gravimetric method-5s.
- [6] OST 39-099-79. Corrosion inhibitor. Method for evaluating the effectiveness of protective action of corrosion inhibitors in oilfield wastewater. Moscow, 1980. 19 p.
- [7] Rules for conducting repair work in wells. RD 153-39-023-97 (approved by the Ministry of fuel and energy of the Russian Federation 18.08.97).

#### Резюме

*Р. А. Кайынбаева, Г. Ш. Султанбаева, А. А. Агатаева,  
Р. М. Чернякова, У. Ж. Джусипбеков*

#### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ СОЛИ ОЙМАША, ПРИМЕНЯЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ ГЛУШЕНИЯ СКВАЖИН

В статье изучены физико-химические характеристики технической соли Оймаша и композиционные составы на их основе.

Исследование показало, что техническая соль имеет влажность 1,01%, размер гранул менее 1 см, что указывают на её «не склонность к слеживанию», массовая доля нерастворимых веществ составляет 0,45% в морской воде и 0,54 % в сточной воде. Соль не имеет щелочно-земельных металлов и показывает совместимость с обоими типами воды. А в сухих композиционных составах насыпная плотность возрастает по сравнению с технической солью на 0,13-0,22 тн/м<sup>3</sup>, массовая доля

нерастворимых веществ при растворении в воде несколько увеличивается, но составляет не более 1,5% в воде, Массовая доля влаги у разработанных составов меньше, чем у оймашской технической соли, и также соответствует предъявляемым требованиям (не более 5%). Растворимость всех сухих составов в морской воде составляет 98 %, а в сточной воде несколько уменьшается и колеблется от 91,7 до 95,97 %. Полученные результаты по основным характеристикам приготовленных на воде растворов показали, что плотность всех готовых жидкостей лежит в пределах от 1,13 до 1,177 г/см<sup>3</sup> и соответствует требованиям [7] от 1,01 до 1,18 г/см<sup>3</sup>.

**Ключевые слова:** жидкость глушения, композиционные составы, сухая смесь, техническая соль месторождения Оймаш, физико-химические свойства.

### Резюме

*Р. Ә. Қайыңбаева, Г. Ш. Сұлтанбаева, А. А. Ағатаева,  
Р. М. Чернякова, Ә. Ж. Жүсіпбеков*

### ҰҢҒЫМАЛАРДЫ СӨНДІРГІШ РЕТІНДЕ ҚОЛДАНЫЛАТЫН ОЙМАШ ТЕХНИКАЛЫҚ ТҰЗЫ НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИЦИЯЛАРДЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Жұмыста Оймаш кен орны техникалық тұзының және оның негізінде жасалған композициялық құрамдардың физика-химиялық қасиеттері зерттелді. Нәтижелер тұзда сілтілі-жер металдары жоқ екенін, жабысқақтық қасиеттері де жоқ және кесектелмейтінін көрсетті. Бұл тұз ерігенде теңіз және ағызынды сумен үйлесімділік көрсетті. Сол себепті Оймаш кен орнының техникалық тұзының негізінде жаңа 5 құрғақ композициялық құрамдар әзірленді және олардың сипаттамалары зерттелді. Осы құрамдардың физикалық-химиялық сипаттамалары зерттелініп, ол сипаттамалар құрғақ қоспаларға қойылатын талаптарға сәйкес келедіні көрсетілді. Құрғақ қоспалар мен теңіз суы негізінде жоғары физикалық-химиялық көрсеткіштері бар ұңғымаларды сөндіру сұйықтықтары алынды, олар ұңғымаларды сөндіру жұмыстарына жарамды.

**Түйін сөздер:** сөндіру сұйықтығы, композициялық құрамдар, құрғақ қоспа, Оймаш кен орнының техникалық тұзы, физика-химиялық қасиеттері.

Т. В. ХАРЛАМОВА

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан

## ПРИРОДНЫЕ ФТОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ Сообщение 2.

**Аннотация.** В обзоре представлена информация о фторсодержащих природных соединениях. В данном сообщении основной материал связан с такими природными фторсодержащими производными, как фторсодержащие жирные кислоты, их распространение в природных объектах, методах выделения и идентификации, описанных механизмах образования. При исследовании химического состава западноафриканского кустарника *D. toxicarium* было показано, что он способен накапливать фторорганические компоненты, а основным токсичным природным производным является фторацетат. Было показано, что в семенах растения содержатся также и фторированные жирные кислоты, первая из которых была выделена и охарактеризована как  $\omega$ -фторолеиновая кислота. Было выявлены родственные метаболиты этой жирной кислоты, в основном с помощью тандемного исследования с использованием газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией. Исследования показали присутствие фторкаприновой, фторомиристиновой, фторпальмитолеиновой и других фторсодержащих кислот. Предположительно, эти метаболиты возникают в результате деградационного метаболизма фторолеиновой кислоты или тиоэфира фторолеата, возникающих в результате раннего биосинтеза этого метаболита.

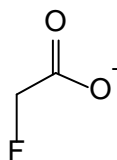
**Ключевые слова:** фторсодержащие органические биологически активные вещества, фторированные жирные кислоты.

**Введение.** Химия фторорганических производных в настоящее время представляет большую специализированную область органической химии [1-3]. Интенсивное развитие химии и технологии органических соединений фтора привело к синтезу и исследованию свойств множества фторированных молекул [4, 5], которые в настоящее время показали широкий спектр применения почти во всех аспектах нашей жизни: в промышленности [3-7], сельском хозяйстве [8, 9] и медицине [10, 11]. Особый интерес представляет набор характеристик атома фтора, таких как высокая полярность, сильный электроноакцепторный характер, малый радиус, низкая поляризуемость и высокая химическая инертность [12]. Успехи в изучении влияния фтора на биологические свойства молекулы облегчили дизайн новых кандидатов в лекарственные препараты и синтез разнообразных органических молекул [10,11,13,14], что значительно контрастирует на фоне незначительного числа фторсодержащих производных природного происхождения.

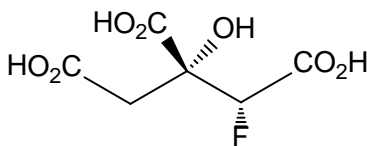
Природные производные жирных кислот, содержащих атомы галогена ковалентно связанные с углеродом являются одной из интересных групп среди встречающихся в природе соединений галогенов и к настоящему времени насчитывают более 300 веществ [15-17]. Галогенированные жирные кислоты содержащие атомы F, Cl, Br и I, а также Cl и Br содержатся в различных

природных источниках, от микроорганизмов до высших растений и животных [17]. Они выделены из высших растений [18], грибов [19,20], морских водорослей, морских организмов [21-23], рыб и моллюсков [24-26] и/или интегрированные данные по всем группы организмов [4, 17, 27-29].

Ряд тропических и субтропических видов растений из Африки, Австралии и Южной Америки способны к биосинтезу связи С-Ф, а наиболее распространенным образующимся фторорганическим соединением является токсичная фторуксусная кислота, впервые выделенная Marais J.S.C. из южноафриканского кустарника «Gifblaar» (*Dichapetalum sumosum*) найденного к северу от Претории, в 1943 году [30, 31]. Свежие листья этого растения особенно токсичны и могут накапливать фторацетат до уровня 250 м.д. [32]. Кроме того, уровень фторацетата (1) у данного вида растений *Dichapetalum sumosum* может изменяться в зависимости от сезона и возраста растения. У молодых растений его уровень, как правило, выше и они более токсичны, чем зрелые [33].



Фторацетат (1)

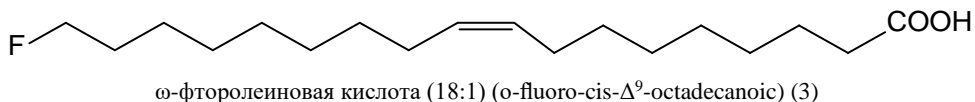


Фторцитрат (2)

Много растений накапливающих фторацетат было выявлено в центральной Африке, большинство из которых относится к роду *Dichapetalum*. Этот регион богат различными видами *Dichapetalum*, такими как *D. Stuhlmannii* Engl., *D. schliebenii* Mildbr., *D. barbosa* Torre, *D. mossambicense* (Klotzsch) Engl., *D. edule* Engl., *D. Dejexum* (Klotzsch) Engl., *D. macrocarpum* M. Krause and *D. Jindicum* Breteler [34-36]. Монофторацетат встречается в молодых листьях и семенах кустарника *Dichapetalum braunii* из юго-восточной Танзании в концентрациях 7200 и 8000 м.д. соответственно в пересчете на сухую массу. Кустарник западноафриканского вида *D. toxicarium* необычен тем, что в дополнение к содержащемуся в молодых листьях фторацетату [37, 38] он способен накапливать фторированные липиды в семенах. Первые сообщения о природных фторированных жирных кислотах сделаны Peters R.A., с сотр. при исследовании химического состава кустарника западноафриканского вида *D. toxicarium*, а концентрация их в масле семян составила до 1800 мг/г органического фтора на сухую массу [39, 40]. Многие растения, которые могут накапливать фторацетат (1), также содержат фторцитрат (2).

**Природные фторсодержащие производные жирных кислот.** Известно, что жирные кислоты различаются по количеству олефиновых связей, степени разветвления, длине углеводородной цепи и количеству функциональ-

ных групп. Первое производное, относящееся к фторированным производным липидов, было выделено Peters R.A. и его коллегами в 1959 г. [40-42]. Это соединение являлось основным фторированным компонентом, содержащим около 80% присутствующего органического фтора и 3% растительного масла в семенах *Dichapetalum toxicarium* из Сьера-Лионе. Эта кислота, которая в последствии была идентифицирована как  $\omega$ -фторолеиновая кислота (18:1) (o-fluoro-cis- $\Delta^9$ -octadecanoic), присутствует в гораздо большем количестве, однако другая кислота, которая является твердой при комнатной температуре, первоначально не была должным образом идентифицирована из-за трудности ее выделения в достаточно чистом состоянии.

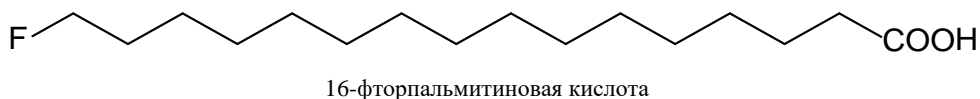


Так, в работе [40] показано, что смешанные жирные кислоты, получены из семян *Dichapetalum toxicarium* путем гидролиза, низкотемпературным фракционированием и отделением от органических растворителей с последующим хроматографическим разделением. После дальнейшей очистки основным компонентом была длинноцепочечная фторкислота, содержащая восемнадцать атомов С, одну двойную связь и один атом F, то есть фтороктадеценовая кислота, для последующей идентификации которой использовались также возможности спектральных методов исследования [43].

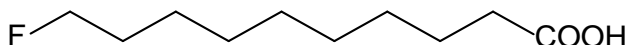
Peters R. A. и Hall R.J проанализировали наличие фторсодержащих кислот и у других африканский растений, например, *Dichapetalum sumosum*, *Dichapetalum flabellatiflorum*, *Dichapetalum thonneri*, *Dichapetalum ruhlmannii*, *Dichapetalum mosambicense*, *Dichapetalum stuhlmannii*, собранных в Конго и западной Африке [44]. Было обнаружено наличие фторолеиновой кислоты в помимо семян *Dichapetalum toxicarium*, также и в листьях *Dichapetalum sumosum* [39].

Более поздние исследования показали, что помимо фторацетата (1) и идентифицированной  $\omega$ -фторолеиновой кислоты (о-фтор-цис- $\Delta^9$ -октадекановая) (18-фторолеиновая кислота) (C18:1F) (3), которая является основной жирной кислотой, семена кустарника *D. toxicarium* также содержит несколько других  $\omega$ -фторированных жирных кислот. Небольшое количество фторпальмитиновой кислоты (16:0) также выделено и идентифицировано в масле семян с использованием аналогичного метода [45].

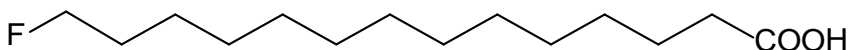
Авторы [45] описывают идентификацию фторпальмитиновой и фторолеиновой кислот *Dichapetalum toxicarium* путем сравнения, с использованием газовой хроматографии, синтетически полученных метиловых эфиров данных производных с их природными аналогами.



Для выделения фторсодержащих жирных кислот была применена улучшенная методика, которая заключалась в том, что осадок был растворен в 4-5 мл ацетона, а не растворившийся материал был отделен центрифугированием. Далее, после удаления ацетона осадок был растворен в легкой фракции петролейного эфира (40-60 °С) и охлажден до -20 °С для кристаллизации кислот. После двойной кристаллизации получен белый осадок с  $T_{пл.}=71-73$  °С, который подвергли обработке диазометаном. Метилловые эфиры проанализированы с применением газо-жидкостной хроматографии с применением в качестве газа-носителя аргона. Основной продукт, давший 89 %, соответствовал метилловому эфиру фторпальмитовой кислоты, в то время как другие пики дали только 9 % от общего количества. Хроматографический анализ синтетически полученных производных кислот с метилловыми эфирами продуктов из *D. toxicarium* показал наличие небольших количеств фторкаприновой и фтормиристиновой кислот [45].

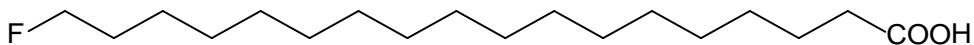


10-Фторкаприновая кислота

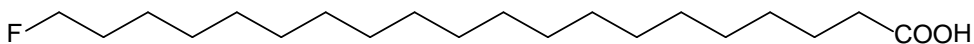


14-Фтормиристиновая кислота

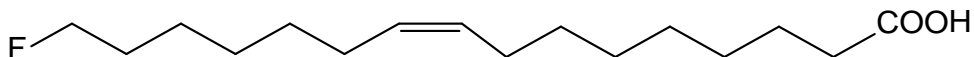
Жирнокислотный состав масла семян *Dichapetalum toxicarium* исследован также с использованием помощью GC/MS (газовой хроматографии-масс-спектрометрии) и продемонстрировано присутствие в масле семян и других  $\omega$ -замещенных жирных кислот, C16:1F, C18:0F, C18:2F, C20:0F и C20:1F. Установлено наличие  $\omega$ -фторпальмитиновой, -стеариновой, -линолевой, -арахидной и -эйкозеновой кислот, а также  $\omega$ -фторпроизводных олеиновой и пальмитиновой кислот, ранее выделенных из этого источника. Также получены убедительные данные о присутствии 18-фтор-9,10-эпоксистеариновой кислоты [46].



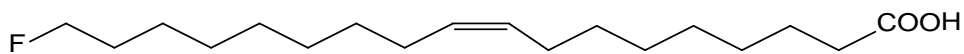
18-фторстеариновая кислота



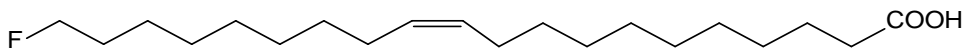
20-фторарахиновая кислота



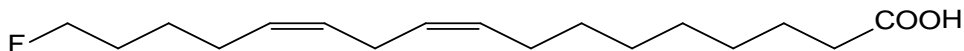
16-фторпальмитоолеиновая кислота



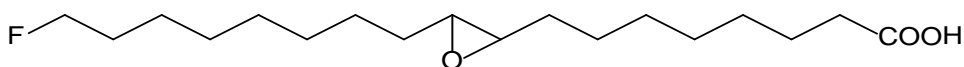
18-фторолеиновая кислота



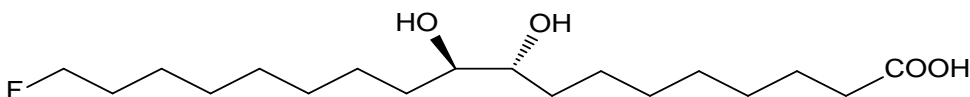
20-фторэйкозеновая кислота



20-фторлинолевая кислота



18-фтор-9,10-эпоксистеариновая кислота



трео-18-фтор-9,10-дигидроксистеариновая кислота

Метилвые эфиры определены на основе их времени удерживания, а также анализом их масс-спектров полученных с помощью электронного удара (EI) и химической ионизации (CI) [46]. Данные масс-спектрометрии CI дали характеристические масс-спектры для (fatty acid methyl esters (FAMES)) и показали ионы соответствующие  $[M+H]^+$ ,  $[M+H-HF]^+$ ,  $[M+H-HF-CH_3OH]^+$  и  $[M+H-CH_3OH]^+$ . В спектре также присутствовали и другие, более слабые диагностические ионы, такие как  $[M+C_2H_5]^+$  и  $[M+C_3H_5]^+$ . Базовый пик для насыщенной FAME связан с ионом  $[M+H-HF]^+$ , тогда как для ненасыщенной FAME доминирующий ион соответствовал  $[M+H]^+$ . Масс-спектры с ионизацией электронами (EI) насыщенного FAME дали слабый  $[M]^+$  с сильной фрагментацией ионов при  $m/z$  74 и 87 из-за перегруппировки Маклафферти, а в масс-спектрах ненасыщенных кислот при EI молекулярный ионы  $[M]^+$  не обнаружен, но присутствовали слабые ионы при  $[M-OCH_3]^+$  и  $[M-HF]^+$ . Спектральные данные для различных фторо-FAME идентифицированных с помощью GC/MS при энергии ионизации 70 эВ показали наличие производных представленных в таблице.

Результаты исследования подтверждают, что  $\omega$ -фторолеиновая и  $\omega$ -фторпальмитиновая кислоты являются основными фторированными жирными кислотами компонентов масла семян, составляющие соответственно 75 и 15% с от общего содержания фторлипидов семени [46]. Найденная доля  $\omega$ -фтор-олеиновой кислоты очень похожа на то, что сообщили Петерс и сотр. (80%) [40-42], однако в эксперименте не было доказательств наличия  $\omega$ -фторкаприновой или  $\omega$ -фторомиристиновой кислот, которые были предва-



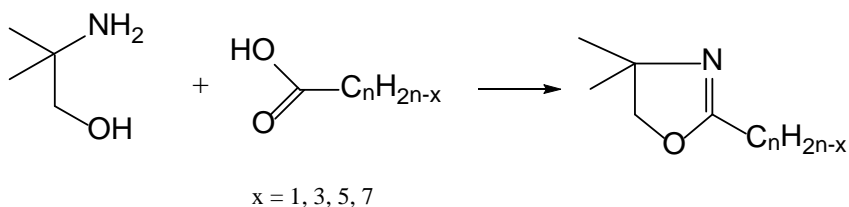
Данные, полученные с помощью GC/MS идентифицированных фторсодержащих производных жирных кислот [46]

Соединение	Данные масс-спектрометрического исследования	
Метил 16-фтор-пальмитат (16:0 F).	CI-MS, m/z (отн. инт.): 329 [M+C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> (3), 317 [M+C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> (7), 289 [M+H] <sup>+</sup> (41), 287 [M-H] <sup>+</sup> (19), 269 [M+H-HF] <sup>+</sup> (100), 257 [M+H-CH <sub>3</sub> OH] <sup>+</sup> (10), 237 [M+H-HF-CH <sub>3</sub> OH] <sup>+</sup> (13).	EI-MS, m/z (тел. инт.): 288 [M] <sup>+</sup> (2), 87 [C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (55), 74 [C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Oz] <sup>+</sup> (100).
Метил 18-фтор-стеарат (18:0 F).	CI-MS, m/z (отн. инт.): 357 [M+C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> (4), 345 [M+C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> (8), 317 [M+H] <sup>+</sup> (51), 315 [M-H] <sup>+</sup> (36), 297 [M+H-HF] <sup>+</sup> (100).	EI-MS, m / z (отн. инт.): 316 [M] <sup>+</sup> (4), 87 [C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (61), 74 [C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (100).
Метил 20-фтор-арахидат (20:0 F).	CI-MS, m/z (отн. инт.): 385 [M+C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> (3), 373 [M+C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> (7), 345 [M+H] <sup>+</sup> (64), 343 [M-H] <sup>+</sup> (31), 325 [M+H-HF] <sup>+</sup> (100), 313 [M+H-CH <sub>3</sub> OH] <sup>+</sup> (14), 293 [M+H-HF-CH <sub>3</sub> OH] <sup>+</sup> (19).	EI-MS, m/z (отн. инт.): 344 [M] <sup>+</sup> (4), 87 [C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (61), 74 [C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (100).
Метил 16-фтор-пальмитолеат (16:1 F).	CI-MS, m/z (отн. инт.): 327 [M+C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> (7), 315 [M+C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> (10), 287 [M+H] <sup>+</sup> (100), 267 [M+H-HF] <sup>+</sup> (32), 235[M+H-HF-CH <sub>3</sub> OH] <sup>+</sup> (66).	EI-MS, m/z (отн. инт.): 266 [M-HF] <sup>+</sup> (5), 255 [M-OCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (5).
Метил 18-фторолеат (18:1 F)	CI-MS, m/z (отн. инт.): 355 [M+C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> (3), 343 [M+C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> (12), 315 [M+H] <sup>+</sup> (100), 295 [M+H-HF] <sup>+</sup> (44), 283 [M+H-OCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (21), 263 [M+H-HF-CH <sub>3</sub> OH] <sup>+</sup> (48).	EI-MS, m/z (отн. инт.): 294 [M-HF] <sup>+</sup> (7), 283 [M-OCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (9).
Метил 20-фтор-экоценоат (20:1 F).	CI-MS, m/z (отн. инт.): 343 [M+H] <sup>+</sup> (100), 323 [M+H-HF] <sup>+</sup> (53), 311 [M+H-CH <sub>3</sub> OH] <sup>+</sup> (30), 291 [M+H-HF-CH <sub>3</sub> OH] <sup>+</sup> (58).	EI-MS, m/z (отн. инт.): 322 [M-HF] <sup>+</sup> (5), 311 [M-OCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (6).
Метил 18-фтор-олинолеат (18:2 F)	CI-MS, m/z (отн. инт.): 353 [M+C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> (6), 341 [M+C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup> (9), 313 [M+H] <sup>+</sup> (50), 293 [M+H-HF] <sup>+</sup> (100), 281 [M+H-OCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (65), 261 [M+H-HF-CH <sub>3</sub> OH] <sup>+</sup> (22).	EI-MS, m/z (отн. инт.): 292 [M-HF] <sup>+</sup> (7), 281 [M-OCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (7).

рительно идентифицированы в масле Ward et al. [45] на основе ГХ и времени удерживания. Другие идентифицированные жирные кислоты, хотя и в следовые количества были производными пальмитолеиновой, арахидовой и эйкозеновой кислот.

Состав масла, проанализированный с помощью тандемного исследования с применением газовой хроматографии-масс-спектрометрии, показал присутствие семи фторированных жирных кислот, то есть ω-фтор-16: 0, 16: 1, 18: 0, 18: 1, 18: 2, 20: 0 и 20: 1 [46], однако, поскольку соединения были дериватизированы исключительно в виде их сложных метиловых эфиров для GC/MS, было невозможно определить положения двойных связей. Идентификация двойных связей выполнена в исследованиях [47,48] с помощью GC/MS производного пиколинилового эфира и 4,4-диметилкоксазолина (DMOX).

В масс-спектрах с электронных ударных (EI) длинноцепочечных жирных кислот, такие структурные особенности, как, например, положение двойных связей и разветвления плохо идентифицируются. Аналогичная ситуация наблюдается и при использовании метиловых или триметилсилильных (TMS) простых эфиров. Это связано с тем, что двойные связи показывают выраженную тенденцию мигрировать по алифатической цепочке так, что не удастся установить положение ненасыщенной связи непосредственно масс-спектрометрией без химической модификации. Решением этой проблемы является модификация удаленной функциональной группы – дериватизация концевой карбоксильной группы до N-ацилпирролидинов или бета-пиридил-метиловых эфиров. Стабилизация заряда в гетероциклической части сильно подавляет миграцию двойной связи(ей) и приводит к более информативным масс-спектрам относительно положения олефиновых связей в цепи. Масс-спектрометрия пиколинилового эфира или 4,4-производные диметилксазолина (DMOX) в настоящее время является предпочтительным методом для структурной характеристики жирных кислот. Такие процедуры были всесторонне рассмотрены, например, в работах [49-54]. Пиколиниловые эфиры дают масс-спектры, которые позволяют определять положения двойных связей, и подтверждают, что атом фтора находится на концевом углероде в каждом случае [55]. Что касается производных 4,4-диметилксазолина, то длинноцепочечные ненасыщенные жирные кислоты могут быть легко преобразованы в соответствующие 2-алкенил-4,4-диметилксазолины путем конденсации с 2-амино-2-метилпропанолом. Эти модифицированные молекулы со «скрытой» карбоксильной группой, является классом производных удобных для анализа с использованием газовой хроматографии/масс-спектрометрии (GC/MS) [56]:



Обладая хорошими характеристиками для газовой хроматографии, эти соединения дают хорошо распознаваемые диагностические ионные пики положения двойной связи в цепи. Подробное описание метода, а также масс-спектры электронного удара (EI) производных, полученных из моно-, ди- и полиеновых кислот, представлены, например, в [56].

Метод аторов [47,48] основан на том, что жирные  $\omega$ -фторсодержащие кислоты в масле семян *Dichapetalum toxicarium* охарактеризованы методом GC/MS в виде пиколинилового эфира и производных 4,4-диметилксазолина.

Так, исследование [47] показало, что масс-спектр пиколинилового эфира 16-фторпальмитата имеет ожидаемые ионы при  $m/z = 92, 108, 151$  и  $164$ , что

типично для этого класса соединений [55]. Молекулярный ион  $[M]^+$  находится при  $m/z=365$ . Отличительные черты наблюдаются в области с высокой молекулярной массой. Например, ион при  $m/z=345$  представляет потерю HF от концевой атома углерода, а ион при  $m/z=332$  представляет потерю полной концевой группы  $CH_2F$ . Далее следует ряд ионов с  $m/z=318, 304, 290$  и т. д, интервал между значениями которых составляет 14 единиц и которые образованы простым радикальным расщеплением последовательных звеньев  $CH_2$  вдоль цепи жирных кислот.

В спектре производного DMOX 16-фторпальмитата преобладают ионы, содержащие кольцо, при  $m/z=113$  и  $m/z=126$ . Молекулярному иону  $[M]^+$  соответствует слабоинтенсивный пик при  $m/z=327$ . Однако следующий значимый ион находится при  $m/z=312$ , разница в значениях которого составляет 15 единиц, что означает потерю метильной группы. Этот и другие ионы отличаются друг от друга на значение в 14 единиц при  $m/z=298$  и  $m/z=284$  (потеря метиленовых групп) и должны все содержать атом фтора и, вероятно, возникать в

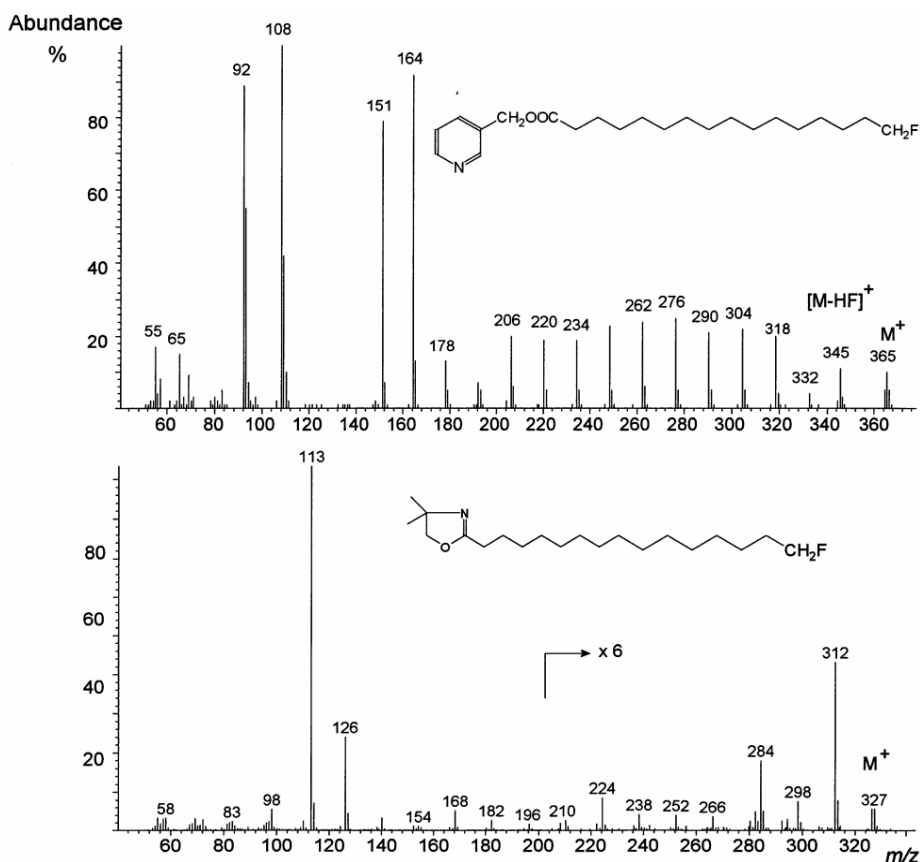


Рисунок 1 – Масс-спектр пиколинилового эфира и производного диметилкоксалина 16-фторпальмитиновой кислоты [46]

результате процессов перегруппировки. Последующие ионы со значением  $m/z=266, 252, 238, 224$  и т. д. имеют такой же интервал в 14 единиц и являются типичными для производного DMOX пальмитиновой кислоты [56], и они предположительно не содержат атомов фтора. Масс-спектр пиколинилового эфира и производных DMOX 16-фторпальмитиновой кислоты показаны на рисунке 1.

Масс-спектры пиколинилового эфира и производного DMOX 18-фтор-линолевой кислоты показаны на рисунке 2. Как и в предыдущем примере, за молекулярным ионом для пиколинилового эфира ( $m/z = 389$ ) следуют ионы, представляющие потерю фтористого водорода ( $m/z=369$ ) и концевой  $\text{CH}_2\text{F}$  ( $m/z=356$ ). Остальная часть спектра очень похожа на пиколиниллинолеат, и промежутки в 26 а.е.м. между ионами со значением  $m/z=234$  и 260, а также 274 и 300 обнаруживают двойные связи в положениях 9 и 12 соответственно [55]. Напротив, в производном DMOX молекулярный ион ( $m/z=351$ ) дает

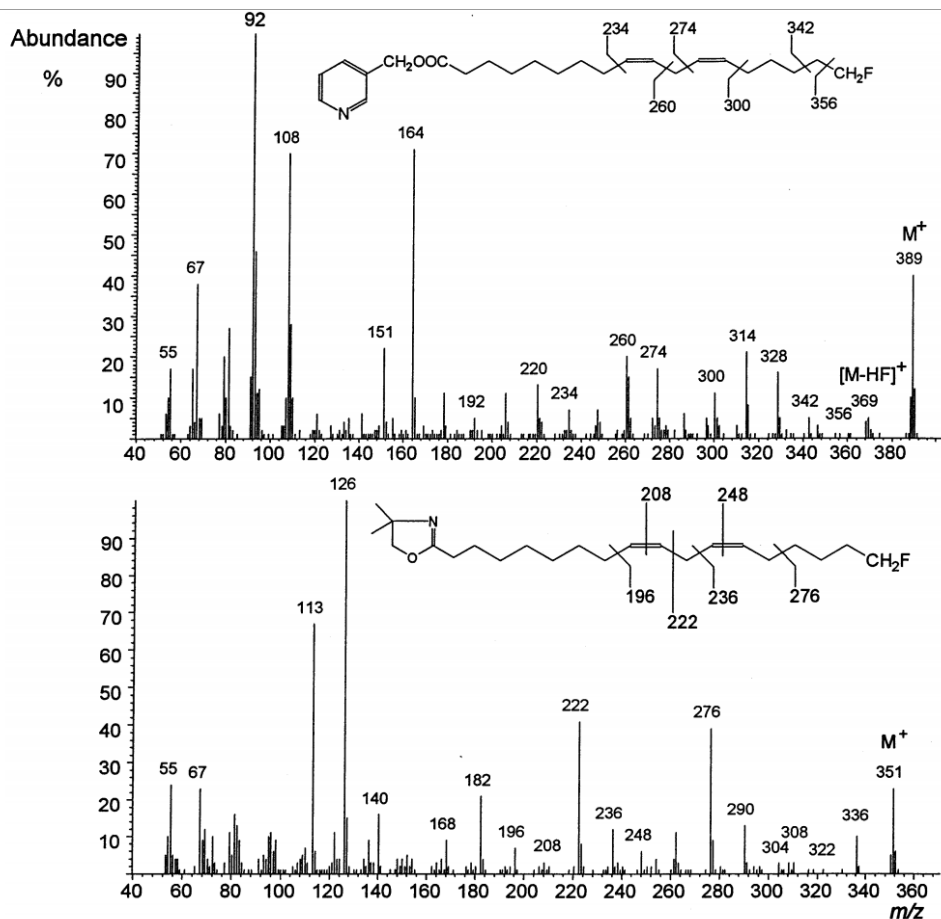
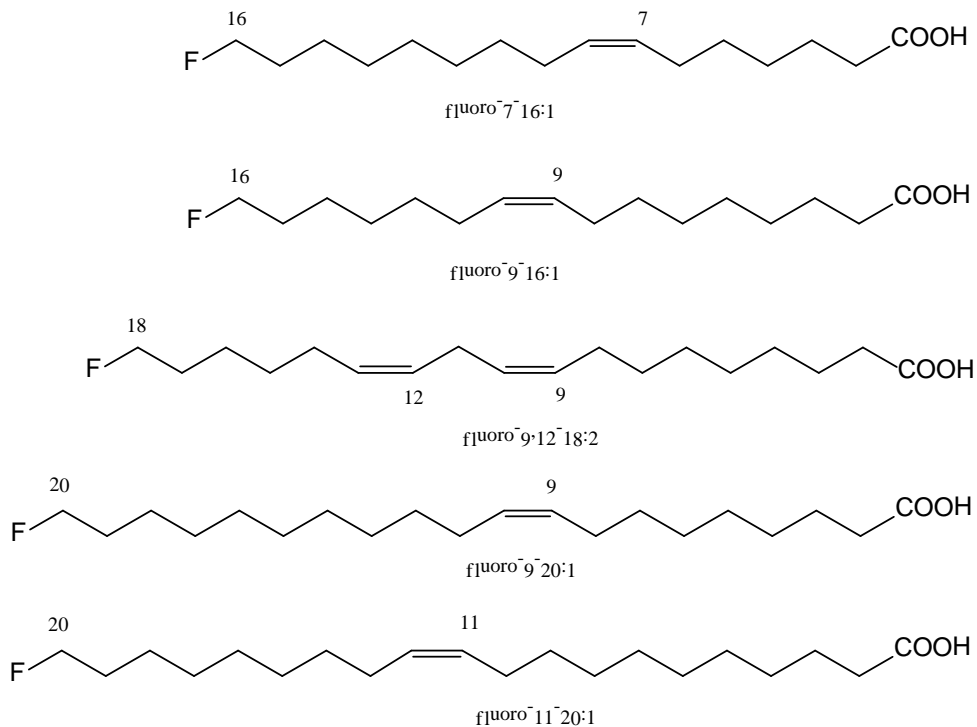


Рисунок 2 – Масс-спектр пиколинилового эфира и производного диметилкоксалина 18-фтор-линолевой кислоты [46]

дополнительные фторсодержащие ионы со значением  $m/z=336$ , 322 и 308, которые снова должны возникать при перегруппировке. Остальная часть спектра аналогична спектру не фторированного аналога, что еще раз позволяет подтвердить положение двойной связи [56].

С помощью этих методов в масле охарактеризовано несколько жирных кислот, таких как  $\omega$ -фтор-7-16: 1, 9-16: 1, 18: 0, 9-18: 1, 9,12-18: 2, 20: 0, 9-20: 1 и 11-20: 1, в дополнение к нефторированным компонентам. Установлено также, что кислота C20:1F присутствует в виде двух изомеров с ненасыщенной связью соответственно в 9 и 11 позициях. Структуры молекул, определенных этим методом, представлены ниже.



Интерес среди нефторированных жирных кислот представляло наличие следовых количеств 9,10-эпоксистеариновой кислоты, которая была обнаружена как второстепенный компонент и в некоторых других маслах семян [57-60]. Так, метиловый эфир цис-9,10-эпоксистеарата идентифицирован Morris L.J. [57] в масле семян дерева *Onguekoa Gore* (семейство Olacaceae). После его обработки безводным бромистым водородом в эфире была получена threo-9(или10)-бромо-10(или 9)-дигидроксистеариновая кислота. Метиловый эфир цис-9,10-эпоксистеарата при гидролизе дает цис-9,10-эпоксистеариновую кислоту, а при ацитолизе и гидролизе – threo-9,10-дигидроксистеариновую кислоту. Структура threo-9,10-дигидроксистеариновой кислоты была подтверждена окислением, и давала только азелаиновую и нонановую

кислоты. Следовательно, метил цис-9,10-эпоксистеарат, можно рассматривать как компонент, который может быть естественным предшественником трео-9,10-дигидроксистеариновой кислоты. Цис-9,10-эпоксистеариновая кислота была выделена также из масла семян *Tragopogon porrifolius* [58] и *Shorea robusta* (семейство Dipterocarpaceae) [58], а из масла *Vernonia* выделена 12D,13D-(12S,13R) конфигурация [59]. Что касается фторированного аналога, то трео-18-фтор-9,10-дигидроксистеариновая кислота была идентифицирована в работе [61], где также описано ее выделение из масла семян *D. toxicarium*. На ее долю приходится около 1% присутствующего органического фтора. Данные физико-химических и спектральных методов исследования представлены ниже:

Threo-18-фтор-9,10-дигидроксистеариновая кислота.

$T_{пл} = 88-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Найдено: C-65.14; H- 10.61;  $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{FO}_4$  Вычислено: C-64.7; H- 10.4%.

$^1\text{H NMR}$  ( $\delta$ , ppm): 1.3 (20H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.49 (4H, m,  $\underline{\text{CH}_2\text{CHOH}}$ ), 1.63 (2H, t,  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ), 3.4 (2H, m,  $\text{CHOH}$ ), 4.3 (2H, d, t,  $^2J_{\text{FH}}=47.5\text{Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}}=6\text{Hz}$ ).

$^{19}\text{F NMR}$  ( $\delta$ , ppm): 216.45 (septet,  $^2J_{\text{HF}}=47.5\text{Hz}$ ,  $^3J_{\text{FH}}=24.7\text{Hz}$ ).

MS DCI (m/z, rei int.): 352 [ $\text{M}+\text{NH}_4$ ] $^+$  (33.1), 334 [ $\text{M}$ ] $^+$ (4.36) [61].

Threo-9,10-дигидроксистеариновая кислота.

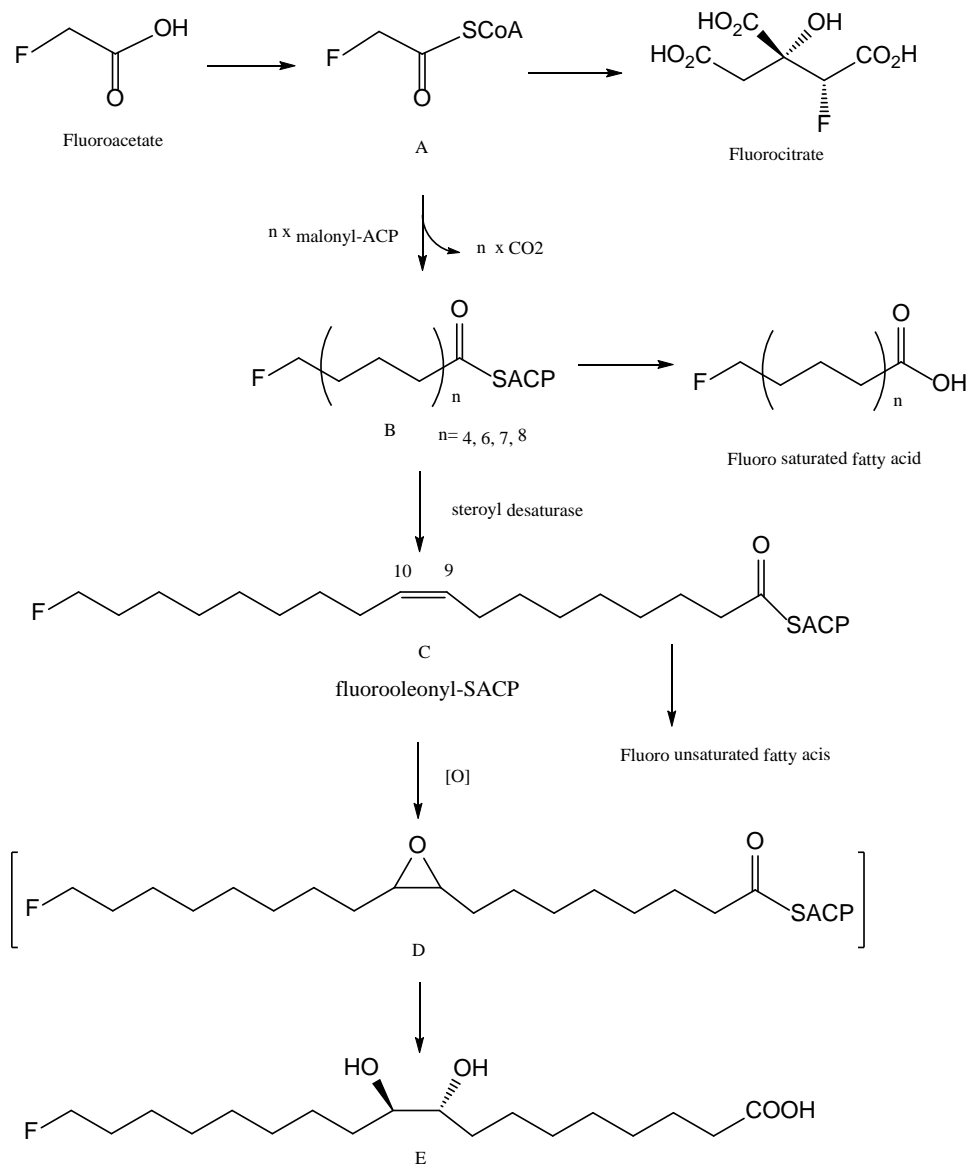
$T_{пл} = 93-94\text{ }^{\circ}\text{C}$  (lit.  $92-93\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Найдено: C-68.78; H-11.68.  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_4$  Вычислено: C-68.35; H-11.3%.

$^1\text{H NMR}$  ( $\delta$ , ppm): 0.85 (3H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1.3 (20H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.49 (4H, m,  $\underline{\text{CH}_2\text{CHOH}}$ ), 1.63 (2H, t,  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ), 3.4 (2H, m,  $\text{CHOH}$ ).

MS DCI (m/z, rei. int.): 334 [ $\text{M}+\text{NH}_4$ ] $^+$ (100), 316 [ $\text{M}$ ] $^+$  (5.5) [61].

Это соединение, по-видимому, представляет собой метаболит  $\omega$ -фторолеиновой кислоты, полученный из 9,10-эпоксида кислоты. Оно предложено в качестве возможного фторсодержащего предшественника 9,10-дигидроксистеарина, выделенного из масла семян *D. toxicarium* Harper с соавт. [61].

**Биосинтез фторированных жирных кислот.** Строение фторсодержащих кислот в масле семян с точки зрения длины цепи и ненасыщенности сопоставимо с их не фторированными аналогами, распространенность которых примерно в 5-10 раз выше. Это сходство говорит о том, что фторсоединения возникают из общей единицы-предшественника, которая предположительно представляет собой фторацетил-СоА. Фторацетил-СоА (А) был определен как стартовая единица в биосинтезе всех фторсодержащих кислот и других фторсодержащих метаболитов. Стереохимия реакции цитрат-синтазы с фторацетил-КоА детально изучена [62-65]. По-видимому, широкая субстратная специфичность синтазы жирных кислот в этом растении позволяет ему использовать фторацетил-СоА вместо ацетил-СоА для начальной конденсации с белком-носителем малонил-АСР (malonyl acyl carrier protein (malonyl-ACP)) на первой стадии синтеза жирных кислот. Механизм биосинтеза, указанный ниже на схеме [34], был подтвержден идентификацией 18-фтор-9,10-эпоксистеариновой (D) [46] и трео-18-фторо-9,10-дигидроксистеариновой кислот (E) из растительного масла *D. toxicarium* [49].



Возможный путь биосинтеза фторированных жирных кислот в *Dichapetalum toxicarium* [34]

Биосинтез фторированных жирных в *D. toxicarium* легко объяснить действием соответствующей синтазы жирных кислот с использованием фторацетил-СоА (А) в качестве инициатора. Широкая субстратная специфичность синтаз жирных кислот позволяет им использовать ряд инициаторных единиц, отличных от ацетил-СоА, для конденсации с белком-носителем malonyl-ACP на начальной стадии биосинтеза жирных кислот [62]. Таким образом, либо фермент ацетил-СоА-карбоксилаза не может легко синтезировать фторма-

лонил-СоА, либо гибкость субстрата малонил-АСР-трансацилазы не распространяется на фформалонил-АСР во время удлинения цепи. Предположительно стеароилдесатураза семян не может различать стеароил-АСР и его ффторированный аналог и таким образом перерабатывает ффторированное соединение до ффторолеил-АСР (С), который может быть гидролизован до  $\omega$ -ффторолеата или быть использован далее для образования полиненасыщенных липидов, как показано на схеме [34].

Наличие ффтора в конечном положении подразумевает, что либо ффформалонил-СоА нелегко образуется ацетил-СоА-карбоксилазой растения, либо что специфичность субстрата малонил-АСР-трансацилазы не позволяет включать ффформалонил-АСР вместо малонила-АСР во время удлинения цепи. Учитывая субстратную способность фермента, участвующего в начальной конденсации биосинтеза жирных кислот в этом растении, трудно объяснить, почему больше растений, продуцирующих ффторацетат, также не вырабатывают длинноцепочечные жирные кислоты. Интересно, что авторы статьи [44] сообщили о наличии жирной кислоты с длинной цепью при газохроматографическом анализе масла, выделенном из *D. sumosum*. Тем не менее, соединение, по-видимому, не проявляет *in vivo* токсичности ффторолеиновой кислоты, и предварительно пришли к выводу, что это была  $C_{17}$  или  $C_{18}$  кислота, отличающаяся от ранее известных. Эти наблюдения указывают на то, что повторное исследование с использованием современных методов листьев *D. sumosum* и других растений, содержащих ффторацетат, на наличие небольшого количества длинноцепочечных жирных кислот может быть полезным.

Интересно отметить, что *Dichapetalum toxicarium* из Сьерра-Леоне, уникально тем, что способно накапливать ряд  $\omega$ -ффторсодержащих жирных кислот в масле семян. В этом отношении интересно сравнить данные по анализу липидов из *D. braunii* произрастающем в Танзании. Так, в исследовании [35] показано, что это растение содержит моноффторацетат в молодых листьях и семенах в достаточно высоких концентрациях 7200 и 8000 ppm. Для анализа жирных кислот липидный экстракт семян омыляют, подкисляют и экстрагируют в эфир. Высушенный эфирный экстракт обрабатывали диазометаном для получения метиловых эфиров жирных кислот. ГХ-масс-спектральный анализ липидов показал нормальный профиль жирных кислот и никаких следов ффторированных жирных кислот не было обнаружено при сравнении с эталонными  $\omega$ -ффторсодержащими жирными кислотами из *D. toxicarium* [44]. Даже учитывая исключительно высокий уровень моноффторацетата в семенах *D. braunii*, по-видимому, существует препятствие для его участия в биосинтезе жирных кислот. Интересно, что ффторацетил-СоА гидролаза была идентифицирована в тканевой культуре *D. sumosum* [66]. Этот фермент гидролизует ффторацетил-СоА, но удивительно неспособен гидролизовать ацетил-СоА. Гидролаза может быть ответственна за контроль метаболизма моноффторацетата в целом у этих растений, и в частности, может предотвратить накопление ффторацетил-СоА и его превращение в ффторцитрат, которое ток-



сично для растения, не только из-за блокирования цикла Кребса и его действия как конкурентный ингибитор аконитазы [67], но также его ингибирующее влияние на цитратный транспорт в клетке [35]. Вероятно, еще предстоит определить, насколько широко распространена гидролаза, как фермент содержащийся в растениях, накапливающих монофторацетат, но удивительно то, что высокие его уровни у *D. braunii* позволяют предположить, что, по крайней мере, некоторые из этих растений приспособили механизм чтобы защитить себя от токсического воздействия вторичного метаболита.

**Токсичность.** Из исследования «фторацетатов», становится ясно, что любое соединение, которое может привести к образованию фторацетата (или фторацетат-ион), либо путем гидролиза, либо путем окисления (или и того, и другого) является токсичным. Таким образом, токсичная группа представляет собой F-CH<sub>2</sub>-CO [68]. Токсичность жирных кислот может быть объяснена окислением во фторацетат. Так, в статье [69] указывается, что катаболизм нечетных жирных кислот по этому пути не приведет к образованию фторацетата, и, следовательно, такие кислоты имеют относительно низкую токсичность. В публикации [70] показано, что фторсодержащие жирные кислоты с четными номерами более токсичны, чем фторацетат. Это может быть связано с более эффективным поглощением клеткой этих высоколипофильных соединений, которые могут быть даже токсичными при прямом всасывании через кожу. Альтернативно, внутри митохондриальное превращение фторированных жирных кислот во фторцитрат (2) может быть более эффективным, чем у фторацетата.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Woolf A.A. Fluorine chemistry-forty years on.// *Journal of Fluorine Chemistry*. – 1984. – Vol. 25, Issue 1. – P. 41-45.
- [2] Dolbier W.R. Fluorine chemistry at the millennium. // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2005. – Vol. 126, Issue 2. – P. 157-163.
- [3] *Modern Fluoroorganic Chemistry* / Ed. Kirsch P., Wiley-VCH: Weinheim, 2004. 308 p.
- [4] *Соединения фтора. Синтез и применение* / Ред. Н. Исикава. – М.: Мир, 1990. – 152 с.
- [5] Uneyama K. *Organofluorine Chemistry*. – Oxford: Wiley-Blackwell, 2006. – 339 p.
- [6] Hiyama T. *Organofluorine Compounds: Chemistry and Applications* / Ed. Yamamoto H. – Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2000. – 280 p
- [7] Фурин Г. Г. Фторсодержащие гетероциклические соединения: синтез и применение. – Новосибирск: Наука, 2001. – 340 с.
- [8] Theodoridis G. Fluorine-Containing Agrochemicals: An Overview of Recent Developments // *Advances in Fluorine Science*. Chapter 4. – 2006. – Vol. 2. – P. 121-175.
- [9] Fujiwara T., O'Hagan D. Successful fluorine-containing herbicide agrochemicals.// *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2014. – Vol. 167. – P. 16-29.
- [10] Vulpetti A., Dalvit C. Fluorine local environment: from screening to drug design // *Drug Discovery Today*. – 2012. – Vol. 17, Issues 15–16. – P. 890-897
- [11] Kirk K.L. Fluorine in medicinal chemistry: Recent therapeutic applications of fluorinated small molecules // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2006. – Vol. 127, Issue 8. – P. 1013-1029.
- [12] Smart B.E. Fluorine substituent effects (on bioactivity) // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2001. – Vol. 109, Issue 1. – P. 3-11.

[13] Wang J., Sánchez-Roselló M., Aceña J.L., del Pozo C., Sorochinsky A.E., Fustero S., Soloshonok V.A., Liu H. Fluorine in Pharmaceutical Industry: Fluorine-Containing Drugs Introduced to the Market in the Last Decade (2001–2011) // *Chem. Rev.* – 2014. – Vol. 114, Issue 4. – P. 2432–2506.

[14] Isanbor C., O'Hagan D. Fluorine in medicinal chemistry: A review of anti-cancer agents // *J. Fluorine Chem.* – 2006. – Vol. 127, Issue 3. – P. 303-319.

[15] Dembitsky V.M., Srebnik M. Natural halogenated fatty acids: their analogues and derivatives // *Progress in Lipid Research.* – 2002. – Vol. 41 – P. 315-336

[16] Mu H., Wesen C., Sundin P. Halogenated fatty acids: I. Formation and occurrence in lipids // *Trends Anal Chem* – 1997. – Vol. 16, Issue 5. – P. 266-274.

[17] Gribble G.W. Naturally occurring organohalogen compounds. – Wien (Austria): Springer-Verlag, 1996.

[18] Engvild K.C. Chlorine-containing natural compounds in higher plants // *Phytochemistry.* – 1986. – Vol. 25, Issue 4. – P. 781-791. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(86\)80002-4](https://doi.org/10.1016/0031-9422(86)80002-4)

[19] Turner W.B., Aldridge D.C. Fungal metabolites. – New York: Academic Press, 1983. – 631 p.

[20] Turner W.B. W. Fungal metabolites. – London and New York: Academic Press, 1971. – 631 p.

[21] Scheuer P.J., editors. Marine natural products. Vols. I–V. – New York: Academic Press, 1978–1981.

[22] Faulkner D.J. Natural products reports. – 1984–2000.

[23] Baker J.T. Some Metabolites from Australian Marine Organisms // *Pure Appl. Chem.* – 1976. – Vol. 48, № 1. – P. 35-52. – <http://dx.doi.org/10.1351/pac197648010035>

[24] Wesen C., Mu H., Sundin P., Ringstad O., Odham G. In: Grimvall A, de Leer EWB, editors. Naturally-produced organohalogenes. – Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publ., 1995. – P. 307-316.

[25] Ewald G. Aquatic Ecosystem Health Manage. – 1999. – Vol. 2. – P. 71-80.

[26] Ewald G. Chlorinated fatty acids - Environmental pollutants with intriguing properties // *Chemosphere.* – 1998. – Vol. 37, Issues 14-15. – P. 2833-2837. – [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00325-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00325-7)

[27] Gribble G.W. Naturally Occurring Organohalogen Compounds. // *Accounts Chem Res.* – 1998. – Vol. 31, Issue 3. – P. 141-152. – <https://doi.org/10.1021/ar9701777>

[28] Gribble G.W. The diversity of natural organochlorines in living organisms // *Pure Appl Chem.* – 1996. – Vol. 68, Issue 9. – P. 1699-1712. – <http://dx.doi.org/10.1351/pac199668091699>

[29] Blunt J.W., Copp B.R., Munro M.H.G., Northcote P.T., Prinsep M.R. Marine natural products // *Nat Prod Rep.* – 2006. – Vol. 23, Issue 1. – P. 26-78. – <http://dx.doi.org/10.1039/b502792f>

[30] Marais J.C.S. The isolation of the toxic principle “Kcymonate” from “Gifblaar”, *Dichapetalum cymosum* // *Onderstepoort J. Vet. Sci. Anim. Ind.* – 1943. – Vol. 18. – P. 203.

[31] Marais J.C.S. Monofluoroacetic acid, the toxic principle of “gifblaar” *Dichapetalum cymosum* // *Onderstepoort J. Vet. Sci. Anim. Ind.* – 1944. – Vol. 20. – P. 67.

[32] Tannock J. Seasonal variation in toxicity of *Dichapetalum cymosum* (Hook) Engl. in the Nyamandhlovu area // *Rhod. J. Agric Res.* – 1975. – Vol. 13. – P. 67-70. (Chem Abs 83:109303)

[33] Breteler F. J. in *Flora of Tropical East Africa / By Diana Polhill.* – Kew: Roy. botanic gardens, 1988. – 398 p.

[34] Harper D.B., O'Hagan D. The fluorinated natural products // *Nat. Prod. Rep.* 1994. – Vol. 11. – P.123-133. – <https://doi.org/10.1039/NP9941100123>

[35] O'Hagan D., Perry R., Lock J.M., Meyer J.J.M., Dasaradhi L., Hamilton J.T.G., Harper D.B. High levels of monofluoroacetate in *Dichapetalum braunii* // *Phytochemistry.* – 1993. – Vol. 33. – P. 1043-1045.

- [36] O'Hagan D., Harper D.B. Fluorine-containing natural products // *J. Fluor. Chem.* – 1999. – Vol. 100. – P. 127-133.
- [37] Vickery B., Vickery M. L. Fluoride metabolism in *Dichapetalum toxicarium* // *Phytochemistry.* – 1972. – Vol. 11, Issue 6. – P. 1905-1909. – [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(00\)90151-1](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(00)90151-1)
- [38] Vickery B., Vickery M.L. *The Veterinary Bulletin.* – 1973. – Vol. 43. – P. 537.
- [39] Hall R.J. The distribution of organic fluorine in some toxic tropical plants // *New Phytol.* – 1972. – Vol. 71. – P. 855-871.
- [40] Peters R.A., Hall R.J. Further observations upon the toxic principle of *Dichapetalum toxicarium* // *Biochemical Pharmacology.* – 1959. – Vol.2, Issue 1. – P. 25-36. – [https://doi.org/10.1016/0006-2952\(59\)90054-1](https://doi.org/10.1016/0006-2952(59)90054-1)
- [41] Peters R.A., Wakelin R.W., Martin A.J.P., Webb J., Birks F.T. Observations upon the toxic principle in the seeds of *Dichapetalum toxicarium*. Separation of a long-chain fatty acid containing fluorine // *Biochem. J.* – 1959. – Vol. 71, Issue 2. – P. 245-248.
- [42] Peters R.A., Hall R.J., Ward P.F.V., Sheppard N. The chemical nature of the toxic compounds containing fluorine in the seeds of *Dichapetalum toxicarium* // *Biochem. J.* – 1960. – Vol. 77, Issue 1. – P. 17-22.
- [43] Sheppard N. Appendix–Notes on the nuclear-magnetic-resonance spectrum of  $\omega$ -fluorodecanoic acid and of a fluoro-octadecenoic acid of unknown structure // *Biochem. J.* – 1960. – Vol. 77, Issue 1. – P. 22-23. – <https://doi.org/10.1042/bj0770022>
- [44] Peters R.A., Hall R.J. Fluorine Compounds in Nature; The Distribution of Carbon-Fluorine Compounds in Some Species of *Dichapetalum* // *Nature.* – 1960. – Vol. 187. – P. 573-575. – <https://doi.org/10.1038/187573a0>
- [45] Ward P.F.V., Hall R.J., Peters R.A. Fluoro-fatty Acids in the Seeds of *Dichapetalum toxicarium* // *Nature.* – 1964. – Vol. 201. – P. 611-612. – <https://doi.org/10.1038/201611b0>
- [46] Hamilton J.T.G., Harper D.B. Fluoro fatty acids in seed oil of *Dichapetalum toxicarium* // *Phytochemistry.* – 1997. – Vol. 44. – P. 1129-1132. – [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(96\)00697-8](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(96)00697-8)
- [47] Christie W.W., Hamilton J.T.G., Harper D.B. Mass spectrometry of fluorinated fatty acids in the seed oil of *Dichapetalum toxicarium* // *Chem. Phys. Lipids.* – 1998. – Vol. 97, Issue 1. – P. 41-47. – [https://doi.org/10.1016/S0009-3084\(98\)00090-5](https://doi.org/10.1016/S0009-3084(98)00090-5)
- [48] Hamilton J.T.G., Christie W.W. Mechanisms for ion formation during the electron impact-mass spectrometry of picolinyl ester and 4,4-dimethyloxazoline derivatives of fatty acids // *Chem. Phys. Lipids.* – 2000. – Vol. 105. – P. 93-104. – [https://doi.org/10.1016/S0009-3084\(99\)00133-4](https://doi.org/10.1016/S0009-3084(99)00133-4)
- [49] Spitzer V., Bordignon S.A. de L., Schenkel E. P., Marx F. Identification of nine acetylenic fatty acids, 9-hydroxystearic acid and 9,10-epoxystearic acid in the seed oil of *Jodina rhombifolia* hook et arn. (Santalaceae) // *Journal of the American Oil Chemists Society.* – 1994. – Vol. 71. – P. 1343-1348. – <https://doi.org/10.1007/BF02541352>
- [50] Harvey D.J. Picolinyl esters as derivatives for the structural determination of long chain branched and unsaturated fatty acids // *Biomed. Mass Spectrom.* – 1982. – Vol. 9. – P. 33-38. – <https://doi.org/10.1002/bms.1200090107>
- [51] Dobson G., Christie W.W. Structural analysis of fatty acids by mass spectrometry of picolinyl esters and dimethyloxazoline derivatives // *Trends Anal. Chem.* – 1996. – Vol. 15. – P. 130-137.
- [52] Christie W.W. Gas chromatography-mass spectrometry methods for structural analysis of fatty acids // *Lipids.* – 1998. – Vol. 33. – P. 343-353.
- [53] Spitzer V. Structure analysis of fatty acids by gas chromatography-low resolution electron impact mass spectrometry of their 4,4-dimethyloxazoline derivatives - a review // *Prog. Lipid Res.* – 1997. – Vol. 35. – P. 387-408.
- [54] Harvey D.J. Picolinyl esters for the structural determination of fatty acids by GC/MS // *Mol. Biotechnol.* – 1998. – Vol. 10. – P. 251-260

[55] Harvey D.J. Picolinyl esters as derivatives for the structural determination of long chain branched and unsaturated fatty acids // *Biomed. Mass Spectrom.* – 1982. – Vol. 9. – P. 33-38.

[56] Zhang, J.Y., Yu, Q.T., Liu, B.N., Huang, Z.H. Chemical modification in mass spectrometry IV. 2-Alkenyl-4,4-dimethylloxazolines as derivatives for double bond location of long-chain olefinic acids // *Biomed. Environ. Mass Spectrom.* – 1988. – Vol. 15. – P. 33-44. – <https://doi.org/10.1002/bms.1200150106>

[57] Morris, L. J., 1102. The oxygenated acids of isano (boleko) oil // *Journal of the Chemical Society.* – 1963. – P. 5779-5781. – <https://doi.org/10.1039/JR9630005779>

[58] Badami R.C., Patil K.B. Structure and occurrence of unusual fatty acids in minor seed oils // *Progress in Lipid Research.* – 1981. – Vol. 19. – P. 119-153. – [https://doi.org/10.1016/0163-7827\(80\)90002-8](https://doi.org/10.1016/0163-7827(80)90002-8)

[59] Smith C.R. (Jr) Occurrence of unusual fatty acids in plants // *Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids.* – 1971. – Vol. 11. – P. 137, 139-177. – [https://doi.org/10.1016/0079-6832\(71\)90005-X26](https://doi.org/10.1016/0079-6832(71)90005-X26)

[60] Krewson C.F. Naturally occurring epoxy oils // *Journal of the American Oil Chemists Society.* – 1968. – Vol. 45. – P. 250-256. – <https://doi.org/10.1007/BF02652421>

[61] Harper D.B., Hamilton J.T.G., O'Hagan D. Identification of threo-ig-fluoro-9,10-Dihydroxystearic acid: a novel cofluorinated fatty acid from *Dichapetalum toxicarium* seeds // *Tetrahedron Lett.* – 1990. – Vol. 31, № 52. – P. 7661-7662. – [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)97325-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)97325-8)

[62] Walsh M.C., Klopfenstein W.E., Harwood J.L. The short chain condensing enzyme has a widespread occurrence in the fatty acid synthetases from higher plants // *Phytochemistry.* – 1990. – Vol. 29. – P. 3797-3802. – [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(90\)85334-C](https://doi.org/10.1016/0031-9422(90)85334-C)

[63] Dummel R., Kun E. Studies with Specific Enzyme Inhibitors: XII. Resolution of DL-erythro-fluoropicric acid into optically active isomers // *J. Biol. Chem.* – 1969. – Vol. 244, Issue 11. – P. 2966-2971.

[64] Keck R., Haas H. Retey Synthesis of stereospecifically deuterated fluoroacetic acid and its behaviour in enzymic aldoltype condensations // *J. FEBS Lett.* – 1980. – Vol. 114, Issue 2. – P. 287-292.

[65] Marletta M.A., Srere P.A., Walsh C. Stereochemical outcome of processing of fluorinated substrates by ATP citrate lyase and malate synthase // *Biochemistry* 1981. – Vol. 20, Issue 13. – P. 3719-3722. – <https://doi.org/10.1021/bi00516a008>

[66] Meyer J. J. M., Grobbelaar N., Vleggaar R., Louw A.I. Fluoroacetyl-Coenzyme A Hydrolase-Like Activity in *Dichapetalum cymosum* // *J. Plant Physiol.* – 1991. – Vol. 139, Issue 3. – P. 369-372. – [https://doi.org/10.1016/S0176-1617\(11\)80352-4](https://doi.org/10.1016/S0176-1617(11)80352-4)

[67] Peters R. A., Wakelin R. W., Buffa P., Thomas L.C. Biochemistry of Fluoroacetate Poisoning. The isolation and some properties of the fluorotricarboxylic acid inhibitor of citrate metabolism // *Proc. R. Soc. Lond. B.* – 1953. – Vol. 140. – P. 497-506. – <https://doi.org/10.1098/rspb.1953.0004>

[68] Peters RA, Hall RJ. The toxicity to rabbits and some other animals of the fluoro-fatty acid present in the seed of *Dichapetalum toxicarium* // *J. Sci. Food Agric.* – 1960 – Vol. 11. – P. 608-612.

[69] Pattison F.L.M. Industrial Toxic Agents Toxic Aliphatic Fluorine Compounds. – Elsevier Monographs. – Elsevier, Amsterdam, 1959.

[70] Peters R.A. Mechanism of the Toxicity of the Active Constituent of *Dichapetalum Cymosum* and Related Compounds // In book: *Advances in Enzymology and Related Areas of Molecular Biology* / Book Editor(s): F. F. Nord. – 1957. – Vol. 18. – P. 141-142. – <https://doi.org/10.1002/9780470122631.ch3>

---

---

**Резюме***T. B. Харламова***ТАБИҒИ ФТОРОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАР**

2-хабарлама.

Шолуда құрамында орторы бар табиғи қосылыстар туралы ақпараттар ұсынылған. Бұл хабарламада негізгі материал құрамында ортары бар табиғи туындылармен, фторлы май қышқылдары сияқты, олардың табиғи нысандарда таралуы, бөліп алу және сәйкестендіру әдістері, сипатталған түзілу механизмдерімен байланысқан.

**Түйін сөздер:** фторлы биологиялық белсенді органикалық заттар, фторлы май.

**Summary***T. V. Kharlamova***NATURAL FLUORORGANIC COMPOUNDS**

2-nd Report.

The review provides information on fluorine-containing natural compounds. In this report, the main material is associated with such natural fluorine-containing derivatives as fluorine-containing fatty acids, their distribution in natural objects, methods of isolation and identification, described mechanisms of formation.

**Keywords:** fluorine-containing organic biologically active substances, fluorinated fatty acids.

Т. К. ДЖУМАДИЛОВ, Р. Г. КОНДАУРОВ, Х. ХИМЭРСЭН, А. М. ИМАНҒАЗЫ

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ НАТРИЯ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫМИ СИСТЕМАМИ, СОСТОЯЩИМИ ИЗ СЛАБЫХ И СИЛЬНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

**Аннотация.** Методами электропроводности, рН-метрии и атомно-эмиссионной спектроскопии была изучена сорбция ионов натрия в водной среде активированными, в результате дистанционного взаимодействия, интерполимерными системами, состоящими из слабых (полиметакриловая кислота–поли-4-винилпиридин) и сильных (иониты КУ-2-8–АВ-17) полиэлектролитов.

**Ключевые слова:** гидрогели, интерполимерные системы, сорбция, полиметакриловая кислота, поли-4-винилпиридин, ацетат натрия.

До настоящего времени в гидрометаллургии редких и других металлов успешно использовались сорбционные и экстракционные способы разделения и концентрирования металлов, и технологии на их основе. Из двух технологий, экстракции и сорбции, в настоящее время предпочтение отдается сорбционным методам из-за ряда их преимуществ перед экстракционными. Сорбционные методы более экологичны, и обладают малым числом технологических циклов по сравнению с экстракционными технологиями [1-3].

Сорбционные технологии, однако, обладают некоторыми ограничениями. Как известно, разработанные к настоящему времени многочисленные ионообменные смолы (ИОС), проявляют селективность только к одному конкретному иону, в то время как, технологические растворы, могут содержать комплекс других ценных компонентов. Присутствие многочисленных ионов осложняет селективную сорбцию целевого иона. Предыдущие исследования показали возможность взаимодействия компонентов интерполимерной системы с ионами поливалентных металлов (редкоземельные металлы, ионы переходных металлов, щелочноземельные металлы) [4,5]. Однако до сих пор остается неясным вопрос о взаимодействиях интерполимерных систем чисто по ионному механизму, в частности, с ионами щелочными металлами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Оборудование.** Для измерения удельной электропроводности и рН водных растворов были использованы кондуктометр МАРК 603 (Россия) и рН-метр Metrohm 827 рН-Lab (Швейцария). Массу набухших образцов гидрогелей для последующего расчета степени набухания определяли взвешиванием на электронных аналитических весах SHIMADZUAY220 (Япония).

*Материалы.* Исследования проводились в водной среде и в растворе 6-водного ацетата натрия (концентрация по  $\text{Na}^+$  = 15,29; 25,4 и 100 мг/л). Был использован гидрогель поли-4-винилпиридин (гП4ВП) компании Sigma-Aldrich, сшитый дивинилбензолом. Гидрогели полиметакриловой кислоты были синтезированы в присутствии сшивающего агента N,N-метилен-бис-акриламида и окислительно-восстановительной системы  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{--Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в водной среде. Синтезированный гидрогель ПМАК измельчался на мелкие дисперсии и разделялся по фракциям. В работе также использованы промышленные иониты КУ-2-8 и АВ-17-8, переведенные в кислотные и основные формы, соответственно.

Для исследовательской задачи из синтезированного гидрогеля ПМАК и П4ВП составляли интергелевую пару гель полиметакриловой кислоты – гель поли-4-винилпиридин (гПМАК-гП4ВП), из ионитов – интерполимерную пару КУ-2-8–АВ-17-8. Коэффициенты набухания гидрогелей составили  $K_{\text{н(гПМАК)}} = 97,4$  г/г,  $K_{\text{н(гП4ВП)}} = 3,20$  г/г.

*Эксперимент.* Эксперименты проводились при комнатной температуре. Исследования интерполимерной системы осуществлялись следующим образом: каждый гидрогель или ионит в сухом виде помещался в отдельные полипропиленовые сетки. Гидрогель ПМАК и ионит КУ-2-8 были предварительно оставлены в дистиллированной воде на сутки для набухания. Время набухания поликислот 19 ч, время набухания полиоснований – 4,5 ч, время активации – 2,5 ч. Далее активированные гидрогели помещались в солевой раствор. Электропроводность и рН надгелевой жидкости определяли в присутствии гидрогелей в растворе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В предыдущих работах были изучены возможности дистанционного взаимодействия различных интергелевых систем на основе слабых электролитов с ионами щелочноземельных, переходных и редкоземельных металлов. Было установлено, что интергелевые системы на основе кислотных и основных гидрогелей способны дистанционно взаимодействовать по ионному и координационному механизму различными ионами.

На рисунке 1 представлены зависимости удельной электропроводности водных растворов ацетата натрия в присутствии интерполимерной системы от времени. Как видно из рисунка 1, электропроводность водной среды незначительно изменяется со временем практически для всех соотношений ионообменных смол, кроме интервала времени 22–28 часов. В интервале 22–28 ч, удельная электропроводность резко уменьшается, причем максимальное снижение наблюдается при 25 ч, что указывает на уменьшение за это время числа носителей заряда.

На рисунке 2 представлена зависимость электропроводности растворов от мольного соотношения ИОС во времени. На этом рисунке представлены

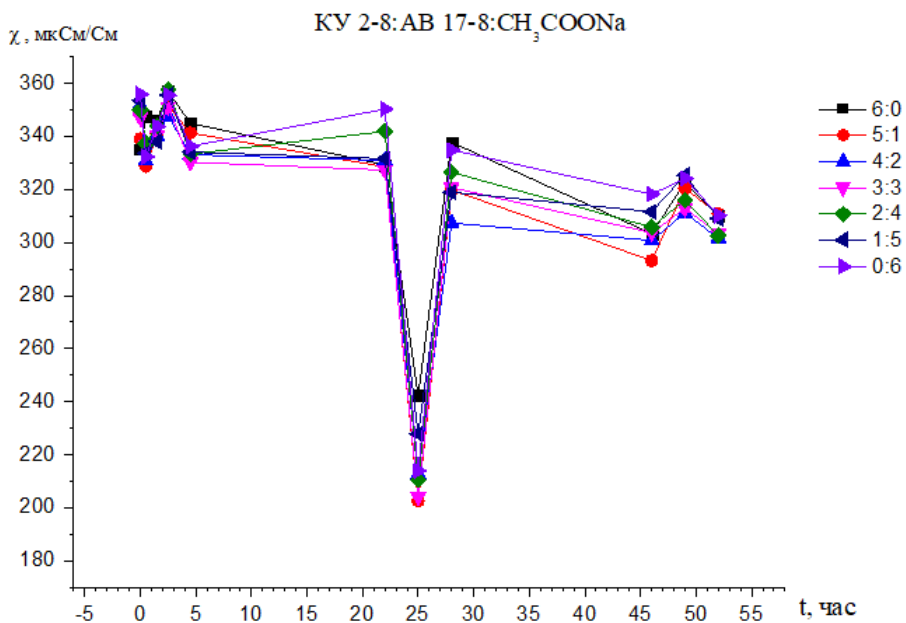


Рисунок 1 – Зависимость удельной электропроводности водных растворов от времени в присутствии интерполимерной системы КУ-2-8–АВ-17-8

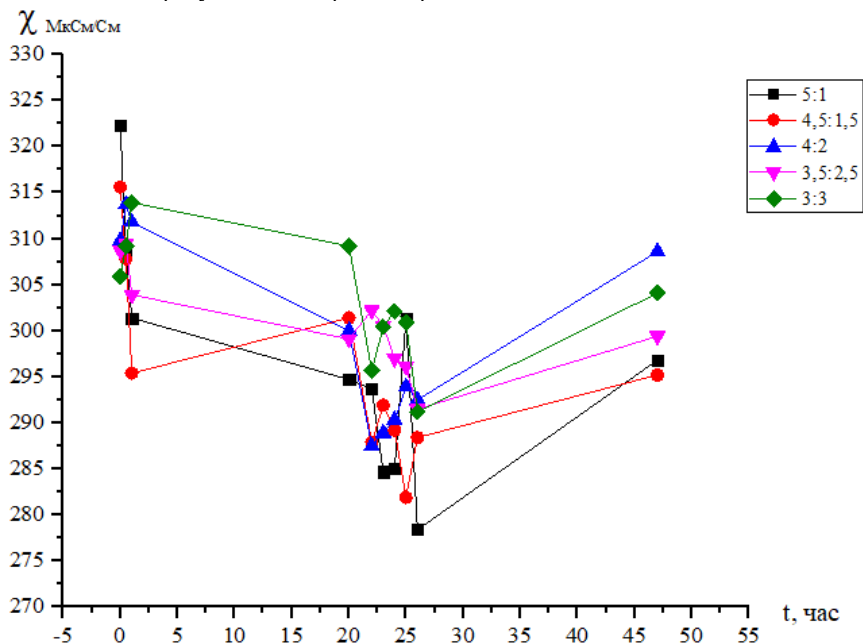


Рисунок 2 – Зависимость удельной электропроводности водных растворов от времени в присутствии интерполимерной системы КУ-2-8–АВ-17-8



результаты подробного исследования в интервале времени 20–27 часов. Как видно из рисунка, в интервале времени 20–27 часов наблюдаются небольшие пики, указывающие на незначительный рост электропроводности в узком интервале. Область максимального снижения электропроводности отличаются для разных соотношений гидрогелей.

На рисунке 3 представлена зависимость рН водных растворов от времени в присутствии интерполимерной системы КУ-2-8–АВ-17-8. Как видно из рисунка 3, для интерполимерных систем наблюдаются скачки роста и снижения рН. Рост рН связан с тем, что протон, отщепленный от кислотной группы, присоединяется к атому азота полиоснования, в результате чего снижается концентрация ионов водорода в водной среде, которая наблюдается на графике. Таким образом, в результате дистанционного взаимодействия обе ИОС, подвергаясь взаимной активации, переходят в высокоионизованное состояние.

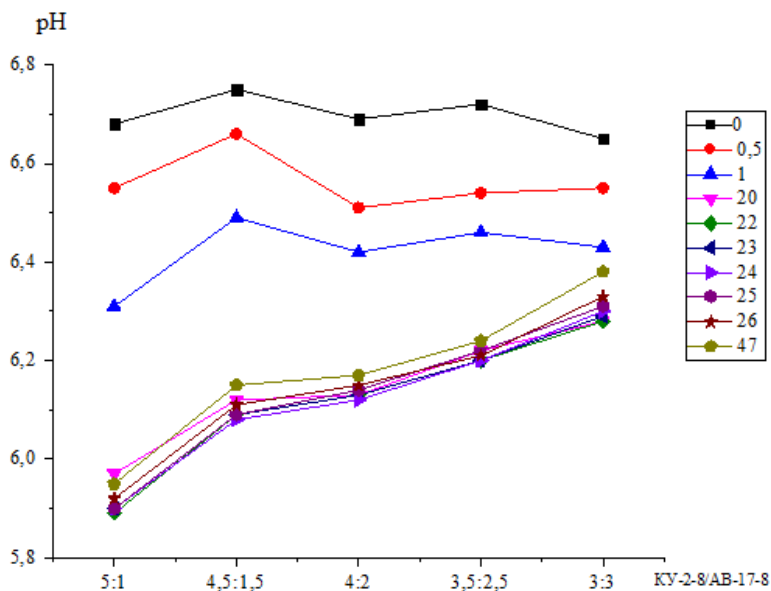


Рисунок 3 – Зависимость рН водных растворов от времени в присутствии интергелевой системы КУ-2-8–АВ-17-8

Зависимость изменения концентрации ионов водорода от мольного соотношения гидрогелей от времени представлена на рисунке 4. В начальной области времени, рН растворов резко снижается, затем скорость снижения рН замедляется до 22 ч. При 22 ч наблюдаем максимальное снижение рН водной среды, что указывает на максимальный рост рН около 22–25 ч. С дальнейшим ростом времени взаимодействия, рН незначительно вырос, и далее перешел в параллельные, относительно абсцисс, кривые.

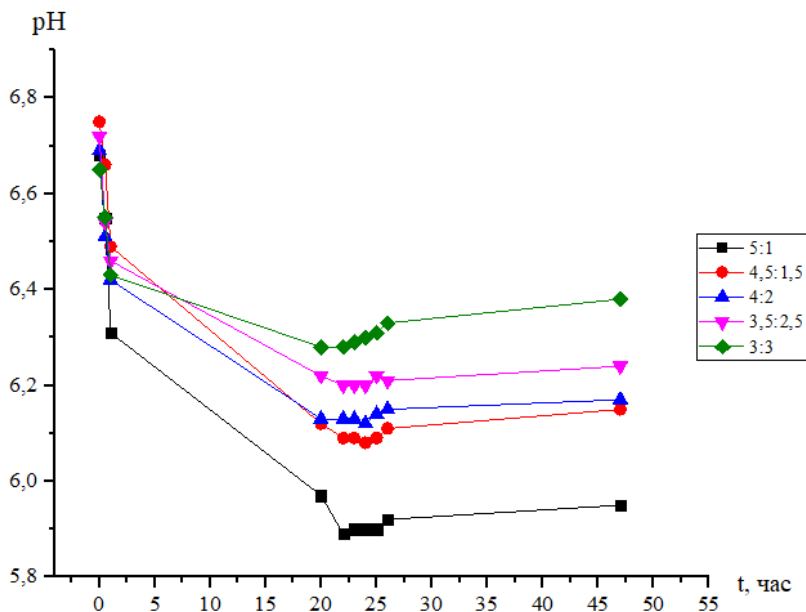


Рисунок 4 – Зависимость pH водных растворов от времени в присутствии интерполимерной системы КУ-2-8–АВ-17-8

Причем относительное снижение pH зависит от соотношения как исходных кислотных, так и основных полимеров. При соотношении 5:1 (КУ-2-8–АВ-17-8) мы наблюдаем максимальное снижение. При соотношении 3:3 проявляется минимальное значения pH. Эти результаты указывают на то, что при соотношении 5:1 незначительное количество протона от кислотных групп расходуется на нейтрализацию основной группы АВ-17-8. Остальная часть кислотных групп с течением времени дислоцируется в большей степени, увеличивая содержания ионов водорода и уменьшая значения pH водной среды. Эти данные подтверждают глубокое дистанционное взаимодействие между сильнокислотными и сильноосновными полиэлектролитами.

На рисунке 5 сравнивается сорбционная способность исходных ионообменных сорбентов с интерполимерной системой на основе КУ-2-8 и АВ-17-8. Выбранные ионообменные сорбенты являются давно разработанными, хорошо изученными и широко исследуемыми в различных сорбционных технологиях полимерами.

Результаты атомно-абсорбционного спектроскопии, представленные на рисунке 5, показывают, что после сорбции интерполимерной системой КУ-2-8, АВ-17-8 ионов натрия указывает на сложность процесса связывания щелочного иона с межузловыми звеньями ионообменных сорбентов. Сравнение сорбционной активности исходных полимеров показывает, что КУ-2-8 значительно лучше связывает ионы, чем АВ-17-8.

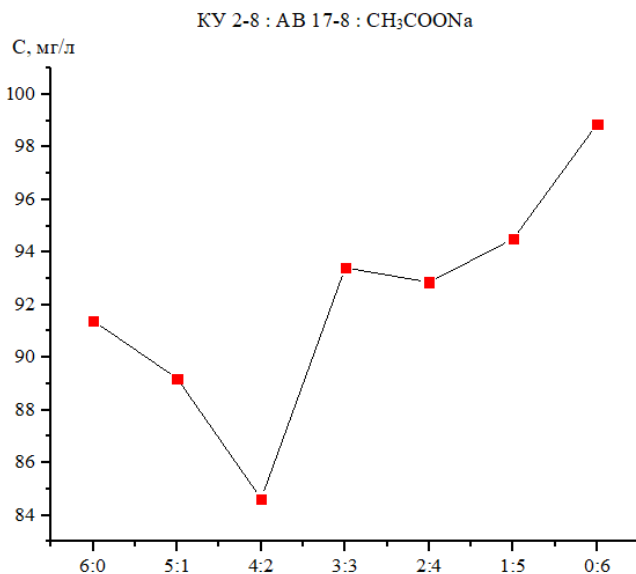


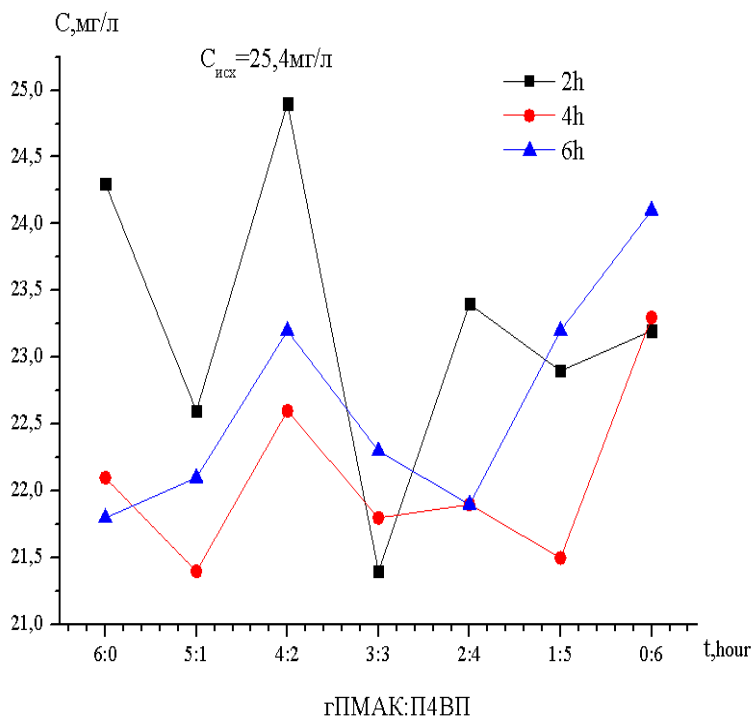
Рисунок 5 – Зависимость концентрация натрия в водном растворе после сорбции интерполимерной системой КУ-2-8–АВ-17-8.

Рост степени сорбции натрия по сравнению с гПАК относительно точки максимального связывания 8,9%

При переходе в интерполимерную систему мы наблюдаем значительный рост сорбции интерполимерной системы по сравнению с исходными полимерами, максимальные значения связывания которых наблюдаются при мольном соотношении КУ-2-8–АВ-17-8 равном 4:2.

Далее с ростом содержания АВ-17-8 в интерполимерной системе сорбция ионов ухудшается, однако остается высокой относительно виртуальной линии, предполагающих сорбционную активность смесей исходных ионообменных сорбентов. В точке максимальной сорбции, интергелевая система на 8,9 % лучше сорбирует ионов натрия, чем сорбент КУ-2-8. Данное явление можно объяснить с точки зрения взаимной активации исходных полимеров, в результате чего происходит нейтрализация  $H^+ + OH^- = H_2O$  и увеличение ионизации и диссоциации функциональных групп с образованием групп без противоионов.

*Интергелевая система гПМАК-гП4ВП.* Как видно из рисунка 6, для интергелевой системы гПМАК-гП4ВП при соотношении 3:3 при 2 ч наблюдается максимальная сорбция. В течение 4 ч максимальная сорбция наблюдается при соотношениях 5:1 и 1:5, а при 6 ч сорбции – при соотношении 2:4. Для сравнения с предыдущими системами КУ-2-8–АВ-17-8, состоящие из сильнокислотных и сильноосновных звеньев, изучена сорбция ионов натрия интерполимерной системой, состоящей из слабокислотного гПМАК и слабоосновного гП4ВП. Как видно из рисунка 6, при 2 ч сорбции наблюдается



Исходная концентрация соли в растворе 25,4 мг/л,  $K_n(\text{гПМАК})=97,4\text{г/г}$ .  
Исходная концентрация натрия 15,29мг/л. Рост связывания относительно гПМАК 19,2%.

Рисунок 6 – Зависимость концентрации натрия от времени в водном растворе после сорбции интерполимерной системой гПМАК-П4ВП.

резкий скачок в сорбционной активности интерполимерной системы гПМАК – гП4ВП. Сравнение сорбционной способности исходных компонентов указывают на то, что для гПМАК характерны более глубокие сорбции, чем для гП4ВП. При переходе от 2 до 6 ч концентрация соли в растворе понижается от 24,3 до 21,6мг/л, в то же время снижается от 24,5 до 23,2 мг/л для гП4ВП.

Результаты атомно–абсорбционной спектроскопии, представленные на рисунке 7 показывают, что при 4 ч сорбции, максимальное значение наблюдается при мольном соотношении гПМАК:гП4ВП равном 5:1. Значение сорбции относительно гПМАК при соотношении 5:1 составляет 19,2%.

**Заключение.** Полученные данные изучения дистанционного взаимодействия между слабыми полиэлектролитами гидрогелями полиакриловой кислотой и поли-4-винилпиридином, и сильными полиэлектролитами – ионообменными смолами КУ-2-8 и АВ-17-8 – показали наличие дистанционного взаимодействия между гидрогелями, значительно влияющие на электрохимические и сорбционные свойства исходных полимерных сеток.

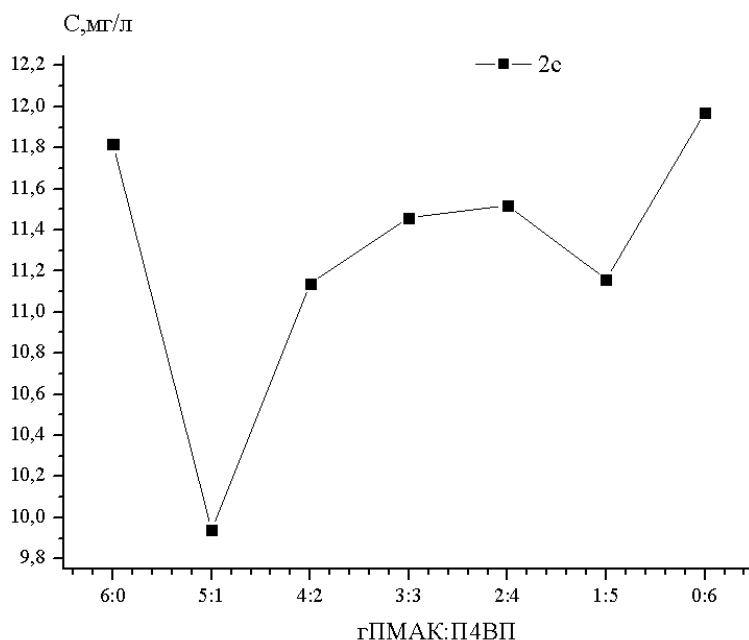


Рисунок 7 – Зависимость концентрации ионов натрия от соотношения гПМАК-гП4ВП в присутствии интергелевой системы гПМАК-гП4ВП от соотношения компонентов

Установлено, что в интервале 20-26 часов дистанционного взаимодействия наблюдается резкое снижение удельной электропроводности в системе КУ-2-8 – АВ-17 в присутствии ацетата натрия. В промежуточных областях обнаружена область высокой сорбции ионов натрия. Рост степени сорбции ионов натрия для системы КУ-2-8 – АВ-17 относительно точки максимального связывания исходных сорбентов составил 8,9%.

Была исследована сорбционная активность интерполимерной системы гПМАК-гП4ВП от соотношения гидрогелей и установлена высокая сорбция ионов натрия близких к крайнему соотношению областях. Рост степени сорбции натрия для системы гПМАК-П4ВП относительно точки максимального связывания составил 19,2%.

Установлено, что интерполимерная система гПМАК-гП4ВП подвергается наилучшей взаимной активацией, в результате чего, при определенных условиях, сорбция ионов натрия значительно выше (19,2%), чем у системы КУ-2-8–АВ-17-8 (8,9%). Возрастание степени сорбции ионов относительно исходных гидрогелей объясняется формированием высоко ионизированных межзвучных звеньев в результате взаимной активации кислотных и основных полиэлектролитов.

*Работа выполнена при поддержке Комитета науки министерства образования и науки Республики Казахстан (проекты AP05131302 и AP05131451).*

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Abilov Zh.A., Grazulevicius J.V., Akimov A.A. Influence of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels mutual activation in intergel system on their sorption properties in relation to lanthanum (III) ions // Polymer Bulletin. – 2017. – Vol. 74. – P. 4701-4713. – DOI: 10.1007/s00289-017-1985-3
- [2] Ferreira N.N., Ferreira L.M.B., Cardoso V.M.O., Boni F.I., Souza A.L.R., Gremião M.P.D. Recent advances in smart hydrogels for biomedical applications: From self-assembly to functional approaches // European Polymer Journal. – 2018. – N 99. – P.117-133. – DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.12.004
- [3] Ramírez E., Burillo S.G., Barrera-Díaz C., Roa G., Bilyeu B. Use of pH-sensitive polymer hydrogels in lead removal from aqueous solution // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – N 192(2). – P. 432-439. – DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.04.109
- [4] Wissocq A., Beaucaire C., Latrille C. Application of the multi-site ion exchanger model to the sorption of Sr and Cs on natural clayey sandstone // Applied Geochemistry. – 2018. – N 93. – P. 167-177. – DOI: 10.1016/j.apgeochem.2017.12.010
- [5] Dubey S.S., Grandhi S. Sorption studies of yttrium (III) ions on nano maghemite // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2016. – N 4(4). – P. 4719-4730. – DOI: 10.1016/j.jece.2016.11.006

REFERENCES

- [1] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Abilov Zh.A., Grazulevicius J.V., Akimov A.A. Influence of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels mutual activation in intergel system on their sorption properties in relation to lanthanum (III) ions // Polymer Bulletin. 2017. Vol. 74. P. 4701-4713. DOI: 10.1007/s00289-017-1985-3
- [2] Ferreira N.N., Ferreira L.M.B., Cardoso V.M.O., Boni F.I., Souza A.L.R., Gremião M.P.D. Recent advances in smart hydrogels for biomedical applications: From self-assembly to functional approaches. European Polymer Journal. 2018. N 99. P.117-133. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.12.004
- [3] Ramírez E., Burillo S.G., Barrera-Díaz C., Roa G., Bilyeu B. Use of pH-sensitive polymer hydrogels in lead removal from aqueous solution // Journal of Hazardous Materials. 2011. N 192(2). P. 432-439. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.04.109
- [4] Wissocq A., Beaucaire C., Latrille C. Application of the multi-site ion exchanger model to the sorption of Sr and Cs on natural clayey sandstone // Applied Geochemistry. 2018. N 93. P. 167-177. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2017.12.010
- [5] Dubey S.S., Grandhi S. Sorption studies of yttrium (III) ions on nano maghemite // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2016. N 4(4). P. 4719-4730. DOI: 10.1016/j.jece.2016.11.006

Резюме

*Т. Қ. Жұмаділов, Р. Г. Кондауров, Х. Химэрсэн, А. М. Имангазы*

ӘЛСІЗ ЖӘНЕ КҮШТІ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТТЕРДЕН ТҰРАТЫН  
ИНТЕРПОЛИМЕРЛІК ЖҮЙЕЛЕРМЕН НАТРИЙ ИОНДАРЫ  
СОРБЦИЯСЫНЫҢ КЕЙБІР ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Электртерістілік, рН-метр және атомды эмиссионды спектроскопиялық әдістермен натрий ионының сорбциясы сулы ортада активтендірілді, нәтижесінде қашықтан әрекеттесу, интерполимерлі жүйелер – әлсіз (полиметакрил қышқылы-поли-4-винилпиридин) және күшті (КУ2-8 – АВ-17) полиэлектролиттерден тұрады.

---

**Түйін сөздер:** гидрогелдер, интерполимерлі жүйе, сорбция, полиметакрил қышқылы, поли-4-винилипиридин, натрий ацетаты.

### Summary

*T. K. Jumadilov, R. G. Kondaurov, K. Khimersen, A.M. Imangazy*

#### SOME FEATURES OF SODIUM IONS SORPTION BY INTERPOLYMER SYSTEMS CONSISTING OF WEAK AND STRONG POLYELECTROLYTES

The sorption of sodium ions in an aqueous medium by activated, as a result of remote interaction, interpolymer systems consisting of weak (polymethacrylic acid – poly-4-vinylpyridine) and strong (ion exchangers KU-2-8 – AB-17) polyelectrolytes was studied using the methods of electrical conductivity, pH-metry and atomic emission spectroscopy).

**Keywords:** hydrogels, interpolymer systems, sorption, polymethacrylic acid, poly-4-vinylpyridine, sodium acetate.

А. Б. БАЕШОВ, Б. Э. МЫРЗАБЕКОВ, У. А. АБДУВАЛИЕВА

«Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ,  
Алматы, Қазақстан Республикасы

## СЕЛЕНИТ-ИОНДАРЫ БАР ТҮЗ ҚЫШҚЫЛДЫ МЫС (II) ЕРІТІНДІСІНДЕ МЫС ЭЛЕКТРОДТАРЫН ӨНДІРІСТІК АЙНЫМАЛЫ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАУ КЕЗІНДЕ СЕЛЕН ҰНТАҚТАРЫНЫҢ ТҮЗІЛУ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫ

**Аннотация.** Мақалада төрт валентті селен иондарының тұз қышқылды мыс (II) ерітіндісінде мыс электродтарын өндірістік айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі селен ұнтақтарының түзілу заңдылықтары алғаш рет зерттелінді. Зерттеу жұмыстары барысында екі мыс электродын өндірістік айнымалы токпен поляризациялаған кезде селен ұнтақтарының түзілетіндігі алғаш рет көрсетілді. Ұнтақтардың электродтар бетінде де және электролит кеңістігінде де түзілетіндігі анықталды. Электролиз кезінде тұз қышқылы ерітіндісінде мыс пластинкаларының бетінде қара түсті – мыс селениді және қызыл түсті аморфты селен ұнтақтары, ал электролит кеңістігінде таза қызыл түсті аморфты селен ұнтақтарының түзілетіндігі анықталды. Айнымалы токпен поляризацияланған мыс электродының анод жартылай периодында бір валентті мыс иондары түзілетіндігі, ал катод жартылай периодында мыс (II) иондары мыс (I) иондарына дейін тотықсызданып және бұл иондардың ерітінді кеңістігінде селен (IV) иондарын химиялық жолмен тотықсыздандыру нәтижесінде селен ұнтақтарының жоғарғы ток бойынша шығыммен түзілетіндігін көрсетеді. Сонымен қатар мақалада түзілген ұнтақтардың микроскопиялық және рентгенофазалық зерттеу нәтижелері келтірілген.

**Түйін сөздер:** селен, айнымалы ток, ұнтақ, мыс электроды, тұз қышқылы, электрохимия, электролиз.

Халкогендердің өкілі болып табылатын селен – технологиялық және биологиялық маңызды элементтердің бірі. Селен элементімен жартылай-өткізгіш технологиясы, целлюлозды-қағаз, минералды тыңайтқыштар және түсті металлургия өндірістері тығыз байланысты. Бұл элементтің биологиялық маңыздылығы оның адам организміндегі күшті табиғи антиоксидант қызметін атқаратындығы және де, метаболизм процесіне қатысып организмнің иммунологиялық жүйесін күшейтіп оны қолдайтындығы. Дегенмен, селен - адам организмі үшін қауіпті. Оның организмге қауіпсіз тәуліктік қажеттілігі 50–220 мкг. Осыған орай селеннің жетіспеушілігі ғана емес, әртүрлі өндіріс орындарынан шығатын селен қосылыстарының қалдықтарының қрошаған ортаға тасталуы, адам өмірі үшін қауіпті аурулардың тууына алып келеді. Сондықтан қазіргі таңда құрамында селені бар қалдықтарды әртүрлі әдістермен залалсыздандырып, олардан селеннің пайдалы қосылыстарын алу жұмыстары жан-жақты жүргізілуде.

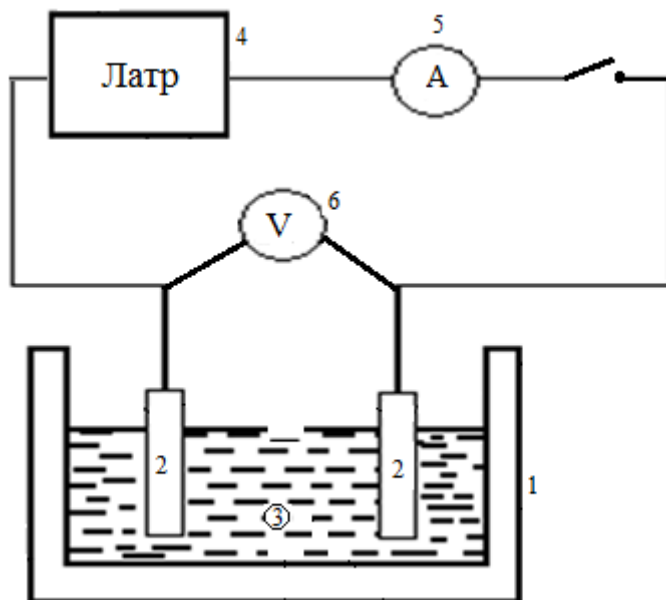
Қазіргі заман техникасының сұранысына ие болып жүрген бұл элементке және оның қосылыстарына қойылатын негізгі талап – олардың өте таза



болуы. Аталған элементтің қолданылу кеңістігі ұлғайған сайын оның химиялық, физико-химиялық және электрохимиялық қасиеттерін зерттеу қажеттілігі және олардың таза немесе тазалығы өте жоғары қосылыстарын алу технологиясын жасау мәселелері туындап отыр [1, 2].

Осыған орай біздің жұмысымызда дисперстілігі өте жоғары селен ұнтақтарын алуға мүмкіндік беретін электрохимиялық зерттеулер жүргізілді.

Біздің тәжірибелеріміз электрод кеңістіктері бөлінбеген электролизерде жүргізілді. Электролит ретінде екі валентті мыс иондары бар тұз қышқылы және төрт валентті селен иондарының ерітіндісі, ал электродтар ретінде екі мыс пластинасы қолданылды. Электролиз нәтижесінде түзілген ұнтақ массасы анықталып, селен ұнтағының түзілуінің ток бойынша шығым есептелінді. Электронды микроскопиялық – (СЭМ) JSM-5300LV типті сканирлеуші электронды микроскопы) қолдану арқылы электролиз нәтижесінде алынған ұнтақтардың өлшемдері, формасы анықталды. Электролиз нәтижесінде алынған селен ұнтақтарының және фазалық құрамы мен құрылымын 2,0 БСВ 24 – Си рентгендік түтікшесі бар ДРОН-3 (жалпы мақсатқа арналған рентгендік дифрактометр) қондырғысында рентгенфазалық талдау әдісі арқылы зерттелінді. Электролиз жүргізген қондырғының принципиальды схемалары 1-суретте келтірілген.



1-сурет – Мыс электродтарын айнымалы токпен поляризациялау арқылы селен ұнтақтарын алуға арналған қондырғының схемасы:

- 1 – электролизер; 2 – екі мыс электроды; 3 – электролит  $\text{Se(IV)}$ ,  $\text{CuCl}_2 + \text{HCl}$ ; 4 – латр;  
5 – айнымалы ток амперметрі; 6 – вольтметр

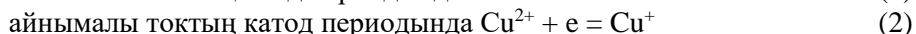
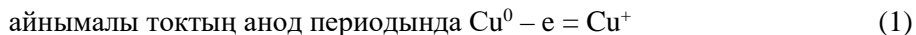
Тұз қышқылы ерітіндісінде селен (IV) және мыс (II) иондарының қатысында екі мыс электродын өндірістік айнымалы токпен поляризациялағанда селен ұнтақтарының катод бетінде және электролит кеңістігінде де түзілетіндігі алғаш рет анықталды. Зерттеу кезінде, түзілген ұнтақтарды бөліп алып, бірнеше қайтара дистилденген сумен шайып, кептіріп әрқайсысының ток бойынша шығымы анықталып отырды.

Селен (IV) иондарының тұз қышқылы ерітіндісінде айнымалы токпен поляризациялау кезінде селен ұнтақтарын түзе тотықсыздануына негізгі электролиз параметрлерінің (ток тығыздығы, электролит концентрациясы, ерітінді температурасы, мыс (II) иондарының концентрациясы) әсерлері зерттелінді.

Белгілі электрохимиялық әдістермен металл ұнтақтарын алу әдістерінің негізгі кемшілігі – металл иондарының электрохимиялық тотықсыздануы кезінде электродтағы ток тығыздығы шекті ток тығыздығынан жоғары болуына байланысты, электрод бетінде қосымша процесс – сутегі газы бөлінеді. Осының салдарынан металл ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымы (ТШ) әрдайым 80–90% төмен болады [3].

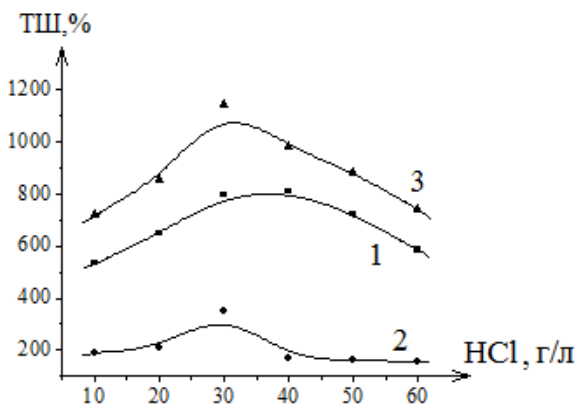
Біздің ұсынып отырған жұмысымызда селен (IV) иондарының тұз қышқылы ерітіндісінде айнымалы ток әсерімен металл ұнтағын түзе тотықсыздануы екі валентті мыс иондарының қатысында жан-жақты қарастырылды. Әдебиеттерде [4-7] Cu (II)-Cu (I) жүйесі көмегімен бірқатар аниондарды, метал иондарын элементті күйіне дейін тотықсыздандыру процестерін интенсификациялауға болатындығы және осы аталған процестерде мыс (II) иондарының катализатор қызметін атқарып жоғары ТШ қол жеткізуге болатындығы айтылған.

Селен (IV) иондарының өз ұнтақтарын түзе тотықсыздануының ТШ-на тұз қышқылының концентрациясының әсері қарастырылды. Қышқыл концентрациясының жоғарлауымен селен ұнтақтарының түзілуінің ТШ-ның мәні электродтар бетінде де электролизер кеңістігінде де максимум арқылы өтетіндігі және жалпы ток бойынша шығым шамамен 1200% жететіндігі анықталды (2-сурет). Мұндай жоғары ток бойынша шығыммен селен ұнтақтарының түзілуін былай түсіндіруге болады. Тұз қышқылды мыс (II) ерітіндіде мыс электродтарын айнымалы токпен поляризациялағанда оның анод және катод жартылай периодында төмендегі реакциялар бойынша бір валентті мыс иондары түзіледі:

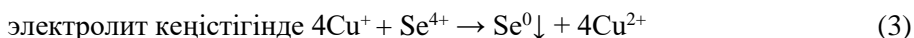


яғни, айнымалы токтың анод периодында екі мыс электродында (1) реакция бойынша бір валентті мыс иондары түзе еруімен қатар, ерітіндідегі екі валентті мыс иондарының айнымалы токтың катод периодында (2) реакция негізінде бір валентті мыс иондары түзе тотықсыздануы жүріп жатады. Осы (1) және (2) реакция нәтижесінде пайда болған мыс (I) – иондары тұз қышқылды ортада тұрақтылығы жоғары және өте активті тотықсыздандырғыш

2-сурет –  
Селен ұнтақтарының  
түзілуінің ток бойынша  
шығымына тұз қышқылы  
концентрациясының әсері:  
1 – катод бетінде;  
2 – электролизер кеңістігінде;  
3 – түзілген селен ұнтағының  
жалпы ТШ;  
 $i = 25 \text{ A/m}^2$ ,  $\tau = 0,5 \text{ сағ.}$ ,  
 $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{Se(IV)} = 10 \text{ г/л}$ ,  
 $\text{Cu(II)} = 10 \text{ г/л}$



қасиетке ие, нәтижесінде бұл иондар электродтар бетінде және электролит кеңістігінде селен (IV) иондарымен әрекеттесіп элементті селенге дейін тотықсыздандырып, қайтадан жаңа мыс (II) - иондары түзіледі:



Түзілген Cu (II) - иондары қайтадан айнымалы токтың катод периодында регенерацияланады, яғни катодта қайтадан бір валентті күйге дейін тотықсызданады. Нәтижесінде, бұл цикл тұрақты түрде қайталанып отырады. Электродтарда түзілген бір валентті мыс иондары тек электродтар бетінде ғана емес электролит көлемінде де (3) реакция негізінде қызыл түсті аморфты селен ұнтақтарының түзілуіне мүмкіншілік тудырады. 3-суретте қызыл түсті ұнтақ құрылымының Рентгенофазалық талдауы келтірілген. Ұнтақтар түзілу барысында Cu (II)-Cu (I) - жүйесі электрон тасымалдағыш катализатор қызметін атқарып, электролит кеңістігінде түзілген селен ұнтақтарының максималды ток бойынша шығыммен түзілуіне мүмкіндік жасайды.

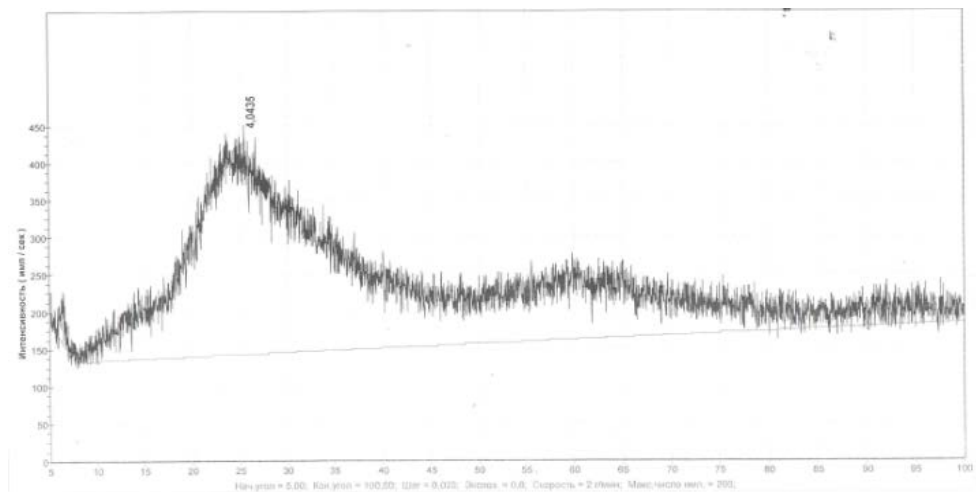
Айта кету керек, тұз қышқылы ерітіндісінде мыс электродының анодты ионизациялануы және екі валентті мыс (II) иондарының катодты тотықсыздануы сатылы түрде жүреді. Ал төменгі ток тығыздықтарында электродтарда түзілген негізгі өнім – бір валентті мыс иондары болып табылады.

Ары қарай тұз қышқылының концентрациясының жоғарылауымен ұнтақтардың түзілуінің ТШ-ы біртіндеп төмендейді. Бұл құбылысты, [8-10] авторлардың еңбектерінде көрсетілген тұз қышқылының жоғары концентрацияларында бір валентті мыс хлоридтерінің күрделі комплексті қосылыстары түзілетіндігімен және бұл кешенді қосылыстардың мыс (I) иондарының тотықсыздандырығыш қабілетінің төмендеуімен түсіндіруге болады.

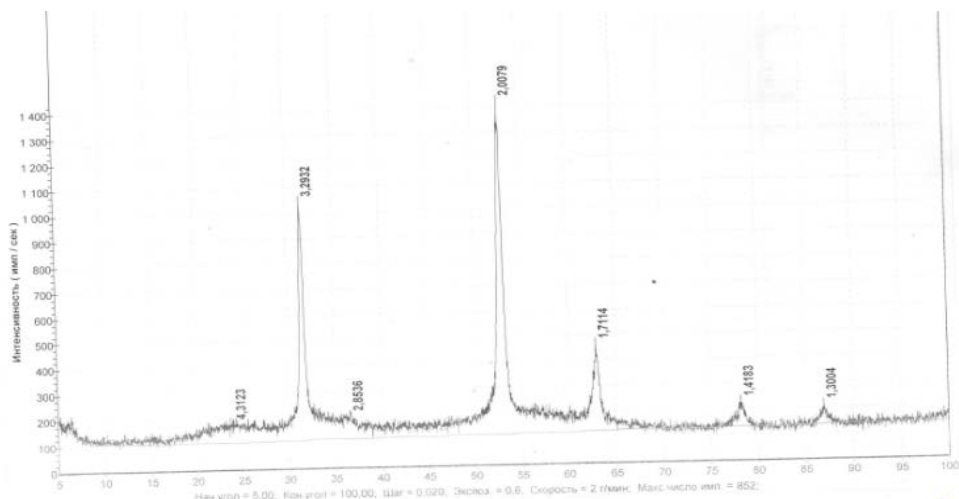
Осы жоғарыда айтылған реакциялардың әсерінен ерітінді көлемінде түзіліп жатқан қызыл түсті ұнтақтармен қатар екі мыс электродтарының бетінде селен (IV) иондарының тотықсыздануы жүріп, мыс электродтарының бетінде қара түсті мыс селенидінің ұнтақтарының түзілуі орын алады және ол төменгі (4) реакция нәтижесінде орын алады:



Бұл құбылысты жаңадан түзілген активті селен ұнтақтарының мыс электродымен әсерлесуімен түсіндіруге болады. Түзіліп жатқан мыс селенидің ұнтақтарын сүзіп, жуып массасы өлшенді және Рентгенофазалық әдіс арқылы құрылымы анықталды (4-сурет). Электролиз нәтижесінде алынған аморфты селен және мыс селениді ұнтақтарының рентгендік анализі нәтижелерін талдай келе, олардың рентгеннограммасындағы барлық рефлексстер сәйкесінше аморфты селен және мыс селениді қосылыстарына сай келетіндігі анықталды (3- және 4-суреттер).



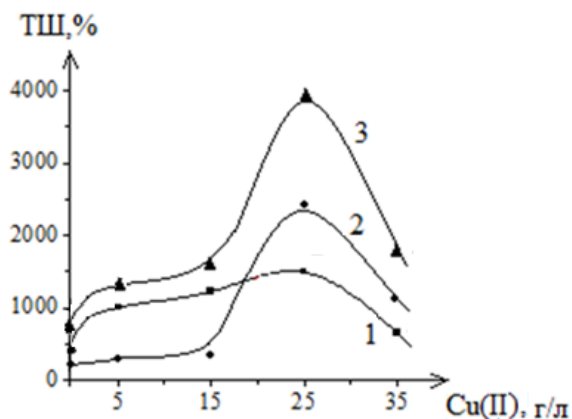
3-сурет – Электролиз нәтижесінде электролит көлемінде түзілген қызыл түсті аморфты селен ұнтағының рентгенограммасы



4-сурет – Электролиз кезінде мыс электродтарының бетінде түзілген қара түсті мыс селениді ұнтағының рентгенограммасы

Металл халькогенидтері дәлірек айтқанда мыс селениді жоғары температураларда ( $1000^{\circ}$  жоғары) термиялық немесе селен буларының  $400^{\circ}\text{C}$  температурада қатты металмен әрекеттестіру негізінде алатын және т.б. әдістері белгілі [11]. Ал біздің жұмысымызда қарапайым жағдайда жаңадан түзілген активті селен ұнтақтары, бөлме температурасында мыс электродымен әрекеттесіп мыс селенидінің түзілетіндігін көрсетеді.

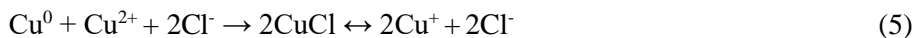
Селен (IV) иондарының айнымалы валентті Cu (II)-Cu (I) электрокаталитикалық жүйесі қатысында тотықсыздануына мыс (II) иондарының концентрациясының әсері 0-35 г/л аралығында зерттелінді. Мыс (II) иондарының концентрациясының жоғарылауымен ұнтақтардың түзілуінің ТШ-ы жоғарылап, жалпы ТШ шамамен 4000% дейін жететіндігі 5-суретте көрсетілген.



5-сурет – Мыс электродтарын айнымалы токпен поляризациялау кезінде селен ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымына ерітіндідегі мыс (II) иондарының концентрациясының әсері:

1 – катод бетінде; 2 – электролизер кеңістігінде; 3 – түзілген селен ұнтағының түзілуінің жалпы ТШ;  $i = 12,5 \text{ A/m}^2$ ,  $\tau = 0,5 \text{ сағ.}$ ,  $t = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{Se(IV)} = 10 \text{ г/л}$ ,  $\text{HCl} = 30 \text{ г/л}$

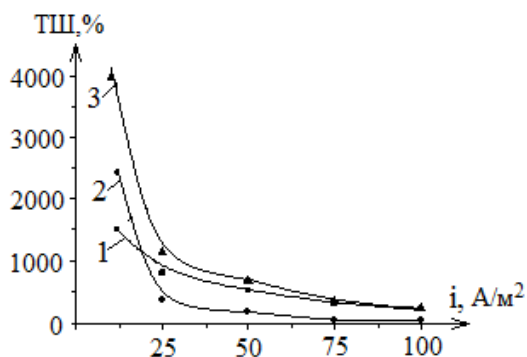
Селен ұнтақтарының ток бойынша шығымының өте жоғары мәндерге ие болуын, мыс (II) иондарының химиялық диспропорция реакциясы нәтижесінде ерітінді көлемінде өте көп мөлшерде мыс (I) иондарының түзілуімен түсіндіруге болады:



Химиялық (5) реакция нәтижесінде түзілген бір валентті мыс иондары, селен ұнтақтарының түзілуі жалпы ұнтақтардың түзілуінің ток бойынша шығымының өте үлкен мәндерге ие болуына жағдай туғызады.

Осы (5) реакция нәтижесінде ерітінді кеңістігінде тотықсыздандырғыш мыс (I) иондарының концентрациясы артып, селен ұнтақтарының түзілуінің ТШ жоғарлатады. Айта кету керек, мыс (II) иондарының қатысынсыз электролиз жүргізгенімізде ТШ ең төменгі мәндерге ие.

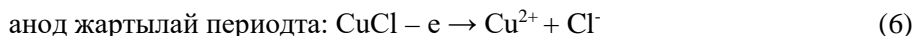
Селен (IV) иондарының Cu (II)-Cu (I) электрокаталитикалық жүйесі қатысында тотықсыздануына ток тығыздығының әсері 12,5–100 А/м<sup>2</sup> аралығында зерттелінді. Өндірістік айнымалы ток тығыздығының жоғарылауымен ТШ төмендейтіндігі (6-сурет 1,2,3-кисықтар) анықталды. Белгілі әдеби деректерде тұрақты ток әсерімен электролизді жүргізгенде, ток тығыздығының жоғарылауы Тафель теңдеуі негізінде анодтағы электрод потенциалы оң бағытқа қарай, ал катодта теріс бағытқа қарай ығысуы болатындығы айтылған [12]. Яғни, анодтағы электрод потенциалы оң бағытқа ығысуы салдарынан ерітінді кеңістігіндегі Cu (I) иондарының ары қарай мыс (II) иондарына дейін тотығу реакциясының жүруіне мүмкіншілік тудырып, тотықсыздандырғыштардың мөлшерін азайтады (6-реакция).



6-сурет – Айнымалы токпен поляризацияланған мыс электродындағы селен ұнтақтарының түзілуінің ток бойынша шығымына ток тығыздығының әсері:

1 – катод бетінде; 2 – электролизер кеңістігінде; 3 – түзілген селен ұнтағының жалпы ТШ; Cu(II) = 25 г/л,  $\tau = 0,5$  с.ғ.,  $t = 25$  °C, Se(IV) = 10 г/л, HCl = 30 г/л

Осы (6) реакцияның жүруі, ерітіндіде Cu (I) иондарының үлесінің азаюына алып келеді, осының салдарынан ұнтақтардың түзілуінің ТШ төмендеуі орын алады:



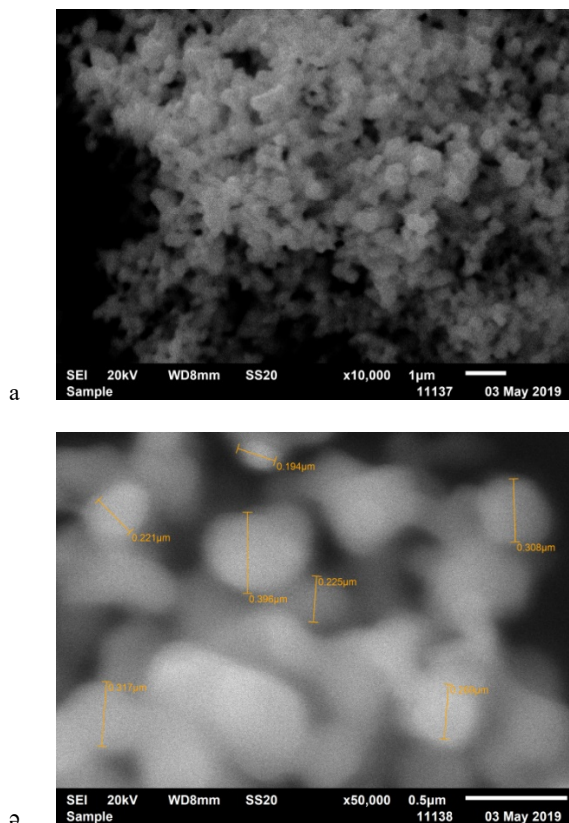
ал катод жартылай периодта мыс (II) иондары элементті күйге дейін бірден тотықсызданады:



Біздің жағдайымызда, осы көрсетілген реакциялар орын алады, олар селен ұнтақтардың түзілуіне әсерін тигізеді.

Жүргізілген зерттеулер соңында түзілген селен және мыс селениді ұнтақтарына сканерлеуші электрондық микроскоп және элементті анализ көмегімен талдау-зерттеу жұмыстары жүргізіліп, ұнтақ өлшемдері және құрамы анықталды. Сканерлеуші электрондық микроскоп көмегімен селен ұнтағын 50 000 есеге дейін үлкейтіп түсірілген кескінінде ұнтақ өлшемдері шамамен 0,200–0,275 мкм аралығында болатындығын (7ә-сурет) көрсетті. Электролиз

кезінде электролит көлемінде алынған қызыл түсті селен ұнтағының элементті анализінің мәліметтерін қарастырғанымызда ерітінді кеңістігінде тазалығы 93% жуық аморфты селен ұнтақтары түзілетіндігі 1-кестеде көрсетілген. Зерттеу нәтижелері электролит көлемінде де аздап болса да мыс селенидінің түзілетіндігін көрсетеді.

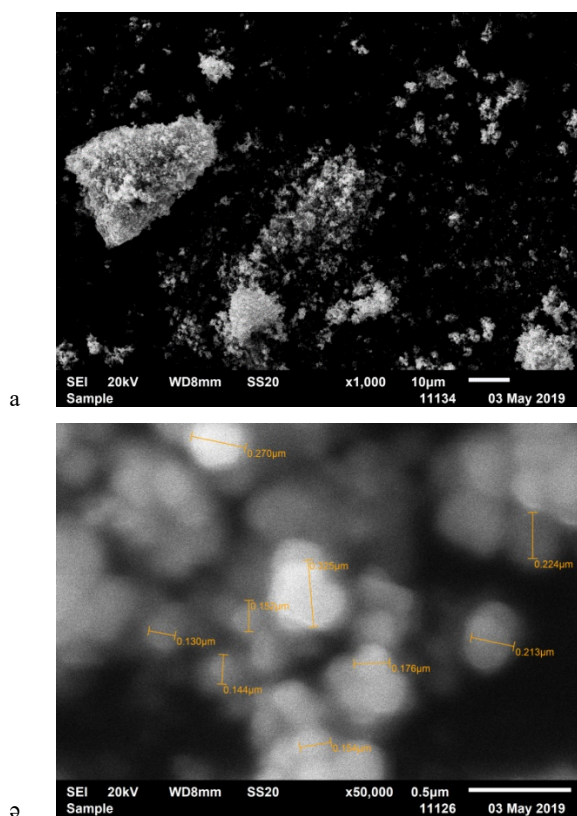


7-сурет – Электролиз кезінде электролит көлемінде түзілген қызыл түсті селен ұнтағының микросуреті: а – (x10 000), ә – (x50 000) үлкейтілген,  $i_k = 50 \text{ A/m}^2$ , Cu (II) иондарының қатысында ерітінді кеңістігінде түзілген ұнтақтар

1-кесте – Электролиз кезінде электролит көлемінде түзілген қызыл түсті селен ұнтағының элементтік анализі

Спектрлер	O	Cl	Cu	Se	Барлығы, %
1 - Спектр	0,96	1,75	3,58	93,71	100,00
2 - Спектр	0,98	2,31	4,41	92,30	100,00
3 - Спектр	1,07	2,32	4,05	92,57	100,00
Орташа	1,00	2,13	4,01	92,86	100,00

Электролиз кезінде электрод бетінде түзілген мыс селениді ұнтағының микросуреті 8-суретте келтірілген (а, ә кескіні). Суреттерден ұнтақтардың көлемдері шамалас біргелкі екендігін байқауға болады. Тек кейбір жерлерінде ұсақ бөлшектердің топтасып, үлкен көлем бергендері байқалады. Алынған мыс селениді ұнтағының өлшемін 50 000 есеге үлкейткенде (8-сурет ә кескіні) бөлшектер размері шамамен 0,150–190 мкм аралығында. Электро-



8-сурет – Электролиз кезінде мыс электродтары бетінде түзілген мыс селениді ұнтағының микросуреті: а – (x1000), ә – (x50 000) үлкейтілген,  $i_k = 12,5 \text{ A/m}^2$ , Cu (II) иондарының қатысында электрод бетінде түзілген ұнтақтар

2-кесте – Электролиз кезінде электродтар бетінде түзілген қара түсті мыс селениді ұнтағының элементтік анализі

Спектрлер	O	Cl	Cu	Se	Барлығы, %
1 - Спектр	1,36	4,56	24,81	69,28	100,00
2 - Спектр	1,44	5,12	26,50	66,94	100,00
3 - Спектр	1,78	4,60	24,64	68,97	100,00
Орташа	1,53	4,76	25,32	68,40	100,00



лиз кезінде электродтар бетінде түзілген қара түсті мыс селениді ұнтағының элементті анализінің мәліметтері – орта есеппен 68,40% селен және 25,32% мыс түзілетіндігін көрсетеді (1-кестеде).

Сонымен, жүргізілген зерттеу нәтижелері бойынша келесі қорытындылар жасауға болады:

- Алғаш рет өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризацияланған екі мыс электродының тұз қышқылды мыс (II) иондарының ерітіндісінде – селен және мыс селениді ұнтақтарының түзілетіндігі алғаш рет көрсетілді. Өндірістік айнымалы токты қолдану кезінде, мыс электродтарының бір валентті мыс иондарын түзе ерітіндігі және бұл иондар тотықсыздандырғыш активтілік көрсетіп, нәтижесінде селен және мыс селениді ұнтақтарын өте жоғары ток бойынша шығыммен алуға болатындығы алғаш рет көрсетілді.

- Селен (IV) иондарын тұз қышқылды ортада айнымалы валентті мыс (II) – мыс (I) иондарының жүйесі қатысында ұнтақтар түзе тотықсызданатындығы көрсетілді. Электролиз нәтижесінде – селен және мыс селениді ұнтақтарының түзілетіндігі және олардың өлшемі 150-250 мкм тең болатыны анықталды.

#### ӘДЕБИЕТ

[1] Ivanov N.S., Bayeshov A.B., Myrzabekov B.E. Electrochemical behavior of selenium as part of composite electrode in sulfuric acid medium // Сборник трудов 4 международной научно-практической конференции «Проблемы инновационного развития нефтегазовой индустрии». – Алматы, 2014. – С. 209-213.

[2] Bayeshov A.B., Ivanov N.S., Myrzabekov B.E. Electrochemical behavior of selenium as part of composite electrode in sulfuric acid medium // Journal of Advances in Chemistry. – India, 2014. – Vol. 7, N 3. – P. 1378-1384.

[3] Кудрявцев Н.Т., Михайлов И.И., Новиков А.А. Получение высокодисперсного медного порошка // Порошковая металлургия. – 1963/ – № 3. – С. 18-24.

[4] Башов А., Кожаков Б.К., Букетов Е.А. Электрокаталитическое восстановление селена (VI) в соляной кислоте // Докл. АН СССР. – 1984. – Т. 278, № 3. – С. 646-648.

[5] Башов А., Бейбитова А.Д. Электрохимическое восстановление селенит- и селенат-ионов в солянокислом растворе // Физико-химического основы переработки минерального сырья Казахстана. – Алма-Ата, 1986. – С. 271-276.

[6] Башов А. Электрохимическое поведение «трудновосстанавливаемых»  $\text{XO}_4^{n-}$ -ионов халькогенов в кислых растворах // Тез. докл. Всесоюз. координац. совещ. по проблеме химич. обогащения. – Караганда, 1986. – С. 74.

[7] А.с. 1114071 СССР. Способ получения элементарного селена / Башов А., Кожаков Б.Е., Башова А.К., Букетов Е.А. (не подлежит опубликованию в открытой печати).

[8] Астахова Р.К., Красиков Б.С. К вопросу об электрохимическом поведении меди в солянокислых растворах // Журн. прикл. хим. – 1971. – Т. 44, № 2. – С. 363-371.

[9] Костромин А.И., Бадакшанов Р.М. применение медного электрода в гальваностатической кулонометрии // Журн. анал. хим. – 1974. – Т. 29, № 9. – С. 1782-1787.

[10] Черная С.С., Мацевский Б.П., Фиошин Е.В. Потенциометрическое исследование комплексообразования ионов меди (I) и (II) в хлоридных водных растворах // Изв. АН ЛатССР. – 1983. – № 3. – С. 336-339.

[11] Чижигов Д.М., Счастливый В.М. Селен и Селениды. – М., 1964. – 320 с.

[12] Башов А. Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтеза их соединений. – Алма-Ата: Наука, 1990. – 108 с.

REFERENCES

- [1] Ivanov N.S., Bayeshov A.B., Myrzabekov B.E. Electrochemical behavior of selenium as part of composite electrode in sulfuric acid medium // Sbornik trudov 4 mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Problemy innovacionnogo razvitiya neftegazovoj industrii». Almaty, 2014. P. 209-213.
- [2] Bayeshov A.B., Ivanov N.S., Myrzabekov B.E. Electrochemical behavior of selenium as part of composite electrode in sulfuric acid medium // Journal of Advances in Chemistry. India, 2014. Vol. 7, N 3. P. 1378-1384.
- [3] Kudryavcev N.T., Mihajlov I.I., Novikov A.A. Poluchenie vysokodispersnogo mednogo poroshka // Poroshkovaya metallurgiya. 1963. N 3. P. 18-24.
- [4] Baeshov A., Kozhakov B.K., Buketov E.A. Elektrokataliticheskoe vosstanovlenie svena (VI) v solyanoy kislote // Dokl. AN SSSR. 1984. Vol. 278, N 3. P. 646-648.
- [5] Baeshov A., Bejbitova A.D. Elektrohimiicheskoe vosstanovlenie selenit- i selenat-ionov v solyanokislom rastvore // Fiziko-himicheskogo osnovy pererabotki mineral'nogo syr'ya Kazahstana. Alma-Ata, 1986. P. 271-276.
- [6] Baeshov A. Elektrohimiicheskoe povedenie «trudnovosstanavlivaemyh» HO<sub>4</sub>n--ionov hal'kogenov v kislyh rastvorah // Tez. dokl. Vsesoyuzn. koordinac. soveshch. po probleme himich. obogashcheniya. Karaganda, 1986. P. 74.
- [7] A.s. 1114071 SSSR. Sposob polucheniya elementarnogo svena / Baeshov A., Kozhakov B.E., Baeshova A.K., Buketov E.A. (ne podlezhit opublikovaniyu v otkrytoj pechati).
- [8] Astahova R.K., Krasikov B.S. K voprosu ob elektrohimiicheskome povedenii medi v solyanokislyh rastvorah // Zhurn. prikl. him. 1971. Vol. 44, N 2. P. 363-371.
- [9] Kostromin A.I., Badakshanov R.M. primeneniye mednogo elektroda v gal'vanostatiicheskoy kulonometrii // Zhurn. anal. him. 1974. Vol. 29, N 9. P. 1782-1787.
- [10] Chernaya S.S., Maceevskij B.P., Fioshin E.V. Potenciometriicheskoe issledovaniye kompleksobrazovaniye ionov medi (I) i (II) v hlorldnyh vodnyh rastvorah // Izv. AN LatSSR. 1983. N 3. P. 336-339.
- [11] Chizhikov D.M., Schastlivyj V.M. Selen i Selenidy. M., 1964. 320 p.
- [12] Baeshov A. Elektrohimiicheskije metody izvlecheniya medi, hal'kogenov i sinteza ih soedinenij. Alma-Ata: Nauka, 1990. 108 p.

Резюме

*А.Б. Баешов, Б.Э. Мырзабеков, У.А. Абдувалиева*

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРОШКОВ СЕЛЕНА  
ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ МЕДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ПРОМЫШЛЕННЫМ  
ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ В СОЛЯНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ МЕДИ (II),  
СОДЕРЖАЩЕМ СЕЛЕНИТ-ИОНЫ

Впервые исследованы закономерности формирования порошков селена при поляризации промышленным переменным током медных электродов в солянокислом растворе меди (II), содержащем селен (IV) – ионы. Впервые показано, что при поляризации промышленным переменным током медных электродов образуются порошки селена. Показано, что порошки образуются как на поверхности электродов, так и в пространстве электролита. Установлено, что при проведении электролиза в соляной кислоте на поверхности медных пластинок образуются селенид меди черного цвета и аморфный селен красного цвета, в объеме электролита же образуются только аморфные порошки селена красного цвета. При поляризации медных электродов

переменным током в анодном полупериоде образуются ионы меди (I), а в катодном полупериоде ионы меди (II) восстанавливаются до ионов меди (I) и они в объеме раствора химическим путем восстанавливают ионы селена (IV), в результате этого образуются порошки селена с высоким выходом по току. В статье также приведены результаты микроскопического и рентгенофазового анализов полученных порошков.

**Ключевые слова:** селен, переменный ток, порошок, медный электрод, соляная кислота, электрохимия, электролиз.

### Summary

*A. B. Baeshov, B. E. Myrzabekov, U. A. Abduvalieva*

#### REGULARITIES OF THE FORMATION OF SELENIUM POWDERS WHEN POLARIZING COPPER ELECTRODES BY AN INDUSTRIAL ALTERNATING CURRENT VARIABLE IN SELENIUM IONS CONTAINED HYDROCHLORIC COPPER (II) SOLUTION

The laws of the formation of selenium powders investigated for the first time by the polarization of industrial alternating current of copper electrodes in selenium (IV) - ions contained copper (II) hydrochloric acid solution. It is shown for the first time that selenium powders are formed on the copper electrodes which polarized by industrial alternating current. It was shown that powders are formed both on the surface of the electrodes and in the space of the electrolyte. It was established that during electrolysis in hydrochloric acid, black colored copper selenide and red colored amorphous selenium are formed on the surface of copper plates, while only red amorphous selenium powders are formed in the electrolyte volume. During polarization of copper electrodes by alternating current, copper (I) ions are formed in the anode half-period, and copper (II) ions are reduced to copper (I) in the cathode half-period and they reduced selenium (IV) ions in the solution volume by the chemical way, as a result of which obtained high current efficiency selenium powders. Also in this article presents the results of microscopic and x-ray phase analyzes of the obtained powders

**Keywords:** selenium, alternating current, powder, copper electrode, hydrochloric acid, electrochemistry, electrolysis.

*Р. А. ТАШКАРАЕВ, Б. Ш. КЕДЕЛЬБАЕВ, Ж. У. МАХМУДОВ, А. Б. ОРМАНОВА*

Университет Дружбы народов им. акад. А. Куатбекова, Шымкент, Республика Казахстан

## **ПРОМОТИРОВАННЫЕ ФЕРРОСПЛАВАМИ НИКЕЛЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА**

**Аннотация.** В работе представлена методика и технология модификации ферросплавами сплавных никелевых катализаторов гидрирования бензола. Подробно изучено влияние природы металла катализатора, модифицирующих добавок, размера частиц, технологических параметров. Получены достоверные данные по фазовому, гранулометрическому и химическому составам, пористой структуре, сорбционной способности по водороду, объясняющих активность, селективность и стабильность катализаторов. Предложены принципы научного подбора оптимальных катализаторов, модифицирующих компонентов для селективного гидрирования бензола.

Синтезированные никелевые катализаторы испытаны в процессе гидрирования бензола до циклогексана в жидкой фазе.

**Ключевые слова:** бензол, ферросплавы, катализатор, синтез, гидрогенизация.

Развитие органической химии, нефтехимии и промышленного органического синтеза показало, что одним из самых перспективных методов переработки ароматических соединений является его каталитическое гидрирование. Получаемые при этом продукты пользуются большим спросом в фармацевтической, химической, нефтехимической, медицине и в др. Циклогексан и его производные приобрели широкое применение и в других отраслях промышленности. Циклогексан используется в основном для производства капролактама, адипиновой кислоты и гексаметилендиамина, т.е. как сырье для производства синтетических волокон, а также различных смол. В связи с вышеуказанным, научные работы, направленные на усовершенствование технологий синтеза полупродуктов для производства различных синтетических волокон и смол, являются весьма актуальными [1].

Для Центрально-Азиатского региона практически не проводятся процессы деароматизации легких фракций нефти, в том числе бензина. Причиной тому являются, во-первых, малая производительность и небольшой срок службы используемых промышленных катализаторов, во-вторых, недостаточный ассортимент промышленно важных катализаторов и технологии.

Поэтому, несмотря на возросшую потребность промышленности в продуктах селективного гидрирования ароматических соединений, проблема разработки новых высокоэффективных и модификации существующих катализаторов промышленного назначения до настоящего времени остается нерешенной. Это связано с тем, что в литературе практически отсутствуют данные систематических исследований процесса гидрирования ароматических соединений на многокомпонентных никелевых системах катализаторов в жидкой фазе. В частности, подробно не изучено влияние природы металла

катализатора, модифицирующих добавок, размера частиц, технологических параметров.

Экспериментальные исследования по получению катализаторов, содержащих добавки проводили в высокочастотной плавильной печи марки ОКБ-8020. Полученные катализаторы использовали для гидрирования бензола и физико-химических исследований.

Полученный сплав содержит в своем составе Ni, Al, NiAl, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, NiAl<sub>3</sub>. Многие ученые [2-4] считают, что наиболее активными катализаторами являются компонентные соединения NiAl<sub>3</sub> и Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. Формирование структуры катализатора из Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> протекает через так называемую скелетную стадию, при которой часть скелета распадается с образованием мелких частиц никеля.

Важная роль при получении высококачественного катализатора отводится выбору метода сушки легкоокисляющихся катализаторов и скелетного никеля. Отмывку катализаторов от воды рекомендуется тщательно производить метанолом или другими спиртами алифатического ряда. Кроме того, наилучшим способом сушки катализаторов является процесс удаления воды при низких давлениях и температурах.

Активность скелетных никелевых катализаторов определяется в основном содержанием фазы NiAl<sub>3</sub> в сплавах, следовательно, данная фаза является активной в реакциях гидрогенизации непредельных органических соединений. Для проведения этих реакций в промышленности применяется скелетный никель из Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, Ni (50%Al) сплава, который состоит в основном из алюмонидов NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. Введение добавок различных металлов в Ni–Al сплавы является наиболее эффективным способом получения высокопроизводительных модифицированных никелевых скелетных катализаторов, обладающих высокой активностью, селективностью и стабильностью в гидрогенизационных процессах [5-8].

Введение модифицирующих добавок в никелевые сплавы формируют новые дополнительные активные центры, в частности, алюминиды, изменяют фазовый состав выщелоченных сплавов, то есть, скелетных катализаторов.

Поскольку никелевые катализаторы исследованы в достаточной степени, мы ограничились приведением данных фазового состава, структуры; удельной поверхности сплавов и катализаторов на основе алюмо-никелевых сплавов, модифицированных ферросплавами.

Следует отметить, что в литературе недостаточно освещено влияние ферросплавов на физико-химические свойства сплавных алюмо-никелевых катализаторов. В связи с этим нами исследовано влияние ферросиликохрома (далее ФСХ), ферромolibдена (далее ФМо), ферротитана (ФТi) и ферросиликокальция (далее ФСК) на фазовый состав и структуру алюмо-никелевых сплавов и катализаторов. Выбор в качестве модифицирующих компонентов скелетных катализаторов ферросплавов обусловлен их легкой доступностью, дешевизной и содержанием в них легирующих добавок [8], которые в процессе выщелачивания катализаторов переходят в оксиды различных степеней валентности (Mo, Fe). Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика алюмо-никелевых сплавов и катализаторов с добавками ферросплавов

Модифицирующие добавки	Сплавы				Катализаторы			
	площадь фаз, %			Ф <sub>x</sub>	NiAl <sub>3</sub>	Параметр кристалл. решетки (a), нм	Размер кристалла (L), нм	Удельная поверхность (S) м <sup>2</sup> /г
	NiAl <sub>3</sub>	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	Al+NiAl <sub>3</sub> эвтектика					
Ni – Al = 50 – 50								
–	50	40	10	–	1,25	0,353	5,4	1,5
Ni – 50% Al – ФСК								
3-10,0	50	39	7	3	1,28	0,353	4,7	110
Ni – 50% Al – ФМо								
3-10,0	48	44	12	6	1,33	0,353	4,6	130
Ni – 50% Al – ФTi								
3-10,0	45	33	11	10	1,36	0,353	3,4	112,5
Ni – 50% Al – ФСХ								
3-10,0	44	39	11	8	1,33	0,353	3,2	122,4

Из данных таблицы 1 видно, что модифицирующие металлы оказывают существенное влияние на качественный и количественный состав и структуру исходных сплавов и катализаторов. Добавки создают кроме обычных для сплава Ni–Al (50–50) фаз – NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> и эвтектики (NiAl<sub>3</sub>+Al) новые фазы – Ф<sub>x</sub> пока еще не расшифрованные

Площади фаз NiAl<sub>3</sub> и Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> колеблются в пределах 45-50 и 33-44% и они уменьшаются с ростом концентрации металлов в сплавах [9]. Катализаторы состоят из скелетного никеля γ–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> и Ф<sub>x</sub>. Модифицирующие добавки не влияют на параметр кристаллической решетки никеля, но значительно размельчают его кристаллы (от 5,4 до 3,2 нм); увеличивают удельную поверхность катализатора до 130,0 м<sup>2</sup>/г.

Таким образом, введение в Ni–50% Al сплав добавок ферросплавов существенно влияет на фазовый состав, структуру и удельную поверхность скелетных никелевых катализаторов.

Результаты анализа химического состава исходных сплавов и катализаторов методом локального рентгеноспектрального анализа на микроанализаторе “Samebaх” фирмы Самеса приведены в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что химический состав сплавов соответствует шихтовому, и наблюдаемые различия находятся в пределах ошибок измерений. Содержание алюминия в модифицированных катализаторах в 2,3–3,2 раза выше, чем в скелетном никеле (50% Al) без добавки. Это связано, по-видимому, с высокой коррозионностойкостью соединения (Ф<sub>x</sub>) неизвестного состава.

Таблица 2 – Результаты рентгеноспектрального микроанализа химического состава исходных сплавов и катализаторов

Состав	Образец	Содержание компонента, % масс.		
		Ni	Al	Me
Ni-Al	шихта	50,0	50,0	–
	сплав	48,7	51,3	–
	катализатор	96,8	3,2	–
Ni-Al-ФСК	шихта	45,0	50,0	5,0
	сплав	43,2	52,0	4,8
	катализатор	83,0	7,5	9,5
Ni-Al-ФСХ	шихта	45,0	50,0	5,0
	сплав	44,15	51,0	4,85
	катализатор	79,9	10,5	9,6
Ni-Al-ФМо	шихта	45,0	50,0	5,0
	сплав	44,15	51,0	4,85
	катализатор	81,02	9,0	9,98

Результаты рентгеноспектрального анализа показывают, что неизвестная фаза Фх в различных катализаторах имеет неодинаковый состав (таблица 3). Только при добавлении ферромолибдена к скелетному никелевому катализатору в составе выщелоченных фаз катализаторов и сплавов обнаруживаются следующие составляющие компоненты – 2-4%, Мо – 5-12%. В случае добавки

Таблица 3 – Результаты рентгеноспектрального микроанализа неизвестной фазы Фх, обнаруженной в модифицированных катализаторах

Состав сплавов		Химический состав		
химический, масс. %	фазовый	отдельных фаз, масс. %	катализаторов, масс. %	выщелоч. фаз, масс. %
Ni – Al – ФМо				
Ni – 45,0 Al – 46,0 Fe – 2,0 Mo – 3,0	(Ni – 0,56 Mo – 0,33 Fe – 0,11) Al <sub>3</sub>	Ni – 43,2 Al – 45,0 Fe – 4,0 Mo – 12	Ni – 88,2 Al – 3,5 Fe – 1,6 Mo – 5	Ni – 78 Al – 3,5 Fe – 2 Mo – 12
Ni – Al – ФСХ				
Ni – 44,3 Al – 45 Fe – 2,5 Cr – 3,5 Si – 1,0	(Ni – 0,51 Сх – 0,25 Fe – 0,17 Si – 0,1) Al <sub>3</sub>	Ni – 41,3 Al – 42,7 Fe – 3,2 Cr – 3,3 Si – 1,4	Ni – 87,2 Al – 3,1 Fe – 1,6 Cr – 2,0 Si – 0,9	Ni – 79 Al – 3,0 Fe – 0,5 Cr – 0,1 Si – –
Ni – Al – ФСК				
Ni – 43,5 Al – 44,2 Fe – 2,5 Ca – 0,8 Si – 0,9	(Ni – 0,45 Ca – 0,1 Fe – 0,15 Si – 0,15) Al <sub>3</sub>	Ni – 40,5 Al – 42,0 Fe – 2,7 Ca – 0 Si – 0	Ni – 86,7 Al – 3,3 Fe – 1,5 Ca – 0 Si – 0	Ni – 76 Al – 3,1 Fe 0,4 Ca – 0 Si – 0

ферросиликокальция к скелетному никелевому катализатору в составе щелоченных фаз катализаторов и сплавов Fe присутствует в количестве 0,4–2,7%, Ca и Si составе фаз катализаторов не обнаружено.

Таким образом, ферросплавсодержащие никелевые катализаторы представляют собой сложную систему, в которой добавки формируют новые центры активации. Как показывают результаты рентгеноспектрального анализа в случае добавки ферромolibдена число таких центров значительно увеличивается за счет включений Fe и Mo, чем и объясняется их высокая каталитическая активность в реакции гидрирования бензола до циклогексана.

Дисперсность катализаторов влияет на активность и селективность катализаторов. Авторами было показано в работах [10], что наибольшей активностью обладают катализаторы из Ni–Al сплавов с наименьшими размерами кристаллов, наибольшим содержанием интерметаллида NiAl<sub>3</sub>, дендритной неоднородностью. Также учеными [11] подтверждено, что основной причиной изменения активности является диспергирование зерен катализаторов и возрастание фактора эффективности, имитирующего химическое промотирование.

Исследован гранулометрический состав скелетных никелевых катализаторов с добавками ФСХ, ФХ, ФСК и ФМо ферросплавов. Данные микроскопического и электронно-микроскопического исследования гранулометрического состава скелетных никелевых катализаторов приведены в таблице 4. Видно, что характер распределения частиц по фракциям зависит от природы и содержания модифицирующих добавок в исходных никелевых сплавах. Во всех катализаторах преобладают частицы с R = 0–2 мкм, концентрация которых достигает 75–89%. С ростом количества добавок в сплавах от 3 до 9% масс. концентрация частиц с R = 0–2 мкм в катализаторах по различному уменьшается в пределах 89–75% в зависимости от природы легирующих металлов. Кроме того, модифицирующие добавки увеличивают также концентрацию частиц с R = 2–4 мкм. Результаты оптической микроскопии показывают, что практически все исследуемые скелетные никелевые катализаторы обогащены на 90–99% частицами с R<sub>макс</sub> = 1–5 мкм.

Таблица 4 – Результаты микроскопического и электронно-микроскопического исследования скелетных никелевых (50%Al) катализаторов с добавками ферросплавов

Катализатор	Распределение частиц % по размерам R, мкм					
	0-2	2-4	4-6	6-8	> 8	T <sub>3</sub>
Ni (50%Al)	77	8	6	2	7	0,12
Ni – 3-10% ФСК	78	8	8	4	2	0,45
Ni – 3-10% ФTi	82	12	4	1	1	0,41
Ni – 3-10% ФMo	85	6	5	2	1	0,35
Ni – 3-10% ФСХ	83	6	6	3	1	0,36



В каталитических процессах решающую роль играет доля поверхности, доступная для реагирующих веществ. Большая удельная поверхность Ni – Реней обусловлена его пористостью. Действие раствора щелочи на сплавы приводит к образованию высокопористого катализатора.

Нами изучена пористая структура скелетных никелевых катализаторов с добавками ферросплавов. Изотермы сорбции аргона показывают, что формы гистерезисных петель для большинства модифицированных никелевых катализаторов характеризуются параллельным расположением адсорбционных и десорбционных ветвей в средней области относительных давлений и по классификации де Бура [12] относятся к А-типу, что свидетельствует о преобладании цилиндрических пор. Максимумы порового распределения не выделяются, но можно заметить, что они находятся в близкой области.

В таблице 5 приведены параметры пористой структуры скелетных никелевых (50% Al) катализаторов с добавками ферросплавов.

Таблица 5 – Параметры пористой структуры скелетных никелевых (50% Al) катализаторов с добавками ферросплавов.

Катализатор	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{КУМ}$ , м <sup>2</sup> /г	$\frac{S_{БЭТ} - S_{КУМ}}{S_{БЭТ}}$ 100%	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	$R_{эфф}$ , А	Тип изотермы
Ni (50% Al)	105	75	28,5	0,105	30	А
Ni – 3-10% ФСК	110	85	22,7	0,120	34	А
Ni – 3-10% ФМо	130,5	98	24,9	0,138	36	А
Ni – 3-10% ФTi	112,5	86	23,5	0,145	37	А
Ni – 3-10% ФСХ	123,7	92	23,9	0,148	36	А

Из таблицы 5 следует, что модифицирующие ферросплавы в основном увеличивают  $S_{БЭТ}$ ,  $S_{КУМ}$  соответственно до 110–130,5 и 85–98 м<sup>2</sup>/г; объем пор – в 1,1–1,4 раза; эффективный радиус пор  $R_{эфф}$  – в 1,06–1,5 раза. Одновременное увеличение удельной поверхности и объема пор с относительно высокими эффективными радиусами происходит, по-видимому, за счет диспергирования никелевой фазы катализаторов модифицирующими металлами.

Таким образом, результаты исследования фазового, химического, гранулометрического составов и структуры никелевых сплавов и катализаторов показали, что модифицирующие металлы влияют на соотношение NiAl<sub>3</sub>/Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> в сплавах, дробят кристаллы, увеличивают размеры частиц катализаторов, их удельную поверхность и объем пор больших размеров и одновременно увеличивают долю микро- и супермикропор. Исследуемые ферросплавы практически не растворяются в щелочи и находятся в катализаторе в растворенных состояниях.

Результаты термодесорбционных исследований скелетного никеля показали, что существуют два типа сорбированного водорода, один из которых

десорбируется в области температур 50–130 °С, другой – в интервале 150–200 °С. Таким образом, часть водорода более прочно связанная с катализатором, сорбирована на поверхности, а другая часть – в объеме.

Десорбция водорода из скелетного никеля и модифицированных катализаторов исследовалась методом обезводоразивания катализатора. Показано, что в скелетном никеле присутствует поверхностно-адсорбированный и структурный (растворенный) водород [13]. Удаление прочноадсорбированного водорода приводит к дезактивации катализатора.

Хемосорбция водорода на поверхности никеля Ренея изучена авторами различными методами. Показано, что водород с никелем образуют соединения: Ni–H, Ni=H, H<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>.

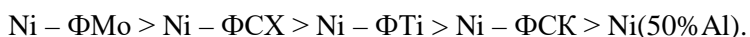
Однако следует отметить, что кинетические и энергетические характеристики различных форм адсорбированного водорода в литературе освещены недостаточно.

В данной работе изучена кинетика десорбции H<sub>2</sub> и скелетных никелевых (50%Al) катализаторов с добавками ферросплавов. Результаты приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Термодесорбция H<sub>2</sub> из скелетных алюмо-никелевых катализаторов с добавками ферросплавов

Катализатор	Объем десорбированного H <sub>2</sub> из 1 г катализатора (до 600 °С) см <sup>3</sup> /г	Области выделения					
		I – (0-210 °С)			II – (210-600 °С)		
		К-во H <sub>2</sub> , см <sup>3</sup> /г	T <sub>макс</sub> , °С	E <sub>дес</sub> в пике, кДж/моль	К-во H <sub>2</sub> , см <sup>3</sup> /г	T <sub>макс</sub> , °С	E <sub>дес</sub> в пике, кДж/моль
Ni (50% Al)	43,0	20,8	140	34,3	21,0	250	67,9
Ni – 3% ФСК	45,5	23,7	145	35,5	21,8	254	68,3
Ni – 5% ФСК	44,4	24,9	130	30,8	19,5	240	65,0
Ni – 3% ФСХ	48,8	27,3	130	30,0	21,5	235	64,0
Ni – 5% ФСХ	51,5	29,6	125	29,0	21,9	225	63,0
Ni – 3% ФTi	46,0	27,5	115	27,0	18,3	220	62,0
Ni – 5% ФTi	48,0	26,4	140	35,0	21,6	248	67,0
Ni – 3% ФМо	53,5	33,7	115	27,6	19,8	200	56,0
Ni – 5% ФМо	53,0	35,8	120	28,5	19,2	180	53,7

Из таблицы видно, что наибольшую емкость по водороду проявляют скелетные ФМо катализаторы, общий объем десорбированного водорода на котором до 600 °С достигает 51,0–55,0 см<sup>3</sup>/г. Остальные катализаторы по понижению сорбционной способности по H<sub>2</sub> располагаются в ряд:



Высокая сорбционная емкость по  $H_2$  исследуемых катализаторов обусловлена тем, что модифицирующие добавки увеличивают относительную концентрацию легко выщелачиваемых фаз  $Ni-Al_3$  эвтектики ( $Ni-Al_3+Al$ ), формируют в сплавах дополнительные трудно выщелачиваемые соединения  $\Phi_x$ , увеличивают удельную поверхность катализаторов, по-видимому, положительное влияние на сорбционные свойства модифицированных никелевых катализаторов.

Таким образом, водород в скелетных никелевых катализаторах может находиться как в молекулярном, так и в растворенном состоянии.

Изучение процесса гидрирования бензола в зависимости от типа катализатора и выявление кинетических зависимостей с установлением оптимальных параметров процесса имеет определенный интерес.

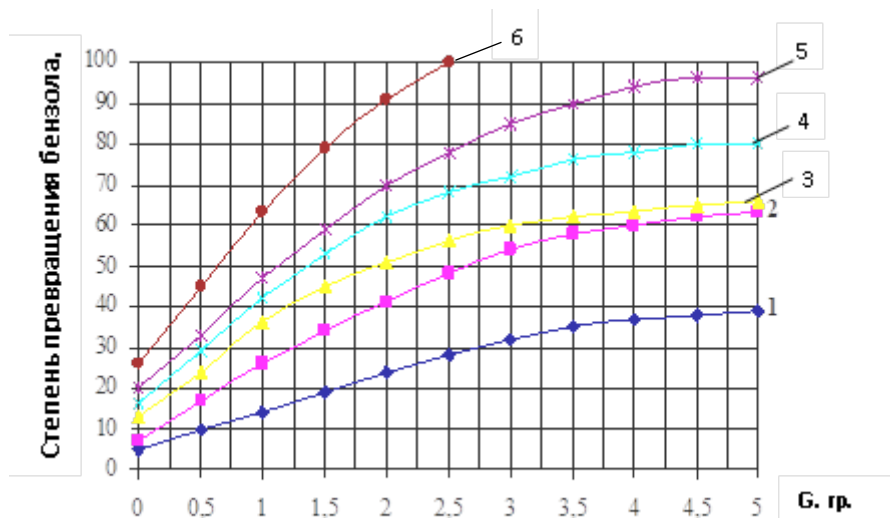


Рисунок 1 – Зависимость степени превращения бензола от количества  $Ni-Al = 50:50$  сплава гетерогенного процесса во времени в мин.

Из приведенных на рисунке 1 данных видно, что с ростом количества сплава от 0,25 до 2,0 г степень превращения бензола в циклогексан возрастает прямолинейно, что свидетельствует о протекании реакции в кинетической области. Аналогичная зависимость сохраняется в основном и для других скелетных никелевых катализаторов, данные которых приведены на рисунке 1.

Жидкофазная гидрогенизация непредельных соединений – сложный процесс, состоящий из нескольких последовательных стадий: транспортировка реагентов к поверхности катализатора с последующей их адсорбцией, каталитическое превращение на поверхности и, наконец, десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора. Наиболее сложными из них являются стадии адсорбции и акты реакции на поверхности катализатора, имеющие химическую природу. При этом невозможно рассчитать константы

скорости всех указанных стадий процесса, поэтому предполагают, что общая скорость реакции должна определяться скоростью самой медленной (лимитирующей) из этих стадий.

Как известно [14], гидрирование одного и того же непредельного соединения может протекать по тому или иному механизму, в зависимости от природы катализатора, растворителя и условий проведения реакции. Следует заметить, что кинетика процесса гидрирования бензола в присутствии многокомпонентных скелетных катализаторов не исследована. В связи с этим представляло большой интерес проследить, как влияет одновременное изменение давления водорода и температуры опыта на кинетику и механизм гидрирования бензола на промотированных катализаторах.

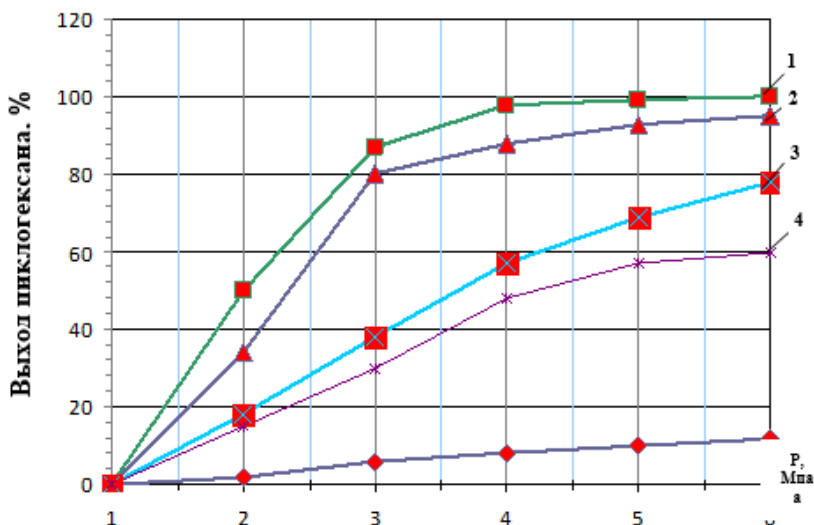


Рисунок 2 – Зависимость выхода циклогексана от давления водорода на скелетных никелевых катализаторах с добавками ферросплавов при 160 °С.  
 1 – Ni:ФМо:Al = 47:3:50; 2 – Ni:ФСК:Al = 45:5:50; 3 – Ni:ФСХ:Al = 45:5:50; 4 – Ni:Al = 50:50

Следует отметить, что низкую активность проявляет никелевый катализатор, содержащий добавки ферросиликокальция. Выход продукта реакции на данном катализаторе достигает 88,0 % при 200 °С, в то время как на скелетном никелевом катализаторе, при той же температуре, он составляет 74,6 %. Величины, кажущихся энергий активации, рассчитанные в интервале 120–200 °С на промотированных катализаторах, составляют от 6,3 до 9,5 ккал/моль.

Результаты исследований влияния давления водорода на активность вышеуказанных никелевых катализаторов с добавками ферросплавов при 160 °С показаны на рисунке 2.

Анализ данных показывает, что варьирование давления водорода от 2 до 12 МПа оказывают положительное влияние на активность промотированных

никелевых катализаторов. Выявлено, что наибольшую активность по-прежнему проявляют никельферромолибденовый (3 вес. %) и никельферросиликохромовый (5,0 вес. %) катализаторы, на которых выход циклогексана резко повышается от 12,4 и 16,0 до 92,0 и 94,2 % соответственно типу катализатора в интервале значений давления водорода 1,0–6,0 МПа. При значении давления выше 8-12 МПа наблюдается нарушение прямолинейной зависимости. При этом выявлено изменение порядка реакции по водороду от первого к дробному. По нашему мнению увеличение давления водорода выше предельного способствует медленному повышению его концентраций на активной поверхности и влияет на переход порядка реакции по водороду к нулевому значению.

Промотирующее влияние ферросплавов может быть объяснено, физико-химическими и адсорбционными свойствами исходных сплавов и катализаторов, приводя к образованию новых дополнительных фаз и изменению количества имеющихся. Для гидрирования бензола соответственно до циклогексана, среди испытанных нами модифицированных ферросплавами катализаторов [15, 16] высокоактивным и селективным оказался – катализатор составом 50 % – Al, 47% – Ni и 3 % ФМо. Мы на данный состав катализатора получили инновационные патенты Республики Казахстан [17-20].

Таким образом, в результате многолетних исследований нами впервые синтезированы серии новых образцов модифицированных сплавных алюмоникелевых катализаторов для гидрирования бензола. Исследованы их химический, фазовый и гранулометрический составы, пористая структура, адсорбционная, десорбционные способности по водороду, а также процесс гидрирования бензола в жидкой фазе.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Jodra L.G., Romero A., Garcid-Ohoa F., Aracil J. // J. Appl. Polimer. Sci. – 1981. – Vol. 26. – P. 3282.
- [2] Анучкин С.Н. Физикохимия взаимодействия нано частиц тугоплавких соединений с поверхностно-активным веществом в расплавах на основе Ni и Fe и их влияние на структурные свойства: Автореф. ... к.т.н. – М., 2012. – С. 26.
- [3] Хисаметдинов А.М., Бижанов Ф.Б., Сокольский Д.В. и др. Исследование зависимости структуры, твердости и каталитической активности Ni–Al и Ni–Al–Me сплавов от технологии их приготовления // АНКазССР. Серия химическая. – 1967. – № 6. – С. 18-26.
- [4] Талипов Г.Ш., Налибаев Т.Н., Фасман А.Б., Султанов А.С. Электронографическое исследование структуры и фазового состава никелевых скелетных катализаторов // Кинетика и катализ. – 1974. – Т. 15, № 3. – С. 744-750.
- [5] Фасман А.Б., Сокольский Д.В., Кабиев Т. и др. Модифицирование скелетного никелевого катализатора добавками переходных металлов // Физическая химия. – 1966. – Т. 40, № 1. – С. 114-121.
- [6] Налибаев Т.Н., Алмашев Б.К., Фасман А.Б. и др. Модифицирование скелетного никелевого катализатора добавками переходных металлов // Физическая химия. – 1974. – Т. 48, № 4. – С. 889-892.
- [7] Фасман А.Б. Основы теории подбора многокомпонентных скелетных катализаторов // Каталитическое гидрирование и окисление. –Алма-Ата: Наука КазССР, 1977. – Т. 1. – С. 24-37.

- [8] Raunar G. V Peeil P. C. Constitution of the Aluminium-Rish-Nickel alloys // *Inst Metall.* – 1974. – Vol. 73. – P. 397-410.
- [9] Фасман А.Б., Сокольский Д.В. Структура и физико-химические свойства скелетных катализаторов. Алма-Ата: Наука КазССР, 1968. 174 с.
- [10] Фасман А.Б., Кабиев Т.Г., Сокольский Д.В., Лайнер Д.И., Коган П.М. Исследование структуры и фазового состава многокомпонентных катализаторов // *Методы исследования катализаторов и каталитических реакций.* – Новосибирск СО АН СССР, 1965. – Т. 11. – С. 409-422.
- [11] Сафронов В.М., Усенов Б.Ж., Фасман А.Б., Нищенкова Л.Г. О роли модифицирующих добавок в никелевых катализаторах Ренея // *Каталитические и адсорбционные свойства металлов VIII-группы.* – Алма-Ата: Наука, 1980. – С. 44-49.
- [12] Ержанова М.С., Сокольский Д.В. Попов Н.И., Кондратенко В.И. Адсорбционные и каталитические свойства скелетного никеля промотированного танталом // *Физ. хим.* – 1976. – Т. 51, № 2. – С. 424-428.
- [13] Сокольский Д.В., Сокольская А.М. Металлы-катализаторы гидрогенизации. – Алма-Ата: Наука, 1970. – 434 с.
- [14] Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. – Алма-Ата: Наука, 1979. – 361 с.
- [15] Турабджанов С.М., Ташкараев Р.А., Кедельбаев Б.Ш. Промотированные ферросплавами никелевые катализаторы для гидрирования бензола и толуола // *Химическая технология.* – 2012. – № 8. – С. 457-461.
- [16] Турабджанов С.М., Ташкараев Р.А., Кедельбаев Б.Ш. Гидрирование бензола на промотированных ферросплавами никелевых катализаторах // *Химическая технология.* – 2012. – № 12. – С. 730-734.
- [17] Туртабаев С.К., Ташкараев Р.А., Кедельбаев Б.Ш. Катализатор для получения циклогексана // *Инновационный патент Республики Казахстан № 25268, В 01J23/24, опубл. бюл. № 12 от 15.12.2011г.*
- [18] Кедельбаев Б., Ташкараев Р.А., Лаханова К.М., Махмудов Ж.У. Высокоэффективные каталитические системы синтеза циклогексана: Монография. – Шымкент, 2019. – 131 с.
- [19] Кедельбаев Б.Ш., Ташкараев Р.А., Катализаторы для получения циклогексана // *Патент на полезную модель РК № 4488, 29.04.2019.*
- [20] Tashkarayev R.A., Kedelbaev B.Sh., Lakhanova K.M., Turtabayev S.K., Mahkmudov Zh.U. Cyclohexane production by hydrogenation of benzene on nickel skeletal catalysts // *The Bulletin of the National Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan.* – 2018. – N 2(373). – P. 164-170.

## REFERENCES

- [1] Jodra L.G., Romero A., Garcid-Ohoa F., Aracil J. // *J. Appl. Polimer. Sci.* 1981. Vol. 26. P. 3282.
- [2] Anuchkin S.N. Fizikohimija vzaimodejstviya nano chastic tugoplavkih soedinenij s poverhnostno-aktivnym veshhestvom v rasplavah na osnove Ni i Fe i ih vlijanie na strukturnye svojstva: Avtoref. ... k.t.n. M., 2012. p. 26.
- [3] Hisametdinov A.M., Bizhanov F.B., Sokol'skij D.V. i dr. Issledovanie zavisimosti struktury, tverdsti i kataliticheskoj aktivnosti Ni–Al i Ni–Al–Me splavov ot tehnologii ih prigotovlenija // *AN KazSSR. Serija himicheskaja.* 1967. N 6. P. 18-26.
- [4] Talipov G.Sh., Nalibaev T.N., Fasman A.B., Sultanov A.S. Jelektronograficheskoe issledovanie struktury i fazovogo sostava nikelovyh skeletnyh katalizatorov // *Kinetika i kataliz.* 1974. Vol. 15, N 3. P. 744-750.
- [5] Fasman A.B., Sokol'skij D.V., Kabiev T. i dr. Modificirovanie skeletnogo nikelovogo katalizatora dobavkami perehodnyh metallov // *Fizicheskaja himija.* 1966. Vol. 40, N 1. P. 114-121.
- [6] Nalibaev T.N., Almashev B.K., Fasman A.B. i dr. Modificirovanie skeletnogo nikelovogo katalizatora dobavkami perehodnyh metallov // *Fizicheskaja himija.* 1974. Vol. 48, N 4. P. 889-892.
- [7] Fasman A.B. Osnovy teorii podbora mnogokomponentnyh skeletnyh katalizatorov // *Kataliticheskoe gidrirovanie i okislenie.* Alma-Ata. Nauka KazSSR, 1977. Vol. 1. P. 24-37.

- [8] Raunar G. V Peeil P. C. Constitution of the Aluminium-Rish-Nickel alloys // Inst Metall. 1974. Vol. 73. P. 397-410.
- [9] Fasman A.B., Sokol'skij D.V. Struktura i fiziko-himicheskie svojstva skeletnyh katalizatorov. Alma-Ata: Nauka KazSSR, 1968. 174 p.
- [10] Fasman A.B., Kabiev T.G., Sokol'skij D.V., Lajner D.I., Kogan P.M. Issledovanie struktury i fazovogo sostava mnogokomponentnyh katalizatorov // Metody issledovanija katalizatorov i kataliticheskikh reakcij. Novosibirsk SO AN SSSR, 1965. Vol. 11. P. 409-422.
- [11] Safronov V.M., Usenov B.Zh., Fasman A.B., Nishhenkova L.G. O roli modificirujushhih dobavok v nikel'nyh katalizatorah Reneja // Kataliticheskie i adsorbcionnye svojstva metallov VIII-gruppy. Alma-Ata: Nauka, 1980. P. 44-49.
- [12] Erzhanova M.S., Sokol'skij D.V. Popov N.I., Kondratenko V.I. Adsorbcionnye i kataliticheskie svojstva skeletnogo nikelja promotirovannogo tantalom // Fiz. him. 1976. Vol. 51, N 2. P. 424-428.
- [13] Sokol'skij D.V., Sokol'skaja A.M. Metally-katalizatory gidrogenizacii. Alma-Ata: Nauka, 1970. 434 p.
- [14] Sokol'skij D.V. Gidrirovanie v rastvorah. Alma-Ata: Nauka, 1979. 361 p.
- [15] Turabdzhанov S.M., Tashkaraev R.A., Kedel'baev B.Sh. Promotirovannye ferrosplavami nikel'evye katalizatory dlja gidrirovaniya benzola i toluola // Himicheskaja tehnologija. 2012. N 8. P. 457-461.
- [16] Turabdzhанov S.M., Tashkaraev R.A., Kedel'baev B.Sh. Gidrirovanie benzola na promotirovannyh ferrosplavami nikel'evyh katalizatorah // Himicheskaja tehnologija. 2012. N 12. P. 730-734.
- [17] Turtabaev S.K., Tashkaraev R.A., Kedel'baev B.Sh. Katalizator dlja poluchenija ciklogeksana // Innovacionnyj patent Respubliki Kazahstan № 25268, B 01J23/24, opubl. bjul № 12 ot 15.12.2011g.
- [18] Kedel'baev B., Tashkaraev R.A., Lahanova K.M., Mahmudov Zh.U. Vysokoeffektivnye kataliticheskie sistemy sinteza ciklogeksana: Monografija. Shymkent, 2019. 131 p.
- [19] Kedel'baev B.Sh., Tashkaraev R.A., Katalizatory dlja poluchenija ciklogeksana // Patent na poleznuju model' RK № 4488, 29.04.2019.
- [20] Tashkarayev R.A., Kedelbaev B.Sh., Lakhanova K.M., Turtabayev S.K., Mahkmudov Zh.U. Cyclohexane production by hydrogenation of benzene on nickel skeletal catalysts // The Bulletin of the National Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. 2018. N 2(373). P. 164-170.

## Резюме

*Р. А. Ташкараев, Б. Ш. Кедельбаев, Ж. У. Махмудов, А. Б. Орманова*

### ФЕРРОҚҰЙМАЛАРМЕН МОДИФИЦИРЛЕНГЕН НИКЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНДА БЕНЗОЛДЫ ГИДРЛЕУ

Мақалада бензолды ферроқорытпалармен гидрогенизациялау үшін легирленген никель катализаторларын модификациялау әдістемесі мен технологиясы ұсынылған. Катализатор металының табиғатына әсері, модификацияланған қоспалар, бөлшектердің мөлшері және технологиялық параметрлер жан-жақты зерттелген. Катализаторлардың белсенділігі, селективтілігі мен тұрақтылығын түсіндіретін фаза, бөлшектердің мөлшері және химиялық құрамы, кеуекті құрылымы, сутегі сорбциялық қабілеті туралы сенімді деректер алынды. Бензолды селективті гидрогенизациялау үшін модификацияланған компоненттерді, оңтайлы катализаторларды ғылыми тандау принциптері ұсынылған. Синтезделген никель катализаторлары сұйық фазада бензолды циклогексанға гидрогенизациялау процесінде сыналды.

**Түйін сөздер:** бензол, ферроқорытпа, катализатор, синтез, гидрогенизация.

**Summary**

*R. A. Tashkaraev, B. Sh. Kedelbaev, Z. U. Makhmudov, A. B. Ormanova*

**NICKEL CATALYSTS PROMOTED  
BY FERROALLOYS FOR BENZENE HYDRATION**

This paper presents the methodology and technology for modification of alloyed nickel catalysts for hydrogenation of benzene with ferroalloys. The effect of the nature of the catalyst metal, modifying additives, particle size, and technological parameters has been studied in detail. Reliable data were obtained on the phase, particle size and chemical compositions, porous structure, and sorption capacity for hydrogen, which explain the activity, selectivity and stability of the catalysts. The principles of scientific selection of optimal catalysts, modifying components for the selective hydrogenation of benzene are proposed. The synthesized nickel catalysts were tested in the process of hydrogenation of benzene to cyclohexane in the liquid phase.

**Keywords:** benzene, ferroalloy, catalyst, synthesis, hydrogenation.



*К. М. УМБЕТКАЛИЕВА<sup>1,2</sup>, Г. К. ВАСИЛИНА<sup>1,2</sup>, А. К. АБДРАСИЛОВА<sup>1</sup>,  
А. Р. ХАЙЫРГЕЛЬДИНОВА<sup>2</sup>, Т. К. ВАСИЛИНА<sup>2</sup>, Т. Ш. ДОСМАИЛ<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан;

<sup>2</sup>НИИ Новых химических технологий и материалов, Алматы, Республика Казахстан

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ**

**Аннотация.** В статье был синтезирован мезопористый алюмосиликат типа Al-HMS и использован в качестве кислотного носителя для Ni-Mo-содержащих катализаторов. Физико-химические характеристики синтезированных образцов были изучены методами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, БЭТ и рентгеновской малоугловой дифракции. Каталитическая активность Ni/Al-HMS-H-bentonite и Mo/Al-HMS-H-bentonite была исследована в процессе превращения н-гексадекана. Показано, что наибольшей активностью и селективностью в процессе гидроизомеризации н-гексадекана при оптимальных условиях (320 °С, 1 ч<sup>-1</sup>) обладает образец промотированный молибденом катализатор на основе Al-HMS. Выход изопарафинов на этом образце составляет 42 масс.% при селективности 91 %

**Ключевые слова:** мезопористый алюмосиликат, катализатор, гидроизомеризация, депарафинизация, высшие н-парафины, темплат.

В связи с истощением запасов средних и лёгких нефтей, количество которых, по прогнозам, будет недостаточным для удовлетворения требуемого спроса к 2035 г., перед мировым сообществом остро стоит вопрос качественной переработки тяжелой сырой нефти и ее производных [1, 2]. Это особенно актуально для стран с наибольшими запасами парафинистых нефтей, в число которых входит и Казахстан. Парафинистые нефти Казахстана относятся к подклассу высокопарафинистых нефтей (10-20 %) с повышенной вязкостью ( $35-100 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ ) и средней плотностью (840–880 кг/м<sup>3</sup>) [3]. Таким образом, в условиях растущего во всем мире интереса к устойчивым и альтернативным источникам энергии, приоритетным направлением является поиск эффективных и более экономичных способов преобразования молекул больших размеров, входящих в состав сырой нефти, в их изомеры, обладающие лучшими эксплуатационными свойствами [4].

Процесс гидроизомеризации, который находит все большее применение, является одним из способов снижения температуры застывания дизельного топлива, среди которых также – смешивание с керосиновой фракцией, введение депрессивных присадок [5, 6]. Широкое распространение для процесса гидроизомеризации н-алканов получили бифункциональные катализаторы. Наличие в них металлических и кислотных центров, соответственно, позволяет обеспечивать функцию гидрирования/дегидрирования для насыщения/генерации алкеновых интермедиатов и кислотную функцию – скелетную

перегруппировку по карбений-ионному механизму [7-9]. На селективность процесса гидроизомеризации *n*-алканов влияют несколько факторов – гидро/дегидрирующая активность металла, баланс металлокислотных центров, пористость структуры и тип носителя [10-13]. Размеры пор катализатора в мезопористом диапазоне уменьшают диффузионные ограничения для объемных молекул, сохраняя при этом определенный уровень каталитической конверсионной активности [4]. Было также установлено [14], что малый размер пор (0,45×0,52 нм) некоторых молекулярных сит не только ограничивает диффузию молекул, но и ускоряет вторичный крекинг изомерных продуктов. В связи с этим, мезопористые алюмосиликаты как кислотные компоненты бифункциональных катализаторов гидроизомеризации представляют особый интерес, поскольку их размер пор больше, чем размер большинства молекул, входящих в состав сырья [15]. В качестве металлических центров, в основном используют платину и палладий, что не применимо к казахстанской нефти с высоким содержанием контактных ядов. Для решения этого вопроса предлагается использовать катализаторы, промотированные биметаллами, такими как Ni-Mo. Это связано с тем, что катализаторы на их основе обладают высокой гидрирующей активностью даже при значительном содержании серы в сырье.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза мезоструктурированных алюмосиликатов с высоким содержанием алюминия использован метод сополиконденсации тетраэтилортосиликата и вторичного буюксида алюминия [16, 17]. В качестве структурообразующего темплата был использован гексадециламин. Полученный образец стал кислотным компонентом носителя бифункционального катализатора, в качестве связующего агента использовался активированный бентонит Таганского месторождения. Бифункциональные моно-металлические катализаторы, 5% Ni/Al-HMS-H-bentonite и 1% Mo/Al-HMS-H-bentonite, были приготовлены с использованием метода влажной пропитки.

Пористая структура синтезированных образцов и значения площади поверхности БЭТ изучены с помощью стандартного метода адсорбции/десорбции азота с использованием сорботметра Quanta ChromeAutosorb-6.

Упорядоченность пористой структуры синтезированных материалов анализировалась при использовании метода рентгеновского малоуглового рассеяния. Рентгенограммы были сняты на дифрактометре Rigaku D/MAX 2200 с источником радиации Cu K.

Для изучения активности синтезированных катализаторов в качестве модельного соединения использован *n*-гексадекан, поскольку он входит в состав дизельной фракции.

Процесс каталитической конверсии *n*-гексадекана проводили на лабораторной установке с неподвижным слоем катализатора под давлением водорода в интервале температур 280-340 °С; скорость подачи сырья составляла

1 ч<sup>-1</sup>, соотношение водород/сырье составляло 1000 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, давление водорода в реакторе составляло 3 МПа. Анализ жидких продуктов проводился на хроматографе «Кристалл 5000» с линейным программированием температуры от 35 до 250 °С.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические характеристики синтезированных образцов на основе мезопористого алюмосиликата приведены на рисунках 1–3 и в таблице 1.

Рисунок 1 –  
Изотермы адсорбции-  
десорбции азота Al-HMS  
и промотированных Ni  
и Mo катализаторов

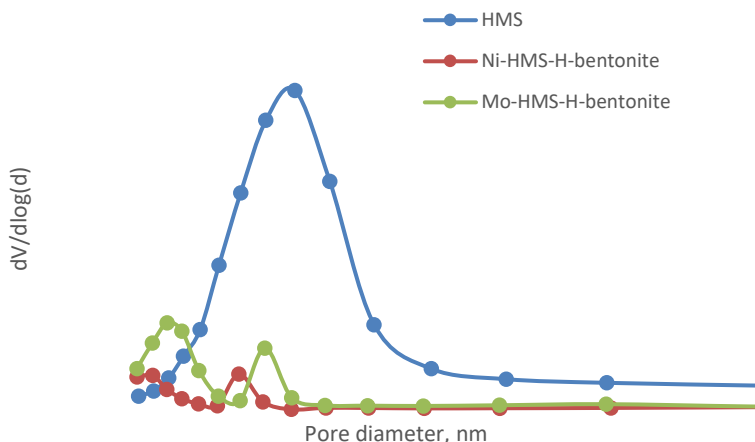
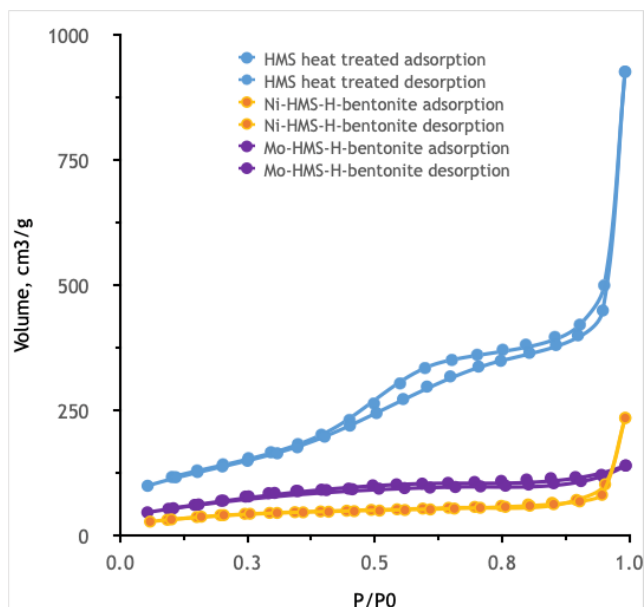


Рисунок 2 – Распределение пор по размерам образцов Al-HMS, Ni/HMS-H-bentonite и Mo/HMS-H-bentonite

Таблица 1 – Физические свойства образцов

Образцы	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор, нм
Al-HMS	511.0	1.469	3.82
Ni/Al-HMS-H-бентонит	151.7	0.3565	1.67
Mo/Al-HMS -H-бентонит	283.6	0.2166	2.17

Изотермы адсорбции/десорбции азота на всех исследованных образцах (рисунок 1) относятся к типу IV по классификации Брунауэра, Эммета и Теллера, наличие в нем петли гистерезиса, а также узкое распределение пор по размерам указывают на упорядоченную структуру пор в мезопористом диапазоне [18]. Как следует из данных, приведенных на рисунке 1, изотерма адсорбции/десорбции азота для образца Al-HMS характеризуется более широкой петлей гистерезиса по сравнению с образцами Ni/Al-HMS-H-бентонит и Mo/Al-HMS-H-бентонит, которые вероятно обусловлены наличием более крупных пор в Al-HMS. Промотирование образцов катализаторов на основе мезопористого алюмосиликата никелем и молибденом приводит к значительным изменениям структурных характеристик катализатора (рисунок 2). На кривой распределения пор по размерам по эффективным диаметрам наблюдаются три максимума, один из которых соответствует мезопористому алюмосиликату, второй – бентониту и третий – промотирующей добавке. Площадь поверхности, средний диаметр пор и объем пор снизились с 511 до 151,7 м<sup>2</sup>/г, с 3,82 до 2,17 нм и с 1,47 до 0,21 см<sup>3</sup>/г, соответственно, в результате пропитки Ni и Mo (таблица 1). Эти результаты показывают, что большая часть Ni и Mo проникла в мезопоры и осаждена на поверхности пор этого катализатора. Этому также способствовало смещение распределения пор по размерам в сторону более мелких пор в результате пропитки Ni и Mo (рисунок 2).

Для подтверждения мезопористости и упорядоченности пористой структуры синтезированных материалов использован метод рентгеновского рассеяния.

На рисунке 3 представлена рентгенограмма малоуглового рассеяния мезопористого образца Al-HMS, согласно которому присутствие выраженного пика в области значений углов  $2\theta$  2,1° свидетельствует о наличии мезопористой структуры. Для образцов Al-HMS и Mo/HMS-H-bentonite пик интенсивности находится в области 2,1°, а для Ni/HMS-H-bentonite – 2,3°, что при длине волны используемого излучения соответствует межплоскостным расстояниям 4,2, и 3,9 нм, соответственно.

Каталитическая конверсия н-гексадекана на катализаторах Ni/Al-HMS-H-bentonite (a) и Mo/ Al-HMS-H-bentonite (b) представлена на рисунке 4.

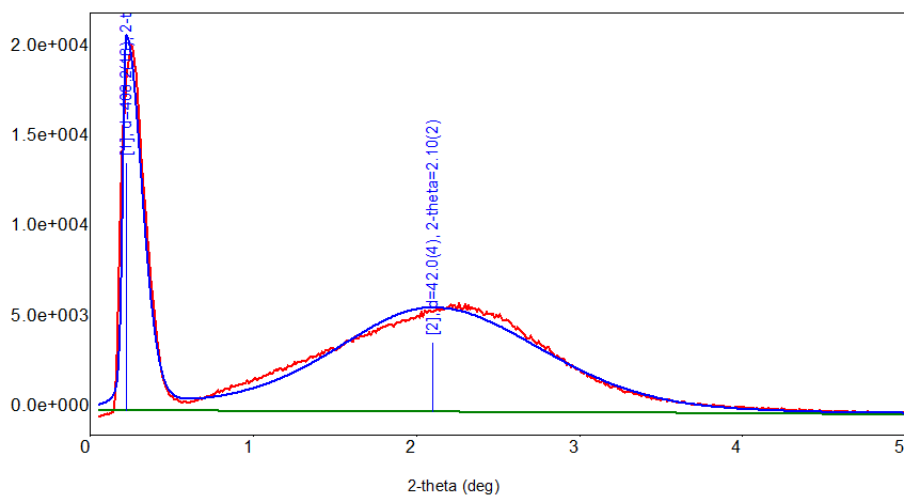


Рисунок 3 – Рентгенограмма малоуглового рассеяния мезопористого алюмосиликата Al-HMS

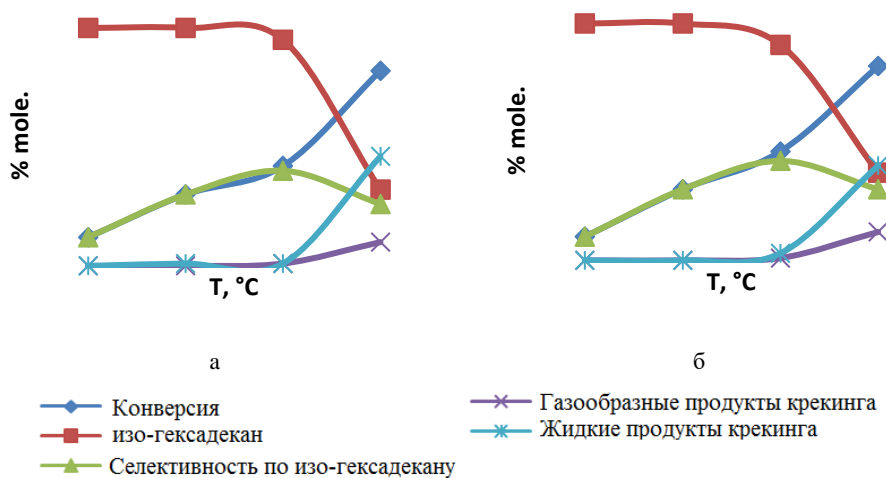


Рисунок 4 – Каталитическая активность Ni/ Al-HMS-H-bentonite (а) и Mo/Al-HMS-H-bentonite (б) в процессе превращения н-гексадекана

Из полученных экспериментальных данных видно, что в условиях низкотемпературного алюмосиликатного катализа (320 °С) основным направлением превращения гексадекана является процесс изомеризации. Следует также отметить, что изомерные структуры гексадекана получаются за счет процесса изомеризации, без участия крекинга. При повышении температуры от 320 до 340 °С наряду с реакциями изомеризации, протекают также реакции крекинга. Наибольший выход целевых продуктов (изо- $C_{16}H_{34}$ ) при гидроизомеризации н-гексадекана наблюдается на образце катализатора Mo/Al-HMS-H

бентонит при температуре 320 °С и составляет 42 масс. % при селективности 91 %. Немного низкая активность образца Ni/Al-HMS-H-bentonite в исследуемом процессе вероятно обусловлена низкой кислотностью, необходимой для проведения гидроизомеризации n-гексадекана [19, 20].

Таким образом, был синтезирован упорядоченный мезопористый алюмосиликат методом сополиконденсации. Наличие мезопористой и упорядоченной структуры в алюмосиликате и катализаторах на его основе подтверждено данными низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и дифракции рентгеновских лучей. Каталитическая активность Ni/Al-HMS-H-bentonite и Mo/Al-HMS-H-bentonite исследована в процессе превращения n-гексадекана. Показано, что наибольшей активностью и селективностью в процессе гидроизомеризации n-гексадекана при оптимальных условиях (320 °С, 1 ч<sup>-1</sup>) обладает образец промотированный молибденом катализатор на основе Al-HMS. Выход изопарафинов на этом образце составляет 42 масс.% при селективности 91 %

Настоящая работа выполняется в рамках проекта AP08052032 «Разработка технологии получения новых катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов для производства дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными свойствами».

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Wang B. Co-hydrotreating of algae and used engine oil for the direct production of gasoline and diesel fuels or blending components / B. Wang, P.G. Duan, Y.P. Xu, F. Wang, X.L. Shi, J. Fu, X.Y. Lu // *Energy*. – 2017. – Vol. 136. – P. 151-162.
- [2] Hart A. Down-hole heavy crude oil upgrading by CAPRI: effect of hydrogen and methane gases upon upgrading and coke formation / A. Hart, G. Leeke, M. Greaves // *J. Wood Fuel*. – 2014. – Vol. 119. – P. 226-235.
- [3] Байдельдина О.Ж. Особенности строения и свойств парафинистых нефтей Казахстана, влияющие на эффективность мероприятий при борьбе с парафиноотложениями / О.Ж. Байдельдина, Н.Г. Дарибаева, Б.М. Нуранбаева // *Современные наукоемкие технологии*. – 2015. – № 4. – С. 100-106.
- [4] Zhang Y. Hydroisomerization of n-decane over micro/mesoporous Pt-containing bifunctional catalysts: Effects of the MCM-41 incorporation with Y zeolite / Y. Zhang, D. Liu, B. Lou, R. Yu, Zh. Men, M. Li, Zh. Li // *Fuel*. – 2018. – Vol. 226. – P. 204-212.
- [5] Dik P.P. Composition of stacked bed for VGO hydrocracking with maximum diesel yield / P.P. Dik, O.V. Klimov, G.I. Koryakina, K.A. Leonova, V.Yu. Pereyma, S.V. Budukva, E.Yu. Gerasimov, A.S. Noskov // *Catal. Today*. – 2014. – Vol. 220-222. – P. 124-132.
- [6] Coonradt H.L. Mechanism of Hydrocracking. Reactions of Paraffins and Olefins / H.L. Coonradt, W.E. Garwood // *Eng. Chem. Process Des. Dev.* – 1964. – Vol. 3 (1). – P. 38-45.
- [7] Park K-C. Comparison of Pt/zeolite catalysts for n-hexadecane hydro-isomerization / K-C. Park, S-K. Ihm // *Appl Catal, A*. – 2000. – Vol. 203. – P. 201-209.
- [8] Yu F. Mechanistic pathways for olefin hydro-isomerization and aromatization in fluid catalytic cracking gasoline hydro-upgrading / F. Yu, J. Yin, S. Gang, H. Liu, X. Bao // *Energy Fuels*. – 2009. – Vol. 23. – P. 3016-3023.
- [9] Claude MC. Monomethyl-branching of long n-alkanes in the range from decane to tetracosane on Pt/H-ZSM-22 bifunctional catalyst / MC Claude, JA Martens // *J Catal.* – 2000. – Vol. 190. – P. 39-48.

- [10] Weitkamp J. Factors influencing the selectivity of hydrocracking in zeolites / J. Weitkamp, S. Ernst, D. Barthomeuf, E.G. Derouane, W. Holderch // Guidelines for mastering the properties of molecular sieves. – New York, 1990. – 343 p.
- [11] Girgis M.J. Impact of catalyst metal-Acid balance in n-hexadecane hydroisomerisation and hydrocracking / M.J. Girgis, Y.P. Tsao // Ind. Eng. Chem. Res. – 1996. – Vol. 35. – P. 386.
- [12] Lopatkin S. V. Isomerization of normal hexadecane using bifunctional catalysts in the presence of aromatics / S. V. Lopatkin, K.G. Ione // Heterogeneous catalysis, Proceedings of the 9th International Symposium. – Varna, Bulgaria, 2000. – 847 p.
- [13] Alvarez F. Hydroisomerization and hydrocracking of alkanes. Influence of the balance between acid and hydrogenating functions on the transformation of n-decane on PtHY catalysts / F. Alvarez, F. R. Ribeiro, G. Perot, C. Thomazeau, M. Guisnet // J. Catal. – 1996. – Vol. 162. – P. 179.
- [14] Chen C.Y. Characterization of shape selective properties of zeolites via hydroisomerization of n-hexane / C.Y. Chen, X. Ouyang, S.I. Zones, S.A. Banach, S.A. Elomari, T.M. Davis, A.F. Ojo // Microporous and Mesoporous Materials. – 2012. – Vol. 164. – P. 71-81.
- [15] Karakhanov E.A. Hydroisomerization of n-dodecane on bifunctional catalysts containing mesoporous aluminosilicates // E.A. Karakhanov, S.V. Kardashev, A.L. Maksimov, S.V. Baranova, A.B. Kulikov, V.A. Ostroumova, S.I. Shirokopoyas, S.V. Lysenko // Petroleum Chemistry. – 2012. – Vol. 52 (4). – P. 228-232.
- [16] Chiranjeevi T. Synthesis and characterization of acidic properties of Al-HMS materials of varying Si/Al ratios / T. Chiranjeevi, G. Muthukumar, J.K.Gupta, G. MuraliDha // ThermochimicaActa. – 2006. – Vol. 443. – P. 87-92.
- [17] Vassilina G. Synthesis of Mesoporous Aluminosilicates / G. Vassilina, R. Moisa, T. Abildin, A. Khaiyrgeldinova, K. Umbetkaliyeva // 2016 International Conference on Computational Modeling, Simulation and Mathematics. – Bangkok, Thailand, 2016. – P. 308-311.
- [18] Huirache-Acuna R. Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Ni(Co)-Mo-W catalysts supported on Al-HMS and Al-SBA-16 substrates / R.Huirache-Acuna, B. Pawelec, C.V. Loricera, E.M.Rivera-Munoz, R. Nava, B. Torres, J.L.G. Fierro // Appl.Catal.A. – 2012. – Vol. 125. – P. 473-485.
- [19] Cordoba G. Study of xerogel-glass transition of CuO/SiO<sub>2</sub> / G. Gordoba, R. Arroyo, J.L.G. Fierro, M. Viniestra // J. Solid State Chem. – 1996. – Vol. 123. – P. 93-99
- [20] Mile B. The location of nickel oxide and nickel in silica-supported catalysts: two forms of «NiO» and the assignment of temperature-programmed reduction profiles / B. Mile, D. Stirling, M.A. Zammitt, A. Lovell, M.J. Webb // J. Catal. – 1998. – Vol. 114. – P. 217-227.

## REFERENCES

- [1] Wang B. Co-hydrotreating of algae and used engine oil for the direct production of gasoline and diesel fuels or blending components / B. Wang, P.G. Duan, Y.P. Xu, F. Wang, X.L. Shi, J. Fu, X.Y. Lu // Energy. 2017. Vol. 136. P. 151-162.
- [2] Hart A. Down-hole heavy crude oil upgrading by CAPRI: effect of hydrogen and methane gases upon upgrading and coke formation / A. Hart, G. Leeke, M. Greaves // J. Wood Fuel. 2014. Vol. 119. P. 226-235.
- [3] Baydeldina O.Zh. Osobennosti stroeniya i svoystv parafinistyih neftey Kazahstana, vliyayushchie na effektivnost meropriyatiy pri borbe s parafinootlozheniyami / O.Zh. Baydeldina, N.G. Daribaeva, B.M. Nuranbaeva // Sovremennyye naukoemkie tehnologii. 2015. N 4. P. 100-106.
- [4] Zhang Y. Hydroisomerization of n-decane over micro/mesoporous Pt-containing bifunctional catalysts: Effects of the MCM-41 incorporation with Y zeolite / Y. Zhang, D. Liu, B. Lou, R. Yu, Zh. Men, M. Li, Zh. Li // Fuel. 2018. Vol. 226. P. 204-212.
- [5] Dik P.P. Composition of stacked bed for VGO hydrocracking with maximum diesel yield / P.P. Dik, O.V. Klimov, G.I. Koryakina, K.A. Leonova, V.Yu. Pereyma, S.V. Budukva, E.Yu. Gerasimov, A.S. Noskov // Catal. Today. 2014. Vol. 220-222. P. 124-132.

[6] Coonradt H.L. Mechanism of Hydrocracking. Reactions of Paraffins and Olefins / H.L. Coonradt, W.E. Garwood // *Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1964. Vol. 3(1). P. 38-45.

[7] Park K-C. Comparison of Pt/zeolite catalysts for n-hexadecane hydro-isomerization / K-C. Park, S-K. Ihm // *Appl Catal, A*. 2000. Vol. 203. P. 201-209.

[8] Yu F. Mechanistic pathways for olefin hydro-isomerization and aromatization in fluid catalytic cracking gasoline hydro-up- grading / F. Yu, J. Yin, S. Gang, H. Liu, X. Bao // *Energy Fuels*. 2009. Vol. 23. P. 3016-3023.

[9] Claude MC. Monomethyl-branching of long n-alkanes in the range from decane to tetra-cosane on Pt/H-ZSM-22 bifunctional catalyst / MC Claude, JA Martens // *J Catal.* 2000. Vol. 190. P. 39-48.

[10] Weitkamp J. Factors influencing the selectivity of hydrocracking in zeolites / J. Weitkamp, S. Ernst, D. Barthomeuf, E.G. Derouane, W. Holderch // *Guidelines for mastering the properties of molecular sieves*. New York, 1990. 343 p.

[11] Girgis M.J. Impact of catalyst metal-Acid balance in n-hexadecane hydroisomerisation and hydrocracking / M.J. Girgis, Y.P. Tsao // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. Vol. 35. P. 386.

[12] Lopatkin S. V. Isomerization of normal hexadecane using bifunctional catalysts in the presence of aromatics / S. V. Lopatkin, K.G. Ione // *Heterogeneous catalysis, Proceedings of the 9th International Symposium*. Varna, Bulgaria, 2000. 847 p.

[13] Alvarez F. Hydroisomerization and hydrocracking of alkanes. Influence of the balance between acid and hydrogenating functions on the transformation of n-decane on PtHY catalysts / F. Alvarez, F. R. Ribeiro, G. Perot, C. Thomazeau, M. Guisnet // *J. Catal.* 1996. Vol. 162. P. 179.

[14] Chen C.Y. Characterization of shape selective properties of zeolites via hydroisomerization of n-hexane / C.Y. Chen, X. Ouyang, S.I. Zones, S.A. Banach, S.A. Elomari, T.M. Davis, A.F. Ojo // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012. Vol. 164. P. 71-81.

[15] Karakhanov E.A. Hydroisomerization of n-dodecane on bifunctional catalysts containing mesoporous aluminosilicates // E.A. Karakhanov, S.V. Kardashev, A.L. Maksimov, S.V. Baranova, A.B. Kulikov, V.A. Ostroumova, S.I. Shirokopoyas, S.V. Lysenko // *Petroleum Chemistry*. 2012. Vol. 52(4). P. 228 - 232.

[16] Chiranjeevi T. Synthesis and characterization of acidic properties of Al-HMS materials of varying Si/Al ratios / T. Chiranjeevi, G. Muthukumar, J.K.Gupta, G. MuraliDha // *ThermochimicaActa*. 2006. Vol. 443. P. 87-92.

[17] Vassilina G. Synthesis of Mesoporous Aluminosilicates / G. Vassilina, R. Moisa, T. Abildin, A. Khaiyrgeldinova, K. Umbetkalieva // *2016 International Conference on Computational Modeling, Simulation and Mathematics*. Bangkok, Thailand, 2016. P. 308-311.

[18] Huirache-Acuna R. Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Ni(Co)-Mo-W catalysts supported on Al-HMS and Al-SBA-16 substrates / R.Huirache-Acuna, B. Pawelec, C.V. Loricera, E.M.Rivera-Munoz, R. Nava, B. Torres, J.L.G. Fierro // *Appl.Catal.A*. 2012. Vol. 125. P. 473-485.

[19] Cordoba G. Study of xerogel-glass transition of CuO/SiO<sub>2</sub> / G. Gordoba, R. Arroyo, J.L.G. Fierro, M. Viniestra // *J. Solid State Chem.* 1996. Vol. 123. P. 93-99

[20] Mile B. The location of nickel oxide and nickel in silica-supported catalysts: two forms of «NiO» and the assignment of temperature-programmed reduction profiles /B. Mile, D. Stirling, M.A. Zammitt, A. Lovell, M.J. Webb // *J. Catal.* 1998. Vol. 114. P. 217-227.



**Резюме**

*К. М. Умбеткалиева, Г. К. Василина, А. К. Абдрасилова,  
А. Р. Хайыргельдинова, Т. К. Василина, Т. Ш. Досмаил*

**МЕЗОКЕУЕКТИ АЛЮМОСИЛИКАТТАР НЕГІЗІНДЕГІ  
КОМПОЗИТТЕРДІҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫ  
ЖӘНЕ КАТАЛИТИКАЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІ**

Мақалада Al-HMS типті мезокеуекті алюмосиликат синтезделіп, Ni-Mo құрамды катализаторлар үшін қышқыл тасымалдаушы ретінде пайдаланылды. Синтезделген үлгілердің физика-химиялық сипаттамалары төмен температуралы азот адсорбциясы/десорбциясы, БЭТ және рентгендік төмен бұрышты дифракция әдістерімен зерттелді. Ni/Al-HMS-H-bentonite және Mo/Al-HMS-H-bentonite каталитикалық белсенділіктері n-гексадеканды айналдыру процесінде зерттелді. Оңтайлы жағдайларда (320 °C, 1 сағ<sup>-1</sup>) n-гексадеканды гидроизомерлеу процесінде ең жоғары белсенділік пен селективтілікті Al-HMS негізіндегі молибденмен промотирленген катализатор үлгісі екендігі көрсетілген. Бұл үлгіде изопарафиндердің шығуы 42 масс. %, ал селективтілігі 91 % құрайды.

**Түйін сөздер:** мезокеуекті алюмосиликат, катализатор, гидроизомерлеу, депарафиндеу, жоғары n-парафиндер, темплат.

**Summary**

*K. M. Umbetkaliyeva, G. K. Vassilina, A. K. Abdrassilova,  
A. R. Khaiyrgeldinova, T. K. Vassilina, T. Sh. Dosmail*

**PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS  
AND CATALYTIC ACTIVITY OF COMPOSITES BASED  
ON MESOPOROUS ALUMINOSILICATES**

In the article, a mesoporous aluminosilicate of the Al-HMS type was synthesized and used as an acid support for Ni-Mo-containing catalysts. The physicochemical characteristics of the synthesized samples were studied by low-temperature nitrogen adsorption/desorption, BET, and X-ray small-angle diffraction. The catalytic activity of Ni/Al-HMS-H-bentonite and Mo/Al-HMS-H-bentonite was investigated during the conversion of n-hexadecane. It has been shown that the highest activity and selectivity in the process of hydroisomerization of n-hexadecane under optimal conditions (320 °C, 1 h<sup>-1</sup>) is possessed by a sample of a catalyst promoted with molybdenum based on Al-HMS. The yield of isoparaffins on this sample is 42 wt% with a selectivity of 91%.

**Keywords:** mesoporous aluminosilicate, catalyst, hydroisomerization, dewaxing, higher n-paraffins, template.

*Ж. Е. ДЖАКУПОВА, Ж. К. ЖАТКАНБАЕВА,  
К. С. МЕЙРАМКУЛОВА, Р. С. БЕГАЛИЕВА*

Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева,  
Нур-Султан, Республика Казахстан

## **ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ НА ЭМУЛЬГИРОВАНИЕ В ПРИСУТСТВИИ АМФИФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

**Аннотация.** На основе результатов теоретических и экспериментальных исследований рассмотрено влияние минерализации пластовой воды высоковязких нефтей на закономерности и свойства эмульгирования с добавлением полимера. Свойства и состав нефти, пластовой воды, ее соленость и минерализованность играют ключевую роль в увеличении стабильности эмульсий и механизма устойчивости полимера. Исследованы фотометрическим методом состав пластовых вод месторождений Кокжиде, Кумсай, Муртук на содержание тяжелых металлов. Проведен вискозиметрический анализ модельных растворов установлено влияние хлоридов минеральных солей на вязкостные свойства в системе с сополимером на основе акриламида.

**Ключевые слова:** высоковязкая нефть, амфифильный полимер, пластовая вода, минерализация, эмульсия, вязкость.

Благодаря большой универсальности полимеров с точки зрения их молекулярной массы, полидисперсности и вариантной реакционной способности, а также синтетического разнообразия, амфифильные полимеры предоставляют большие возможности в плане гибкости, разнообразия и функциональности их производных. Амфифильный полимер может значительно улучшить стабильность получаемой жидкости, именно поэтому он имеет высокий спрос в нефтепромышленности. Крайне необходимо изучить стабильность амфифильного полимера, затопляющего жидкую нефтяную эмульсию, так как эмульсия сырой нефти вида масло-вода имеет тенденцию быть более стабильной при увеличении концентрации амфифильного полимера, снижении температуры выдерживания и присутствия растворенных солей.

Образование эмульсии может не только уменьшить вязкость нефти, но и увеличить гидравлическое сопротивление жидкости в пористой среде, что расширяет рабочий объем затопляющей жидкости и, таким образом, способствует повышению нефтеотдачи [1].

Однако, эмульсии нефти обычно нестабильны и поэтому имеют тенденцию к разделению [2]. В них создается огромная фазовая поверхность раздела, а общая межфазная энергия системы чрезвычайно высока, что является причиной слияния эмульгированных капель. Коалесценция капель уменьшает площадь поверхности раздела эмульсии, при этом уменьшается энергия границы раздела и ускоряется нестабильность эмульсии [3, 4].

Амфифильные полимеры представляют собой водорастворимые полимеры, которые содержат небольшое количество гидрофобных групп, прикрепленных непосредственно к основной цепи полимера. Отсюда следует, что в водных растворах гидрофобные группы этих полимеров могут ассоциироваться, чтобы минимизировать воздействие на них растворителя, подобно образованию мицелл под действием поверхностно-активного вещества выше его критической концентрации мицелл. Эта связь приводит к увеличению гидродинамического размера полимера, что увеличивает вязкость раствора. Система масло-вода затопляемая амфифильным полимером, намного более стабильна, особенно когда концентрация полимера выше критической концентрации агрегации. Агрегация, образованная гидрофобными группами используемого амфифильного полимера, выгодна для стабилизации эмульсии в системе вида масло-вода [5, 6].

Обычно, критическое содержание механических примесей, при которых возникают проблемы обработки нефтяных эмульсии, не превышает 2–3%, а содержание высокоминерализованной пластовой воды в деэмульгированном состоянии в нефти может достигать 50–55 %, что соответствует остаточному содержанию солей более 50 000 мг/л.

В этой связи интенсивная обработка такой эмульсионной системы амфифильным полимером приведет к формированию вязкоупругой, физически сшитой сети асфальтеновых агрегатов на границе раздела нефть-вода. Следовательно, эмульсионная система достигнет стабильности [7, 8]

Целью данной работы явилось определение влияния солей и содержания тяжелых металлов на стабильность эмульсии в присутствии полимеров.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе для синтеза использовали акриламид (амид акриловой кислоты),  $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$  – кристаллический порошок с молекулярной массой 71.08 г/моль, плотностью 1,122 г/см<sup>3</sup> (20 °C), производства «Biochem» (Франция); полиакриламид (ПАА) и сополимер на основе акриламида и диаллилдиметиламмоний хлорида (АА-ДАДМАХ), который является амфифильным синтетическим катионным полиэлектролитом бетаиновой природы (рисунок 1).

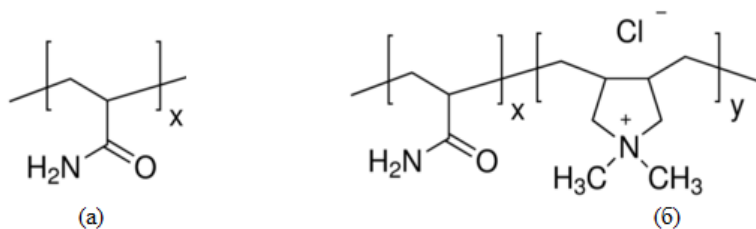


Рисунок 1 – Полиакриламид (а), АА-ДАДМАХ (б)

Модельные растворы минерализованной пластовой воды высоковязких нефтей месторождений Кумсай ( $d = 0,8835 \text{ г/м}^3$ ), Кокжиде ( $d = 0,9255 \text{ г/м}^3$ ), Мортук ( $d = 0,9255 \text{ г/м}^3$ ) с содержанием  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  разной минерализации.

Анализ проб пластовой воды проводился фотометрическим методом на приборе NachDR 3900, спектрофотометре марки ПЭ-5400 УФ на содержание тяжелых металлов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вязкостные свойства водных растворов сополимера АА-ДАДМАХ и в системах нефть-вода были определены вискозиметрическим методом при температуре  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , как доступный метод определения молекулярной массы полимеров в широком диапазоне величин молекулярных масс. Это косвенный метод и требует определения констант в уравнении, отражающей зависимость молекулярных масс от вязкости.

Относительная вязкость определяется по отношению времени прохождения капиллярной вискозиметрической трубки раствором ( $\tau$ ) ко времени прохождения растворителя ( $\tau_0$ ):

$$\eta_{\text{отн}} = \tau / \tau_0 \quad (1)$$

Удельная вязкость определялась по формуле:

$$\eta_{\text{уд}} = (\tau - \tau_0) / \tau_0 = \eta_{\text{отн}} - 1 \quad (2)$$

Приведенная вязкость определялась по отношению удельной вязкости к концентрации полимера ( $C$ ):

$$\eta_{\text{прив}} = \eta_{\text{уд}} / C = (\eta_{\text{отн}} - 1) / C \quad (3)$$

Для измерения вязкостных характеристик АА-ДАДМАХ в присутствии минеральных солей приготовлены растворы сополимера в интервале концентраций 0,04, 0,06, 0,08, 0,1 %.

Исследование закономерностей концентрационных переходов в присутствии растворов низкомолекулярных солей проводились для установления механизмов сгущения макромолекул при растворении в солевых растворах с концентрацией 0,02–0,1 г/мл. Также это непосредственно связано с практическим значением хлоридов в минерализации пластовых вод.

В таблицу 1 сведены результаты исследований в системе АА-ДАДМАХ –  $\text{KCl}$  при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . С увеличением концентрации сополимера наблюдается незначительное уменьшение удельной вязкости, резкое уменьшение приведенной вязкости в интервале 0,02–0,04%, умеренное уменьшение приведенной вязкости в интервале 0,04–0,08% сополимера. Предполагается, что гидрофобные группы данного полимера могут образовывать гидрофобный микрообъем вследствие межмолекулярной ассоциации при концентрации полимера выше его критической концентрации агрегации и стабилизировать эмульгирование.

Таблица 1 – Значения вязкости растворов в модельной системе АА-ДАДМАХ – КС1

АА-ДАДМАХ, г/мл	КС1, г/мл	$\tau$ , с	Вязкость		
			$\eta_{отн} = \tau/\tau_0$	$\eta_{уд} = \tau - \tau_0/\tau_0$	$\eta_{прив} = \eta/C$
0,02	0,02	14,29	1,2	0,21	10,55
	0,04	13,69	1,16	0,16	4,00
	0,06	13,63	1,15	0,15	2,5
	0,08	13,27	1,12	0,12	1,5
	0,1	13,18	1,11	0,11	1,1
0,04	0,02	15,89	1,34	0,34	17
	0,04	15,4	1,3	0,3	7,5
	0,06	14,96	1,26	0,26	4,33
	0,08	14,52	1,23	0,23	2,875
	0,1	14,12	1,19	0,19	1,9
0,06	0,02	18,09	1,53	0,53	26,5
	0,04	16,83	1,42	0,42	7,00
	0,06	16,24	1,37	0,37	6,16
	0,08	15,87	1,34	0,34	4,25
	0,1	15,66	1,32	0,32	3,2
0,08	0,02	20,53	1,73	0,73	36,5
	0,04	18,09	1,53	0,53	13,25
	0,06	17,56	1,49	0,48	8
	0,08	17,4	1,47	0,47	5,875
	0,1	16,6	1,4	1,4	14

Для определения влияния заряда катиона были проведены измерения в растворах хлорида калия, кальция, железа (III), которые являются типичными составляющими пластовой воды. В интервале концентрации солей 0,02–0,1 г/мл растворяли равный объем АА-ДАДМАХ с концентрацией 0,06 г/мл, как наиболее оптимальный для всех систем. Показатели относительной, удельной и приведенной вязкостей растворов амфифильного сополимера АА-ДАДМАХ в присутствии хлористых солей натрия, кальция, железа (III) при температуре 25 °С приведены на рисунке 1.

Исследования показали, что с увеличением размера катиона наблюдается значительное уменьшение величины вязкости: при концентрации солей 0,2 г/мл от 26, 5 до 1,94. Для бивалентной и трехвалентной соли вязкость в системе с сополимером в зависимости от концентрации соли снижается равномерно.

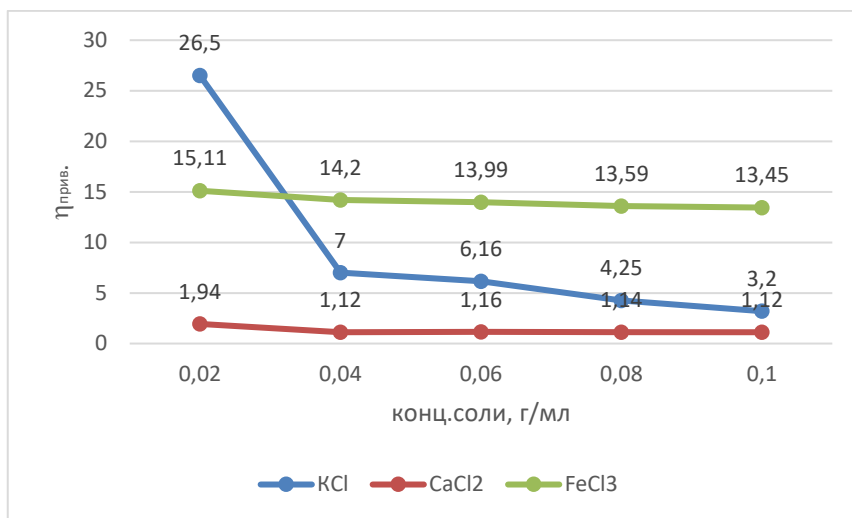


Рисунок 1 – График зависимости приведенной вязкости раствора АА-ДАДМАХ от концентрации солей KCl, CaCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>.

Очевидно, что разветвленная гидрофобная структура сополимера и катион с большим радиусом проявляют более высокую гидрофобность и прочность гидрофобной ассоциации, таким образом, воздействуя на стабильность эмульсии.

Полученные закономерности послужили основой для изучения влияния многовалентных катионов содержащихся в пластовой воде, на эмульгирующую способность. Установлено фотометрическим методом содержание присутствующих тяжелых металлов в виде ионов хрома, железа, никеля в пластовой воде месторождений Кокжиде, Кумсай, Мортук. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Содержание тяжелых металлов в пластовой воде месторождений Кокжиде, Кумсай, Мортук,

Месторождение	C <sub>Cr</sub> , мг/л	C <sub>Fe</sub> , мг/л	C <sub>Ni</sub> , мг/л
Кокжиде	0,3	1,54	4,8
Кумсай	0,5	0,10	3,4
Мортук	0,08	0,41	6,5

**Выводы.** Проведенные исследования позволили установить некоторое преимущество в стабилизирующем эффекте катионов с большим зарядом, благодаря более высоким размерам молекул и, что в условиях одинаковой вязкости, значительную роль в стабильности эмульсии играет высокая поверхностная активность амфифильного сополимера АА-ДАДМАХ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке КН МОН РК (рамках проекта ИРН АР05135456).*

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] Yoon K.Y., Han A.S., Sang K.C., Jin W.K., Sung W.K., Kim H.T. Core flooding of complex nanoscale colloidal dispersions for enhanced oil recovery by in situ formation of stable oil-in-water pickering emulsions // *Energy Fuels*. – 2016. – 30 p.
- [2] Bernat X., Piacentini E., Bazzarelli F., Bengoa C., Fabregat A., Drioli E., Font J., Giorno L. Ferrous ion effects on the stability and properties of oil-in-Water emulsions formulated by membrane emulsification // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2010. – Vol. 49. – P. 3818-3829.
- [3] Tu F., Park B.J., Lee D. Thermodynamically stable emulsions using Janus dumbbells as colloid surfactants // *Langmuir*. – 2013. – Vol. 29. P. 12679-12687.
- [4] Danov K.D., Denkov N.D., Petsev D.N., Ivanov I.B., Borwankar R. Coalescence dynamics of deformable Brownian emulsion droplets // *Langmuir*. 1993. N 9. P. 1731-1740.
- [5] Zhang Z.Q., Xu G.Y., Wang F., Dong S.L., Li Y.M. Demulsification by amphiphilic-dendrimer copolymers // *J. Colloid Interface Sci.* 282: 1-4.
- [6] Xia L.X., Lu S.W., Cao G.Y. Stability and demulsification of emulsions stabilized by asphaltenes or resins // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – Vol. 271. – P. 504-506.
- [7] Strausz O.P., Safarik I., Lown E.M., Morales-Izquierdo A. A critique of asphaltene fluorescence decay and depolarization-based claims about molecular weight and molecular architecture // *Energy Fuels*. – 2008. – N 22. – P. 1156-1166.
- [8] Ващенко А.В. Влияние ПАВ на стабилизацию водонефтяной эмульсии // *Научное и экологическое обеспечение современных технологий: матер. XI респ. конф. Молодых ученых.* – Уфа: УГУЭС, 2014. – С. 106.

**REFERENCES**

- [1] Yoon K.Y., Han A.S., Sang K.C., Jin W.K., Sung W.K., Kim H.T. Core flooding of complex nanoscale colloidal dispersions for enhanced oil recovery by in situ formation of stable oil-in-water pickering emulsions // *Energy Fuels*. 2016. 30 p.
- [2] Bernat X., Piacentini E., Bazzarelli F., Bengoa C., Fabregat A., Drioli E., Font J., Giorno L. Ferrous ion effects on the stability and properties of oil-in-Water emulsions formulated by membrane emulsification // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2010. – Vol. 49. – P. 3818-3829.
- [3] Tu F., Park B.J., Lee D. Thermodynamically stable emulsions using Janus dumbbells as colloid surfactants // *Langmuir*. 2013. Vol. 29. P. 12679-12687.
- [4] Danov K.D., Denkov N.D., Petsev D.N., Ivanov I.B., Borwankar R. Coalescence dynamics of deformable Brownian emulsion droplets // *Langmuir*. – 1993. – N 9. – P. 1731-1740.
- [5] Zhang Z.Q., Xu G.Y., Wang F., Dong S.L., Li Y.M. Demulsification by amphiphilic-dendrimer copolymers. *J. Colloid Interface Sci.* 282: 1-4.
- [6] Xia L.X., Lu S.W., Cao G.Y. Stability and demulsification of emulsions stabilized by asphaltenes or resins // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. Vol. 271. P. 504-506.
- [7] Strausz O.P., Safarik I., Lown E.M., Morales-Izquierdo A. A critique of asphaltene fluorescence decay and depolarization-based claims about molecular weight and molecular architecture // *Energy Fuels*. 2008. N 22. P. 1156-1166.
- [8] Vashchenko A.V. Influence of surfactants on stabilization of water-oil emulsion // *Scientific and environmental support of modern technologies: mater. XI Rep. conf. of young scientists.* Ufa: UGUES, 2014. P. 106.

Резюме

*Ж. Е. Джакупова, Ж. К. Жатканбаева, К. С. Мейрамкулова, Р. С. Бегалиева*

АМФИФИЛЬДІ ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ ҚАТЫСУЫМЕН  
ЖОҒАРЫ ТҰТҚЫРЛЫ МҰНАЙЛАРДЫҢ ҚАБАТТЫҚ  
СУЫ МИНЕРАЛДЫ ТҰЗДАРЫНЫҢ ЭМУЛЬСИЯЛАНУҒА ӘСЕРІ

Теориялық және тәжірибелік зерттеулердің нәтижелері бойынша жоғары тұтқырлы мұнайқабаттық суының минералдануы эмульсиялануға полимерді қосу арқылы заңдылықтарымен қасиеттеріне әсері қарастырылды. Мұнайдың және қабаттық судың қасиеттерімен құрамы, оның тұздылығымен минералдануы эмульсиялардың тұрақтылығын және полимердің тұрақтылық механизміне ерекше маңызды әсер білдіреді. Көкжиде, Құмсай, Мортук кенорындарының қабаттық суларының құрамындағы ауырметалдардың мөлшері фотометриялық әдіспен зерттелді. Модельді ерітінділерде вискозиметриялық талдау жүргізілді және акриламид негізінде алынған сополимердің минералды тұздардың хлоридтері бар жүйедегі тұтқырлық қасиеттері анықталды.

**Түйін сөздер:** жоғарытұтқырлы мұнай, амфифильді полимер, қабаттықсу, минерализация, эмульсия, тұтқырлық.

Summary

*Zh. E. Jakupova, Zh. K. Zhatkanbayeva, K. S. Meiramkulova, R. S. Begalieva*

INFLUENCE OF MINERAL SALTS OF RESERVOIR WATER  
HIGH VISCOSITY OILS BY EMULSIFICATION  
IN THE PRESENCE OF AMPHIPHILIC POLYMERS

In this paper, based on the results of theoretical and experimental studies, the influence of formation water mineralization of high-viscosity oils on the regularities and properties of emulsification with the addition of polymer is considered. The properties and composition of oil, reservoir water, its salinity and mineralization play a key role in increasing the stability of emulsions and the mechanism of polymer stability. The composition of reservoir waters of the Kokjide, Kumsay and Mortuk deposits for the content of heavy metals have studied by photometric method. Viscosymetric analysis of model solutions have performed and the influence of mineral salt chlorides on the viscosity properties in a system with an acrylamide-based copolymer was established.

**Keywords:** high-viscosity oil, amphiphilic polymer, reservoir water, mineralization, emulsion, viscosity.



UDC 661.7

*M. A. YELUBAY<sup>1</sup>, Y. ORAZBEKULY<sup>1</sup>, G. S. AITKALIYEVA<sup>2</sup>, A. B. ISMAILOVA<sup>3</sup>*<sup>1</sup>S. Toraighyrov Pavlodar State University, Pavlodar, Republic of Kazakhstan;<sup>2</sup>Satbayev University, Almaty, Republic of Kazakhstan;<sup>3</sup>International Education Corporation, Almaty, Republic of Kazakhstan

## **OBTAINING FATTY ALCOHOLS FROM VEGETABLE RAW MATERIALS AND THEIR USE**

**Abstract.** This work is devoted to the production of fatty alcohols from plant materials, which were used as the initial and used sunflower oil, as well as their esters obtained by esterification / using a catalyst containing compounds Cu-Cr oxide. The highest yield of fatty alcohols was observed when sunflower oil esters were used as raw materials at a temperature of 200 °C (contact time is 240 minutes) and reaches 79.3%. The main characteristics of fatty alcohols were studied and it was revealed that they can serve as a non-polar part for the production of nonionic surfactants. The synthesis of nonionic surfactants based on glucose and fatty alcohol in a molar ratio of 1:1.5 respectively, in the presence of an acid catalyst- hydrochloric acid. The process proceeds at a temperature of 90-100 °C for 3-4 hours with vigorous stirring, at the end of the reaction, the catalyst is neutralized with alkali to a pH of 9-11. It was revealed that the most favorable reaction temperature is 95 °C, after which increase by 5 °C a rather sharp decrease in the selectivity of the reaction was noted. The best surfactant yield was observed when fatty alcohols obtained by hydrogenation of esters of plant materials were used as raw materials, and amounts to 73%, while the yield of fatty alcohols from esters of used plant materials reaches 62%. The main physicochemical characteristics of the obtained surfactants were investigated, and it was found that the studied alkyl glucosides have a fairly good washing and emulsifying ability.

**Keywords:** fatty alcohols, hydrogenation, vegetable raw materials, used sunflower oil, plant esters, surfactants, hydrophilic-lipophilic balance, emulsifiers.

**Introduction.** Fatty alcohols are surfactants widely used as emulsifiers, emollients and thickeners in alimentary and cosmetic industries [1]. Moreover, they can be substrates for the production of other surface-active materials, such as alkylamines and alkylsulfates.

Selective modification of these alcohols could allow to use them as a new resource for producing desired products that are valuable intermediates for the fine chemical, pharmaceutical [2] and agrochemical sectors. For instance, behenic acid (C<sub>21</sub>H<sub>43</sub>COOH) is used in cosmetics, hair conditioners and creams, due to its high wettability [3], and lignoceric acid (C<sub>23</sub>H<sub>47</sub>COOH) is used in pharmaceutical [4,5] and health-care preparations [6] and as additives in foods [7].

Fatty alcohols are mainly produced through catalytic hydrogenation of fatty acids, methyl esters or wax esters.

Oils and fats have important applications in the food and pharmaceutical industries[8]. They are composed of triglycerides of even numbered carbon fatty acids [9], which also are starting to be used as low cost renewable resources for the

fatty alcohol production. Another promising source of higher alcohols are fatty acid esters obtained by the esterification of vegetable oils.

Taking into account all the above, it would be of much interest to find a stable and suitable raw materials for the production of fatty alcohols, as well as the best reaction conditions for high product yield.

## EXPERIMENTAL PART

Density determination was carried out using a areometer according to GOST 3900. The essence of the method is to immerse the areometer in vegetable oil and take readings on the hydrometer scale.

Viscous studies were carried out according to GOST 33–2000 (ISO3104 - 94). The essence of the method consists in measuring, with a calibrated glass viscometer, the expiration time, in seconds, of a certain volume of the test liquid under the influence of gravity at a constant temperature. Kinematic viscosity is the product of the measured expiration time by a constant viscometer. Dynamic viscosity is equal to the product of kinematic viscosity and oil density.

Tests for determining the acid number of sunflower vegetable oil were carried out according to GOST R 52110-2003 «Vegetable oils. Methods for determining the acid number».

Studies to determine the pour point of organic hydrocarbons were performed according to GOST 20287–91.

The flash point was determined in an open crucible according to GOST 4333-87.

Hydrogenation of vegetable oil and ester of fatty acids was carried out in a column in the presence of hydrogen, obtained in a TRH-300E hydrogen generator. To obtain fatty alcohols, a hydrogenation reaction was carried out using a catalyst containing Cu-Cr oxide compounds.

Synthesis of higher alcohols by the hydrogenation of sunflower oil samples and its esters was studied using catalysts such as compounds of Cu-Cr oxide at 150- 200°C within 60- 240 minutes.

The mixture of raw material and catalyst was reacted at 150-200 °C for 1-4 h in a high-pressure reactor [10]. The hydrogenated product fatty alcohol was obtained after removing n-heptane and toluene by reduced pressure distillation.

The method of obtaining nonionic surfactants based on glucose and fatty alcohol in a molar ratio of 1: 1.5, respectively, in the presence of an acid catalyst, which was used hydrochloric acid and sulfuric acid. The reaction proceeds at a temperature of 90-100 °C for 3-4 hours with vigorous stirring of the reaction mass. After completion of the reaction, the catalyst was neutralized with alkali to a pH of 9-11.

The determination of the critical micelle concentration was carried out according to GOST 29232-91. Determination of the surface tension ( $\sigma$ ) of surfactant solutions was carried out according to the method of droplet volume corresponding to GOST R 50097-92 on a stalogrameter.

## RESULTS AND DISCUSSION

As raw materials for the production of fatty alcohols, sunflower oil, spent sunflower oil, and their esters obtained by the two-stage method of hydrogenation of oils in the presence of alkaline and acid catalysts (table 1).

Table 1 – Characteristics of raw material

Characteristic	Raw materials for fatty alcohols			
	sunflower oil (SO)	used sunflower oil (USO)	ester based on SO	ester based on USO
Density, kg / m <sup>3</sup>	921	925	927	929
Viscosity, cSt at 40 ° C	6,17	6,43	7,51	7,59
Acid number, mg KOH / g	0,4	1,1	0,02	0,04
Pour point, ° C	-16	-9	-3	-3

The results for determining the optimal conditions for the release of fatty alcohols using various raw materials are presented in table 2.

Table 2 –The output of fatty alcohols depending on the time and temperature of the reaction with compounds Cu-Croixide as a catalyst

Experience Conditions		Yield, %			
time, min	T, °C	sunflower oil (SO)	used sunflower oil (USO)	ester based on SO	ester based on USO
60	150	24,4	22,6	25,8	23,9
120	150	33,9	27,4	36,4	34,8
180	150	57,6	47,6	58,1	56,6
240	150	66,2	55,1	70,1	64,7
60	180	29,4	24,5	32,3	31,1
120	180	43,4	28,1	45,6	44,4
180	180	60,2	49,6	67,8	65,1
240	180	69,8	61,5	76,4	74,6
60	200	43,4	34,2	47,7	45,6
120	200	55,6	48,6	59,1	56,7
180	200	67,3	59,4	69,4	68,1
240	200	72,1	63,2	79,3	76,3

According to the results of table 2, it was revealed that the yield of fatty alcohols increases with increasing contact time and temperature.

The highest yield of fatty alcohols is observed when sunflower oil esters are used as raw materials at a temperature of 200 ° C (contact time is 240 minutes) and reaches 79.3%.

It was noted that the yield for samples of raw materials obtained on the basis of spent sunflower oil was slightly lower than for the original oils. So, at 200 °C and a contact time of 240 minutes, the yield of alcohols based on sunflower oil and its spent sample was 72.1% and 63.2%, respectively.

A comparative analysis of the main characteristics of fatty alcohols based on various raw materials is presented in the form of figures 1–3.

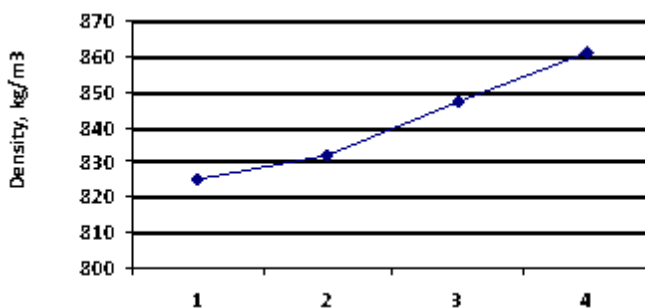


Figure1 – Density of different fatty alcohols, which were obtained on the basis of various raw materials:

1 – ester of vegetable oil; 2 – ester of used vegetable oil; 3 – vegetable oil; 4 – used vegetable oil

Figure 1 shows that fatty alcohols obtained from vegetable oils have higher density than those obtained from esters. The highest density of 880 kg/m<sup>3</sup> was recorded for fatty alcohols derived from used vegetable oil, while the lowest density of 815 kg/m<sup>3</sup> was attributed to alcohols obtained from ester of vegetable oil. This proves that molecules of fatty alcohols derived from vegetable oil are spatially arranged more densely than their esters.

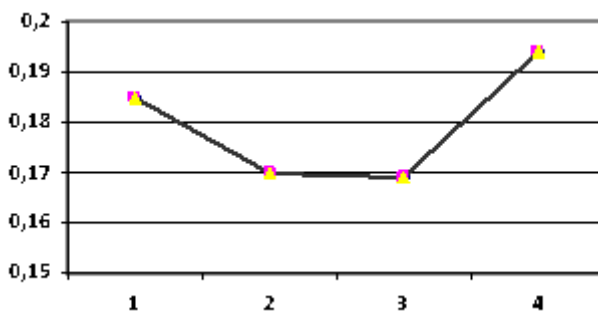


Figure 2 – Dynamic viscosity (Pa\*s) of different fatty alcohols, which were obtained on the basis of various raw materials:

1 – ester of vegetable oil; 2 – ester of used vegetable oil; 3 – vegetable oil; 4 – used vegetable oil

As shown in figure 2, the viscosity of fatty alcohols increases when using the initial vegetable alcohols as raw materials, which is confirmed by data on the determination of the flash point of the obtained alcohols shown in figure 3.

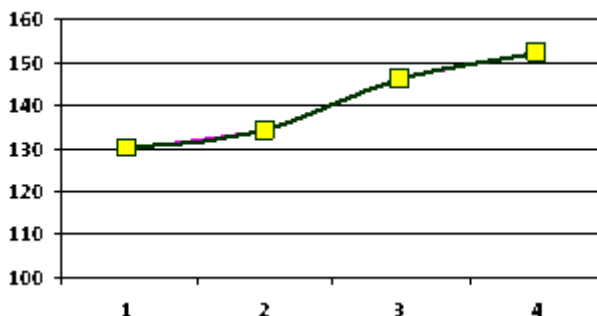


Figure 3 – Flash point (°C) of different fatty alcohols, obtained on the basis of various raw materials:

1 – ester of vegetable oil; 2 – ester of used vegetable oil; 3 – vegetable oil; 4 – used vegetable oil

These fatty alcohols were used to produce new nonionic surfactants, which are characterized by a high biodegradation rate, low toxicity, lack of carcinogenicity and do not have undesirable effects on the skin and mucous membrane. Alkyl polyglycosides belong to this type, carbohydrate fragments (glucose, maltose, etc.) act as polar groups in their molecules, and the non-polar part is a long-chain hydrocarbon radical.

Based on the above analysis of fatty alcohols, it was revealed that the best yield with optimal characteristics was achieved when vegetable oil esters and its spent sample are used as raw materials.

The reaction for the production of surfactants is the interaction of glucose with excess fatty alcohol, which minimizes the oligomerization of carbohydrates.

The results on the production of surfactants based on fatty alcohols of esters of the source and waste vegetable oil are shown in table 3.

Table 3 – Yield of the surfactant

Temperature, °C	Raw materials for fatty alcohol	Yield, %
90	vegetable oil ester (VOE)	69
95		73
100		68
90	waste vegetable oil ester (WVOE)	59
95		62
100		58

According to the results of table 3, it was revealed that the most favorable reaction temperature is 95 °C, after which increase by 5 °C a rather sharp decrease in the selectivity of the reaction is noted.

Table 4 presents the results of the study of the main physicochemical characteristics of the obtained alkyl glucosides.

Table 4 – Physico-chemical characteristics of surfactants

Reaction temperature, °C	Raw materials for fatty alcohol production	Critical micelle concentration, g/l	Surface tension, mJ/m <sup>2</sup>	Hydrophilic-lipophilic balance
90	VOE	0,14	35	8
95		0,04	32	11
90	WVOE	0,12	31	10
95		0,03	28	13

It is known that one of the most important properties of surfactants is the washing action, which is associated with their physicochemical characteristics. Based on the analysis of the data given in Table 4, it follows that with an increase in the reaction temperature, a decrease in the critical micelle concentration of the formed surfactants is observed, which indicates an increase in the washing ability of the studied alkyl glucosides.

The authors of [11] revealed that surfactant compositions for removing oil contaminants should have a low interfacial tension at the interface with the non-polar phase, since surface tension is the main force preventing the removal of liquid contaminants. With increasing temperature, the surface tension decreases, which is justified by an increase in the average distance between molecules and a decrease in the attractive forces between molecules.

When studying the surface tension ( $\sigma$ ) of the four obtained surfactant samples, it was found that the surface tension values at the solution – air interface for nonionic surfactant mixtures were low in the range 32–35 mJ/m<sup>2</sup>.

According to the results of determining the hydrophilic-lipophilic balance, it can be concluded that the developed alkyl glucosides based on fatty alcohols from esters of plant materials and their spent samples can be effective emulsifiers.

**Conclusions.** Thus, the results obtained testify in favor of an economically viable and environmentally friendly method of utilizing vegetable oil waste to obtain fatty alcohols based on it and create new nonionic surfactants.

#### REFERENCES

- [1] Myers D. *Surfactant Science and Technology*. John Wiley & Sons, New York, 2005.
- [2] Nielsen J., Raschke T., Riedel H. US Patent 0037036 A1 (2005).
- [3] Coupland K., Smith P.J. European Patent EP0327379 (1989).
- [4] Clymer J. Mexican Patent 06001477 A (2006).
- [5] Nuwayser E. US Patent 7,041,320 B1 (2006).
- [6] Fujino J., Yokohamashi K. European Patent 1,417,955 (2004).
- [7] Loh J., Almendarez M., Hanse T., Herbst L., Gaonkar A. US Patent 0101601(2004).
- [8] Escorsima A.M., Hamerski F., Ramosa L.P. Multifunctionality of zinc carboxylate to produce acylglycerols, free fatty acids and fatty acids methyl esters // *Fuel*. 244 (2019) 569-579.
- [9] Alonso D. M., Bond J.Q., Dumesic J.A. // *Green Chem.* 12 (2010) 1493-1513.

[10] Yuan P., Liu Zh., Zhang W., Sun H., Liu Sh. Cu-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for the Hydrogenation of Esters to Alcohols // Chinese journal of catalysis. 31 (2010) 769-775.

[11] Bukanova E.F., Filippenkov V.M., Revina Yu.V. Mixtures of non-ionic surfactants for obtaining cleaning compositions // Fine chemical technologies. 2017. Vol. 12, N 3. P. 21-27.

### Резюме

*М. А. Елубай, Е. Оразбекулы, Г. С. Айткалиева, А. Б. Исмаилова*

#### ӨСІМДІК ШИКІЗАТЫНАН МАЙЛЫ СПИРТТЕРДІ АЛУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ҚОЛДАНУ

Бұл жұмыс өсімдік майларынан (күнбағыс майы ретінде пайдаланылған және пайдаланылған күнбағыс майы ретінде алынған) және олардың эфирларынан Cu-Cr оксиді қосылыстары бар катализаторы қатысында алынған майлы спирттер өндірісіне арналған. Майлы спирттің ең көп шығымы күнбағыс майы эфирлерін 200 °С температурада шикізат ретінде пайдаланылғанда (әрекеттесу уақыты 240 минут) 79,3% құрайды. Майлы спирттердің негізгі сипаттамалары зерттелді және олардың ионды емес беттік белсенді заттаралуда қолданылу мүмкіндігі анықталды. Ионды емес беттік белсенді заттарды синтездеу реакциясын молярлық қатынасы 1: 1,5 сәйкесінше глюкоза мен майлы спиртінен және катализатор ретінде тұз қышқылының қатысында жүргізеді. Процесс 90-100 °С температурада 3-4 сағат ішінде реакция массасын жиі араластырумен жүреді, реакция соңында катализатор сілтімен рН 9-11 дейін бейтараптандырылады. Реакцияның ең қолайлы температурасы 95 °С екендігі анықталды, бұл температура 5 °С жоғарылағанда реакцияның селективтілігі күрт төмендеді. Өсімдік эфирлерінің гидрогенизациясымен алынған майлы спирттер шикізат ретінде пайдаланылған жағдайда 73% құрайды, ал пайдаланылған өсімдік майларының эфирлеріндегі майлы спирттердің шығымы 62% құрайды. Алынған беттік белсенді заттардың негізгі физика-химиялық сипаттамалары зерттелді және зерттелген алкилглюкозидтердің жақсы жуу және эмульсиялық қабілеті бар екендігі анықталды.

**Түйін сөздер:** майлы спирт, гидрлеу, өсімдік шикізаты, пайдаланылған күнбағыс майы, беттік-белсенді заттар, гидрофильді-липофильді баланс, эмульгаторлар.

### Резюме

*М. А. Елубай, Е. Оразбекулы, Г. С. Айткалиева, А. Б. Исмаилова*

#### ПОЛУЧЕНИЕ ЖИРНЫХ СПИРТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Данная работа посвящена получению жирных спиртов из растительного сырья, в качестве которого применяли как исходное и отработанное подсолнечное масло, также и их сложные эфиры, полученные путем этерификации/применением катализатора, содержащего соединения Cu-Cr оксида. Наибольший выход жирных спиртов наблюдается при применении в качестве сырья сложных эфиров подсолнечного масла при температуре 200°С (время контакта - 240 минут) и достигает 79,3%.

Изучены основные характеристики жирных спиртов и выявлено, что они могут служить неполярной частью для производства неионогенных ПАВ. Реакцию синтеза неионогенного ПАВ на основе глюкозы и жирного спирта в мольном соотношении 1:1,5 соответственно в присутствии кислотного катализатора, в качестве которого используют соляную кислоту. Процесс протекает при температуре 90-100°C в течение 3-4 часов при интенсивном перемешивании реакционной массы, по окончании реакции катализатор нейтрализуется щелочью до pH 9-11. Выявлено, что наиболее благоприятной температурой реакции является 95 °С, после повышения которого на 5 °С отмечается достаточно резкое снижения селективности реакции. Наилучший выход ПАВ отмечается при применении в качестве сырья жирных спиртов, полученных гидрированием сложных эфиров растительного сырья, и составляет 73%, тогда как выход жирных спиртов из сложных эфиров отработанного растительного сырья достигает 62%. Исследованы основная физико-химическая характеристика полученных ПАВ и установлено, что исследуемые алкилглюкозиды обладают достаточно хорошей моющей и эмульгирующей способностью.

**Ключевые слова:** жирные спирты, гидрирование, растительное сырье, отработанное подсолнечное масло, сложные эфиры растительного сырья, поверхностно-активные вещества, гидрофильно-липофильный баланс, эмульгаторы.



*Л. СОЛИЕВ, Б. ДЖАББОРЗОДА, М. Т. ЖУМАЕВ*

Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни,  
Душанбе, Таджикистан

## **ФАЗОВЫЙ КОМПЛЕКС СИСТЕМЫ Na,Mg,Ca||SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O ПРИ 0 °С**

**Аннотация.** Методом трансляции исследованы фазовые равновесия системы Na,Mg,Ca||SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O при 0 °С. Установлено, что для исследованной системы при 0 °С характерно наличие 5 нонвариантных точек, 15 моновариантных кривых и 16 дивариантных полей. На основе полученных данных впервые построена её диаграмма фазового комплекса при данной температуре.

**Ключевые слова:** диаграмма, фазовый комплекс, нонвариантные точки, моновариантные кривые, дивариантные поля.

Особенности фазовых равновесий в системе Na,Mg,Ca||SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O определяют условия галургической переработки полиминерального природного и сложно технического сырья (промышленных отходов), содержащих сульфаты, карбонаты, натрия, магния и кальция. Как показывает анализ литературы [1], пятикомпонентная взаимная система Na,Mg,Ca||SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O не исследована вообще и, поэтому не были построены её диаграммы фазового комплекса или растворимости. Одной из причин такого положения могла быть невозможности использования для этой цели геометрические фигуры реального трёхмерного пространства [2]. Введение в теорию и практику физико-химического анализа принципа совместимости элементов строения  $n$  и  $n+1$  компонентных систем в одной диаграмме [3,4] и разработки на этой основе метода трансляции [5], для прогнозирования и построения диаграмм фазовых равновесий (фазовых комплексов) многокомпонентных систем, позволили в значительной степени решить эту проблему. Согласно методу трансляции добавление последующего компонента в исходную  $n$  – компонентную систему сопровождается трансформацией геометрических образов исходной  $n$  – компонентной системы с последующей трансляцией (переносом) их на уровень  $n+1$  компонентного состава. Это вполне согласуется с высказываниями Н.С. Курнакова о том, что: «...всякую диаграмму многокомпонентной системы можно рассматривать как образованную из диаграммы системы с меньшим числом компонентнов, усложнённой введением новых компонентов или иных условий равновесия, причем характерные элементы более простой диаграммы не исчезают, а только принимают иной геометрический образ...» [6,7]. Транслированные геометрические образы  $n$  компонентного уровня, согласно своим топологическим свойствам и с соблюдением правило фаз Гиббса [2], взаимно пересекаясь образуют геометрические образы  $n+1$  компонентного уровня исследуемой многокомпонентной системы.

Пятикомпонентная система  $\text{Na, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  включает следующие четырёхкомпонентные системы:  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na, Mg} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ . Согласно [1] для них при  $0^\circ\text{C}$  характерно следующие четверные неинвариантные точки с соответствующими им равновесными твёрдыми фазами (таблица 1).

Таблица 1 – Равновесные твёрдые фазы неинвариантных точек системы  $\text{Na, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $0^\circ\text{C}$  на уровне четырёхкомпонентного состава

Неинвариантные точки	Равновесные твёрдые фазы	Неинвариантные точки	Равновесные твёрдые фазы
Система $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$		Система $\text{Na, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$	
$E_1^4$	$\text{Mб} + \text{Гп} + \text{Mg} \cdot 12$	$E_6^4$	$\text{Гл} + \text{Mб} + \text{C} \cdot 10$
Система $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$		$E_7^4$	$\text{Гл} + \text{Cц} + \text{Гп}$
$E_2^4$	$\text{C} \cdot 10 + \text{Гл} + \text{Mг}$	$E_8^4$	$\text{Mб} + \text{Гп} + \text{Гл}$
$E_3^4$	$\text{Гл} + \text{Mг} + \text{Cц}$	Система $\text{Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$	
Система $\text{Na, Mg} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$		$E_9^4$	$\text{Гп} + \text{Cц} + \text{Mg} \cdot 12$
$E_4^4$	$\text{Mг} \cdot 12 + \text{Mб} + \text{C} \cdot 10$	$E_{10}^4$	$\text{Cц} + \text{Mг} \cdot 12 + \text{Mг}$
$E_5^4$	$\text{Mг} \cdot 12 + \text{Mг} + \text{C} \cdot 10$		

В таблице 1 и далее  $E$  – обозначение неинвариантной точки с верхним индексом, указывающим на компонентность системы и нижним индексом, указывающим на порядковый номер точки. Приняты следующие условные обозначения равновесных твёрдых фаз: Гп – гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; Гл – гейлусит  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Mг} \cdot 12$  –  $\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{C} \cdot 10$  –  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; Мг – магнезит  $\text{MgCO}_3$ ; Мб – мирабилит  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; и  $\text{Cц}$  – кальцит  $\text{CaCO}_3$ . На основании данных таблицы 1 построена диаграмма фазового комплекса системы  $\text{Na, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $0^\circ\text{C}$  для уровня четырёхкомпонентного состава в виде «развёртки» призмы (рисунок 1).

Чтобы в дальнейшем использовать построенную диаграмму как основу (матрицу) для нанесения на ней геометрических образов уровня пятикомпонентного состава необходимо объединить идентичные поля кристаллизации индивидуальных равновесных твёрдых фаз разноимённых четырёхкомпонентных систем, т.е. необходимо унифицировать её [8], тогда мы получим схематическую [9] диаграмму фазового комплекса системы  $\text{Na, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $0^\circ\text{C}$  на уровне четырёхкомпонентного состава (рисунок 2).

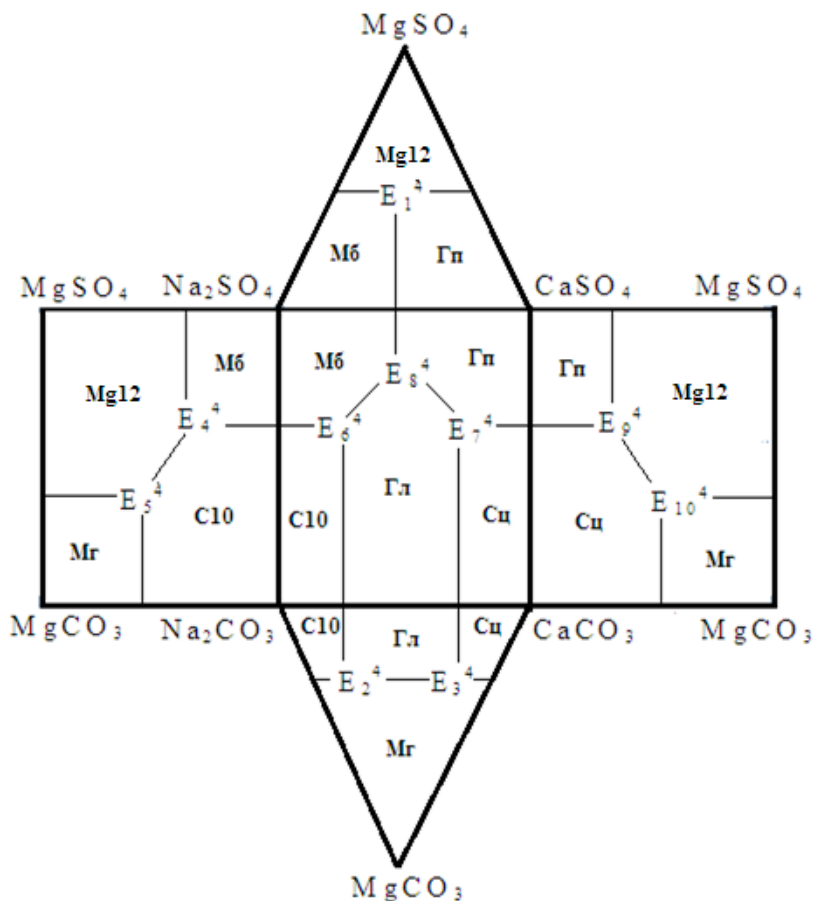


Рисунок 1 – «Развёртка» диаграммы фазового комплекса системы Na,Mg,Ca||SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O при 0 °С на уровне четырёхкомпонентного состава

Построенная методом трансляции схематическая диаграмма фазового комплекса системы Na,Mg,Ca||SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O при 0°С (рисунок 2) отражает все возможные фазовые равновесия на её геометрических образах при 0 °С и их взаимное расположение на уровне четырёхкомпонентного состава. Фазовый состав осадков дивариантных полей (поля кристаллизации индивидуальных равновесных твёрдых фаз) показаны на рисунке 2. Фазовый состав осадков четверных невариантных точек приведен в таблице. 1. Моновариантные кривые, проходящие между четверными невариантными точками, характеризуются следующим фазовым составом осадков:

- |  |   |
|--|---|
| $E_1^4$ ————— $E_4^4 = \text{Mб} + \text{Mg} \cdot 12$ ; | $E_3^4$ ————— $E_{10}^4 = \text{Cц} + \text{Mг}$ ;          |
| $E_1^4$ ————— $E_5^4 = \text{Mб} + \text{Гп}$ ;          | $E_4^4$ ————— $E_5^4 = \text{C10} + \text{Mб}$ ;            |
| $E_1^4$ ————— $E_9^4 = \text{Гп} + \text{Mг} \cdot 12$ ; | $E_4^4$ ————— $E_6^4 = \text{C10} + \text{Mг} \cdot 12$ ;   |
| $E_2^4$ ————— $E_3^4 = \text{Гл} + \text{Mг}$ ;          | $E_5^4$ ————— $E_{10}^4 = \text{Mг} \cdot 12 + \text{Mг}$ ; |
| $E_2^4$ ————— $E_5^4 = \text{C10} + \text{Mг}$ ;         | $E_6^4$ ————— $E_8^4 = \text{Mб} + \text{Гл}$ ;             |
| $E_2^4$ ————— $E_6^4 = \text{C10} + \text{Гл}$ ;         | $E_7^4$ ————— $E_8^4 = \text{Гл} + \text{Гп}$ ;             |
| $E_3^4$ ————— $E_7^4 = \text{Гл} + \text{Cц}$ ;          | $E_7^4$ ————— $E_9^4 = \text{Гп} + \text{Cц}$ ;             |
|  | $E_9^4$ ————— $E_{10}^4 = \text{Cц} + \text{Mг} \cdot 12$ . |

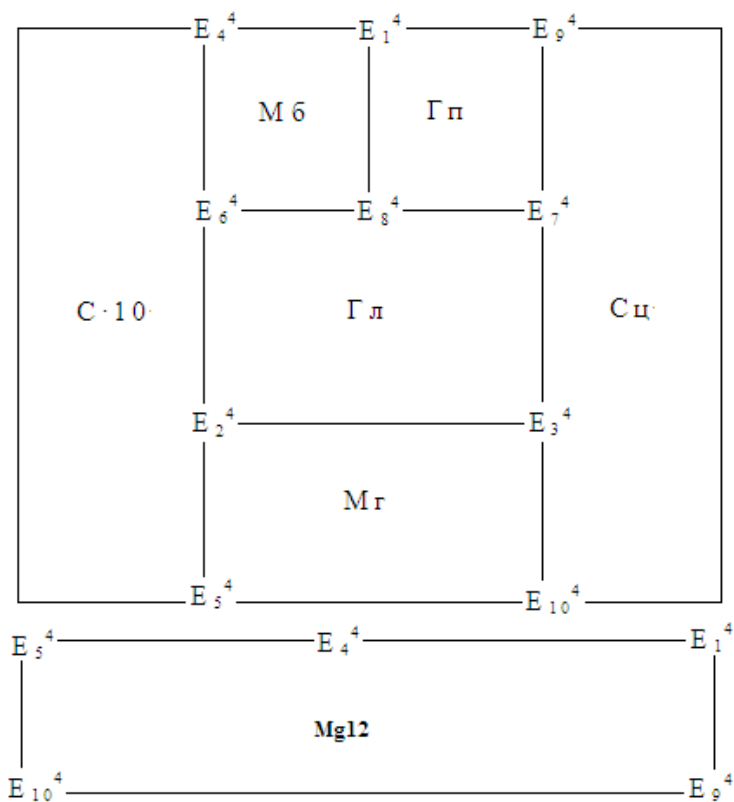
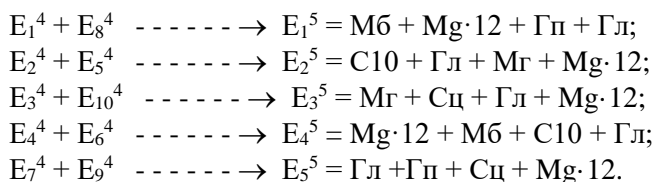


Рисунок 2 – Схематическая диаграмма фазового комплекса системы  $\text{Na, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $0^\circ\text{C}$  на уровне четырёхкомпонентного состава, построенная методом трансляции

Двухсторонняя «сквозная» трансляция [5] четверных невариантных точек (таблица 1) на уровень пятикомпонентного состава (математически – это парное сочетание невариантных точек разноимённых четырёхкомпонентных систем, отличающихся друг от друга на одну фазу) сопровождается образованием следующих пятерных невариантных точек:



На основании полученных данных, построена совмещенная схематическая [9] диаграмма фазового комплекса системы Na, Mg, Ca||SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O при 0 °С на уровнях четырёх-пятикомпонентного составов (рисунок 3).

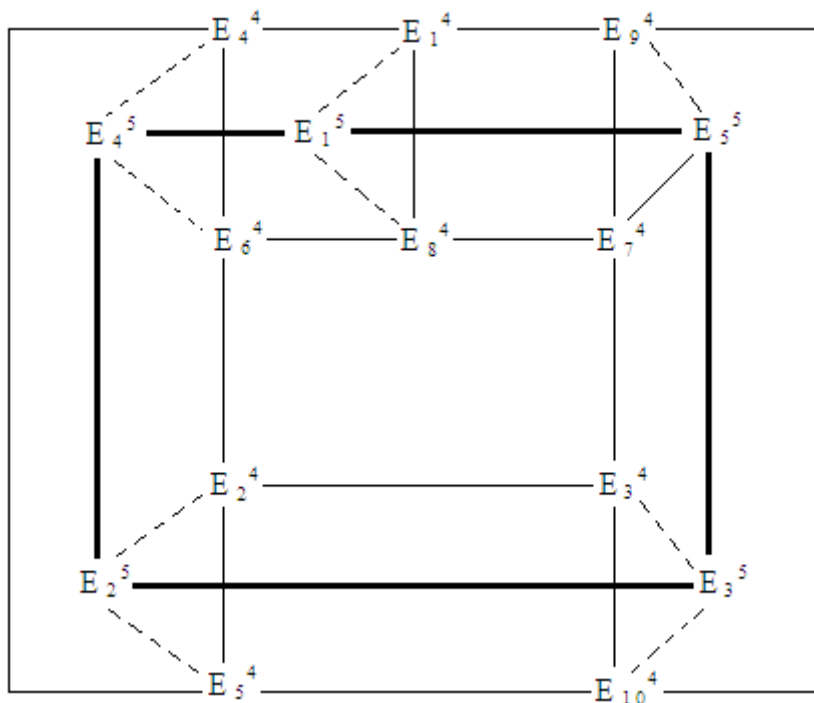


Рисунок 3 – Совмещенная схематическая диаграмма фазового комплекса системы Na, Mg, Ca||SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O при 0 °С на уровнях четырёх-пятикомпонентного составов, построенная методом трансляции

На рисунке 3 тонкие сплошные линии обозначают моновариантные кривые уровня четырёхкомпонентного состава. Характерные для них равновесные твёрдые фазы приведены выше. Пунктирные линии обозначают моновариантные кривые, образованные при трансляции четверных неинвариантных точек на уровень пятикомпонентного состава. Характерные для них равновесные твёрдые фазы идентичны равновесным твёрдым фазам четверных неинвариантных точек (таблица 1), а стрелки указывают на направления трансляции. Полушрифтовые линии также являются моновариантными кривыми уровня пятикомпонентного состава. Они проходят между пятерными

нонвариантными точками и для них характерен следующий фазовый состав осадков:

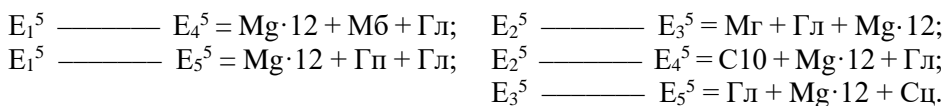


Таблица 2 – Перечень и контуры дивариантных полей системы Na,Mg,Ca||SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O при 0 °С

Равновесные твёрдые фазы полей	Контуры полей на диаграмме (рисунок 3)	Равновесные твёрдые фазы полей	Контуры полей на диаграмме (рисунок 3)
Mб+ Mg·12		C10+Mб	
Mб+Гп		C10+ Mg·12	
Гп+ Mg·12		Mг·12+Mг	
Гл+Mг		Mб+Гл	
Mг+C·10		Гл+Гп	
C·10+Гл		Гп+Cц	
Гл+Cц		Cц+ Mg·12	
Cц+Mг		Mг·12+Гл	

Построенную методом трансляции диаграмму фазового комплекса системы  $\text{Na, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $0^\circ\text{C}$  можно фрагментировать по дивариантным полям, что значительно облегчает ее чтение. В таблице 2 приведены перечень и контуры дивариантных полей построенной методом трансляции диаграммы фазового комплекса системы  $\text{Na, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $0^\circ\text{C}$ .

Таким образом, анализ строения фазового комплекса системы  $\text{Na, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $0^\circ\text{C}$ , установленный методом трансляции, показывает, что для исследованной системы при данной температуре характерно наличия следующего количества геометрических образов на уровнях четырёхкомпонентного (А) и пятикомпонентного (Б) составов (таблица 3).

Таблица 3 – Количество геометрических образов, характерных для системы  $\text{Na, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $0^\circ\text{C}$  на уровнях четырёхкомпонентного (А) и пятикомпонентного (Б) составов

Геометрические образы	Уровень компонентности	
	А	Б
Нонвариантные точки	10	5
Моновариантные кривые	15	15
Дивариантные поля	7	16

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. – Т. II, кн. 1-2. – СПб.: Химиздат, 2004. – 1248 с.
- [2] Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. – М.: Наука, 1976. – 503 с.
- [3] Горощенко Я.Г. Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем. – Киев: Наукова думка, 1978. – 490 с.
- [4] Горощенко Я.Г. Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. – Киев: Наукова думка, 1982. – 264 с.
- [5] Солиев Л. Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем методом трансляции. – М., 1987. – 28 с. Деп. в ВИНТИ АН СССР 20.12.87 г., № 8990-В 87.
- [6] Курнаков Н.С. Некоторые вопросы физико-химического анализа // ДАН СССР. – 1939. – Т. 25, № 5. – С. 384-387.
- [7] Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. – М.-Л.: Изд. АН СССР, 1940. – 562 с.
- [8] Солиев Л., Жумаев М.Т. Фазовый комплекс системы  $\text{Na, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  // Химический журнал Казахстана. – 2020. – № 1(69). – С. 72-82.
- [9] Солиев Л. Схематические диаграммы фазовых равновесий многокомпонентных систем // Журн. неорган. химии. – 1988. – Т. 33, № 5. – С. 1305.

## REFERENCES

- [1] Spravochnik eksperimental'nyh dannyh po rastvorimosti mnogokomponentnyh vodno-solevyh sistem. Vol. II, kn. 1-2. SPb.: Himizdat, 2004. 1248 p.

[2] Anosov V.Ya., Ozerova M.I., Fialkov YU.YA. Osnovy fiziko-himicheskogo analiza. M.: Nauka, 1976. 503 p.

[3] Goroshchenko Ya.G. Fiziko-himicheskij analiz gomogennyh i geterogennyh sistem. Kiev: Naukova dumka, 1978. 490 p.

[4] Goroshchenko Ya.G. Masscentricheskij metod izobrazheniya mnogokomponentnyh sistem. Kiev: Naukova dumka, 1982. 264 p.

[5] Soliev L. Prognozirovaniye stroeniya diagramm fazovyh ravnovesij mnogokomponentnyh vodno-solevyh sistem metodom translyacii. M., 1987. 28 p. Dep. v VINTI AN SSSR 20.12.87 g., № 8990-V 87.

[6] Kurnakov N.S. Nekotorye voprosy fiziko-himicheskogo analiza // DAN SSSR. 1939. Vol. 25, N 5. P. 384-387.

[7] Kurnakov N.S. Vvedenie v fiziko-himicheskij analiz. M.-L.: Izd. AN SSSR, 1940. 562 p.

[8] Soliev L., ZHumaev M.T. Fazovyy kompleks sistemy Na,Ca||SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>,HCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O pri 25 °C // Himicheskij zhurnal Kazahstana. 2020. N 1(69). P. 72-82.

[9] Soliev L. Skhematicheskie diagrammy fazovyh ravnovesij mnogokomponentnyh sistem // Zhurn. neorgan. himii. 1988. Vol. 33, N 5. P. 1305.

### Резюме

*Л. Солиев, Б. Джабборзода, М. Т. Жумаев*

#### Na,Mg,Ca||SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O ЖҮЙЕЛЕРІНІҢ 0 °C ФАЗАЛЫҚ КОМПЛЕКСІ

0, at кезінде Na,Mg,Ca||SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O жүйесінің фазалық тепе-теңдігі аударма әдісімен зерттелді. Зерттеліп жатқан жүйенің 0 °C жүйесінде 5 инвариантты нүкте, 10 моноварлы қисық және 15 бөлгі шөрістердің болуымен сипатталады. Алынған мәліметтер негізінде алды меноның температурасында фазалық кешенді диаграмма жасалды.

**Түйін сөздер:** диаграмма, фазалық комплекс, инварианттын үктелер, моно-варлықисықсызықтар, бөлгіш өрістер.

### Summary

*L. Soliev, B. Dzhabborzoda, M. T. Jumaev*

#### PHASE COMPLEX SYSTEM Na,Mg,Ca||SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O AT 0 °C

The phase equilibrium of the Na,Mg,Ca||SO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system at 0 °C was studied by the translation method. It is established that the system under study at 0 °C is characterized by the presence of 5 non-invariant points, 15 monovariant curves, and 16 divariant fields. Based on the data obtained, her phase complex diagram at a given temperature was first constructed.

**Keywords:** diagram, phase complex, invariant points, monovariant curves, divariant fields.



A. I. MAKUBAYEVA<sup>1</sup>, AIGERIM S. ADEKENOVA<sup>1</sup>,  
A. RAKHATAEVA<sup>2</sup>, KH. MAMYRKHAN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>JSC «International Research and Production Holding «Phytochemistry»,  
Karaganda, Republic of Kazakhstan;

<sup>2</sup>LLP «Phytoperfume», Karaganda, Republic of Kazakhstan

## **THERAPEUTIC AND COSMETIC AGENTS BASED ON BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES OF *MATRICARIA CHAMOMILLA* L. AND *HYPERICUM PERFORATUM* L.**

**Abstract.** This article provides an overview of the literature and the results of our own research on the development of medical and cosmetic agents based on biologically active substances of *Matricaria chamomilla* L. and *Hypericum perforatum* L.

The results of a chemical study of *Matricaria chamomilla* L. and *Hypericum perforatum* L. are presented. The main components of the *Matricaria chamomilla* L. CO<sub>2</sub>-extract are bisabolol oxide A, bisabolol oxide B, en-ind-dicyclo ether, matricarin and chamazulene. The major flavonoid compounds hyperoside, quercetin and rutin were identified in the extract of *Hypericum perforatum* L.

On the basis of biologically active substances of *Matricaria chamomilla* L. and *Hypericum perforatum* L., therapeutic and prophylactic agents are being developed, such as ointments, creams, etc.

**Keywords:** medicinal and cosmetic agents, biologically active compounds, *Matricaria chamomilla* L., *Hypericum perforatum* L.

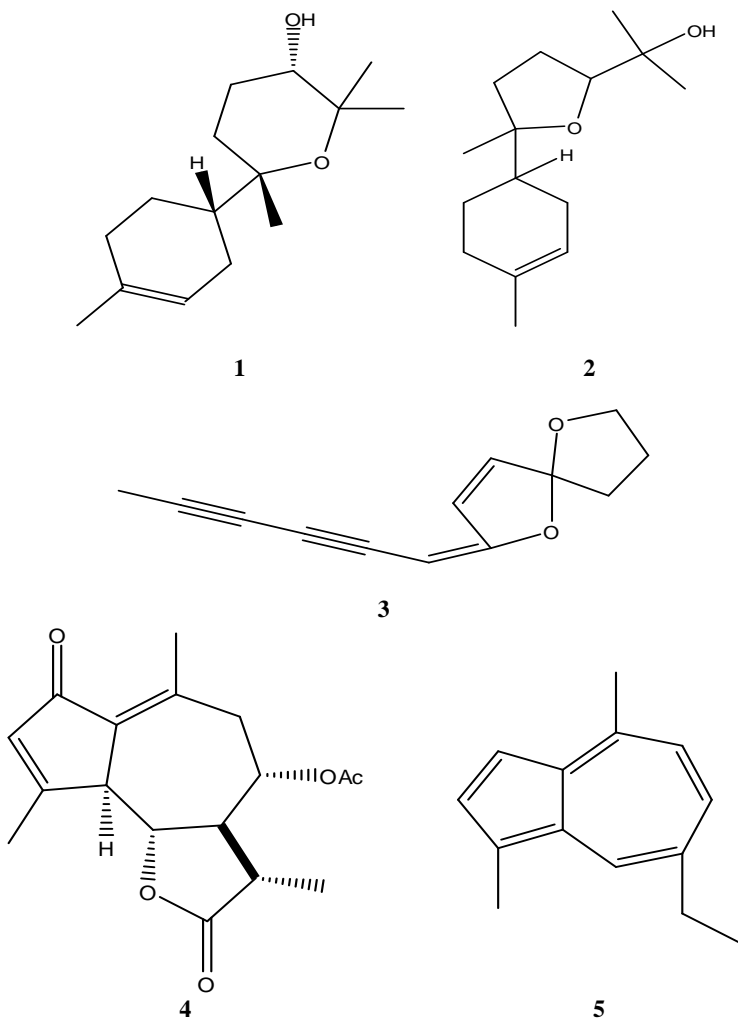
Recently, biologically active substances of plant, animal and mineral origin have been widely used in the production of medical and cosmetic agents. Biologically active substances of plants are very popular. They effectively affect the metabolic process in skin cells, have an antiseptic, anti-inflammatory, antimicrobial, soothing, astringent, tonic and softening effect. These substances have a varied composition and belong to different classes of chemical compounds: sugars, organic acids, essential and fatty oils, vitamins, phytoncides, mucous and tannic substances, saponins, alkaloids, flavonoids, etc.

In this regard, this work summarizes the literature and our own data on the use of biologically active substances of *Matricaria chamomilla* L. and *Hypericum perforatum* L. species in the production of medical and cosmetic agents.

*Matricaria chamomilla* L. is an annual herb with a strong specific odor. Grows in fields, near dwellings, in ruderal places [1]. The pharmacological properties of *Matricaria chamomilla* L. depend on the biologically active substances contained in the plant. Inflorescences of *Matricaria chamomilla* L. contain nicotinic and salicylic acids, bitter principles, gums, essential oil, flavonoids, carotene, coumarins, glycosides, polysaccharides and organic acids. Dry anthodium contain from 0.1 to 0.8% of essential oil - the so-called chamomile oil. In addition, dry anthodium

contain tannins and mucous substances, vitamins (nicotinic and ascorbic acids), albuminous substances [2].

We have previously carried out a comparative gas chromatato-mass spectrometric analysis of the component composition of CO<sub>2</sub>-extracts of *Matricaria chamomilla* L., collected from different growing areas. As a result of the studies, it was revealed that the major components of the obtained CO<sub>2</sub>-extracts of *Matricaria chamomilla* L. are: bisabolol oxide A (**1**), bisabolol oxide B (**2**) and en-ind-dicycloether (**3**). Meanwhile, the quantitative content of matricarin (**4**) and chamazulene (**5**) predominates in the CO<sub>2</sub>-extract of *Matricaria chamomilla* L. collected at the site of medicinal plants of JSC "IRPH "Phytochemistry", so the content of matricarin is three times higher, and chamazulene is five and two times higher in comparison with extracts obtained from Belarusian and Almaty raw materials [3].



Cosmetic formulations based on acai, chamomile and green tea extracts have been developed, which have a potential antioxidant effect, which is promising for their use in cosmetics [4].

Ingredients obtained from *Matricaria chamomilla* L. are mainly used in cosmetics as fragrances and skin care products. The expert group on the review of cosmetics concluded that essential oils and extracts from *Matricaria chamomilla* L. are safe in cosmetics under the use and concentration methods described in the safety assessment [5].

The work [6] studied the pharmacological action of *Matricaria chamomilla* L. components. Thanks to its properties, *Matricaria chamomilla* L. has found wide application in the cosmetic industry. In particular, the ability to eliminate irritation, as well as deodorant and bactericidal action. Particular attention is paid to the methods for determining flavonoids with antioxidant activity. Water-alcohol, water-glycerin and oil extracts of *Matricaria chamomilla* L. in various ratios were obtained. The content of flavonoids in them was determined by the method of thin layer chromatography. For use in cosmetics, according to the research results, the most optimal extract is the oil extract of *Matricaria chamomilla* L. in the ratio of raw material:oil = 1:10.

Local administration of antioxidants has proven effective in protecting skin from oxidative damage. The antioxidant potential of *Matricaria* extract has been studied, as well as the clinical effectiveness of hydration and mechanical action on the skin. *Matricaria* extract is effective in neutralizing free radicals and therefore is promising for inclusion in cosmetics formulations [7].

*Calendula officinalis* L. and *Melampodium divaricatum* DC. contain flavonoids. *Matricaria chamomilla* L. and *Achillea millefolium* L. contain sesquiterpene compounds called azulenes. The content of biologically active substances - sesquiterpenes and flavonoids in cosmetic creams with extracts of *Matricaria chamomilla* L., *Achillea millefolium* L., *Calendula officinalis* L. and *Melampodium divaricatum* DC. was studied. Microbiological safety for consumers and beneficial effects on skin due to the presence of flavonoids and sesquiterpenes was shown [8].

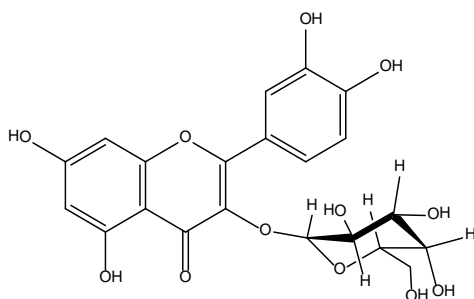
The paper provides an overview of *Matricaria* species, on the basis of which creams and ointments have been developed, and which are used as an active ingredient for the treatment of skin diseases [9].

The paper [10] presents a literary review of clinical studies of *Matricaria chamomilla* L. in various skin conditions: erythema, white spot disease, similar to eczema lesions, peristomal injuries, contact dermatitis, phlebitis, atopic eczema, radiodermatitis, induced contact, dermatitis, wound healing and eczema.

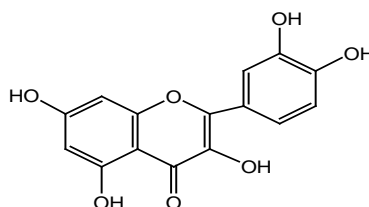
Thus, *Matricaria chamomilla* L. possesses anti-inflammatory, antispasmodic and moderate antimicrobial activity, tonic, analgesic and wound-healing activity.

Thus, the cosmetic companies "Chistaya Liniya", "Nevskaya Kosmetika", "Belita", "Vitex", "Kamill", "Librederm" use biologically active substances of *Matricaria chamomilla* L. and produce a number of natural cosmetics products based on them.

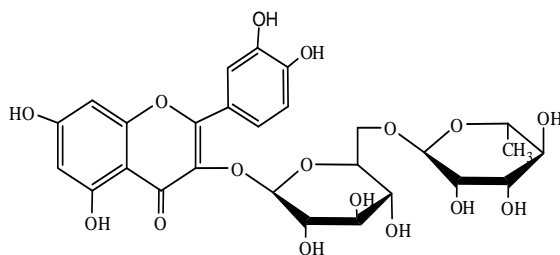
*Hypericum perforatum* L. – perennial herb, grows in dry meadows, forest sunny glades. The herb of *Hypericum*, as it is known, contains a whole spectrum of active substances, among which anthracene derivatives dominate, the content of which is associated with the pronounced antimicrobial activity of drugs. The major group of biologically active compounds of *Hypericum perforatum* L. herb are flavonoids (hyperoside (**6**), quercetin (**7**), rutin (**8**)), which have anti-inflammatory, capillary-strengthening, antispasmodic and angioprotective effects. In addition, *Hypericum* herb contains tannins, a small amount of essential oil, vitamins, etc. [11,12].



6



7



8

We have carried out a comparative study of the content of the sum of flavonoids in *Hypericum perforatum* L. herb, collected in the Dzungarian Alatau of Almaty region and the Karaganda Botanical Garden at the site of medicinal plants. The content of the sum of flavonoids in terms of rutin in the air-dry raw material of *Hypericum perforatum* L. collected in the Almaty and Karaganda regions is 1.46% and 1.98%, respectively. Based on these data, *Hypericum perforatum* L. collected in the Karaganda region has a relatively high content of flavonoids in its composition than in *Hypericum perforatum* L. collected in the Almaty region.

Anti-collagenase, anti-elastase and anti-hyaluronidase effect, as well as anti-oxidant and antigenotoxic activity of ethanol extract of *Hypericum organifolium* Willd., collected in Turkey was studied. The results obtained show that *Hypericum organifolium* Willd. can be considered as a new natural source for the isolation of

anti-aging components in the formulations of medical and cosmetic skin care agents [13].

Extracts of *Lavandula officinalis* L. and *Hypericum perforatum* L., grown in Turkey, obtained by supercritical extraction with carbon dioxide (P =100 bar, T = 40 °C), have antibacterial and antioxidant properties, which made it possible to use them in cosmetic cream forms as protective agents. Effective results were also obtained when studying creams for antibacterial activity after 6 months [14].

Traditional prescription medications based on naturally occurring compounds offer new alternatives for the treatment of skin wounds. It has been proven that *Hypericum perforatum* L., *Liquidambar orientalis* Mill. and propolis contribute into wound-healing of skin. They all have a different effect on each phase of wound healing. The effects of wound healing of compounds mixtures of *Hypericum perforatum* L., *Liquidambar orientalis* Mill. and propolis in the form of mixture combinations were studied. Research results indicate that mixtures of *Hypericum perforatum* L., *Liquidambar orientalis* Mill. and propolis provide more stable wound healing [15].

The flowering aerial parts of the *Hypericum* species have traditionally been used to make ointments to treat cuts and burns. Sometimes even fruits (seeds) are used for these purposes. *Hypericum androsaemum* L. commonly known as St. John's wort, is a Mediterranean medicinal plant. It has been proven that the fruits of *Hypericum androsaemum* L. contain phytochemical substances that improve skin regeneration, therefore they can potentially be used in the composition of therapeutic and prophylactic skin care agents [16].

*Hypericum perforatum* L. (*Hypericaceae*), olive oil (*Oleaceae*), *Origanum Tourn ex* L. and *Salvia* L. (*Lamiaceae*) are used to treat inflammatory diseases and to heal skin wounds in traditional Turkish medicine. For effective wound healing, a new composition of ointment was developed based on the extract of the flowering aerial parts of *Hypericum perforatum* L., olive oil, an equivalent mixture of the essential oils of *Origanum majorana* L. and *Origanum minutiflorum* Schwrd. et Davis (*Origanum aetheroleum*), essential oil of *Salvia triloba* L. The potential of wound healing of this new composition of ointment was assessed using *in vivo* and *in vitro* models, as well as histopathological methods. The ointments (HPP crème mit Rotöl and *Hypericum perforatum* L.) have comparatively high activity on both wound models compared to the Madecassol® reference ointment, while the other ingredients did not show any discernible wound healing effect. The above-mentioned new composition of the ointment has wound healing activity, has an effective effect at different stages of the wound healing process [17].

The expert group on the review of cosmetic ingredients has provided a safety assessment of 7 ingredients obtained from *Hypericum perforatum* L. used in cosmetics as skin care agents with antimicrobial activity. Experts have concluded that ingredients produced from *Hypericum perforatum* L. are safe for use in cosmetics [18].

A new phytotherapeutic ointment based on *Hypericum perforatum* L. extract was developed and characterized. The medicinal properties of the ointment in rats

were studied on the model of wounds of linear incision, circular excision and thermal burn *in vivo*. Experimental results show that the new ointment has a significant wound healing effect on skin lesions and is safe to use [19].

Modern wound treatments include the use of antibiotic creams. Hyperforin and Hypericin are important phytochemicals found in *Hypericum perforatum* L. that have antimicrobial, antiviral and anti-inflammatory properties. The wound healing activity of oil on the basis of *Hypericum perforatum* L. in excised wounds of male white rats was studied. According to the results of the study, in animals that received this oil emulsion, a decrease in the area of the wound by 97% was observed [20].

Cosmetic companies such companies as "Apivita", "Chistaya Liniya", "Ersag" use biologically active substances of *Hypericum perforatum* L. in the production of medical and cosmetic agents.

Thus, the analysis of the available literature data and the results of our own studies indicates that the biologically active substances of *Matricaria chamomilla* L. and *Hypericum perforatum* L., which have an extensive spectrum of biological activity, can be used in medical and cosmetic production for the production of ointments, creams and other forms of therapeutic and cosmetics agents.

## REFERENCES

- [1] Pavlov N.V. Flora of Kazakhstan [Flora Kazakhstana]. Almaty, 1966. Vol. 9. 635 p.
- [2] Fokina S.M., Voskresenskiy R.R. *Matricaria chamomilla* and its use in medicine and cosmetology // In collection "Modern problems of medicine and natural sciences." Mari State University (Yoshkar-Ola) [Romashka aptechnaya i eye ispol'zovanie v meditsine i kosmetologii // Sb. mater. «Sovremennye problemy meditsiny i estestvennykh nauk». Mariyskiy gosudarstvennyy universitet (Yoshkar-Ola)], 2018. P. 601-605.
- [3] Titova N.G., Shamilova S.T., Zhabayeva A.N., Adekenov S.M. Terpenoids of *Matricaria chamomilla* L. from different places of growth // News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology. 2019. Vol. 3, N 3. P. 44-48.
- [4] Garbossa W.A.C., Campos P.M. B. G.M. *Euterpe oleracea*, *Matricaria chamomilla*, and *Camellia sinensis* as promising ingredients for development of skin care formulations // Industrial Crops and Products. 2016. Vol. 83. P. 1-10. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.11.026>
- [5] Johnson Jr.W., Boyer I., Bergfeld W.F., Belsito D.V., Hill R.A., Klaassen C.D., Liebler D.C., Marks Jr.J.G., Shank R.C., Slaga T.J., P. Snyder W., Gill L.J., Heldreth B. Amended Safety Assessment of *Chamomilla recutita*-Derived Ingredients as Used in Cosmetics // International Journal of Toxicology. 2018. Vol. 37. P. 51-79 <https://doi.org/10.1177/1091581818801814>
- [6] Lebiga Yu.A., Butova S.N., Borisenko E.A. Pharmacological action of the components of *Matricaria chamomilla* and its use in cosmetics // In collection "Advanced food technologies: state, trends, growth point." Moscow [Lebiga Yu. A., Butova S. N., Borisenko E.A. Farmakologicheskoe deystvie komponentov romashki aptechnoy i eye ispol'zovanie v kosmeticheskikh sredstvakh // Sb. mater. «Peredovye pishchevye tekhnologii: sostoyanie, trendy, toчки rosta». M., 2018. P. 102-107.
- [7] Nóbrega T., T. Wagemaker A. L., Campos P.M. B. G. M. Antioxidant activity of *Matricaria chamomilla* L. extract and clinical efficacy of cosmetic formulations containing this extract and its isolated compounds // Biomed Biopharm Res. 2013. Vol. 10, Issue 2. P. 249-261. <https://doi.org/10.19277/BBR.10.2.69>

[8] Isaac V., Kapp C., Olhe C.A., Chiari B.G., Moreira R.R.D., dos Santos A.G., Salgado H.R.N., Corrêa M.A. Quality control of cosmetics containing *Calendula officinalis*, *Melampodium divaricatum*, *Matricaria chamomila* Linné and *Achillea millefolium* extracts // World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences (WJPPS). 2013. Vol. 2, N 4. P.1532-1547.

[9] Dos Santos D.S., Barreto R. S. S., Serafini M.R., Gouveia D.N., Marques R.S., Nascimento L.C., Nascimento J.C., Guimarães A.G. Phytomedicines containing *Matricaria* species for the treatment of skin diseases: A biotechnological approach // Fitoterapia. 2019. Vol. 138. <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2019.104267>

[10] Ferreira E.B., Vasques C.I., Jesus C.A.C., Reis P.E.D. Topical effects of *Chamomilla recutita* in skin damage: A literature review // Pharmacologyonline. 2015. Vol. 3. P. 123-130.

[11] Tsarakhova L.N. Development of composition and pharmacotechnological research of parapharmaceutical gels on the basis of extracts from the herb of *Hypericum perforatum* – The dissertation author's abstract on scientific degree competition c.pharm.s., Kursk [Tsarakhova L.N. Razrabotka sostava i farmakotekhnologicheskoe issledovanie parafarmatsevticheskikh geley na baze ekstraktov iz travy zverboya prodyryavlennogo: Avtoreferat dis. ... k. farm. n. Kursk], 2007. 23 p.

[12] Roth L. *Hypericum*, *Hypericin*: Botanik, Inhaltsstoffe, Wirkung M. Ecomed, 1990. 155 p.

[13] Boran R. Investigations of anti-aging potential of *Hypericum organifolium* Willd. for skincare formulations // Industrial Crops and Products. 2018. Vol. 118. P. 290-295. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.03.058>

[14] Avcı G., Yüksel D., Emen F.M., Demirdöğen R.E., Yeşilkaynak T., Kahrıman L. Supercritical Carbon dioxide Extraction of *Lavandula Officinalis* (Lavender) and *Hypericum Perforatum* (Centauray) Plants Grown in Mersin Region: Investigation of Antioxidant and Antibacterial Activities of Extracts and Usage as Cosmetic Preservatives in Creams // JOTCSA. 2019. Vol. 5, Issue 3. P. 1215-1220. <http://dx.doi.org/10.18596/jotcsa.466279>

[15] Altıparmak M., Kule M., Öztürk Y., Çelik S.Y., Öztürk M., Duru M.E., Koçer U. Skin wound healing properties of *Hypericum perforatum*, *Liquidambar orientalis*, and propolis mixtures // European Journal of Plastic Surgery. 2019. Vol. 42. P. 489-494. <https://doi.org/10.1007/s00238-019-01538-6>

[16] Antognoni F., Lianza M., Poli F., Buccioni M., Santinelli C., Caprioli G., Iannarelli R., Lupidi G., Damiani E., Beghelli D., Alunno A., Maggi F. Polar extracts from the berry-like fruits of *Hypericum androsaemum* L. as a promising ingredient in skin care formulations // Journal of Ethnopharmacology. 2017. Vol. 195. P. 255-265. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2016.11.029>

[17] Süntar I., Akkol E.K., Keles H., Oktem A., Baser K.H.C., Yesilada E. A novel wound healing ointment: A formulation of *Hypericum perforatum* oil and sage and oregano essential oils based on traditional Turkish knowledge // Journal of Ethnopharmacology. 2011. Vol. 134, Issue 1. P. 89-96.

<https://doi.org/10.1016/j.jep.2010.11.061>

[18] Becker L.C., Bergfeld W.F., Belsito D.V., Hill R.A., Klaassen C.D., Liebler D.C., Marks Jr.J.G., Shank R.C., Slaga T.J., Snyder P.W., Andersen F.A. Amended Safety Assessment of *Hypericum Perforatum*-Derived Ingredients as Used in Cosmetics // International Journal of Toxicology. 2014. Vol. 33. P. 5-23. <https://doi.org/10.1177/1091581814533354>.

[19] Prisăcaru A.I., Andrițoiu C.V., Andriescu C., Hăvârmeanu E.C., Popa M., Motoc A.G.M., Sava A. Evaluation of the wound-healing effect of a novel *Hypericum perforatum* ointment in skin injury // Rom J Morphol Embryol. 2013. Vol. 54, Issue 4. P. 1053-1059.

[20] Nayak S.B., Kubra-Isik, Marshall J.R. Wound-Healing potential of oil of *Hypericum perforatum* in excision wounds of male sprague dawley rats // Advances in Wound Care. 2017. Vol. 6, N 12. P. 401-406. <https://doi.org/10.1089/wound.2017.074>

**Резюме**

*А. И. Макубаева, Айгерім С. Әдекенова, А. Рахатаева, Х. Мамырхан*

**ДӘРІЛІК ТҮЙМЕДАҚ ПЕН ШІЛТЕРЖАПЫРАҚТЫ ШАЙҚУРАЙДЫҢ  
БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ ЗАТТАРЫ НЕГІЗІНДЕГІ  
ЕМДІК-КОСМЕТИКАЛЫҚ ҚҰРАЛДАР**

Осы мақалада дәрілік түймедақ пен шілтержапырақты шайқурайдың биологиялық белсенді заттары негізінде емдік-косметикалық құралдарды жасау жөніндегі өз зерттеуіміздің нәтижелері және әдеби мәліметтерге шолу келтірілген.

Дәрілік түймедақ пен шілтержапырақты шайқурайды химиялық зерттеу нәтижелері келтірілген. Дәрілік түймедақ СО<sub>2</sub>-сығындысының негізгі компоненттері бисаболоксид А, бисабололосид Б, ен-ин-дициклоэфир, матрикарин және хамазулен болып табылады. Шілтержапырақты шайқурай сығындысында мажорлы қосылыстар – гиперозид, кверцетин және рутин флавоноидтары сәйкестендірілді.

Дәрілік түймедақ пен шілтержапырақты шайқурайдың биологиялық белсенді заттары негізінде жақпамайлар, иісмайлар және т.б. сияқты емдік-профилактикалық құралдар жасалады.

**Түйін сөздер:** емдік-косметикалық құралдар, биологиялық белсенді қосылыстар, дәрілік түймедақ, шілтержапырақты шайқурай.

**Резюме**

*А.И. Макубаева, Айгерим С. Адекенова, А. Рахатаева, Х. Мамырхан*

**ЛЕЧЕБНО-КОСМЕТИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА НА ОСНОВЕ  
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РОМАШКИ АПТЕЧНОЙ  
И ЗВЕРБОЯ ПРОДЫРЯВЛЕННОГО**

В настоящей статье представлен обзор литературных сведений и результаты собственных исследований по разработке лечебно-косметических средств на основе биологически активных веществ ромашки аптечной и зверобоя продырявленного.

Приведены результаты химического изучения ромашки аптечной и зверобоя продырявленного. Основными компонентами СО<sub>2</sub>-экстракта ромашки аптечной являются бисаболоксид А, бисабололосид Б, ен-ин-дициклоэфир, матрикарин и хамазулен. В экстракте зверобоя продырявленного идентифицированы мажорные соединения-флавоноиды гиперозид, кверцетин и рутин.

На основе биологически активных веществ ромашки аптечной и зверобоя продырявленного разрабатываются лечебно-профилактические средства, такие как мази, крема и т.д.

**Ключевые слова:** лечебно-косметические средства, биологически активные соединения, ромашка аптечная, зверобой продырявленный.



*М. Ф. ФАСХУТДИНОВ<sup>1</sup>, К. Т. АРЫНОВ<sup>1</sup>,  
А. Б. НУРКЕЕВА<sup>1</sup>, У. БЕРИКОВА<sup>1</sup>, М. Т. ОШАКБАЕВ<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>ТОО«AspanTauLTD», Алматы, Казахстан;

<sup>2</sup>АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», Алматы, Казахстан

## **НОВЫЕ ГУМИНОВЫЕ УДОБРЕНИЯ ИЗ КАЗАХСТАНСКИХ БУРЫХ УГЛЕЙ, ОБОГАЩЕННЫХ ПРИРОДНЫМИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И РОСТСТИМУЛИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ**

**Аннотация.** Разработан способ получения нового жидкого гуминового органоминерального удобрения «НОУ» из комбинированного сырья: бурого угля и биогумуса (вермикомпоста). Новое удобрение получено смешиванием щелочных экстрактов бурого угля и вермикомпоста с добавлением карбамида и Трилона Б. Полученный продукт исследован физико-химическими и спектральными методами. Изучены ИК- и КР-спектры препарата. В ИК-спектрах показаны характерные полосы поглощения гуминовых кислот. Однако, наиболее информативными оказались методы ЯМР спектроскопии. Методами ЯМР-13С и ЯМР-1Н выявлен характерный групповой состав препарата. Показано, что предложенный способ получения жидкого гуминового удобрения позволяет в одном препарате объединить положительные качества углеуматов и жидких гуминовых удобрений на основе биогумуса или торфа. В стандартных тестах определения всхожести семян сельхозкультур по ГОСТ 12038-84, ГОСТ Р 54221-2010 была показана высокая ростстимулирующая активность разработанного жидкого удобрения. Проведены полевые испытания эффективности нового органоминерального удобрения на овощных и зерновых культурах. Установлено, что применение нового удобрения повышает урожайность зерновых культур на 4,2–4,7 ц/га, а овощных культур 2,4–3,2 т/га при расходе препарата в дозе 0,25–0,3 л/га.

**Ключевые слова:** органоминеральное удобрение, бурый уголь, гуминовые кислоты, ЯМР, биогумус, урожайность.

В настоящее время во всем мире наблюдается повышенный интерес к гуминовым веществам, что объясняется их использованием в растениеводстве как безопасной, с точки зрения воздействия на окружающую среду, альтернативы удобрениям и в ряде случаев пестицидам [1]. Совершенствуются технологии производства, расширяется сырьевая база, в которую вовлекаются все новые виды углей, торфов, сланцев, отходов производства [1-4]. Структура и физико-химические свойства гуминовых и фульвовых кислот исследуются комплексом современных спектральных методов. На основе гуминовых веществ получают активные гуминовые препараты, которые находят различное применение [5], а их экономическая эффективность для сельского хозяйства уже всеми признана [6-8].

С каждым годом регистрируются все больше новых гуминовых органоминеральных удобрений (ОМУ) для применения в сельском хозяйстве.

Если ОМУ из углей имеют свои положительные свойства (высокая концентрация), а жидкие удобрения, получаемые из торфа или из биогумуса (вермикомпост) имеют другие ценные свойства такие как содержание биологически активных веществ: ферменты, аминокислоты, витамины, органические кислоты, фитогормоны и др.

Нами проводились научно-исследовательские работы для получения жидкого ОМУ, названного «НОУ» из комбинированного сырья с сохранением всех положительных свойств его составляющих: бурого угля и биогумуса. В результате удалось получить жидкое ОМУ продукт с высокой концентрацией экстрактивных веществ бурого угля и биологически активных веществ биогумуса. Предлагаемое органоминеральное удобрение получается смешиванием концентрированного раствора углегумата натрия и экстракта биогумуса (вермикомпоста).

Концентрированный раствор углегумата натрия получен экстракцией измельченного бурого угля горячим водным раствором NaOH с добавками мочевины (карбамид) и Трилон Б. Данный раствор смешивался с экстрактом биогумуса и хранился не менее 3 сут для стабилизации конечного продукта и для завершения биохимических процессов. Получается продукт, содержащий сухих веществ- 12-15%, зольность- 3-5%, содержание гуминовых кислот – не менее 2,5%.

Результаты химического анализа содержания основных питательных веществ в новом жидком удобрении «НОУ» и в его исходных компонентах приведены в таблице. Изучены ИК- и КР-спектры органической части препарата. Наличие в спектре характеристических полос поглощения –  $1725\text{ см}^{-1}$  (COOH-группы),  $1620\text{ см}^{-1}$  (C=C, COO-, амид), около  $1240\text{ см}^{-1}$  (ОН, СО),  $2940$  и  $2520\text{ см}^{-1}$  (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>),  $3360\text{ см}^{-1}$  (ОН),  $1000-1100\text{ см}^{-1}$  (спиртовые ОН) - подтверждают версию о гуминовой природе анализируемых органических соединений. Характер спектров комбинационного рассеяния (наличие интенсивной полосы поглощения при  $1580-1590\text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям C=C связей) указывает на присутствие ароматических структур.

Результаты анализа содержания основных питательных веществ в новом жидком удобрении «НОУ» и в его исходных компонентах

№	Образцы	Азот, мг/л	Фосфор, мг/л	Калий, мг/л
1	Углегумат натрия	5,628	850	500
2	Экстракт биогумуса	1,960	300	1500
3	Органоминеральное удобрение	2,156	1000	400

В спектрах ЯМР <sup>13</sup>C (рисунок 1) [9, 10] наблюдаются характерные для гуминовых веществ полосы сигналов групп C=O (165-195 м.д.), фрагментов Csp<sup>2</sup>-O (140-165 м.д.), Csp<sup>2</sup>-C(H) (100-140 м.д.), Csp<sup>3</sup>-O и O-Csp<sup>3</sup>-O (50-100 м.д.) и Csp<sup>3</sup>-CH (0-50 м.д.).

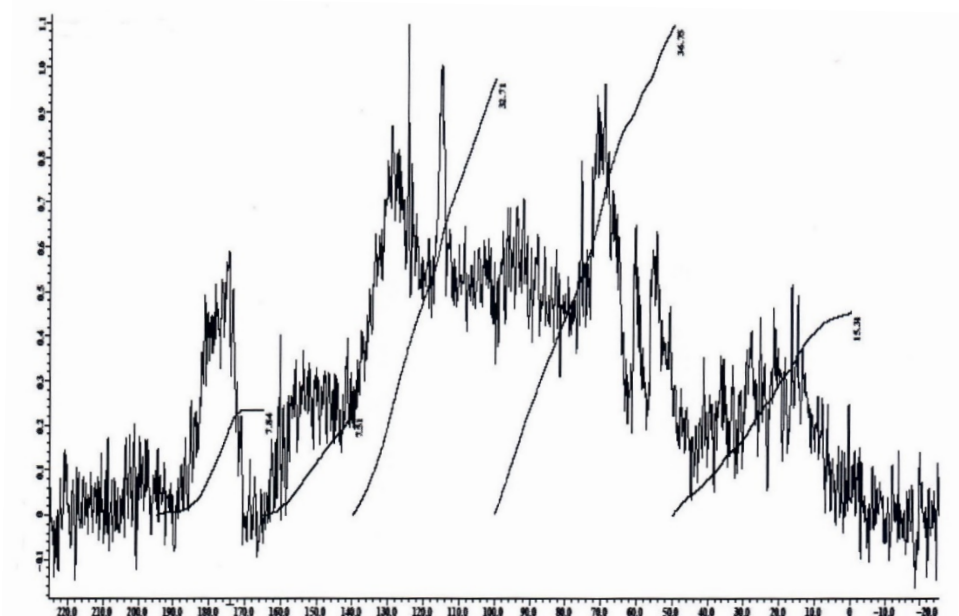


Рисунок 1 – 13С-ЯМР спектр образца гуминового препарата

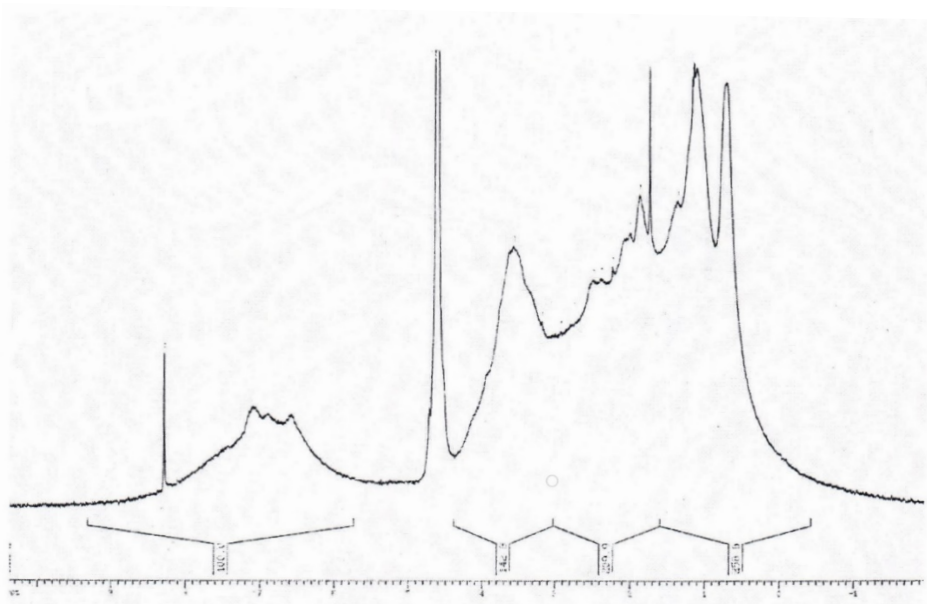


Рисунок 2 – 1Н-ЯМР спектр образца гуминового препарата

Кроме того, для препарата ГК получен 1H-ЯМР спектр (рисунок 2) [9, 10]. В спектрах наблюдаются характерные полосы сигналов протонов по важнейшим фрагментам ГК: алифатическим цепям, полисахаридам, арома-

тическим кольцам. В спектре ГК при химическом сдвиге около 6.7-7.7 ppm наблюдается спин-спиновое расщепление сигнала протонов ароматических соединений.

По полученным данным можно ожидать более активного проявления питательных и стимулирующих свойств комбинированного жидкого гуминового «НОУ», что подтвердилось в лабораторных испытаниях по определению всхожести семян сельхозкультур по ГОСТ 12038-84, ГОСТ Р 54221-2010, где показана высокая ростстимулирующая активность разработанного жидкого удобрения.

Для оценки перспективности дальнейшего внедрения нового препарата были проведены полевые испытания «НОУ» на зерновых и овощных культурах. Результаты показали, что замачивание семян перед посевом и некорневые подкормки посевов пшеницы новым ОМУ способствовали повышению урожайности зерна на 4,2 ц/га. Двукратная некорневая подкормка ячменя ОМУ удобрением повысила урожайность зерна на 4,7 ц/га. Проведение некорневых обработок посевов моркови удобрением «НОУ» позволило получить наиболее высокую урожайность – 47,6 т/га. Прибавка урожая относительно контрольного варианта составила 2,4 т/га или 5,4%. По результатам полевых испытаний установлено, что некорневая обработка посевов капусты органоминеральным удобрением после полной приживаемости рассады (через 10-15 дней после ее высадки) в дозе 0,25-0,3 л/га, через 15-20 дней после первой обработки (0,25-0,3 л/га) и в фазу массового завязывания кочанов (0,25-0,3 л/га) позволяет значительно повысить урожайность капусты на 3,2 т/га или 5,4% по сравнению с контролем.

*Данная работа выполнена в рамках бюджетной программы 217 «Развитие науки», подпрограммы 101 «Программно-целевое финансирование» Министерства образования и науки Республики Казахстан.*

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Романчук Н.И. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата сельскохозяйственных наук. – Барнаул, 2008.
- [2] Савичева О.Г., Инишева Л.И. Биохимическая активность торфов разного ботанического состава // Химия растительного сырья. – 2003. – № 3. – С. 41-50.
- [3] Ваксман С.А. Гумус. Происхождение, химический состав и значение его в природе. – М.: ОГИЗ-СЕЛЬХОЗГИЗ, 1937. – 471 с.
- [4] Соловьев М.А. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата сельскохозяйственных наук. – Ставрополь, 2013.
- [5] Тимошина Н.А. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата сельскохозяйственных наук. – М., 2014.
- [6] Щёткин Б.Н. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. – СПб.: Пушкин, 2004.
- [7] Семенов В.М., Когут Б.М., Тюрин И.В. Актуальные направления развития учения об органическом веществе почв в XXI веке // Материалы Международной научной конференции. – Казань: Изд-во «Отечество», 2013. – С. 9-15.
- [8] Деградация и охрана почв / Под общей ред. акад. РАН В. Г. Добровольского. – М.: Издательство МГУ, 2002. – 654 с.

[9] Дероум А. Современные методы ЯМР для химических исследований. – М.: Мир, 1992. – 403 с.

[10] Калабин Г.А. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. – М.: Химия, 2000. – 408 с.

#### REFERENCES

[1] Romanchuk N.I. Avtoreferat dissertacii na soiskanie uchenoj stepeni kandidata sel'skohozyajstvennyh nauk. Barnaul, 2008.

[2] Savicheva O.G., Inisheva L.I. Biohimicheskaya aktivnost' torfov raznogo botanicheskogo sostava // Himiya rastitel'nogo syr'ya. 2003. N 3. P. 41-50.

[3] Vaksman S.A. Gumus. Proiskhozhdenie, himicheskij sostav i znachenie ego v prirode. M.: OGIZ-SEL'HOZGIZ, 1937. 471 p.

[4] Solov'ev M.A. Avtoreferat dissertacii na soiskanie uchenoj stepeni kandidata sel'skohozyajstvennyh nauk. Stavropol', 2013.

[5] Timoshina N.A. Avtoreferat dissertacii na soiskanie uchenoj stepeni kandidata sel'skohozyajstvennyh nauk. M., 2014.

[6] Shchyotkin B.N. Avtoreferat dissertacii na soiskanie uchenoj stepeni doktora tekhnicheskikh nauk. SPb.: Pushkin, 2004.

[7] Semenov V.M., Kogut B.M., Tyurin I.V. Aktual'nye napravleniya razvitiya ucheniya ob organicheskom veshchestve pochv v XXI veke // Materialy Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii. Kazan': Izd-vo «Otechestvo», 2013. P. 9-15.

[8] Degradaciya i ohrana pochv / Pod obshchej red. akad. RAN V. G. Dobrovolskogo. M.: Izdatel'stvo MGU, 2002. 654 p.

[9] Deroum A. Sovremennye metody YAMR dlya himicheskikh issledovanij. M.: Mir, 1992. 403 p.

[10] Kalabin G.A. Kolichestvennaya spektroskopiya YAMR prirodnogo organicheskogo syr'ya i produktov ego pererabotki. M.: Himiya, 2000. 408 p.

#### Резюме

*М. Ф. Фасхутдинов, К. Т. Арынов,  
А. Б. Нуркеева, У. Берикова, М. Т. Ошакбаев*

#### ТАБИҒИ БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ ЗАТТАРМЕН БАЙЫТЫЛҒАН ЖАҢА ГУМИНДІ ТЫҢАЙТҚЫШТАРДЫ ЖЕРГІЛІКТІ ҚОҢЫР КӨМІРДЕН АЛУ, ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ ЖӘНЕ ОНЫҢ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Биогумус пен (вермикомпост) қоңыр көмірден тұратын шикізаттан гумин негізінде органоминералды тыңайтқыш (ЖОТ) алу жолы түзілген. Жаңа тыңайтқыш вермикомпостпен қоңыр көмірдің сілтілік ерітіндісіне трилон Б және карбамид қосу арқылы алынған. Осы зат спектралды және физико-химиялық әдістермен зерттелген. Олардың ИҚ-спектрлерінде гумин қышқылдарына тән толқынды сызықтар кездесетіні көрсетілген. Алайда ең қолайлы тәсіл – ЯМР-спектроскопия болды. ЯМР-13С және ЯМР-1Н арқылы тыңайтқыштың өзіне тән топтық құрамы анықталған. Аталмыш әдіспен углеуматтар мен биогумус (немесе торф) негізінде алынған сұйық гуминді тыңайтқыштардың ұтымды қасиеттерін бір затқа шоғырландыруын қамтамасыз ететіні көрсетілген. Тыңайтқыш тиімділігі өсімдіктер тұқымының өну үрдісін тексеру арқылы анықталды (ГОСТ 12038-84, ГОСТ Р 54221-2010). Нәтижесінде алынған жаңа зат өсімдіктің өсуін ерен жылдамдататыны анықталған. Жаңа орғано-

минералды тыңайтқыштың көкөніс пен дәнді дақыл егістігінде тиімділігі зерттелген және оны қолдану тиісінше 2,4-3,2 т/га және 4,2-4,7 ц/га артық өнім берген. Егістік жағдайында тыңайтқыш мөлшері 0,25-0,3 л/га қолданылған.

**Түйін сөздер:** органоминаралды тыңайтқыш, қоңыр көмір, гумин қышқылдары, ЯМР, биогумус, өнімділік.

### Summary

*M. F. Fashutdinov, K. T. Arynov,  
A. B. Nurkeyeva, U. Berikova, M. T. Oshakbayev*

#### NEW KAZAKHSTAN BROWN COAL-BASED HUMIC FERTILIZERS ENRICHED WITH NATURAL BIACTIVE SUBSTANCES: PRODUCTION, PROPERTIES AND GROWTH-PROMOTING ACTIVITY

A method for production of new liquid humic organic-mineral fertilizer (NOF) on the basis of combined feedstock – brown coal and biohumus (vermicompost) – has been developed. The new fertilizer was produced by mixing alkaline extract of brown coal and vermicompost and adding carbamide and Trilon B. The product was researched using physical-and-chemical and spectral methods. Infrared and Raman spectra of the product were researched. Infrared spectra show typical humic acid absorption bands. However, NMR spectroscopy methods proved to be most informative. NMR-13C and NMR-1H methods have revealed a typical group composition of the product. It has been demonstrated that the method proposed for production of liquid humic fertilizer makes it possible to combine benefits of coal humates and biohumus- or peat-based liquid humic fertilizers in one product. The standard tests used for determination of germinating ability of seeds of crops according to state standards GOST 12038-84 and GOST R 54221-2010 showed a high growth promoting activity of the produced liquid fertilizer. Efficiency of the new organic-mineral fertilizer on vegetables and grain crops was tested in field. It has been established that the use of the new fertilizer results in increased yield of grain crops by 4.2-4.7 c/ha, and yield of vegetables – by 2.4-3.2 t/ha when using 0.25 – 0.3 l/ha of the product.

**Keywords:** organic-mineral fertilizer, brown coal, humic acids, NMR, biohumus, crop yield.

*С. ТҮРҒАНБАЙ, А. Н. САБИТОВ, А. С. ҚҰРМАНБЕКОВ*

«Инфекцияға қарсы препараттар ғылыми орталығы» АҚ, Алматы,  
Қазақстан Республикасы

## **$^2\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{14}\text{C}$ , $^{15}\text{N}$ , $^{18}\text{O}$ ТҰРАҚТЫ ИЗОТОПТАРЫМЕН ТАҢБАЛАНҒАН АҚУЫЗДАР МЕН АМИНҚЫШҚЫЛДАРЫН АЛУ ЖОЛДАРЫ**

**Аннотация.** Ақуыздар мен аминқышқылдарын тұрақты изотоптармен таңбалау үрдісі олардың радиоактивті аналогымен салыстырғанда радиациялық қауіпсіздігімен және жоғары дәлдігімен молекулада оқшаулау ендігін анықтай алу мүмкіндігімен ерекшеленеді. сондықтан тұрақты изотоптармен ( $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}$  және басқа) молекуланы таңбалау әдісі қазіргі таңда биохимиялық және түрлі табиғи қосылыстардың құрылым-функционалдық зерттеулері кезінде, әсіресе ақуыздар мен аминқышқылдарын зерттеуде маңызды болып табылады. Сонымен қатар изотоппен таңбаланған биологиялық белсенді қосылыстар (ББК) түрлі профилде метаболиттік және биохимиялық зерттеулерде, түрлі ауруларды медициналық диагностикалауда, әртүрлі изотоппен таңбаланған қосылыстарды химиялық синтездеу кезінде таптырмас құрал. Бұл әдеби шолуда  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}$  тұрақты изотоптарымен таңбаланған амин қышқылдары мен ақуыздарды синтездеудің заманауи биотехнологиялық және химиялық ферментативті әдістеріне жалпы шолу жасалған. Әртүрлі әдістердің изотоппен таңбаланған аминқышқылдары мен ақуыздарды синтездеудің мүмкіндіктері қарастырылған. Әдеби шолуда ядролық магниттік-резонанстық спектроскопияны (ЯМР), инфрақызыл (ИК) және лазерлік спектроскопияны, сондай-ақ масса-спектрометриясын қолдана отырып, әртүрлі биохимиялық зерттеулерде синтезделген қосылыстарды дайындау және пайдалану туралы мәліметтер ұсынылған.

**Түйін сөздер:** тұрақты изотоптар, изотоптармен таңбалау, аминқышқылдары, ақуыздар, микроорганизмдер.

**Кіріспе.** Тұрақты изотоптармен ( $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}$  және басқа) молекуланы таңбалау әдісі қазіргі таңда биохимиялық және түрлі табиғи қосылыстардың құрылым-функционалдық зерттеулері кезінде, әсіресе ақуыздар мен аминқышқылдарын зерттеуде маңызды болып табылады. Изотоппен селективтіден униформдыға дейінгі таңбалау дәрежесінің әртүрлілігіне негізделген әдіспен алынған бұл изотоппен таңбаланған биологиялық белсенді қосылыстар (ББК) түрлі профилде метаболиттік және биохимиялық зерттеулерде, түрлі ауруларды медициналық диагностикалауда [1], әртүрлі изотоппен таңбаланған қосылыстарды өз негізінде химиялық синтездеу кезінде таптырмас құрал. Мысалы, [ $^2\text{H}$ ]- және [ $^{13}\text{C}$ ] фенилаланин мен [ $^2\text{H}$ ]- және [ $^{13}\text{C}$ ] тирозин изотоппен таңбаланған пептидті гормондар мен нейропептидтердің аналогтарын синтездеуде қолданылған [2].

Тұрақты изотоптармен таңбалау үрдісі олардың радиоактивті аналогымен салыстырғанда радиациялық қауіпсіз және жоғары дәлдік әдісімен молекулада оқшаулау ендігін анықтай алу мүмкіндігімен ерекшеленеді: ядролық магнитті резонанс (ЯМР) спектроскопиясы, инфрақызыл (ИК) және

лазерлі спектроскопия, масс-спектрометрия. Стабилді изотоптардың мұндай детекция әдістерінің дамуы соңғы уақытта көптеген *de novo* биологиялық зерттеулерінің тиімділігін жоғарылатты, сонымен қатар молекулалы дәрежедегі жасушалы ББҚ-дың әрекет ету механизмі мен құрылымын зерттеуге мүмкіндік берді [3-4].

Сондықтан тұрақты изотоптармен таңбаланған аминқышқылдармен ақуыздарды алу жолдарын жасау заманауи биотехнология үшін актуалды мәселе. Бірақ, ББҚ молекулаларына тұрақты изотоптарды енгізуде қолданылатын түрлі әдістер әдетте, атомдардың санымен ажыратылатын, тұрақты изотоптарға ауыстырылған молекулалардың қоспасынан тұрады. Сондықтан генді-инженерлік, биотехнологиялық пен химия-ферментативті тәсіл және т.с.с амалына негізделген изотоппен таңбаланған ББҚ алудың жаңа тәсілдемесін жасап, оларды түрлі салада қолдану қажет.

Изотоппен таңбаланған аминқышқылдары мен ақуыздарын қолдану көп жағдайда қолжетімсіздігімен және әртүрлі табиғи көздерден бөлінетін, ең таза изотоптардың қымбатшылдығымен сипатталады. Тұрақты изотоптардың табиғи таралуы дейтерий үшін 0,0015% дан (элементтің жалпы көлеміне қатысты)  $^{13}\text{C}$  көміртегінің изотопы үшін 1,11% дейін түрленеді, бірақ, үлгілерде изотоптардың төмендігіне қарамастан, соңғы уақыттағы байыту және тұрақты изотоптарды тазарту әдістері тазалығы жоғары дәрежедегі байытылған субстраттарды алуға мүмкіндік береді.

Изотоппен таңбаланған ББҚ-ға әлемдік қызығушылықтың артуына қарамастан, отандық әдебиеттерде бұл маңызды қосылыстардың алу әдістеріне арналған аздаған ғана ақпараттар бар. Бұл мақаланың мақсаты тұрақты  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}$  изотоптарымен таңбаланған аминқышқылдары мен ақуыздарының биотехнологиялық алыну әдістерін толығырақ түсіндіру.

### **Изотоппен таңбаланған аминқышқылдары мен ақуыздарын химиялық алу әдістері**

*Изотоппен таңбаланған аминқышқылдарының химиялық синтезі.* Изотоппен таңбаланған аминқышқылдары мен ақуыздарын алудың жалпы стратегиясы 1-суретте көрсетілген. Изотоппен байытылған аминқышқылдарын алудың синтетикалық әдістері, ережеге сәйкес, аминқышқылдарының түрленген классикалық синтезі болып есептеледі, және ондағы карбоксилдеу, аминдеу, қалыпқа келу, гидридтеу немесе гидролиздеу сатылары изотоптарының тазалық дәрежелері сәйкесінше болатын,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}$  тұрақты изотоптарын құрайтын байытылған реагенттерді қолдану арқылы жүргізіледі. Көп жағдайда,  $[^2\text{H}]$ -,  $[^{15}\text{N}]$ - және  $[^{18}\text{O}]$  аминқышқылдарын  $^2\text{H}_2\text{O}$ ;  $^2\text{H}_2$ ;  $^2\text{HCl}$ ;  $\text{LiAl}^2\text{H}_4$ ;  $\text{V}^{22}\text{H}_6$ ;  $^{15}\text{NH}_3$ ;  $\text{Na}^{15}\text{NH}_2$ ;  $^{15}\text{NH}_2\text{Cl}$ ;  $^{18}\text{H}_2\text{O}$  және т.б. қолданады.

Көптеген зерттеулер үшін  $[^{13}\text{C}]$  аминқышқылды маңызды рөл атқарады, оларды сәйкес органикалық қосылыстарды карбоксилдеу арқылы көміртегі-сутегі немесе көміртегі-металл байланысы  $^{13}\text{CO}_2$  және  $\text{Ni}(^{13}\text{CO})_4$  көмегімен келесі гидролиздеу арқылы алуға болады. Молекулаларының әртүрлі орналасуы бойынша  $^{13}\text{C}$  көміртегінің изотобымен, карбоксилді  $\text{COOH}$ - пен  $\text{C}_\alpha$ - орналасуын қоса отырып байытылған  $[^{13}\text{C}]$  аминқышқылды алудың перспек-





1-сурет – Изотоппен таңбаланған аминқышқылдар мен ақуыздарды алу тәсілдері

тивті синтетикалық жолы [5] жұмыста көрсетілген, сонымен қатар [ $^{13}\text{C}$ ] аминқышқылдарының стереоселективті синтезі [6] сипатталған. Осыған қарамастан, химиялық синтездер көбінесе көпсатылы, бағалы реагенттерді және байытылған субстраттарды көп шығындайды, нәтижесінде D- және L- формалы аминқышқылдың қоспасы болып табылатын өнімге алып келеді, оларды бөлу үшін арнайы әдістер қажет етіледі. Әдістің кемшілігі [ $^{13}\text{C}$ ] аминқышқылды синтезге алып келетіндігі болып табылады, онда  $^{13}\text{C}$  көміртегінің атомы молекуланың карбоксилді  $\text{COOH}$ - орналасуы бойынша шектеледі. Соңғысында, биологиялық зерттеулер кезінде организмде орын алатын көптеген ферментативті декарбоксилдену реакциясының есебінен [ $^{13}\text{C}$ ] аминқышқылдың ақпараттары шектеледі. Одан бөлек, қазіргі уақытқа дейін  $^{13}\text{C}$  изотобын аминқышқыл молекуласының бүйірлік көмертегі атомарының орналасуына, химиялық синтездің әрбір сатысының жеке дамуына қол жеткізе алатындай енгізудің қажетті әдісі жоқ десе де болады. Соңғы кездегі жасалған  $^{13}\text{C}$ -ті аминқышқылдарына енгізудің синтетикалық әдістері, ережеге сай, аминқышқылдар молекуласындағы көміртегі атомдарының, метиониннің метилді  $\text{CH}_3$  тобы, имидазолды сақинадағы  $\text{C}_2$  орналасуындағы гистидин молекулалары, сонымен қатар аспарагин және глутамин қышқылдары топтарындағы карбоксилді  $\text{COOH}$ -та көміртек атомдарының орналасуы секілді орналасуларды қозғайды [7,8].

Изотоппен таңбаланған аминқышқылдарының толығырақ синтезі химиялық және ферментативті тәсілдің жиынтығын қолданумен байланысты болды. Мысалы, L-[4- $^{13}\text{C}$ ] валин, L-[3- $^{13}\text{C}$ ] триптофан және басқа L-[ $^{13}\text{C}$ ] аминқышқылдары ферменттер құрылғысының көмегімен синтезделген [9].

Аминқышқылдар мен ақуыздар молекуласындағы изотопты ( $^1\text{H}$ - $^2\text{H}$ )- және ( $^{16}\text{O}$ - $^{18}\text{O}$ )- орын ауысулар. [ $^2\text{H}$ ] аминқышқылдарын қондырғымен алудың тиімді тәсілі фенилаланин мен тирозиннің бензолды сақинасындағы, триптофанның индольды және гистидиннің имидазолды сақинасында дейтерийге жеңіл ауыса алатын арнайы ароматты протондардың селективті алмасуы болып табылады. Олар жеке аминқышқылдары, сонымен қатар ақуыздағы аминқышқылдарының қалдықтары құрамында да кездеседі.

Изотопты ( $^1\text{H}$ - $^2\text{H}$ )- ауысу реакциясы электрофильді ауысу механизмі бойынша жүреді және тек арнайы, ароматты аминқышқылдарындағы ауысуға сезімтал протондарды тиек етеді. Мұндай әдіспен граммды мөлшерде L-[2,3,4,5,6- $^2\text{H}$ ] фенилаланин 85%  $^2\text{H}_2\text{SO}_4$  50 $^\circ\text{C}$ -де, L-[3,5- $^2\text{H}$ ] тирозин 6 %  $^2\text{H}_2\text{SO}_4$  ерітіндінің төмен қайнауында, L-[2,4,5,6,7- $^2\text{H}$ ] триптофан 75% [ $^2\text{H}$ ] трипторуксусты қышқылда 25 $^\circ\text{C}$  кезінде және L-[2- $^2\text{H}$ ] гистидин 6%  $\text{NaO}^2\text{H}$  80 $^\circ\text{C}$  кезінде алуға болады.

Изотопты ауысудың көмегімен [ $^{18}\text{O}$ ] аминқышқылын да алуға болады. Ол үшін карбоксилді  $\text{COOH}$ -тобының аминқышқылдары молекуласындағы оттегінің атомдары бойынша таңба көзі ретінде  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  қолданылатын изотопты ( $^{16}\text{O}$ - $^{18}\text{O}$ ) – ауысудың реакциясын қолданады [10]. Бұл әдістің қолданылуы мұндай тәсілмен алынған [ $^{18}\text{O}$ ] аминқышқылының бағасының жоғары болуымен шектеледі. Бірақ, [ $^{18}\text{O}$ ] синтезделген аминқышқылын қолдану арқылы көптеген биомедициналық зерттеулер арқылы өзін толығымен ақтайды, себебі, олардың дейтерленген баламаларына қарағанда кері изотопты ауысуға тұрақты болады. Мысалы, [ $^{18}\text{O}$ ] аминқышқылдары қан плазмасында тұрақты түрде инъекциядан кейін біраз күн бойы өмір сүре алды: [ $^{18}\text{O}$ ] тирозин мен басқа да [ $^{18}\text{O}$ ] аминқышқылдарының молекуласындағы карбоксилді орналасуының кері ( $^{16}\text{O}$ - $^{18}\text{O}$ ) изотопты ауысуы тек қоректі ортада қан клеткаларын ұзақ инкубациялау нәтижесінде көріне бастайды.

### **Изотоппен таңбаланған аминқышқылдары мен ақуыздарды алудың биотехнологиялық әдістері**

Тұрақты изотоптардан тұратын ортада микроағзаларды өсіру. Көптеген мақсаттарда, ең алдымен ақуыздарды құрылымдық зерттеу кезінде биотехнологияда изотоппен таңбаланған аминқышқылдары мен ақуыздарын алуда химиялық синтезге альтернативті жол ұсынады, ол синтезделуші өнімдердің жоғары өндірілуіне, қосылыс молекулаларына изотоптардың тиімді енгізілуіне, және ең бастысы, түпкі өнімнің табиғи конфигурациясының (стереоселективтілігін) сақталуына әкеледі. Әдіс қоректі ортада түрлі субстраттардан тұратын, құрамында  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ , және  $^{18}\text{O}$  тұрақты изотоптары бар органикалық және бейорганикалық болып табылатын, қажетті беттік активті қосылыстардың штамм-продуценттерін алумен түсіндіріледі [11,12].

Изотоппен таңбаланған ақуыздар мен аминқышқылдарын биотехнологиялық алу кезінде тұрақты изотоптардан тұратын ортада тұрақты өсе алатын микроағзалардың және қажетті беттік активті қосылыс өнімдерінің дұрыс таңдалауына үлкен мән берген жөн. Көптеген изотоппен таңбаланған ақуыздарды алу үшін қолжетімді объектерге микробалдырлар жатқызылды, олар

табиғатта көптүрлілігімен және әр түрінен таңдауға мүмкіндігінің жоғарылығымен, ақуыздардың эндогенді жинақталуына бейімділігімен ерекшеленеді. Сонымен қатар, микробалдырлардың байытылған биомасса компоненттерін комплексті қолдану [ $^2\text{H}$ ] аминқышқылдарын және  $^2\text{H}_2\text{O}$ -ортада өсірілген қосынды ақуыздардың гидролизаттарымен гетеро байытылған биомассаны бөліп алуға болады [13]. Микроағзалардың басқа дәстүрлі штаммдары да изотоппен таңбаланған ақуыздар мен аминқышқылдарын алуда эффективті қолданылады. Осылайша изотоппен белгіленген қосылыстар үшін қолданылатын микроағзаларға қойылатын талаптарға тұрақты изотоптардан тұратын ортада тұрақты өсуі мен генді-инженерлік, сонымен қатар мутагенез бен селекцияны қолдану арқылы жоғарылатуға болатын, қажетті беттік активті қосылыс өнімдерінің жоғары деңгейі жатады. Бұл берілген шарттарды қанағаттандыра алатын жаңа бактериалды штамм-продуценттерді құрастырудың және олардың ары қарай сипаттамаларын зерттеудің алғышарттарын жасайды. Биотехнологиялық тәсіл эконимикалық тиімді және жоғары стереоселективтілік пен синтезделуші қосылыстарды максималды дәрежеде изотоппен байыту керек болған жағдайда ауыстыруға келмейді.

Изотоппен белгіленген қосылыстарды биотехнологиялық алу кезінде көптеген тәсілдерді қолданады, олардың бірі клеткалы беттік активті қосылыстарды молекуласының барлық көміртекті қаңқасы бойынша тұрақты изотоптармен униформды таңбалауға негізделген. Оған изотопты тазалығы жоғары дәрежедегі байытылған субстраттардан тұратын ортада микроағзаларды өсіру және кейінгі биомасса компоненттерін түрлі табиғи қосылыстардың класына бөлу есебінен жетуге болады. Осылайша,  $^{13}\text{C}$  изотобын молекула қаңқасы бойымен изотопты енгізудің униформды сипаты бар аминқышқылдарын көп жағдайда қарапайым көміртекті субстраттардың орнына тек олардың төменмолекулалы балама түрін, мысалы  $^{13}\text{CO}_2$  құрайтын, өсу ортасында микроағзаларды автотрофты өсіру кезінде алады. Мұндай әдіспен микробалдырлармен синтезделген көптеген ақуыздар алынған: *Anabaena* [14,15] – дан ферридоксин, *Rhodospirillum* – нан цитохром C-553, цитохром C<sub>2</sub>, және *Anabaena* 7120-нан флаводоксин және де келесі ЯМР зерттеулер үшін қолданылған. Молекулада атомдары неғұрлым көбірек болатын олардың тұрақты изотоптарына ауыстырылған болуы шарт ЯМР спектроскопия әдісімен ақуыздарды құрылымдық зерттеуде униформды байытылған [ $^{13}\text{C}$ ] аминқышқылдарын алудың биосинтетикалық тәсілдері керекті көлемдегі байытылған [ $^{13}\text{C}$ ] өнімдерді салыстырмалы түрде төмен бағада алуға септігін тигізеді [16]. [ $^{15}\text{N}$ ] аминқышқылдарын ұқсас жолмен  $\text{K}^{15}\text{NO}_3$  және басқа да  $^{15}\text{N}$  тұздарды құрайтын сулы ортада микроағзаларды өсіру есебінен алады, сол секілді дейтериймен жоғары байытылған аминқышқылдарын қарапайым судың орнына 99,9%  $^2\text{H}_2\text{O}$  құрайтын өсіру орталарында алуға болады [17]. Бірақ, бұл кезде  $^2\text{H}_2\text{O}$ -ға клеткалық адаптациямен байланысты эффектерді ескеру керек.  $^2\text{H}_2\text{O}$  клетканы уландырады, олардың өсуіне және көптеген микроағзалардың дамуына маңызды функцияларды шектейді.

Бірақ, кері биостатикалық эффектіне қарамастан  $^2\text{H}_2\text{O}$  ауыр судың концентрациясы максималды болатын ортада бактериялардың түрлі таксономикалық тууы өсу мен биосинтезге мейлінше жеңіл бейімделген, сол уақытта жоғары өсімдіктердің клеткалары  $^2\text{H}_2\text{O}$ -ның 60%, ал жануарлардың клеткалары шамамен 30% ұстап тұра алады [18]. Физиология мен генетика көзқарасымен  $^2\text{H}_2\text{O}$ -ға клетканың бейімделуі комплекті феномен болып табылады және ферментативті реакциялардың активтілігін өзгеруіне әкеледі, ол құрылымына және синтездеуші ББК функциясына, биосинтез процесстеріне және метоболизм мен тіпті клетка морфологиясына да жанама әсер етеді. Осыған байланысты, дейтериймен жоғары байытылған ББК алу үшін клетканың  $^2\text{H}_2\text{O}$  физиологиялық бейімделуінің әдістерін табу өте актуалды [19].  $^2\text{H}_2\text{O}$ -ға биологиялық объекттердің бейімделуін зерттеу протий/дейтерий изотопты жұбына аномальды жоғары болып табылатын, химиялық изотопты эффектерді ескеруі қажет. Бұл ретте біріншілік әне екіншілік изотоптық эффектерді бөліп қарастырады. Біріншілік изотопты эффектерге  $^2\text{H}_2\text{O}$  жүретін,  $k_H/k_{2H}$  қатынасымен өлшенетін химиялық реакциялардың жылдамдық тұрақтысының өзгерісін жатқызған жөн. Бұл қатынас дейтерийдің қатысуымен болатын әртүрлі байланыстар үшін өзгеріп отырады және 7 ден 10 бірлікке дейін түрленуі мүмкін. Екіншілік изотопты эффектерге химиялық реакцияның жылдамдық тұрақтысының еріткіш ретінде (жоғары аққыштығы мен тұтқырлығы, тығыздығы, диффузия коэффициенті және т.б.)  $^2\text{H}_2\text{O}$  әсеріне негізделген өзгерісін жатқызамыз. Одан бөлек,  $^2\text{H}_2\text{O}$  ауаның, ортаның бейорганикалық тұздарының, тазарту кезінде және т.б дымқыл буын белсенді жұтатын гидроскопиялық қосынды екенін ұмытпау керек және солай болғандықтан  $^2\text{H}_2\text{O}$  ортада бактерияларды өсірумен байланысты этаптарды сусыз реагенттерді,  $^2\text{H}_2\text{O}$ -да алдын ала кристалданған бейорганикалық тұздарды қолданып герметикалық ортада жүргізген жөн. [ $^{18}\text{O}$ ] аминқышқылдарын судың басқа изотопты баламасын -  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  құрайтын ортада микроағзаларды өсіру есебінен алуға болады.  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -ға клеткалардың бейімделуі бұл жағдайда шектелмеген. Бірақ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  кей жағдайларда ең алдымен, оттектің изотопты қосылыстарының жоғары бағалануы себебінен изотопты таңбаның көзі ретінде қолданылады [20].

*Изотоппен таңбаланған аминқышқылдар мен ақуыздарды алуда ауксотрофты мутанттар бактериясын қолдану.* Кейбір изотоппен таңбаланған аминқышқылдар мен ақуыздарды алуда микроағзалардың ауксотрофты түрін қолдану биотехнологияда көп қолданылатын тәсілдердің бірі, тіпті қазір оны жеке бағыт ретінде қарастырады. Өсіруші ортаға сәйкес аминқышқылының штамм ауксотрофенді болатын, соның әсерінен тиісінше немесе de novo негізгілердің биосинтетикалық циклы арқылы ақуызда нативті аминқышқылын ауыстыра алатын, байытылған баламасын немесе оның негізін құраушысын енгізу нәтижесінде ақуыздарды байыту селективтілігі артады. Осындай ұқсас принцип аминқышқылдарының изотоппен таңбаланған баламасын алуда да қолданылады. Осы кезде ауксотрофты штаммдар метаногенді және метилотрофты бактериялармен қоса, түрлі микроағзалардың таксономикалық топта-

рына жатуы мүмкін, олардың изотоппен таңбаланған аминқышқылын алуда биотехнологиялық потенциалы жалпыға мәлім. Осылайша, энергияны газды ( $H_2-CO_2$ ) қосындысының ассимиляциясы есебінен алатын [21], облигатты анаэробтар тобына жататын метаногенді бактерияларды көбінесе [ $^{13}C$ ] аминқышқылын алуда қолданады. Айта кететіні  $^{13}C$  аминқышқылын байыту эффективтілігіне  $CO_2$ -ден ацетил- CoA синтездей алмайтын, соның нәтижесінде өсуі үшін экзогенді ацетат қажет ететін, метагенді бактериялардың ацетатқа тәуелді мутанттарын алу және қолдану арқылы қол жеткізуге болады [22]. Сондықтан, бұл бактерияларды өсіруді құрамында олардың [ $^{13}C$ ] балаларымен ауыса алатын, ( $H_2-CO_2$ )-мен қоса ацетаттың қосындысы бар, өсіру орталарында жүргізіледі. Ережеге сай, ( $H_2-^{13}CO_2$ ) және [ $^{13}C$ ] ацетат ортасында мұндай метанотрофтардың өсуі кезінде аминқышқылдары молекуласында көміртекті қаңқасы бойынша  $^{13}C$  енгізудің униформды сипатына, сонымен қатар ассимиляцияның соңғы өнімі көміртегі-метанға экзогенді  $^{13}CO_2$  қосу дәрежесінің күрт төмендеуіне жетуге болады [23]. Берілген жағдайда синтездеуші [ $^{13}C$ ] аминқышқылдарының молекуласында белгі араласуының процессінен толығымен құтылуға болады. Аминқышқылы молекуласын  $^{13}C$  изотоппен белгіленбеген ( $H_2-CO_2$ ) қоспасын және [ $^{13}C$ ] ацетат немесе ( $H_2-^{13}CO_2$ ) қоспасының құрамындағы  $^{13}CO_2$  және белгіленбеген ацетаттан тұратын, өсіру орталарын қолдану есебінен селективті алмастыру арқылы жетуге болады [45]. Бұл ретте  $^{13}CO_2$  қымбаттылығы мен оның компрессиясымен байланысты ыңғайсыздығының әсерінен [ $^{13}C$ ] аминқышқылын алу көбінесе бірінші нұсқа бойынша, яғни, ( $H_2-CO_2$ ) және [ $^{13}C$ ] ацетат қолдану арқылы алынады [24]. Бірақ, жұмыста айтылғандай бұл ацетатассимилирлеуші метаногендерге, мысалы *Methanospirillum hungatei* *GPI* оптималды өсуіне қажетті ацетаттың концентрациясының белгілі мөлшері қажет. Соның нәтижесінде, бұл бактерияларды қолданудың кемшіліктеріне изотопты белгінің көп шығындалатыны жатады. Изотоппен таңбаланған аминқышқылдарын биотехнологиялық алу кезінде метаногенді бактериялар үшін сипаттаушы болып табылса да, белгілі *E. coli* көп ерекшеленетін олардың клеткадағы биосинтез жолын ескерген дұрыс. *M. hungatei* *GPI* бактериясының ацетаты бойынша көміртегі мен энергия көзі ретінде ( $H_2-CO_2$ ) мен [ $1,2-^{13}C$ ] ацетат құрайтын, ауксотрофты ортада өсіру кезінде алынған [ $^{13}C$ ] аминқышқылының биосинтез ақпараттары төменде көрсетілген.

**[ $^{13}C$ ] аланин.**  $^{13}C$  көміртегінің аланин молекуласына енгізілуі ацетил-CoA пируватке дейін карбоксилдеу реакциясы әсерінен жүреді. Мұндай биосинтездің жолы басқа да таксономикалық туулар мен метаногенді бактериялардың түріне де қолданылады.

**[ $^{13}C$ ] серин және [ $^{13}C$ ] глицин.**  $^{13}C$  изотоптың серин мен глицин молекулаларында таралу сипаты пируваттың фосфопируватқа көміртегі ассимиляциясының гликогенді жол бойынша 3-фосфоенолпируват түзе отырып, бірен-саран фосфорлануымен түсіндіріледі. Бұған дәлел ретінде басқа метаногендердің, мысалы, *Methanobacterium thermoautotrophicum* клеткалы

экстрактарында табылған, фосфоенолпируватсинтетаз-ферменттердің, энoлаз және 2-фосфоглицератмутааздың белсенділік дәрежелері қызмет етеді.

**[<sup>13</sup>C] аспарагин қышқылы, [<sup>13</sup>C] треонин және [<sup>13</sup>C] метионин.** <sup>13</sup>C-белгінің С<sub>1</sub>- ацетаттан және С<sub>2</sub>- ацетаттың көміртекті атомы мен СО<sub>2</sub> аминқышқылының карбоксилді тобына <sup>13</sup>C изотоптың қосылуынан туатын, аспараттың көміртегі-карбоксилді тобының атомы бойынша енгізілуі аспараттың бұл бактерияда биосинтезі үшкарбонды қышқыл циклы арқылы пируваттың оксалоацетатқа дейінгі карбоксилденуі нәтижесінде өткендегі дәлел болды. Треонин мен метионинге белгінің орналасуы аспараттан бұл аминқышқылдарның биосинтезделуі жолымен сәйкес жүрді. Метилді топтағы көміртегі атомы-метионин молекулалары СО<sub>2</sub> шығады.

**[<sup>13</sup>C] лизин.** <sup>13</sup>C белгісінің лизин молекуласында таралуы лизиннің пируваттан аспаратқа бактериялар үшін әдеттегі диаминпемелинді жолмен синтезделетіндігін дәлелдеді.

**[<sup>13</sup>C] глутамин қышқылы, [<sup>13</sup>C] аргинин және [<sup>13</sup>C] пролин.** Глутаминды қышқыл молекуласында изотопты таңба С және молекуланың көміртекті молекуласында С орналасуда детектрленді. Карбоксилді СООН- топта және α- орналасуда көміртегі атомдары глутамин қышқылдарының молекулалары СО<sub>2</sub>-ден шығады. Бұл нәтиже үшкарбонды қышқыл кетоглутараттың пайда болуына әкелетіндігіне дәлел. Аргинин мен пролин молекулаларында <sup>13</sup>C таңбасы глутаминді қышқылға ұқсас таралады.

**[<sup>13</sup>C] лейцин, [<sup>13</sup>C] валин және [<sup>13</sup>C] изолейцин.** Лейцин мен валин молекулаларына <sup>13</sup>C изотопты енгізу сипаты олардың ацетолактатадан түзілетініне куә, сол уақытта треониннен бұл аминқышқылының күтілетін синтезделу жолынан изолейцин биосинтезі ерекшеленеді. *M. Hungatei* клеткасында изолейцин ацетаттан түзіледі. Изолейцин биосинтезінің балама жолы спирохетте, *Serratia marcescens* лейцинассимерлеуші мутантынан және треонин-дезаминаз гені ақау болып табылатын, *Saccharomyces cerevisiae* мутантынан табылған.

**[<sup>13</sup>C] фенилаланин және [<sup>13</sup>C] тирозин.** Фенилаланин және тирозин молекулаларындағы байытылған көміртегі позициялары толығымен бактерияларға дәтүрлі аминқышқылдарының шикиматты және хоризмотты қышқылдан биосинтезімен сәйкес келеді.

**[<sup>13</sup>C] гистидин.** Гистидиннің имидазольды сақинасында С орналасуында көміртегі атомы СО<sub>2</sub> –ден шығады. Гистидиннің имилазольды сақинасындағы С қалыптағы көміртекті атом С<sub>2</sub>- ацетаттың көмегімен <sup>13</sup>C-қа алмастырылған.

Изотоппен таңбаланған аминқышқылдары мен ақуызардың басқа перспективті көздері ретінде метанолдың химиялық синтезіне жүргізілетін жаңа технологияларға қызығушықтың артуынан туған, таксономикалық аспектісінде оң және теріс грам бактериялар мен дрождар болатын, метиолтрофты микроағзалар танылған. Бұл бактериялар ең алдымен микробты ақуыз бен аминқышқылының арзандығымен зерттеушілердің назарын аударды. Бакте-

риалды метоболизмнің жолдарын тану аминқышқылдары молекуласына изотопты таңбаның бағытталған енгізілуін орындауға мүмкіндік береді [25].

Метилотрофты бактерияларыдың ауксотрофты штаммдары [ $^2\text{H}$ ] – және [ $^{13}\text{C}$ ] аминқышқылдарын алуда тиімді қолданыла бастады. Бұл мақсатта арзан төменмолекулалы ( $^{13}\text{C}$ ) метанол, ( $^2\text{H}$ ) метанол байытылған субстраттарының және метилотроф клеткаларында қымбат байытылған ББК  $^2\text{H}_2\text{O}$ -ның биологиялық конверсиясын жасаған тиімді. Онда дәстүрлі тәсіл болып аминқышқылдарының сәйкесінше сутегі, көміртегі, азот стабилді изотоптарынан тұратын, штамм-продуценттерін өсіру болып қала береді. [26]. Жұмыстарда [ $^{13}\text{C}$ ] аминқышқылының (молекуладағы стабилді изотоптарды енгізу дәрежелері L-[ $^{13}\text{C}$ ] лейцин үшін 30%- дан, ал L-[ $^{13}\text{C}$ ] фенилаланин үшін 90% дейін тербеледі) L-изолейцині бойынша ауксотрофты *Methylobacillus flagellatum* бактериясын қолдану есебінен алу жолдарын қарастырады.

( $^{13}\text{C}$ ) метанол  $^2\text{H}_2\text{O}$  салыстырғанда метилотрофтардың биосинтетикалық және өсуші сипатына айтарлықтай биостатикалық эффектінің жоқ екенін ескеру қажет, сондықтан берілген тәсіл екі еселенген изотопты таңбасы бар (мысалы, [ $^{13}\text{C}$ ] изотопты өсу ортасында  $^2\text{H}_2\text{O}$  максималды концентрацияда молекулаға енгізу) синтезделуші ББК молекуласына енгізу үшін қолданған тиімді. [27] Жұмыста [ $^2\text{H}$ ]- және [ $^{13}\text{C}$ ] аминқышқылдары ( $^{13}\text{C}$ ) метанол, ( $^2\text{H}$ ) метанол және  $^2\text{H}_2\text{O}$  минималды ортада факультативті метилотрофты *Brevibacterium methylicum* бактерисы L-лейцин бойынша ауксотрофты штаммының өсуі және *Methylobacillus flagellatum* облигатты метилотрофты бактериясының L-изолейцин бойынша өсуі кезінде және изотоппен түрлі қанығу дәрежесінде алынады. Изотоппен таңбалау дәрежесі әртүрлі [ $^2\text{H}$ ]- және [ $^{13}\text{C}$ ] аминқышқылдары сәйкес изотоппен таңбаланған ортада бактерияларды алғаннан кейін, дәстүрлі сұйықтықтардан және биомасса ақуыздарының гидролизінен бөлінеді. Биосинтетикалық алынған [ $^2\text{H}$ ]- және [ $^{13}\text{C}$ ] аминқышқылдары  $^2\text{H}$ - және  $^{13}\text{C}$ -ке алмасқан көміртегі мен сутегі атомының көлемі әртүрлі, молекулалары изотоппен байытылған қоспа болып табылады. Осылайша таралу молекулаға изотоптың жалпы енгізілуімен, сонымен қоса оларды алу жолына тәуелді болады. Секреттелуші аминқышқылдары мен *B. Methylicum* және *M. Flagettatum* биомассасының аминқышқылды қалдық қосынды ақуыздарының молекуласына стабилді изотоптарды енгізудің қосынды дәрежесінің мәліметтері кестеде көрсетілген. Бұл зерттеулер лейцин бойынша ауксотрофтылық шартында лейцинді изотоппен таңбалау дәрежесі, сонымен қатар онымен метаболитті байланысты аминқышқыл дәрежесі басқа аминқышқылдарына қарағанда төмен, ол шамамен *de novo* аминқышқылдары биосинтез ақпаратымен байланысты метоболизмнің минорлы жолдарының сақталуы есебінен болуы мүмкін. Сонымен, 98%  $^2\text{H}_2\text{O}$  құрайтын ортада *B. Methylicum* және байытылмаған L-лейцинді өсіру кезінде дәстүрлі сұйықтықтардың жеке аминқышқылдарына дейтерийді енгізу дәрежелері лейцин/изолейцин үшін 51% құраса, валин үшін 58,8% болды, сол уақытта изотопты енгізу дәрежесі аланин үшін 77,5% , ал фенилаланин үшін 75% құрады (кесте).

Секрециялық аминқышқылдар (секретиремые аминокислоты) мен *B. Methylicum*\* және *M. Flagettatum*\*\* биомассасының аминқышқылды қалдық қосынды ақуыздарының молекуласына тұрақты изотоптарды енгізудің қосынды дәрежесінің мәліметтері

Аминқышқылдар	Өсу ортасындағы $^2\text{H}_2\text{O}$ концентрациясы, %				1% $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ ДС ақуыз
	24,5ДС# ақуыз	49,0 ДС ақуыз	73,5 ДС ақуыз	98,0 ДС ақуыз	
Глицин	- 15,0	- 35,0	- 50,0	- 90,0	60,0 90,0
Аланин	24,0 20,0	37,5 45,0	62,5 62,5	77,5 97,5	35,0 95,0
Валин	20,0 15,0	46,3 36,3	43,8 50,0	58,8 50,0	50,0 50,0
Лейцин/изолейцин	15,0 10,0	47,0 42,0	46,0 45,0	51,0 49,0	38,0 49,0
Фенилаланин	15,0 24,5	27,5 37,5	51,2 50,0	75,0 95,0	95,0 80,5
Тирозин	- 20,0	- 25,6	- 68,8	- 92,8	- 53,5
Серин	- 15,0	- 36,7	- 47,6	- 86,6	- 73,3
Аспарагин қышқылы	- 20,0	- 36,7	- 60,0	- 66,6	- 33,3
Глутамин қышқылы	- 20,0	- 40,0	- 53,4	- 70,0	- 40,0
Лизин	- 10,0	- 35,3	- 40,0	- 58,9	- 54,4

\* Аминқышқылы молекуласына дейтерийді енгізу 2%  $\text{CO}_3\text{OH}$  және 24,5; 49,0; 73,5; 98,0%  $^2\text{H}_2\text{O}$  құрайтын ортадаөсетін *B. Methylicum* үшін берілген  
 \*\*  $^{13}\text{C}$  енгізу ақпараттары 1%  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$  қарапайым суды құрайтын ортада өсірілген *M. Flagettatum* үшін берілген  
 # ДС терминімен өсу орталарынан клетканы бөліп алудан кейінгі бөлінетін, дәстүрлі сұйықтықтар белгіленген.

Изотоппен таңбаланған аминқышқылдар мен ақуыздарды алудың генді-инженерлік әдісі. Тұрақты изотоптармен таңбаланған жеке ақуыздарды биосинтетикалық алу жолын биосинтезге жауапты, қажетті гендердің экспрессия векторын қолдана отырып жүргізген ыңғайлы. Бұл мақсаттарда плазмидті ДНҚ негізіндегі *E. coli* бактериясының экспрессия векторы абзалырақ, мысалы құрамында  $\text{pHSe}_5$  плазида болатын,  $\text{T}_4$  лизоцим экспрессия векторы [28]. Бұл векторды қолдану нәтижесінде азот  $^{15}\text{N}$  және көміртегі  $^{13}\text{C}$  тұрақты изотоптарымен селективті таңбаланған  $\text{T}_4$  –лизоцимнің миллиграмдық мөлшері алынған. Берілген жағдайда тұрақты изотоптарды енгізу [ $^2\text{H}$ ]– немесе



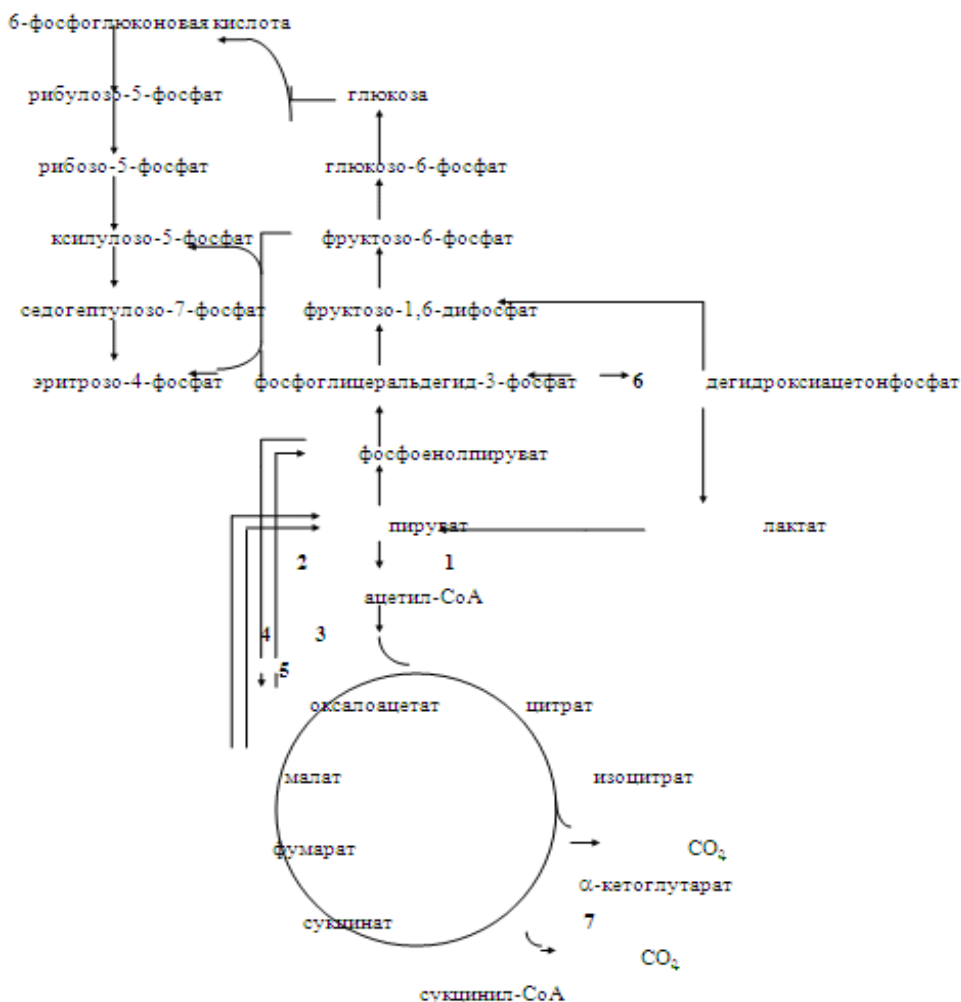
[ $^{13}\text{C}$ ] аминқышқылдарынан тұратын ортада *E. coli* генді конструкторының өсуі есебінен жүзеге асырылды. Әдіс сонымен қоса жеке байытылған ақуыздарды алуға да қолданылады, олардың экспрессиясы *E. coli*-дан басқа жүйеде болады, мысалы жәндіктер немесе сүтқоректілер клеткасының негізіндегі экспрессия жүйесінде [60]. Ақуыздар жоғары шығыста экспресстелетін, басқа микробты жүйелер ақуыздың изотоппен таңбаланған ұқсас түрін алуға мүмкіндік береді. Оларға ең алдымен дрожж, бактерия және бактериофаг секілді жақсы зерттелген объекттер жатады. Сонымен, жоғарыда айтылған микробты объекттерді экспрессия векторы ретінде қолдану арқылы жеке дара таза [ $^{15}\text{N}$ ] ақуыздардың препаратты мөлшері алынды: стафилокок нуклеазасы, интерлейкин 1, фаг P<sub>22</sub>C<sub>2</sub> ақуыз репрессоры, тиредоксин *E. coli*, гемоглобин,  $\alpha$ -протеаза, субтилизин ингибиторы, фаг репрессоры, N-gas P<sub>21</sub> адамның өсу факторының ақуызы [29,30].

Келесі жұмыста *Methylobacillus flagellatum* метилотрофты бактериясының облигатты штаммы негізіндегі экспрессия векторларын қолдану арқылы жеке дара [ $^2\text{H}$ ] ақуыздарды алу тәсілі көрсетілген [31]. Бұл тәсіл бойынша метилотрофтарда зерттелуші ақуыздың құрылымды генін клондайды. Мұндай әдіспен, мысалы метилотроф клеткаларында жақсы экспресстелетін [ $^2\text{H}$ ], немесе басқа да ақуыз зерттеушілерін қызықтыратын интерферондар алуға болады. Әдіс сонымен қатар аминқышқылы мен ақуыз молекулаларына басқа стабилді изотоптарды енгізуге мүмкіндік береді, мысалы  $^{13}\text{C}$ . Осыған орай берілген әдіспен алынған [ $^{13}\text{C}$ ] аминқышқылын ЯМР зерттеулерде қолданудың аминқышқылдарының жоғары дәрежеде изотоппен байытылмауы басты кемшіліктерінің бірі екенін атап өткен жөн, оның салдарынан молекудағы көміртегінің жақын атомдары арасындағы  $^{12}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  – спиндік әрекеттесу есебінен ЯМР спектрлерін күрделендіреді [32]. Молекуладағы жақын орналасқан көміртегі атомдарының мультиквантты резонансы ЯМР спектрлерінің интерпретациясы үшін кедергі болатындықтан, таңба араластыру процесін шектейтін, [ $^{13}\text{C}$ ] аминқышқылын алудың жетілдірілген әдістерін қолдану қажет.

Осындай жолмен соңғы уақыттарда бактериялардың жаңа штаммдары құрастырылған, олар бұл аминқышқылдарының негізін қалаушыларының шектелген ортасында метоболизм гені бойымен мутацияны тасымалдайды [33]. Бұл сондай немесе басқа да байытылған субстраттардан тұратын ортада микроағзалардың өсуі кезінде берілген бактериялардың мутантты штаммдарында *de novo* аминқышқылдарының биосинтезін баяулату есебінен таңба араласуынан құтқарады. Метоболизм гені бойынша арнайы мутацияларды таңдау барысында осындай генетикалық құралған жүйенің қалыпты жұмыс жасауы үшін қажетті минимум екі шартын қанағаттандыру қажет, біріншіден, таңба деградациясын мейлінше төмендету немесе *de novo* негізін қалаушылардың байытылмаған клетка сыртындағы араластыру процесі және екіншіден, биосинтездің түйіндес жолдарынан түзілетін бірдей интермедианттар биосинтезі әсерінен молекуланың байытылған көміртекті қаңқасын құрастыру процесін минимумға жеткізу. Берілген стратегия [34] жұмыста ұсынылған, онда геномды делеция тасымалдаушы, гликолиз процесінде және

үшкарбонды қышқыл циклында интермедиаторлар арасына көміртегі атомдарының алмасуын болдырмайтын, *E. coli DL10* және *E. coli DL11* бактерияларының екі генді құрастырылған штаммын алу жолдары қарастырылған.

Берілген штаммдарды қолдану арқылы изотопты қанығу дәрежесі 95% жететін [<sup>13</sup>C] аминқышқылының препаратты мөлшері алынды. Гликолиз және үшкарбонды қышқыл циклында метаболизм геніндегі мутацияны 2-суреттен көре аламыз. Екі *E. Coli* бактериясының құралған штаммдары геномдарында мутация құраған, олар метоболизмнің негізгі жолдарындағы жеті ферменттің генін қозғайды.



2-сурет – Гликолиз және үшкарбонды қышқыл цикл метаболизмі геніндегі мутациялар (ЛеМастер Д. М., 1982 бойынша)

Ферменттердің белгіленуі: 1 - пируватдегидрогеназ; 2 - фосфоенолпируваткарбоксилаз; 3 - фосфоенолпируваткарбоксикиназ; 4 - NAD-малатдегидрогеназ; 5 - NADP-малатдегидрогеназ; 6 - триозофосфатизомераз; 7 - α-кетоглутаратдегидрогеназ.

*E. coli DL10* штаммының ферменттері (1-5) мутация есебінен әсерсіздендірілді, соның әсерінен ол көміртегі мен энергия көзі ретінде өсу ортасынан сукцинат пен ацетатты ассимиляциялады, ал [1-<sup>13</sup>C] лактатты өсу ортасына клетканың метаболитті қажеттіліктерін өтеу үшін және <sup>13</sup>C- таңбаны гликолиз процесі кезінде синтезделетін аминқышқылының молекуласына енгізу үшін қосты.

*E. coli DL11* бактериясының штаммы көміртегі ассимиляциясының гликолитті жолы бойымен байытылмаған глюкозаны көміртегі мен энергия көзі ретінде бұрғылай алды, сонымен қатар [1,4-<sup>13</sup>C] сукцинат және [1-<sup>13</sup>C] ацетатты өсіру ортасына үшкарбонды қышқыл циклы бойынша түзілетін [<sup>13</sup>C] аминқышқылының биосинтезін ынталандыру үшін қосылды. Бұл мәселеде үшкарбонды қышқыл циклында таңбаның деградация процесін төмендету үшін, бактерияларды генге  $\alpha$ - кетоглутаратдегидрагеназ генімен байланысқан қосымша мутация енгізу қажет болды.

*Изотоппен таңбаланған аминқышқылдарын алудың химия-ферментативті әдісі.* Изотоппен таңбаланған аминқышқылдарын алудың келесі тәсіліне синтетикалық және ферментативті реакциялар жиынтығына негізделген, химия- ферментативті әдіс жатады. Ол үшін тазаланған ферменттер мен олардың экстракттарының, клеткасыз ферментативті жүйенің, сонымен қоса иммобилизденген ферменттердің құрылғыларын қолдану экономикалық тиімді. Ферментативті реакцияларды иммобилизденген ферменттерде жүргізеді, мысалы, NADH көмегімен [<sup>2</sup>H] аланин алу кезіндегі аланиндегидрогеназ, [<sup>2</sup>H] фенилаланин және [<sup>2</sup>H] тирозин алу кезіндегі триптофанситаз, сахарозада иммобилизденген фенилаланинаммонийлиаз бен фенилаланингидроксилаз, [<sup>2</sup>H] триптофан алу кезіндегі глутаматдегидрогеназ, [<sup>2</sup>H] глутамин қышқылын алу кезіндегі аспартазалар, [<sup>2</sup>H] аспарагин қышқылын және [<sup>2</sup>H] серин алу кезіндегі серингидроксиметилаз жатады [25,26].

Ферментативті әдіс оптикалық белсенді аминқышқылдарын жоғары субстратты ферменттердің өзгешелігі мен аминқышқылының молекуласының тұрақты изотоптарын селективті енгізу мүмкіндігінің арқасында препаратты лабораториялық және өндірістік алу үшін бұрыннан қолданылады. Ферментативті жүйені қолданудың негізгі аспектісіне прохиральды субстраттарда ассиметриялық байланыстың түзілудің каталитикалық реакциясы және аминқышқылы рацематтарының ферментативті бөлінуі болып табылады.

Рацематтардың прохиральды сорбенттерде хроматографикалық бөлінуіне келер болсақ, олар бөлу үшін аса ыңғайлы емес және ең жақсы дегеннің өзінде бір оптикалық антипод түрінде жартыдан көп байытылған өнімді ала алады. Ферментативті саты көбіне аминқышқылдарының байытылған аналогтарының химиялық синтезін аяқтайды, және бұл мақсатта таза ферменттерді қолдану секілді, интактты клеткаларды немесе олардың экстракттарын қолдану сондай- ақ тиімді болып келеді. Бірақ, ферменттердің субстратты спецификалығы, олардың шектеулі қолжетімділігі, бөлінуінің қиындығы мен тазарту бұл мақсатта қолдану мүмкіншіліктерін шектейді. Осыған қарама-

тан, ферментативті синтез жоғарыда қамтылған мәселені жеңеді, таза ферменттердің төмен шығысы химия-ферментативті реакциялардың қолданылуын шектейді. Осылайша,  $[^{15}\text{N}]$  аланин алу үшін жасалған ферментативті процесс көптеген спецификалық ферменттер мен байытылған субстраттардың комплексті қолданылуын қосады, және тек 1г өнім шығара алады [36]. Бір жағынан, генді инженерия әдісі препаратты көлемде көптеген ферментті препараттарды алуға мүмкіндік береді.

$[^{15}\text{N}]$  аминқышқылын алу тәсілдері  $[^{15}\text{N}]$  аммонийлі және  $[^{15}\text{N}]$  нитратты тұздарды  $^{15}\text{N}$ -таңбасының көзі ретінде қолдануымен байланысты, сол уақытта ферментативті әдіс молекулаға  $^{15}\text{N}$  изотобының жоғары дәрежесі қажет жағдайда, ең алдымен  $\alpha$ -кетотуынды аминқышқылдарын аминирлеу есебінен  $[^{15}\text{N}]$  аспарагин және глутамин қышқылын алуда тиімрек [37].

$[^{15}\text{N}]$ - таңбасын аминқышқылы молекуласына енгізудің жүргізілген тәсілдері  $^{15}\text{NH}_3$  газды толықтырумен,  $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$  тасығышының келесі активацияланумен клетканың иммобилизденуі, немесе өсу ортасында аминқышқылы  $[^{15}\text{N}]$  негізін қалаушыларының концентрациясын оңтайландырумен байланысты [75,76]. Жоғарыда көрсетілген тәсілдер арқылы  $^{15}\text{N}$  изотопты енгізілу дәрежесі 95% асатын,  $[^{15}\text{N}]$  аспарагин қышқылын және  $[^{15}\text{N}]$  аланин алынды. *E.coli* иммобилизденген клеткасы аспартаза көзі ретінде қолданылды, ол  $[^{15}\text{N}]$  фумарлы қышқылын және  $[^{15}\text{N}]$  фумаратты  $[^{15}\text{N}]$  аспарагин қышқылына алмасуына бөгет жасайды, сол кезде  $[^{15}\text{N}]$  аспарагин қышқылынан  $[^{15}\text{N}]$  аланин алу үшін аспартаз-4-декарбоксилаза көзі ретінде *Pseudomonas decahee* бактериясын қолданылды.  $[^{15}\text{N}]$  глутамин қышқылын  $^{15}\text{NH}_4\text{OH}$  бар болған кезде аминқышқылы туыстары көмегімен *Brevibacterium lactofermentum* бактериясын ферменттеу процесі есебінен алды [38].

$^{13}\text{C}$  изотобын аминқышқылы молекуласына енгізу үшін  $[^{13}\text{C}]$  глюкозаны қолдана отырып, ұқсас тәсілмен алуға болады, бірақ, ферментативті реакция жүргізу кезінде жоғары дәрежеде байытылған  $[^{13}\text{C}]$  глюкозаның көп мөлшері қажет, сондықтан әдіс  $[^{13}\text{C}]$  аминқышқылдарын алуда тым қымбатқа түседі. Одан басқа, глюкозаның көп бөлігі (70% дейін) клетканы демалдыру процесіне шығындалады, сондықтан ББҚ молекуласын  $[^{13}\text{C}]$  глюккозаны ферментативті тотықтыру арқылы көміртегі изотоптарымен таңбалау тиімсіз. Осылайша,  $[^{13}\text{C}]$  глюкоза арқылы ферментативті алынған,  $[^{13}\text{C}]$  глутаматты изотопты таңбалау дәрежесі 50% аспайды.

Сонымен қатар аминқышқылдарын алудың химия-ферментативті және биотехнологиялық тәсілдерін комбинациясын қолдану тиімді болып табылады. [39] Жұмыстарда триптофанның  $^{13}\text{C}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$  изотоптарымен молекуланың индольды сақинасы бойынша спецификалық изотоппен таңбаланған, оннан көп ұқсас түрлерін алу жолдары қарастырылған. Индолдардың моноизотоппен қаныққан туындылары әне олардың 4, 5 және 7- гидрокситуындылары *E.coli* бактериясының генетикалық құрастырылған штаммы көмегімен, триптофанның байытылған аналогына ферментативті алмасқан [40].

**Қорытынды.** Қорытындылай келе, тұрақты изотоптармен таңбаланған ББҚ алу жолдарының замануи әдебиеттерде көп берілуіне қарамастан, қазіргі

кезде сондай немесе басқа универсалды тәсіл арқылы таңбаланған<sup>2</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N және <sup>18</sup>O ақуыздар мен аминқышқылдарын алуға болатын әдістер жоқтың қасы, бірақ түрлі жолдармен таңбаланған төменмолекулалы реагенттерді (субстраттар) қолдану арқылы изотоппен байытылған аминқышқылын алу үшін химия-ферментативті әдіс, сол химия-биохимиялық реакцияны қолдануға мүмкіндік береді. Тұрақты изотоптармен жоғары дәрежеде таңбаланған аминқышқылы мен ақуыздарды алуда биотехнологиялық тәсілдерді қолданған тиімді, ББҚ молекуласына тұрақты изотоптарды селективті енгізуге синтетикалық және ферментативті реакциялардың жиынтығын қолдану арқылы жетуге болады. ББҚ алу тәсілін таңдау зерттеу мақсаттарымен анықталады.

### ӘДЕБИЕТ

- [1] Stryer L. Biochemistry. 3rd. W.H. Freeman, and Company. – New York, NY, USA, 1989.
- [2] Blaskovich M.A. Handbook on Syntheses of Amino Acids. General Routes to Amino Acids // Oxford University Press. – New York, 2010.
- [3] Hayashi T., Hamachi I. Traceless affinity labeling of endogenous proteins for functional analysis in living cells // Acc. Chem. Res. – 2012. – Vol. 45. – P. 1460-1469.
- [4] Bertini I., Felli I.C., Gonnelli L., Kumar M.V., Pierattelli R. <sup>13</sup>C Direct-detection biomolecular NMR Spectroscopy in living cells // Angew. Chem. Int. Ed. – 2011. – Vol. 50. – P. 2339-2341.
- [5] Westler W.M., Stockman B.J. Correlation of carbon-13 and nitrogen-15 chemical shifts in selectively and uniformly labeled proteins by heteronuclear two-dimensional NMR spectroscopy // J. Am. Chem. Soc. – 1988. – Vol. 110. – P. 6256-6258.
- [6] Kainosho M., Torizawa T. Optimal isotope labeling for NMR protein structure determinations // Nature. – 2006. – Vol. 440. – P. 52-57.
- [7] Takeda M., Ikeya T. Automated structure determination of proteins with the SAIL-FLYA NMR method // Nat. Protoc. – 2007. – Vol. 2. – P. 2896-2902.
- [8] Guo C. High resolution measurement of methyl <sup>13</sup>C(m)-<sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H(m)-<sup>13</sup>C(m) residual dipolar couplings in large proteins // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 132. – P. 13984-13987.
- [9] Otten R., Chu B. Comprehensive and cost-effective NMR Spectroscopy of methyl groups in large proteins // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 132. – P. 2952-2960.
- [10] Ayala I., Hamelin O. An optimized isotopic labelling strategy of isoleucine-γ2 methyl groups for solution NMR studies of high molecular weight proteins // Chem. Commun. – 2012. – Vol. 48. – P. 1434-1436.
- [11] Pandey M.K., Vivekanandan S., Ahuja S. Determination of <sup>15</sup>N chemical shift anisotropy from a membrane-bound protein by NMR Spectroscopy // J. Phys. Chem. B. – 2012. – Vol. 116. – P. 7181-7189.
- [12] Elavarasi S.B., Kumari A., Dorai K. Using the Chemical Shift Anisotropy Tensor of Carbonyl Backbone Nuclei as a Probe of Secondary Structure in Proteins // J. Phys. Chem. A. – 2010. – Vol. 114. – P. 5830-5837.
- [13] Zhu J., Ye E., Terskikh V., Wu G. Solid-state <sup>17</sup>O-NMR spectroscopy of large protein-ligand complexes // Angew. Chem. Int. Ed. – 2010. – Vol. 49. – P. 8399-8402.
- [14] Yu W., Dawson P.E., Zimmermann J. Carbon-deuterium bonds as probes of protein thermal unfolding // J. Phys. Chem. B. – 2012. – Vol. 116. – P. 6397-6403.
- [15] Torizawa T., Shimizu M. Efficient production of isotopically labeled proteins by cell-free synthesis: A practical protocol // J. Biomol. NMR. – 2004. – Vol. 30. – P. 311-325.
- [16] Kent S.B.H. Total chemical synthesis of proteins // Chem. Soc. Rev. – 2009. – Vol. 38. – P. 338-351.

[17] Metanis N., Keinan E., Dawson P.E. Traceless ligation of cysteine peptides using selective deselenization // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – Vol. 49. – P. 7049-7053.

[18] Durek T., Alewood P.F. Preformed selenoesters enable rapid native chemical ligation at intractable sites // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – Vol. 50. – P. 12042-12045.

[19] Shang S., Tan Z., Danishefsky S.J. Application of the logic of cysteine-free native chemical ligation to the synthesis of Human Parathyroid Hormone (hPTH) Proc // *Natl. Acad. Sci. USA.* – 2011. – Vol. 108. – P. 5986-5989.

[20] Reid C.M., Sutherland A. Synthesis of isotopically labeled  $\alpha$ -amino Acids. In: Hughes A.B., editor. *Amino Acids, Peptides and Proteins in Organic Chemistry: Origins and Synthesis of Amino Acid.* – Vol. 1. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA. – Weinheim, Germany, 2009. – P. 473-494.

[21] Corey E.J., Kürti L. *Enantioselective Chemical Synthesis.* 1st. Direct Book Publishing, LLC. – Dallas, TX, USA, 2010.

[22] Winkler F.J., Kühnl K., Medina R. Principles and results of stable isotope labelling of L- $\alpha$ -Aminoacids by combined chemical and enzymatic methods // *Isot. Environ. Health Stud.* – 1995. – Vol. 31. – P. 161-190.

[23] Sonke T., Kaptein B., Schoemaker H.E. Use of enzymes in the synthesis of amino acids. In: Hughes A.B., editor. *Amino Acids, Peptides and Proteins in Organic Chemistry: Origins and Synthesis of Amino Acid.* Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA. – Weinheim, Germany, 2009. – P. 79-117.

[24] Chen Y., Goldberg S.L., Hanson R.L., Parker W.L. Enzymatic preparation of an (S)-amino acid from a racemic amino acid. *Org // Process Res. Dev.* – 2011. – Vol. 15. – P. 241-248.

[25] Kürti L., Czako B. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis.* Elsevier Academic Press; Amsterdam, The Netherlands: 2005.

[26] Vachal P., Jacobsen E.N. Structure-based analysis and optimization of a highly enantioselective catalyst for the Strecker Reaction // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124. – P. 10012-10014.

[27] Pellissier H. Recent developments in dynamic kinetic resolution // *Tetrahedron.* – 2011. – Vol. 67. – P. 3769-3802.

[28] Cappon J.J., Witters K.D., Baart J. Synthesis of L-histidine specifically labelled with stable isotopes // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* – 1994. – Vol. 113. – P. 318-328.

[29] Liu P., Yang X., Birman V.B., Houk K.N. Origin of enantioselectivity in benzotetramisole-catalyzed dynamic kinetic resolution of azlactones // *Org. Lett.* – 2012. – Vol. 14. – P. 3288-3291.

[30] Smolka MB, Zhou H, Purkayastha S, et al. Optimization of the isotope-coded affinity tag-labeling procedure for quantitative proteome analysis // *Anal Biochem.* – 2001. – Vol. 297. – P. 25-31.

[31] Cahill M.A., Wozny W., Schwall G., et al. Analysis of relative isotopologue abundances for quantitative profiling of complex protein mixtures labelled with the acrylamide / d3-acrylamide alkylation tag system // *Rapid Commun Mass Spectrom.* – 2003. – Vol. 17. – P. 1283-90.

[32] Reynolds K.J., Yao X., Fenselau C. Proteolytic  $^{18}\text{O}$  labeling for comparative proteomics: evaluation of endoprotease Glu-C as the catalytic agent // *J. Proteome Res.* – 2002. – Vol. 1. – P. 27-33.

[33] Yao X., Freas A., Ramirez J., et al. Proteolytic  $^{18}\text{O}$  labeling for comparative proteomics: model studies with two serotypes of adenovirus // *Anal Chem.* – 2001. – Vol. 73. – P. 2836-42.

[34] Jin Z., Knierman M.D., Patrick J.S., et al. Evaluation of a stable isotope labeled whole protein for absolute protein quantitation using lc/ms/ms and multiple reaction monitoring // In: *Program and Abstract of the 54th ASMS Conference.* – Seattle, WA, 2006.

[35] Beynon R.J., Pratt J.M. Metabolic labeling of proteins for proteomics // *Mol Cell Proteomics.* – 2005. – Vol. 4. – P. 857-72.

[36] Staunton D., Schlinkert R., Zanetti G., et al. Cell-free expression and selective isotope labeling in protein NMR // *Magn Reson Chem.* – 2006. – Vol. 44. – P. 2-9.

[37] Anderson N.L., Hunter C.L., Becker G.W., et al. Developing peptide MRM-based assays for cardiovascular biomarker proteins in plasma using a hybrid triple quadrupole linear ion trap mass spectrometer // In: Proceedings of the American Society for Mass Spectrometry, 53rd Annual ASMS Meeting, June 2005, San Antonio, TX, USA.

[38] Anderson L., Hunter C.L. Quantitative mass spectrometric multiple reaction monitoring assays for major plasma proteins // Mol Cell Proteomics. – 2006. – Vol. 5. – P. 573–88.

[39] Jin Z., Patrick J., Zhen Y., et al. Evaluation of a stable isotope labeled whole protein for absolute protein quantitation using LC/MS/MS and multiple reaction monitoring // In: Proceedings of the American Society for Mass Spectrometry, 54th Annual ASMS Meeting, June 2006, Seattle, WA, USA.

[40] Janecki D., Bemis K.G., Tegler T.J., et al. A multiple reaction monitoring method for absolute quantification of the human liver alcohol dehydrogenase ADH1C1 isoenzyme // Anal Biochem. – 2007. – Vol. 369. – P. 18-26.

## Резюме

*С. Турганбай, А. Н. Сабитов, А. С. Курманбеков*

### СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ И БЕЛКОВ, МЕЧЕННЫХ СТАБИЛЬНЫМИ ИЗОТОПАМИ $^2\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{14}\text{C}$ , $^{15}\text{N}$ , $^{18}\text{O}$

Тенденции к предпочтительному применению стабильных изотопов по сравнению с их радиоактивными аналогами обусловлены отсутствием радиационной опасности и возможностью определения локализации метки в молекуле методами высокого разрешения. Именно поэтому разработка путей получения аминокислот и белков, меченных стабильными изотопами, является актуальной задачей для современной биотехнологии. Эти изотопномеченные биологически активные соединения (БАС), полученные данным методом с различными уровнями изотопного обогащения, от селективно до равномерно меченых, являются удобными инструментами для разнопрофильных метаболических и биохимических исследований медицинской диагностики различных заболеваний химических синтезов разнообразных изотопномеченных соединений на их основе. Данный обзор охватывает современные биотехнологические и ферментативные методы синтеза аминокислот и белков, меченных стабильными изотопами  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}$ . Рассмотрены новые перспективы применения описанных методик синтеза аминокислот и белков, меченных стабильными изотопами. В частности, содержатся примеры использования методов ядерного магнитного резонанса, инфракрасной и лазерной спектроскопии, а также масс-спектрологии в процессе биохимического синтеза вышеуказанных соединений и данные по дальнейшему применению полученных веществ.

**Ключевые слова:** меченые стабильные изотопы, аминокислоты, белки, микроорганизмы.

### Summary

*S. Turganbay, A. N. Sabitov, A. S. Kurmanbekov*

#### METHODS OF PRODUCTION OF AMINO ACIDS AND PROTEINS, LABELED WITH STABLE ISOTOPES $^2\text{N}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{14}\text{C}$ , $^{15}\text{N}$ , $^{18}\text{O}$

The tendencies towards the preferred use of stable isotopes in comparison with their radioactive counterparts are due to the absence of radiation hazard and the possibility of determining the localization of the label in the molecule by high-resolution methods. That is why the development of ways to obtain amino acids and proteins labeled with stable isotopes is an urgent task for modern biotechnology. These isotopically labeled biologically active compounds (BACs) obtained by this method with different levels of isotopic enrichment, from selectively to uniformly labeled, are convenient tools for various metabolic and biochemical studies of medical diagnostics of various diseases of chemical syntheses of various isotopically labeled compounds based on them. This review covers modern biotechnological and enzymatic methods for the synthesis of amino acids and proteins, stable isotopes  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}$ . New perspectives for the application of described methods of amino acid synthesis and proteins, stable stable isotopes were considered. In particular, there are examples of the use of methods of nuclear magnetic resonance, infrared and laser spectroscopy, as well as mass spectroscopy in the process of biochemical synthesis of the above-mentioned compounds and the further information provided.

**Keywords:** sword stable isotope, amino acids, proteins, microorganisms.



*N. ZH. BALPANOVA, M. I. BAIKENOV, D. E. AITBEKOVA,  
A. T. OMAROVA, A. TUSIPKHAN, R. S. SEITZHAN*

Karaganda University named after academician Ye.A. Buketov, Karaganda, Republic of Kazakhstan

## **THE UNIFIED METHOD OF CALCULATION THE THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF THE INTERMEDIATE FRACTION OF COAL TAR**

**Abstract.** Separate isolated organic compounds with a known molecular structure as well as a unified additive method (UAM) have been used in order to calculate the thermodynamic functions of heat capacity  $C_p(T)$ , of enthalpy  $\Delta H(T)$  and entropy  $S(T)$  and of Gibbs free energy  $\Delta G_f(T)$  for heavy raw materials. The data were used that achieved using elemental analysis and quantitative analysis of chromatography-mass spectrometry for determining the thermodynamic functions of the process of coal tar cavitation of by UAM. The nature of the unified additive method is to consider the unit mass of a molecule or a complex molecular systems as the unit mass of individual structural fragments transferred from one system to another. Comparison of the results of calculations of thermodynamic functions obtained by UAM with reference data showed that they are well compatible, which, in turn, gives grounds for applying the unified additive method to complex systems.

**Keywords:** unified additive method, thermodynamic functions, coal tar, cavitation, hydroconversion reaction.

The thermodynamic properties of complex organic systems are an important parameter in modeling their processing. For this, it is necessary to develop simple methods for calculating thermodynamic functions. This is especially important for processing of complex raw materials.

The additive method for calculating the thermodynamic functions of organic molecules, proposed in this work [1-3], was adapted and prepared for its application to heavy raw materials of complex composition. The proposed method is based on an additive scheme, where the set of parameters is determined from the hybrid states of carbon atoms and the number of chemically bonded hydrogen atoms when calculating the temperature dependence of the thermodynamic functions of free-form hydrocarbons at temperatures from 298 to 1000 K [4].

The aim of the work is to determine the thermodynamic functions of the average fraction of coal tar cavitation processing by using a unified additive method.

### **EXPERIMENTAL PART**

In order to study the thermodynamic properties of the average fraction cavitation process at 230-300°C from high-temperature coal tar, the component composition of the fraction was analyzed using the method of chromatography-mass spectrometry (CMS). The number of structural fragments in the fractional composition of coal tar was determined using data obtained by CMS analysis. The composition of the coal tar intermediate fraction at 230-300 °C is presented in work [5].

It is known that thermodynamic functions possess the additive properties of heat capacity  $C_p$ , enthalpy  $\Delta H$ , entropy  $S$ , Gibbs free energy  $\Delta G$ , reduced Gibbs free energy  $(G-H_{298})/T$  and their values are equal to the sum of the thermodynamic functions of any individual elements[6-8].

In this case, any additive property  $\Psi$  of the substance can be expressed as a linearly dependent function  $\xi_i$  to its components:

$$\Psi_j = \sum_i^n x_i \xi_i ; j = 1, 2, \dots, m \text{ and } i = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

where  $x_i$  is the number of the its structural fragment in the test molecule  $j$ , and  $\xi_i$  is its contribution to the property,  $m$  is the number of test molecules selected to find the value of the  $i$ - structural fragment.

The temperature dependence of the specific heat  $\xi_i$  for a structural fragment is given by the following equation:

$$C_p(\xi_i) = a_i + b_i T + c_i T^2$$

The heat capacity, entropy, enthalpy, and Gibbs free energy are calculated for molecule  $M$  using function (1) at temperature  $T$ :

$$\Delta C_{p,M}(T) = C_{p,M}(T) - \sum_A C_{p,A}(T)$$

$$\Delta S_M(T) = S_M(T) - \sum_A S_A(T)$$

$$\Delta H_M(T) = \Delta H_{f,298} + \int_{298}^{T_2} \Delta C_{p,M}(T) dT$$

$$\Delta S_M(T) = \Delta S_{298} + \int_{298}^{T_2} \Delta C_{p,M}(T) d(\ln T)$$

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T \Delta S(T)$$

The hydrocarbon portion of organic compounds is formed by structural fragments, and heteroatoms are considered in fragments:

By selecting the structural fragments of a complex organic compound, it is possible to construct the structure of the compounds in a complex organic system and obtain the results of calculations of the thermodynamic functions of the molecules [9-12].

A unified additive method (UAM) is used to calculate the thermodynamic functions of molecules consisting of a set of defined fragments and processes occurring in a complex system consisting of these molecules.

## RESULTS AND DISCUSSION

At the first stage of the study, the calculation results of thermodynamic functions were compared with literature data on the example of a model molecule of 1-methylnaphthalene, which is a component of the intermediate fraction of coal tar

to determine the thermodynamic parameters (table 1). For the calculation, the empirical formula was used for the number of atoms and structural fragments of 1-methylnaphthalene:

Table 1 – Comparison of the thermodynamic functions of a 1-methylnaphthalene molecule with reference data

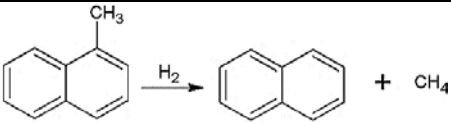
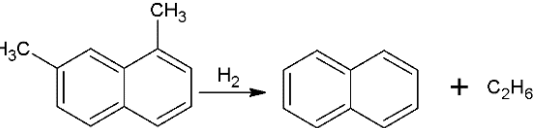
T, K	$C_p$ , kal/mol K		$S$ , kal/mol K		$\Delta H_f$ , kcal/mol		$\Delta G_f$ , kcal/mol	
	UAM	based on[13]	UAM	based on[13]	UAM	based on[13]	UAM	based on[13]
298	37.77	38.13	95.84	90.21	27.49	27.93	50.05	52.03
300	38.03	38.37	96.09	90.45	27.45	27.89	50.19	52.17
400	49.48	50.74	108.63	103.23	25.65	26.13	57.69	60.54
500	59.57	61.25	120.78	115.72	24.15	24.8	65.91	69.30
600	68.29	69.79	132.43	127.66	22.93	23.71	74.60	78.20
700	75.65	76.76	143.53	138.96	21.97	22.88	83.55	87.47
800	81.63	82.48	154.04	149.59	21.23	22.26	92.51	96.73
900	86.24	87.19	163.93	159.59	20.7	21.83	101.29	106.07
1000	89.47	91.21	173.2	168.99	20.34	21.61	109.64	115.46

According to table 1, the reference data show that satisfactory results of temperature dependence of thermodynamic functions can be achieved with UAM. Therefore, the values of the enthalpy  $DH_{r,400}$  of the dealkylation reactions occurring during the cavitation of the intermediate fraction of coal tar with the aid of UAM were determined by the formula (2) below [14,15].

$$\Delta H_{r,400}^0 = \Delta H_{r,298}^0 + (\sum_{prod.} (H_{f,400}^0 - H_{f,298}^0) - \sum_{init.} (H_{f,400}^0 - H_{f,298}^0)) \quad (2)$$

Table 2 compares the enthalpy values at  $DH_{400}$  with the control data of the dealkylation reactions that occur during cavitation of the intermediate fraction of coal tar determined by the UAM. As can be seen, the results of the UAM calculations are corresponded well with the reference data.

Table 2 – Comparative analysis of the enthalpy  $DH_{400}$  of dealkylation reactions occurring during cavitation of the coal tar intermediate fraction by the UAM

№	The reaction	Based on [13]	UAM
		kcal/mol	
1		-9.55	-9.76
2		-3.69	-3.63

The thermodynamic probability of dealkylation reactions that occurs as a result of cavitation processing in the temperature range of  $T = 400$  K, is also analyzed in table 2. The Gibbs energy  $\Delta G_p$  of (1-2) reactions was calculated from the data given in table 3.

Table 3 – Temperature dependence of Gibbs energy  $\Delta G_p$  for reaction components 1-2

T, K	$\Delta G_p$ , kcal/mol				
	1-methylnaphthalene	1,7-dimethylnaphthalene	naphthalene	methane	ethane
298	52.03	51.08	53.44	-12.15	-7.87
300	52.17	51.27	53.55	-12.11	-7.79
400	60.54	62.18	59.62	-10.07	-3.45
500	69.30	73.53	66.04	-7.85	1.16
600	78.20	85.17	72.66	-5.51	5.96
700	87.47	97.02	79.45	-3.06	10.90
800	96.73	108.96	86.32	-0.56	15.91
900	106.07	121.00	93.26	1.99	21.00
1000	115.46	133.08	100.25	4.58	26.13

As can be seen from figure 1, the probability of thermodynamic reactions 1 and 2 (dealkylation reactions) in the temperature zone  $T = 400$  K is high.

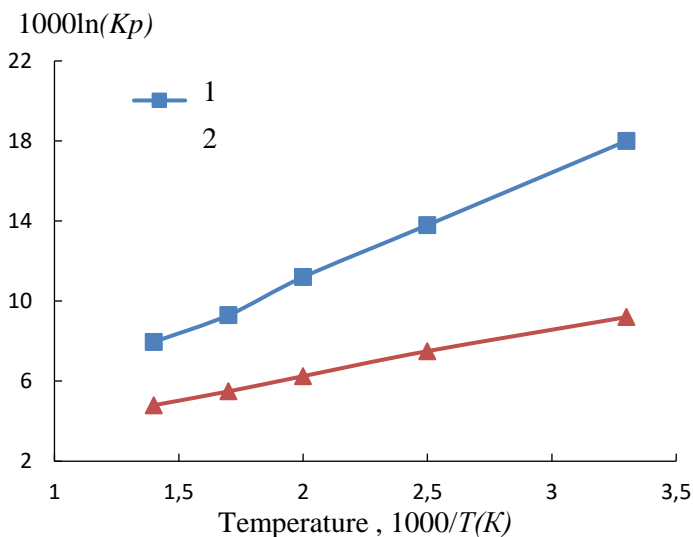


Figure 1 – The dependence of the logarithm of the equilibrium constant  $\ln(K_p)$  of reactions 1–2 on the temperature  $1/T$  (the reaction number corresponds to table 1)

As mentioned above, the UAMis used to calculate the thermodynamic functions of complex systems, such as heavy raw materials. Assuming that the empirical formula of complex organic compounds consisting of atoms of elements C, H, N, O, S, where  $x = C(\%)/12$ ,  $y = H(\%)$ ,  $m = N(\%)/14$ ,  $n = O(\%)/16$  and  $z = S(\%)/32$ , is

expressed as  $C_xH_yN_mO_nS_z$ , respectively, the molecular mass  $M$  of this complex system is calculated by atomic masses:

$$12n_C + n_H + 14n_N + 16n_O + 32n_S = M \quad (3)$$

where  $n_C = x$ ;  $n_H = y$ ;  $n_N = m$ ;  $n_O = n$ ;  $n_S = z$ .

The structural characteristics of the compounds for heavy raw materials are studied for a given mass (for example, 100 g). According to the empirical formula based on elemental analysis, the formula can be written as follows:

$$12n_C + n_H + 14n_N + 16n_O + 32n_S = 100 \quad (4)$$

The number of specified structural fragments in the products of the the coal fraction hydroconversion was determined on the basis of quantitative analysis by chromatography-mass spectrometry. The procedure for determining the number of structural fragments per unit mass of heavy raw materials can be simplified using the results of the analysis of CMS, shown in table 1.

The number of atoms and the number of structural fragments in the intermediate fraction of 1 kg of coal tar, calculated according to the CMS analysis, are shown in table 4.

Table 4 – The results of calculating the number of atoms and the number of structural fragments in the intermediate fraction per 1 kg coal tar

Structural parameters	Value	Structural parameters	Value
C	11.654	N	0.105
H	9.68	-NH-	0.105
H <sub>2</sub> C<	0.468	>C=	3.31
H <sub>3</sub> C-	0.38	-HC=	7.493

According to table 4, the empirical formula for the intermediate fraction of 1 kg coal tar is expressed with  $C_{11.654}H_{9.68}N_{0.105}$ .

There should be noted that within the limits of the accepted structural fragments, it is impossible to isolate the isomers and condensation forms “intermediate statistical structural units”. However, it can be said that the thermodynamic functions of all isomers of the same structure corresponding to the structural fragments that shown in table 4 have close values. This is clear from table 5, where  $\Delta H_{f,298}$  values are given for cases where two methyl groups are present in different carbon atoms in the example of dimethylnaphthalene (DMN). From the point of view of structural fragments, these isomers have the same formula, accordingly, the additive method cannot distinguish between them:  $\Delta H_{f,298} = 18.9$  kcal/mol.

Table 5 – The  $\Delta H_{298}$  values of dimethylnaphthalene isomers in the presence of methyl groups at different carbon atoms [13]

Isomer	$\Delta H_{f,298}$ , kcal/mol	Isomer	$\Delta H_{f,298}$ , kcal/mol
1,5-DMN	19.55	2,3-DMN	19.97
1,6-DMN	19.72	2,6-DMN	19.72
1,7-DMN	19.55	2,7-DMN	19.72

The values of the thermodynamic functions of the intermediate fraction of coal tar, calculated on the basis of the elemental composition and structural fragments, are shown in table 6.

Table 6 – Molecular Weight M = 151 thermodynamic functions of the intermediate fraction of coal tar

T, K	$C_p$ , cal/mol K	S, cal/mol K	$\Delta H_f$ , kcal/mol	$\Delta G_f$ , kcal/mol
298	39.449	36.253	89.558	60.166
300	39.704	36.215	89.823	60.317
400	51.741	34.519	102.929	68.275
500	62.299	33.137	115.636	76.906
600	71.377	32.040	127.819	85.981
700	78.976	31.196	139.412	95.281
800	85.095	30.575	150.374	104.594
900	89.735	30.146	160.679	113.709
1000	92.896	29.879	170.310	122.417

**Conclusions.** In conclusion, UAM was used to calculate thermodynamic functions for isolated organic compounds with a known molecular structure, as well as for heavy raw materials. The data were used that achieved using elemental analysis and quantitative analysis of chromatography-mass spectrometry for determining the thermodynamic functions of the process of coal tar cavitation of by UAM. As a result, the number of structural fragments in the coal tar fraction was determined from the data obtained. The thermodynamic functions of the intermediate fraction of coal tar at a temperature of 230-300°C are determined on the basis of the elemental composition and structural fragments. It was found that the enthalpy values of  $\Delta H_{400}$  of the dealkylation reactions occurring at  $T = 400\text{K}$  during the cavitation of the intermediate fraction of coal tar determined by the UAM method are corresponded well with the reference data. The researches have also shown that unified additive methods based on the calculation of thermodynamic functions are also effective in modelling the direction and probabilities of typical reactions in the processing of heavy raw materials.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kadiev Kh.M., Gyul'maliev A.M., Kubrin N.A. An additive method for calculating the thermodynamic functions of heavy feedstock // Petroleum Chemistry. – 2016. – Vol. 56, № 9. – P. 805-811. DOI:10.1134/S0965544116090073
- [2] Kadiev Kh.M., Zaytseva O.V., Magomadov E.E., Chernysheva E.A., Oknina N.V., Batov A.E., Kadieva M.Kh., Kapustin V.M., Khadzhiev S.N. Structural transformations of asphaltenes during hydroconversion of vacuum residue with recycling the hydroconversion product distillation residue // Petroleum Chemistry. – 2015. – Vol. 55, № 6. – P. 487-496. DOI:10.1134/S0965544116090073
- [3] Kadiev Kh.M., Gyul'maliev A.M., Kubrin N.A., Khadzhiev S.N. A rapid method for calculating the enthalpy of hydroconversion of heavy petroleum feedstock // Petroleum Chemistry. – 2016. – Vol. 56, № 8. – P. 697-702. DOI:10.1134/S0965544116080089

- [4] Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. – М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2003. – 556 с.
- [5] Balpanova N.Zh., Tusipkhan A., Gyl'maliev A.M., Ma F., Kyzkenova A.Zh., Aitbekova D.E., Khalikova Z.S., Baikenova G.G., Baikenov M.I. Kinetics of Cavitation of an Intermediate Fraction of Coal Tar // *Solid Fuel Chemistry*. – 2020. – Vol. 54(4). – P. 208-213. DOI:10.3103/S0361521920040023
- [6] Ильин В.Б., Яковенко Р.Е., Белашов Д.М., Земляков Н.Д., Савостьянов А.П. Термодинамическое исследование конверсии попутных нефтяных газов в метан // *Нефтехимия*. – 2019. – Т. 59, № 7. – С. 815-824.
- [7] Yarkova T.A., Kairbekov Z.K., Eshova Z.T., Aubakirov E.A., Kairbekov A.Z., Gyl'maliev A.M. Thermodynamics of gasification of organic matter of brown coal using oxidants of various compositions // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2017. – Vol. 53, № 1. – P. 45-53.
- [8] Le A.D., Okajima, J., Iga, Y. Numerical simulation study of cavitation in liquefied hydrogen // *Cryogenics*. – 2019. – Vol. 101. – P. 29-35. DOI:10.1016/j.cryogenics.2019.04.010
- [9] Avvaru B., Venkateswaran N., Uppara P., Iyengar S.B., Katti S.S. Current knowledge and potential applications of cavitation technologies for the petroleum industry // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2018. – Vol. 42. – P. 493-507. DOI:10.1016/j.ultsonch.2017.12.010
- [10] Zaytseva O.V., Magomadov E.E., Kadiev Kh.M., Chernysheva E.A., Kapustin V.M., Khadzhiev S.N. A study of structural transformations of asphaltene molecules during hydroconversion of vacuum residue at various temperatures in the presence of nanosized molybdenum disulfide particles // *Petroleum Chemistry*. – 2013. – Vol. 53, № 5. – P. 309-315. DOI:10.1134/S0965544113050113
- [11] Zhang S., Li X., Hu B., Liu Y., Zhu Z. Numerical investigation of attached cavitating flow in thermo-sensitive fluid with special emphasis on thermal effect and shedding dynamics // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44(5). – P. 3170-3184. DOI:10.1016/j.ijhydene.2018.11.224
- [12] Zhang S., Li X., Zhu Z. Numerical simulation of cryogenic cavitating flow by an extended transport-based cavitation model with thermal effects // *Cryogenics*. – 2018. – Vol. 92. – P. 98-104. DOI:10.1016/j.cryogenics.2018.04.008
- [13] Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.М. Химическая термодинамика органических соединений. – М.: Мир, 1971. – 807 с.
- [14] Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013. – 96 с.
- [15] Long, X., Liu, Q., Ji, B., & Lu, Y. Numerical investigation of two typical cavitation shedding dynamics flow in liquid hydrogen with thermodynamic effects // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2017. – Vol. 109. – P. 879-893. DOI:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.02.063

## REFERENCES

- [1] Kadiev Kh.M., Gyl'maliev A.M., Kubrin N.A. An additive method for calculating the thermodynamic functions of heavy feedstock // *Petroleum Chemistry*. 2016. Vol. 56, N 9. P. 805-811. DOI:10.1134/S0965544116090073
- [2] Kadiev Kh.M., Zaytseva O.V., Magomadov E.E., Chernysheva E.A., Oknina N.V., Batov A.E., Kadieva M.Kh., Kapustin V.M., Khadzhiev S.N. Structural transformations of asphaltenes during hydroconversion of vacuum residue with recycling the hydroconversion product distillation residue // *Petroleum Chemistry*. 2015. Vol. 55, N 6. P. 487-496. DOI:10.1134/S0965544116090073
- [3] Kadiev Kh.M., Gyl'maliev A.M., Kubrin N.A., Khadzhiev S.N. A rapid method for calculating the enthalpy of hydroconversion of heavy petroleum feedstock // *Petroleum Chemistry*. 2016. Vol. 56, N 8. P. 697-702. DOI:10.1134/S0965544116080089
- [4] Gyl'maliev A.M., Golovin G.S., Gladun T.G. Teoreticheskie osnovy himii uglia. M: Izdatel'stvo Moskovskoho gosudarstvennogo universiteta, 2003. 556 p.

[5] Balpanova N.Zh., Tusipkhan A., Gyul'maliev A.M., Ma F., Kyzkenova A.Zh., Aitbekova D.E., Khalikova Z.S., Baikenova G.G., Baikenov M.I. Kinetics of Cavitation of an Intermediate Fraction of Coal Tar // Solid Fuel Chemistry. 2020. Vol. 54(4). P. 208-213. DOI:10.3103/S0361521920040023

[6] Il'in V.B., Iakovenko P.E., Belashov D.M., Zemliakov N.D., Savost'ianov A.P. Termodinamicheskoe issledovaniie konversii poputnyh nephtiianyh gazov v metan // Nephthemiiia. 2019. Vol. 59, N 7. O. 815-824.

[7] Yarkova T.A., Kairbekov Z.K., Eshova Z.T., Aubakirov E.A., Kairbekov A.Z., Gyul'maliev A.M. Thermodynamics of gasification of organic matter of brown coal using oxidants of various compositions // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2017. Vol. 53, N 1. P. 45-53.

[8] Le A.D., Okajima J., Iga Y. Numerical simulation study of cavitation in liquefied hydrogen // Cryogenics. 2019. Vol. 101. P. 29-35. DOI:10.1016/j.cryogenics.2019.04.010

[9] Avvaru B., Venkateswaran N., Uppara P., Iyengar S.B., Katti S.S. Current knowledge and potential applications of cavitation technologies for the petroleum industry // Ultrasonics Sonochemistry. 2018. Vol. 42. P. 493-507. DOI:10.1016/j.ultsonch.2017.12.010

[10] Zaytseva O.V., Magomadov E.E., Kadiev Kh.M., Chernysheva E.A., Kapustin V.M., Khadzhiev S.N. A study of structural transformations of asphaltene molecules during hydroconversion of vacuum residue at various temperatures in the presence of nanosized molybdenum disulfide particles // Petroleum Chemistry. 2013. Vol. 53, N 5. P. 309-315. DOI:10.1134/S0965544113050113

[11] Zhang S., Li X., Hu B., Liu Y., Zhu Z. Numerical investigation of attached cavitating flow in thermo-sensitive fluid with special emphasis on thermal effect and shedding dynamics // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. Vol. 44(5). P. 3170-3184. DOI:10.1016/j.ijhydene.2018.11.224

[12] Zhang S., Li X., Zhu Z. Numerical simulation of cryogenic cavitating flow by an extended transport-based cavitation model with thermal effects // Cryogenics. 2018. Vol. 92. P. 98-104. DOI:10.1016/j.cryogenics.2018.04.008

[13] Stall D., Vestram E., Zinke G.M. Himicheskaya termodinamika organicheskikh soedinenii. M.: Mir, 1971. 807 p.

[14] Belov G.V., Trusov B.G. Termodinamicheskoe modelirovanie himicheskii reaguiruiushih system. M.: MGTU imeni N.E. Baumana, 2013. 96 p.

[15] Long X., Liu Q., Ji B., Lu Y. Numerical investigation of two typical cavitation shedding dynamics flow in liquid hydrogen with thermodynamic effects // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2017. Vol. 109. P. 879-893. DOI:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.02.063

## Резюме

*Н. Ж. Балпанова, М. И. Байкенов, Д. Е. Айтбекова,  
А. Т. Омарова, А. Тусипхан, Р. С. Сейтжан*

### ТАСКӨМІР ШАЙЫРЫ ОРТА ФРАКЦИЯСЫНЫҢ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ФУНКЦИЯЛАРЫН ЕСЕПТЕУДІҢ УНИФИЦИРЛЕНГЕН ӘДІСІ

Белгілі молекулалық құрылымы бар жеке оқшауланған органикалық қосылыстар, сондай-ақ ауыр шикізат үшін де термодинамикалық функцияларды  $C_p(T)$  жылу сыйымдылығын,  $\Delta H(T)$  энтальпия,  $S(T)$  энтропия және еркін  $\Delta G(T)$  Гиббс энергиясын есептеудің унифицирленген аддитивті әдісі (УАӘ) әзірленді. УАӘ арқылы таскөмір шайырын кавитациялық өңдеу процесінің термодинамикалық функцияларын анықтауда элементтік анализ және хромато-масс-спектроскопия сандық анализ әдісінің көмегімен анықталған мәліметтер пайдаланылды. УАӘ мәні молекула немесе күрделі құрылымды молекулалар қоспасы массасының бірлігін бір жүйеден екіншісіне ауыстырылатын жеке құрылымдық фрагменттер массасының бірлігі



ретінде қарастыру болып табылады. УАӘ арқылы алынған термодинамикалық функцияларды есептеу нәтижелерін анықтамалық деректермен салыстыру олардың жақсы үйлесетінін көрсетті, бұл, сәйкесінше, УАӘ-ті күрделі жүйелерге қолдануға негіз береді.

**Түйін сөздер:** унифицирленген аддитивті әдіс, термодинамикалық функциялар, таскөмір шайыры, кавитация, гидроконверсия реакциясы.

### Резюме

*Н. Ж. Балтанова, М. И. Байкенов, Д. Е. Айтбекова,  
А. Т. Омарова, А. Тусипхан, Р. С. Сейтжан*

### УНИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СРЕДНЕЙ ФРАКЦИИ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

Для расчета термодинамических функций теплоемкости  $C_p(T)$ , энтальпии  $\Delta H(T)$ , энтропии  $S(T)$  и свободной энергии Гиббса  $\Delta G(T)$  как отдельных изолированных органических соединений с известной молекулярной структурой, так и тяжелого сырья был использован унифицированный аддитивный метод (УАМ). Для определения термодинамических функций процесса кавитационной обработки средней фракции каменноугольной смолы методом УАМ были использованы данные, полученные с помощью элементного анализа и количественного анализа хромато-масс-спектрометрии. Суть УАМ заключается в том, что молекула или единица массы смеси молекул со сложной структурой представляется как единица массы отдельных структурных фрагментов, которые переносятся из одной системы в другую. Сопоставление результатов расчетов термодинамических функций, полученных с помощью УАМ, со справочными данными показало, что они хорошо совместимы, что, в свою очередь, дает основание применять УАМ к сложным системам.

**Ключевые слова:** унифицированный аддитивный метод, термодинамические функции, каменноугольная смола, кавитация, реакции гидроконверсии.

*Г. Б. АУБАКИРОВА, Ұ. Ұ. ҚОЙЛЫБЕК, Т. М. СЕЙЛХАНОВ*

Северо-Казахстанский государственный университет им. М. Козыбаева,  
Петропавловск, Республика Казахстан  
Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова,  
Кокшетау, Республика Казахстан

## **СИНТЕЗ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ГОРЧИЧНОГО МАСЛА**

**Аннотация.** В настоящее время известно большое количество синтезированных ингибиторов коррозии, которые обладают высокими значениями защитного эффекта. Однако, все возрастающие требования к их качеству, доступности и дешевизне определяют необходимость проведения целенаправленного совершенствования существующих и поиска новых ингибиторов, обладающих высокой эффективностью, легко получаемых из доступного нефтехимического сырья и экономичных как с позиций их синтеза, так и использования. Поэтому синтез соединений, на основе которых могут быть получены эффективные ингибиторы коррозии, является актуальной задачей. Целью исследования явилась синтез ингибитора коррозии металла на основе триэтанолamina, хлористого бензила и горчичного масла, определение количественной оценки коррозии металла и эффективности защитного действия ингибитора. Нами был синтезирован новый ингибитор коррозии, определены оптимальные условия для проведения синтеза, установлена структура синтезированного вещества и изучены физические константы. Разработанный ингибитор благодаря низкой токсичности, водорастворимости и высокой эффективности имеет хорошие перспективы применения в системах водоснабжения, нефте- и газо-химической промышленности. Полученное вещество можно использовать как ингибитор кислотной коррозии стали. Эффективный и экономически целесообразный ингибитор коррозии стали на основе местного сырья, а также отходов и побочных продуктов химического производства является научной новизной данной работы.

**Ключевые слова:** триэтаноламин, хлористый бензил, аминоэферы, эруковая кислота, алкилирование, ингибирующая активность, спектральный анализ, ксантогеновая проба.

**Введение.** Из литературы известно, что соли триэтанолamina и высших жирных кислот используются в качестве моющих средств, эмульгаторов, смачивателей и замасливателей [1]. Триэтаноламин (ТЭА) применяется также в качестве ингибитора коррозии. Содержание этих компонентов в составе ингибитора коррозии может обеспечить повышение защитной способности при взаимодействии водной среды в присутствии активатора коррозии – хлорида натрия [2].

С целью получения новых веществ в этом направлении и изучения их антикоррозийных свойств нами была изучена реакция ТЭА с хлористым бензолом.

Четвертичные аммониевые соли обладают выраженной поверхностной активностью и легко образуются алкилированием третичного амина бензилхлоридом [3].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После проведения синтеза, основанного на реакции взаимодействия триэтанолamina с хлористым бензилом и растительным (горчичным) маслом, нами было получено соединение – четвертичная соль аммония (рисунок 1). Достоинствами данного синтеза является простота проведения эксперимента, реакция идет при комнатной температуре. Мольное соотношение, взятое в реакцию реагентов триэтанолamin, хлористый бензил и горчичное масло 3:3:1, соответственно.

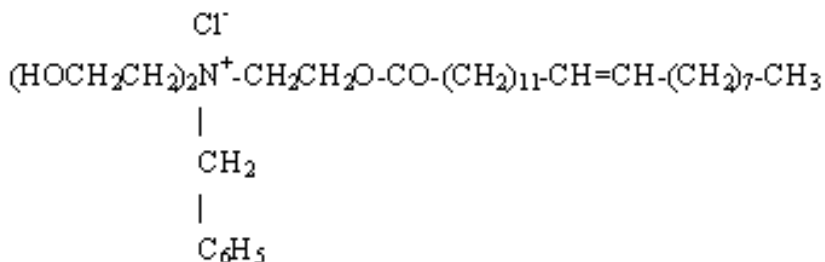


Рисунок 1 – Формула четвертичной соли бензилтриэтанолamиноэфира эруковой кислоты

В полученном аминоэфире атомы кислорода и азота обеспечивают высокую поверхностную активность, а углеводородные радикалы молекул увеличивают степень заполнения поверхности. Хорошая растворимость аминоэфиров в воде способствует проявлению ими ингибирующей активности в водной фазе.

Углеводородные радикалы, обладающие гидрофобными свойствами, направлены в сторону агрессивной среды и отталкивают воду и коррозионно-активные частицы, а также дополнительно экранируют поверхность металла и усиливают ее блокирование.

При определении структуры полученного соединения мы воспользовались литературными данными качественного и количественного состава горчичного масла, определенными методом газохроматографического анализа [4].

В исследуемых жировых композициях идентифицированы эруковая, олеиновая, линолевая, эйкозеновая кислоты (таблица 1) [5].

Таблица 1 – Жирно-кислотный состав горчичного масла

Условное обозначение жирных кислот	Массовая доля жирных кислот, %
Эруковая (C <sub>22:1</sub> )	42
Олеиновая (C <sub>18:1</sub> )	21
Линолевая (C <sub>18:2</sub> )	26
Эйкозеновая (C <sub>20:1</sub> )	11

Для определения и доказательства структуры полученного вещества использовали химические методы анализа – провели качественные реакции на отдельные группы, входящие в состав вещества.

Провели качественные реакции на доказательство в составе синтезированного соединения гидроксильной группы, сложной эфирной группы и бензольного кольца (таблица 2).

Таблица 2 – Характерные реакции на функциональные группы, в составе исследуемого вещества – алкилбензилтриэтаноламиноэфира

Качественные реакции	Реагент	Результаты
Сложные эфиры	В пробирке нагрели исследуемое вещество с насыщенным раствором солянокислого гидроксилamina в метиловом спирте и оставили стоять на 1 мин. Затем прибавили 1 каплю насыщенного раствора (спиртового) гидроксида калия и осторожно нагревали до начала кипения. После охлаждения смесь подкисляли 1М соляной кислоты и добавили 3% раствора хлорида железа.	Возникает интенсивное розовое окрашивание.
Ароматические углеводы	К хлороформу (над хлоридом меди) прибавить исследуемое соединение, перемешали и пробирку слегка наклонили, чтобы смочить стенки. Затем добавили хлорид алюминия так, чтобы часть порошка попала на стенки пробирки.	Окраску порошка на стенке – красно-оранжевая, раствор – бесцветный.
Гидроксильная группа	Окисление хромовым ангидридом, окисление по Джонсу: к 1 мл ацетона добавить исследуемое вещество, затем раствор триоксида хрома в серной кислоте.	Положительная проба на первичный спирт дает помутнение раствора и появление зеленого окрашивания.
	Ксантогеновая проба: к исследуемому соединению прибавляют сероуглерод (CS <sub>2</sub> ), затем добавляют немного едкого кали, нагревают и приливают раствор сульфата меди.	Возникает ксантогенат меди коричневого цвета.

Провели спектральный анализ полученного соединения методом ЯМР- и ИК-спектроскопии.

С помощью характеристических частот мы определили наличие в молекуле различных групп атомов и связей и тем самым провели функционально-групповой анализ.

Результаты исследований приведены на рисунках 2 и 3.

Анализ спектров протонного магнитного резонанса (рисунок 2), а также ядерного магнитного резонанса (рисунок 3) на ядрах углерода-13 (<sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопия) продукта реакции взаимодействия триэтанолamina с хлористым бензилом получены следующие данные:

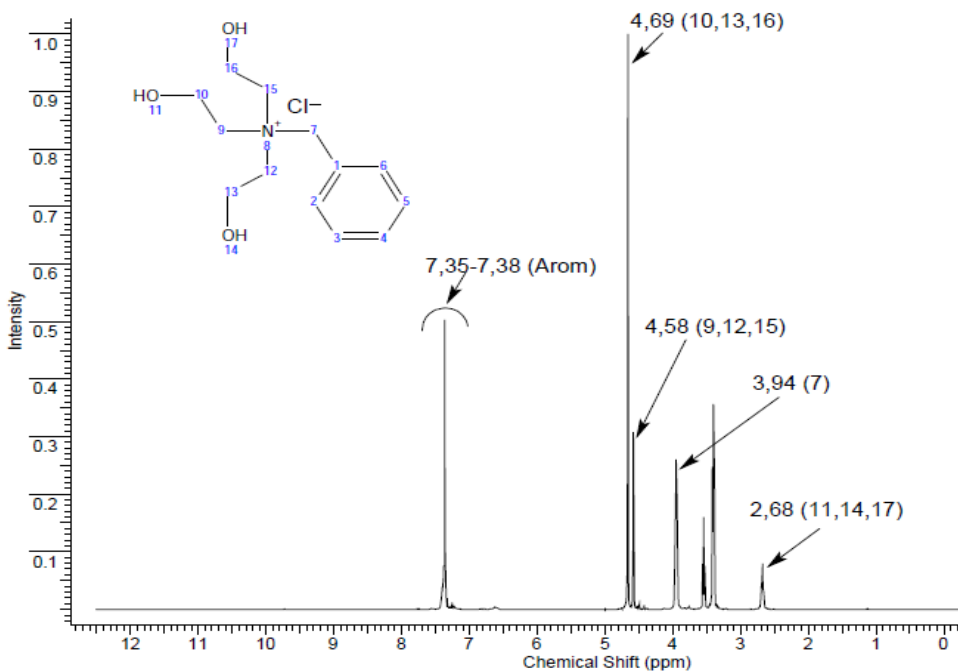


Рисунок 2 – <sup>1</sup>H спектр ЯМР

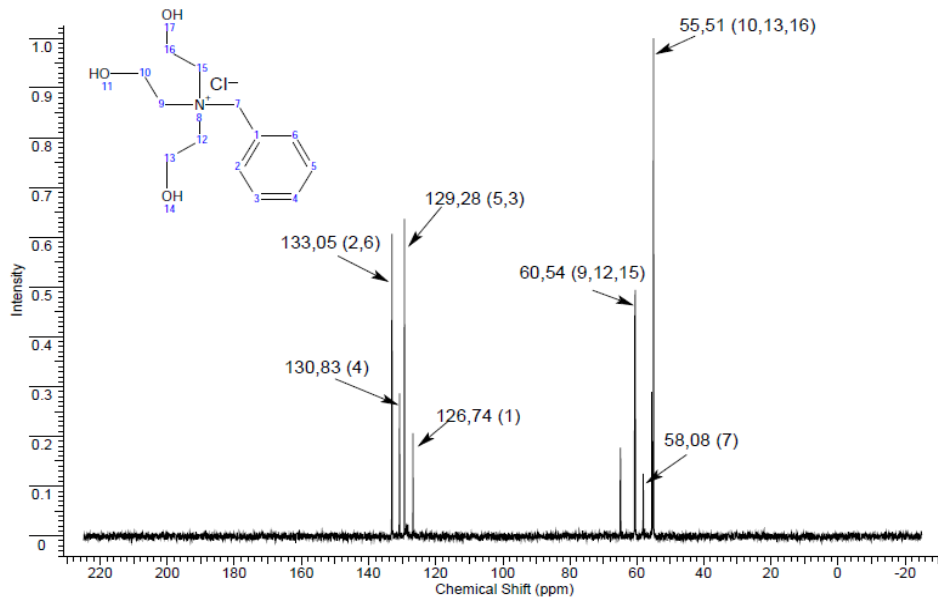


Рисунок 3 – <sup>13</sup>C спектр ЯМР

В протонном спектре образца при  $\delta = 4,69$  м.д. наблюдается триплетный сигнал, который можно отнести к шести протонам симметричных метиленовых групп (Н-10, Н-13, Н-16).

Менее интенсивный сигнал, химический сдвиг которого 4,58 м.д., отвечает протонам эквивалентных  $\text{CH}_2$ -групп, непосредственно связанных с атомом азота (Н-9, Н-12, Н-15).

Синглет при 3,94 м.д. можно отнести к протонам Н-7 метиленовой группы. Симметричные гидроксильные группы дают один сигнал в области 2,68 м.д.

В области слабого поля ( $\delta = 7,35$ -7,38 м.д.) резонируют протоны ароматического кольца.

При анализе ядерного магнитного резонанса на ядрах углерода-13 были выявлены следующие химические сдвиги:

В слабополюной части углеродного спектра проявляются сигналы ядер  $^{13}\text{C}$  ароматического цикла:  $\delta(\text{C-1}) = 126,74$  м.д.,  $\delta(\text{C-3,5}) = 129,28$  м.д.,  $\delta(\text{C-4}) = 130,84$  м.д.,  $\delta(\text{C-2,6}) = 133,05$  м.д.

Симметричным метиленовым группам (С-10,13,16 и С-9,12,15) отвечают сигналы при 55,51 и 60,54 м.д. соответственно. Сигнал при 58,08 м.д. относится к углероду С-7.

Также структуру бензилтриэтаноламиноэфира эруковой кислоты доказали методом ИК-спектроскопии. Результаты приведены на рисунке 4.

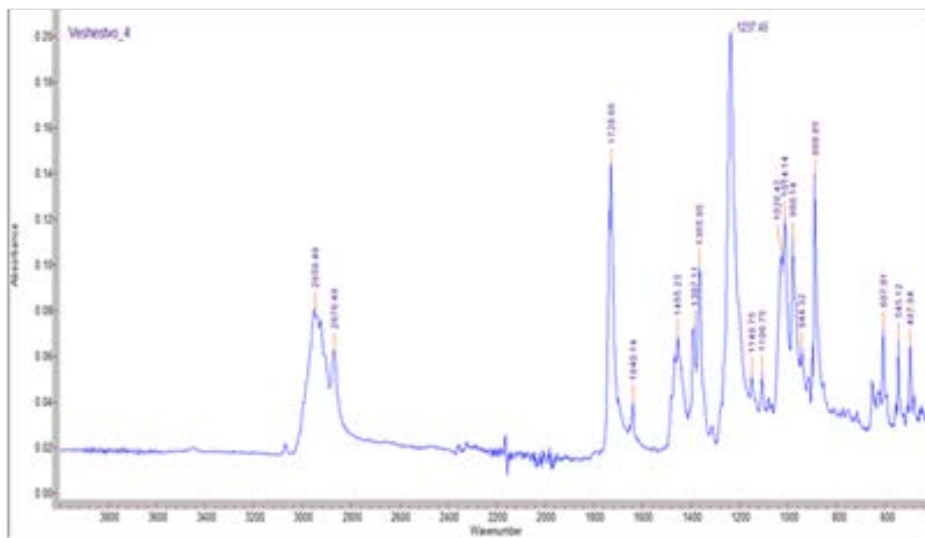
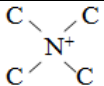


Рисунок 4 – ИК-спектр бензилтриэтаноламиноэфира

В синтезированном соединении спектроскопическим методом были идентифицированы следующие функциональные группы: сложная эфирная, бензольное кольцо, четвертичная соль аммония, что свидетельствует о положительном результате проведенной химической реакции.

Также структуру бензилтриэтаноламиноэфира эруковой кислоты доказали методом ИК-спектроскопии. Результаты приведены на рисунке 4. Были идентифицированы области колебания, приведенные в таблице 3.

Таблица 3 – Данные ИК-спектра

Химическая связь	Диапазон частот, см <sup>-1</sup>	Значение инфицированного колебания, см <sup>-1</sup>
CH <sub>3</sub>	2975 - 2950 2885 - 2860	2950 - 2870
CH = CH	1310 - 1290	1237
R - COOR	1730 - 1715	1728
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	1225 - 950	1149 - 1026
	~1680	1640
C - Cl	750 - 410	607, 545, 497

В синтезированном соединении спектроскопическими методами были идентифицированы следующие функциональные группы: сложная эфирная, бензольное кольцо, четвертичная соль аммония, что свидетельствуют о положительном результате проведенной химической реакции.

Определили эффективность действия ингибитора в зависимости от pH среды (таблица 4).

Таблица 4 – Влияние pH среды на антикоррозионную активность ингибитора, (%)

Ингибитор	Среда	
	Кислая (pH=0,9)	Нейтральная (pH=6,5)
Алкилбензилтриэтаноламиноэфиры	98,0	79,4

**Выводы.** По результатам проведенной работы можно сделать следующие выводы:

1. Синтезирован новый ингибитор коррозии на основе триэтанолamina, хлористого бензила и растительного масла;
2. На основании проведенных исследований разработали оптимальную методику синтеза алкилтриэтаноламиноэфира;
3. С помощью химических и спектральных методов анализа доказана его молекулярная структура;
4. Синтезированный ингибитор коррозии проявляет высокую активность в кислой среде.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Фудзия С. Органические ингибиторы коррозии // Коге кагаку дзасси. – 1965. – Т. 68, № 11. – С. 2035-2039.
- [2] Семенова И.В., Флореанович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. – М.: Физматлит, 2002.
- [3] Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: практическое руководство. – Владивосток: Дальнаука, 2011.
- [4] ГОСТ 51483-99 «Масла растительные и жиры животные. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров индивидуальных жирных кислот к их сумме». Масла растительные. Методы анализа. – М.: ИП Издательство стандартов, 2001. – С. 151-159.
- [5] Корнена Е.П., Калманович С.А., Мартовщук Е.В., Терешук Л.В., Мартовщук В.И., Позняковский В.М. Экспертиза масел, жиров и продуктов их переработки. Качество и безопасность. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2007. – 272 с.

REFERENCES

- [1] Fudziya S. Organicheskie inhibitory korrozii // Koge kagaku dzassi. 1965. Vol. 68, N 11. P. 2035-2039.
- [2] Semenova I.V., Floreanovich G.M., Horoshilov A.V. Korroziya i zashchita ot korrozii. M.: Fizmatlit, 2002.
- [3] Markin A.N., Nizamov R.E., Suhoverhov S.V. Neftepromyslovaya himiya: prakticheskoe rukovodstvo. Vladivostok: Dal'nauka, 2011.
- [4] GOST 51483-99 «Masla rastitel'nye i zhiry zhivotnye. Opredelenie metodom gazovoj hromatografii massovoj doli metilovyh efirov individual'nyh zhirnyh kislot k ih summe». Masla rastitel'nye. Metody analiza. M.: IP Izdatel'stvo standartov, 2001. P. 151-159.
- [5] Kornena E.P., Kalmanovich S.A., Martovshchuk E.V., Tereshchuk L.V., Martovshchuk V.I., Poznyakovskij V.M. Ekspertiza masel, zhirov i produktov ih pererabotki. Kachestvo i bezopasnost'. Novosibirsk: Sib. univ. izd-vo, 2007. 272 p.

Резюме

*Г. Б. Әубәкірова, Ұ. Ұ. Қойлыбек, Т. М. Сейілханов*

ҚЫША МАЙЫ НЕГІЗІНДЕ  
КОРРОЗИЯ ИНГИБИТОРЫН СИНТЕЗДЕУ

Қазіргі уақытта қорғау әсері жоғары болатын синтезделген коррозия ингибиторларының біразы белгілі. Алайда, олардың сапасына, қол жетімділігіне және арзандығына қойылатын барлық өсіп келе жатқан талаптар жоғары тиімділікке ие болу, қол жетімді мұнай-химия шикізатынан жеңіл алынатын және олардың синтезі тұрғысынан да тиімді, сондай-ақ пайдалану тұрғысынан да үнемді жаңа ингибиторларды мақсатты түрде жетілдіру және іздеу қажеттілігін анықтайды. Сондықтан коррозияның тиімді тежегіштері алынуы мүмкін қосылыстардың синтезі өзекті міндет болып табылады. Зерттеудің мақсаты – триэтанолламин, хлорлы бензил және қыша майы негізіндегі металл коррозиясының ингибиторын синтездеу, металл коррозиясының сандық бағалауын және ингибитордың қорғаныш әсерінің тиімділігін анықтау. Біз жаңа коррозия ингибиторын синтездедік, синтезді жүргізу үшін оңтайлы шарттарды анықтадық, синтезделген заттың құрылымы орнатылды



және тежегіштік тиімділігі зерттелді. Дайындалған ингибитордың төмен ұйыттылығы, суда ерігіштігі және жоғары тиімділігі арқасында сумен жабдықтау жүйелерінде, мұнай және газ-химиялық өнеркәсіптерде қолданылуының келешегі бар екені көрсетілді. Алынған затты болаттың қышқыл ортада коррозиясының ингибиторы ретінде пайдалануға болады. Жергілікті шикізат, сондай-ақ химиялық өндірістің қалдықтары мен жанама өнімдері негізінде болат коррозиясының тиімді және экономикалық тұрғыдан тиімді ингибиторы осы жұмыстың ғылыми жаңалығы болып табылады.

**Түйін сөздер:** триэтаноламин, хлорлы бензил, аминоэфир, эрук қышқылы, алкилдеу, тежейтін белсенділік, спектрлік талдау, ксантогендік сынама.

### Summary

*G. B. Aubakirova, U. U. Koilybek, T. M. Seilkhanov*

#### SYNTHESIS INHIBITORS CORROSION ON THE BASIS OF MUSTARD OIL

Currently, a large number of synthesized corrosion inhibitors, which have high values of the protective effect, are known. However, the ever-increasing demands for their quality, availability and low cost determine the need for targeted improvement of existing and search for new inhibitors with high efficiency, easily obtained from affordable petrochemical raw materials and economical both from the point of view of their synthesis and use. Therefore, the synthesis of compounds on the basis of which effective corrosion inhibitors can be obtained is an important task. The aim of the study was the synthesis of a metal corrosion inhibitor based on triethanolamine, benzyl chloride and mustard oil, the determination of a quantitative assessment of metal corrosion and the effectiveness of the protective action of the inhibitor. We have synthesized a new corrosion inhibitor, determined the optimal conditions for the synthesis, determined the structure of the synthesized substance and studied the physical constants. The developed inhibitor due to its low toxicity, water solubility and high efficiency has good prospects for use in water supply systems, oil and gas and chemical industries. The resulting substance can be used as an inhibitor of acid corrosion of steel. An effective and cost-effective inhibitor of steel corrosion based on local raw materials, as well as waste and by-products of chemical production is the scientific novelty of this work.

**Keywords:** triethanolamine, benzyl chloride, amino esters, erucic acid, alkylation, inhibitory activity, spectral analysis, xanthogen assay.

А. Б. БАЕШОВ, Б. Э. МЫРЗАБЕКОВ

«Д.В. Сокольский атындағы Жанармай катализ және электрохимия институты» АҚ,  
Алматы, Қазақстан Республикасы**СТАЦИОНАРЛЫ ЕМЕС ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН  
ПЛАТИНА ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ ҚЫШҚЫЛДЫ ОРТАДАҒЫ  
ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІ**

**Аннотация.** Мақалада, платина электродының тұз қышқылы ерітіндісінде потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру арқылы электрохимиялық қасиеті қарастырылған. Сонымен қатар «платина – титан» электродтар жұбын әртүрлі қышқылды ерітіндісінде (HCl, HCl+HNO<sub>3</sub> және HCl+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) өндірістік жиіліктегі айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеті зерттелді. Платина электродының еруіне негізгі параметрлердің (титан және платина электродтарындағы ток тығыздықтарының, қышқыл концентрациясының, ерітінді температурасының, электролит компоненттерінің ара қатынасының, электролиз ұзақтығының) әсерлері қарастырылды. Қышқылды ортада (HCl, HCl+HNO<sub>3</sub> және HCl+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) жиілігі 50 Гц айнымалы токпен поляризацияланған платина электродының еруінің тиімді жағдайлары қалыптастырылды: ( $i_T=10$  кА/м<sup>2</sup>,  $i_P=1,5$  кА/м<sup>2</sup>, [HCl]=7-9М,  $t=40$  °С,  $\tau=0,5-1,0$  сағ., және компоненттердің 1:0,5 (HCl : HNO<sub>3</sub>), 1:1(HNO<sub>3</sub> :HCl), 1:0,5 (HCl : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>),  $i_T=10$  кА/м<sup>2</sup>,  $\tau=0,25$ ,  $t=80$  °С). Осы тиімді жағдайларда, платинаның еруінің ток бойынша шығымы тұз қышқылының ерітіндісінде тиісінше – 8,5 %; 10,1 %; 8,3 %; 12,5% ал, араласқан қышқыл ерітінділерінде 5%; 1,46%; 19,5 және еру жылдамдығы 266 г/м<sup>2</sup>·сағатты құрады.

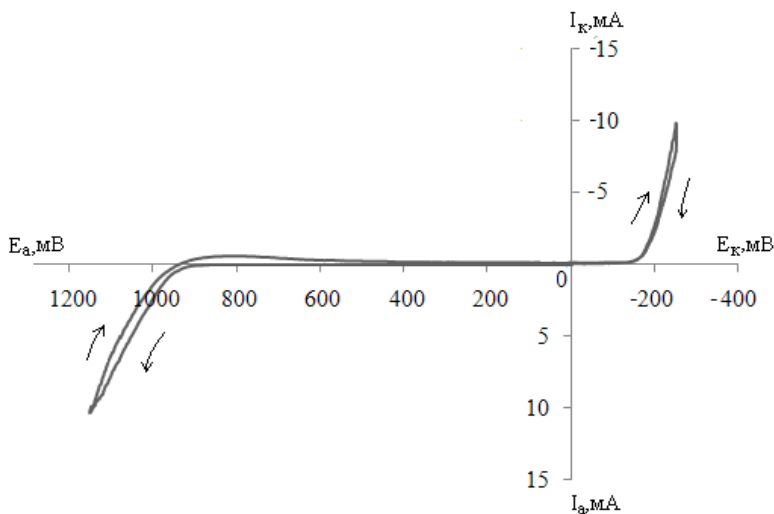
Оптималды жағдайларда, платинаның еруінің ток бойынша шығымы, белгілі әдістермен салыстырғанда жоғары болатындығы көрсетілді.

**Түйін сөздер:** платина, айнымалы ток, титан электроды, тұз қышқылы, электрохимия, электролиз

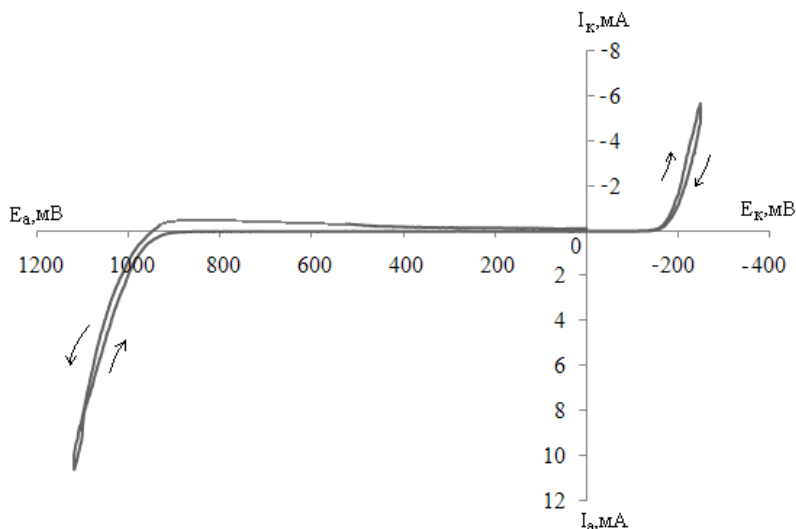
Асыл металдардың негізгі өкілі платина металын екінші ретті шикізаттардан яғни қалдықтардан оның қосылыстарын алу жұмыстары бүгінгі күннің өзекті мәселелерінің бірі. Бұл бағыттағы жұмыстар осы уақытқа дейін тек патшасұйығы мен концентрілі тұз қышқылында қатаң жағдайларда іске асырылып келген [1-2], сонымен қатар, бірқатар әдебиеттерде өндірістік жиіліктегі айнымалы ток әсерімен платина электродтарының қышқылды ерітінділерде еруін зерттеу бағытындағы жұмыстар кездеседі [3-5], бірақ бұл зерттеу жұмыстарын жеткілікті деп айту қиын. Сондықтан, платинаны еріту мақсатында әр түрлі электролиттерде зерттеу жұмыстарын жүргізудің маңызы зор.

Қазіргі таңға дейін зерттелген ғылыми әдебиеттердегі мәліметтер платинаның электрохимиялық еруінің ток бойынша шығымы 5% аспайтындығын көрсетіп отыр [6,7]. Платинаның мұндай төменгі ток бойынша шығыммен еруінің себебін, біздің жұмысымызда түсірілген циклды анодты-катодты және катодты-анодты потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар

негізінде түсіндіруге болады. Потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар 8М тұз қышқылы ерітіндісінде түсірілді (1, 2-суреттер). Осы электролиттегі платина электродының поляризация жоқ кезіндегі потенциалы плюс 408 мВ-ті құрады (қаныққан калий хлориді ерітіндісіне батырылған салыстырмалы Х.К.Э. сәйкес). Суреттен көрініп тұрғандай потенциал мәнін



1-сурет – Платина электродының тұз қышқылы ерітіндісіндегі цикліанодты-катодты потенциалы динамикалық поляризациялық қисығы:  $V = 100 \text{ мВ/с}$ ,  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{HCl}} = 8\text{M}$



2-сурет – Платина электродының тұз қышқылы ерітіндісіндегі циклі катодты-анодты потенциалы динамикалық поляризациялық қисығы:  $V = 100 \text{ мВ/с}$ ,  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{HCl}} = 8\text{M}$

одан әріанод бағытына өзгерткенде +970 мВ-тан бастап электрод бетінде хлордың бөлінуі және аздап платинаның еруі іске асады ал, потенциал мәні катод бағытына өзгерткендеминус 150 мВпотенциалдан бастап сутегі иондарының тотықсыздану реакциясы жүреді.

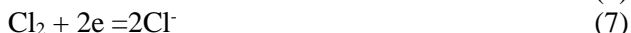
Бұл алынған мәліметтер, академик Колотыркин Я.М. жәнеоның қызмет тестерінің ғылыми мәліметтерінде де айтылған [8]. Яғни, платина металының еруі жоғары оң потенциалдар аумағында хлордың бөлінуімен бірге жүреді.

Біздің зерттеу жұмысымызда алдымен екі платина электродын жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризациялаған кезде, металдың еруііс жүзінде жүрмейтіндігі, ал бір электродты титан сымымен алмастырғанда, платинаның қарқынды еритіндігі анықталды. Айнымалы токпен поляризациялау кезінде, анодты жартылай периодтың алғашқы сәтінде платинаның аздап еруі байқалады, одан кейін ол пассивтеледі, ал катодты жартылай периодта бөлінген сутегі, электрод бетінде адсорбцияланған атомарлы оттегімен немесе хлормен байланысып, нәтижесінде электрод бетінің толық немесе жартылай деп ассивациялануына мүмкіншілік туғызады.

Осыған орай, платина электроды айнымалы токтың анодты жартылай периодында мынадай реакциялар жүреалады:



сәйкесінше катодты жартылай периодында:

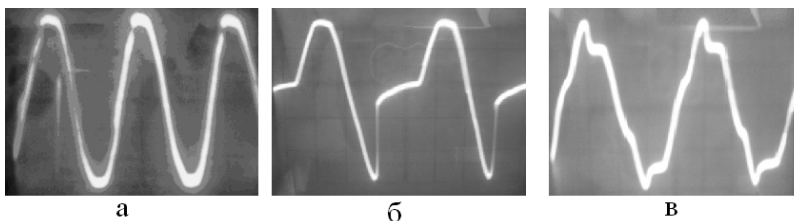


5–6-шы реакциялардан көрініп тұрғандай, ерітіндіге өткен платина иондары айнымалы токтың катодты жартылай периодында қайта тотықсыздана алады, ал осының нәтижесінде платина электродының еруінің ток бойынша шығымы төмендейді. Осы реакциялардың жүру мүмкіндіктерін төмендету мақсатында біздің жұмысымыздаекінші көмекші электрод ретінде – титан сымы қолданылды.

Платина және титан электродтарын айнымалы токпен поляризациялағанда платинаның электрохимиялық еруін, айнымалы токтың анодтық жартылай периодында, титан электродының бетінде түзілген әртүрлі құрамдағы оксидті қабаттардың ( $\text{Ti}_x\text{O}_y$ ) жартылай өткізгіштік қасиетімен түсіндіруге болады. Мұнда титан электроды электрлік түзеткіш және көмекші электрод қызметтерін атқарады. Зерттеу жұмыстары  $\text{HCl}$ ,  $\text{HCl}+\text{HNO}_3$  және  $\text{HCl}+\text{H}_3\text{PO}_4$  қышқылдарының ерітінділерінде жүргізілді. Электродтық үрдістерге негізгі электрохимиялық параметрлердің: титан және платина электродтарындағы ток тығыздықтарының, қышқыл концентрациясының, ерітінді температура-

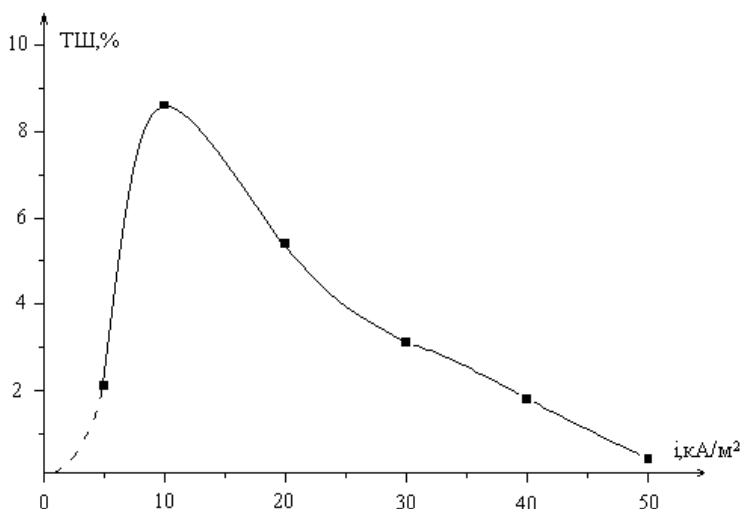
сының, электролит компоненттерінің ара қатынасының, электролиз ұзақтығының әсерлері зерттелді. Платинаның еруінің ток бойынша шығымы, айнымалы токтың анод жартылай периодына есептелінді.

Электролизді жүргізу барысында, осциллограф арқылы осциллограммалар түсірілді. Графит-графит жұбын айнымалы токпен поляризациялағанда, симметриялы айнымалы ток осциллограмманың бейнесін анық көруге болады (3а-суретте). Суретте көрініп тұрғандай, Pt-Ti жұбын поляризациялау кезінде айнымалы токтың жартылай түзетілуі байқалады (3б-суретте). Ал Pt-Pt жұбын поляризациялау кезінде симметриялы осциллограммалардың аздап ауытқуы байқалады (3в-суретте).



3-сурет – Графит-графит, платина – титан, платина – платина электродтар жұбын өндірістік айнымалы токпен поляризациялау кезінде түсірілген осциллограммалар: а – графит-графит; б – Pt-Ti; в – Pt-Pt

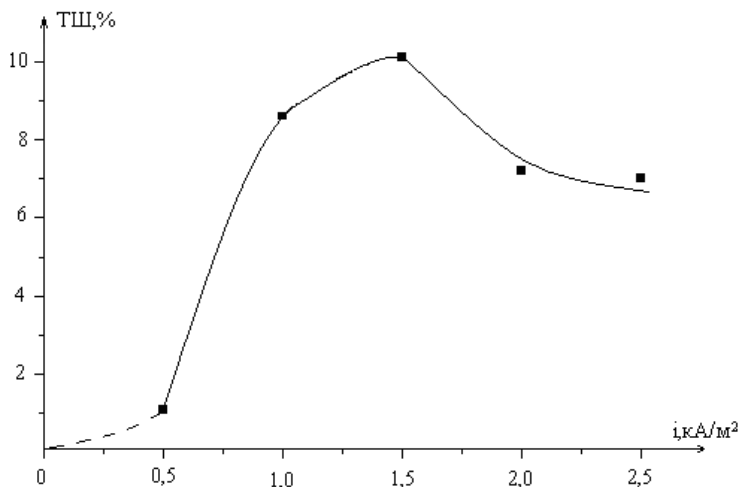
Платина электродының 9М тұз қышқылы ерітіндісінде еруінің ток бойынша шығымына титан электродындағы ток тығыздығының әсері (4-сурет) көрсетілген. Титан электродындағы ток тығыздығын жоғарылатқан



4-сурет – Айнымалы токпен поляризацияланған платинаның еруінің ток бойынша шығымына титан электродындағы ток тығыздығының әсері:  
 $C_{HCl} = 9M$ ,  $\tau = 0,33$  сар.,  $i_{Pt} = 1 \text{ kA/m}^2$ ,  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

сайын, платинаның еруінің ток бойынша шығымы алғашқыда өседі және ең жоғарғы мәні  $10 \text{ кА/м}^2$  ток тығыздығында байқалды. Ток тығыздығын одан ары жоғарылатқанда, платина электродының еруінің ток бойынша шығымы төмендейді. Бұл құбылысты, жоғарғы ток тығыздықтарында титан электроды бетінде түзілетін әртүрліоксидтердің ( $\text{Ti}_x\text{O}_x$ ), вентильдік қасиеттерінің өзгеруіне байланысты деп түсіндіруге болады.

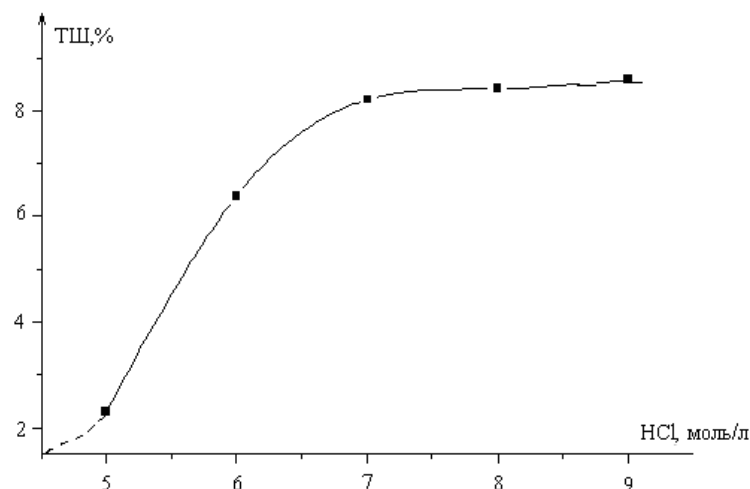
Келесі тәжірибе  $9\text{M}$  тұз қышқылы ерітіндісінде, платина электродын айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі ток тығыздығының, оның еруінің ток бойынша шығымына әсері зерттелінді. Бұл кезде титан электродындағы ток тығыздығы  $10 \text{ кА/м}^2$  шамасында тұрақты ұсталынды. Платина электродындағы ток тығыздығы  $1,5 \text{ кА/м}^2$  болғанда, ток бойынша шығым  $10,1\%$ -ға жететіндігіанықталды (5-сурет). Ал ары қарай ток тығыздығын жоғарылатқанда платинаның еруінің ток бойынша шығымының төмендеуі 3-ші және 4-ші қосымша реакциялардың үлесінің артуымен түсіндіріледі.



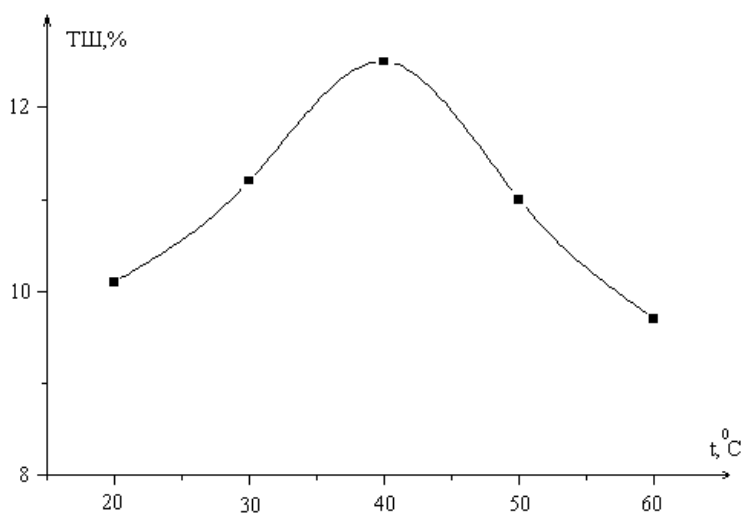
5-сурет – Тұз қышқылы ерітіндісінде платинаның еруінің ток бойынша шығымына ондағы ток тығыздығының әсері:  $\text{C}_{\text{HCl}} = 9\text{M}$ ,  $\tau = 0,33 \text{ сaғ.}$ ,  $i_{\text{T}} = 10 \text{кА/м}^2$ ,  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Платина электродының еруінің ток бойынша шығымына тұз қышқылы концентрациясының әсері 6-суретте келтірілген. Суретте көрініп тұрғандай, платинаның еруінің ток бойынша шығымы  $7 \text{ моль/л}$  тұз қышқылының концентрациясында  $8,2\%$ -ды құрады және ары-қарай концентрацияны жоғарылатқанда ток бойынша шығымның мәніздап қана өседі. Тұз қышқылы концентрациясының жоғарылауымен платинаның еруінің ток бойынша шығымының өсуі платинаның хлорид комплекстерін түзееритіндігін көрсетеді.

Платина электродының  $9\text{M}$  тұз қышқылында еруіне электролит температурасының әсері  $20\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$  аралығында зерттелінді (7-сурет). Суретте көрініп тұрғандай, электролит температурасын жоғарылатқанда платинаның еру жылдамдығы артып, ток бойынша шығым біртіндеп жоғарылайды және



6-сурет – Айнымалы токпен поляризацияланған платина электродының еруінің ток бойынша шығымына тұзқышқылды концентрациясының әсері:  
 $\tau = 0,33$  сағ.,  $i_{Ti} = 10$  кА/м<sup>2</sup>,  $t = 20$  °С,  $i_{Pt} = 1$  кА/м<sup>2</sup>

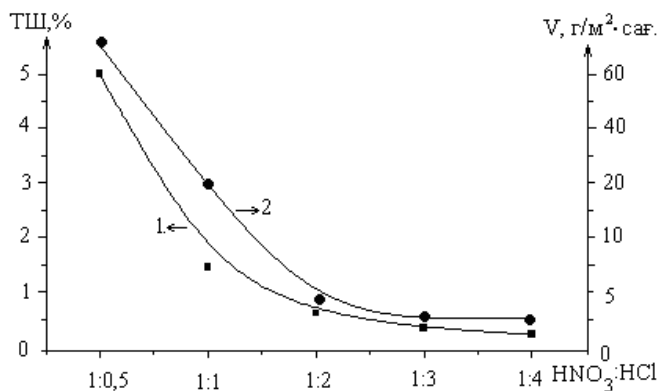


7-сурет – Платина электродының еруінің ток бойынша шығымына электролит температурасының әсері:  $\tau = 0,33$  сағ.,  $i_{Ti} = 10$  кА/м<sup>2</sup>,  $C_{HCl} = 9M$ ,  $i_{Pt} = 1$  кА/м<sup>2</sup>

40 °С-та 12,5 %-ға жетеді. Температураны ары қарай жоғарылатқанда ток бойынша шығымның төмендеуі байқалады. Бұл жағдайда қосымша процестердің жүруі мүмкін, яғни температура жоғарылағанда хлордың бөлінуінің аса кернеулігінің төмендеуімен түсіндіруге болады.

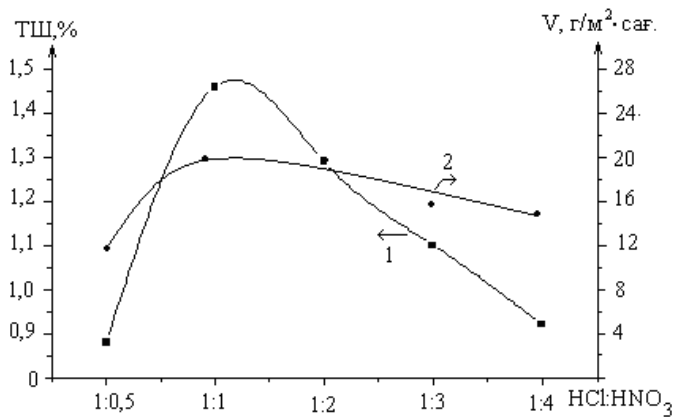
Платина электродының айнымалы токтың әсерімен қышқыл ерітінділері қоспаларында еруіне қышқыл қоспаларының әртүрлі компоненттерінің ара қатынасы зерттелінді (HCl : HNO<sub>3</sub>). Оптималды жағдайда компоненттердің

1:0,5 қатынасында максималды ток бойынша шығымы 5% және еру жылдамдығы 70 г/м<sup>2</sup>·сағ. құрады (8-сурет).



8-сурет – Платина электродының еруінің ток бойынша шығымына электролит компоненттерінің ара қатынасының әсері: 1 – ток бойынша шығым; 2 – еру жылдамдығы,  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 0,5\text{ сағ.}$ ,  $i_{\text{т}} = 10\text{ кА/м}^2$ ,  $i_{\text{р}} = 1,5\text{ кА/м}^2$

Келесі зерттеуімізде бір компоненттің мөлшерін тұрақты ұстап (HCl), екінші компоненттің әр түрлі арақатынасындағы әсері зерттелінді (9-сурет). Суреттен көрініп тұрғандай, платина электродының еруінің ток бойынша шығымы және еру жылдамдығы электролит компоненттерінің 1:1 (HNO<sub>3</sub>:HCl) қатынасында өзінің максимум мәніне жететіндігі анықталды.

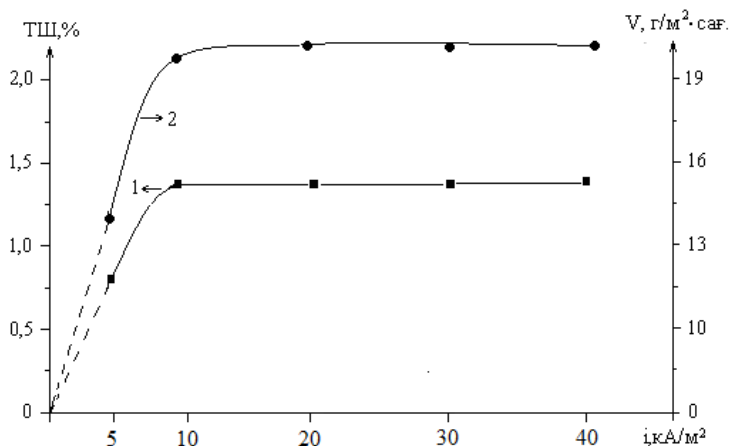


9-сурет – Платина электродының еруінің ток бойынша шығымына электролит компоненттерінің ара қатынасының әсері: 1 – ток бойынша шығым; 2 – еру жылдамдығы,  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 0,5\text{ сағ.}$ ,  $i_{\text{т}} = 10\text{ кА/м}^2$ ,  $i_{\text{р}} = 1,5\text{ кА/м}^2$

Бұдан кейінгі тәжірибелер, платина электродын айнымалы токпен поляризациялау кезінде қышқыл компоненттерінің қатынасы 1:1, яғни тең көлемді қатынасында жүргізіліп, оның еруіне – титан электродындағы ток тығыз-



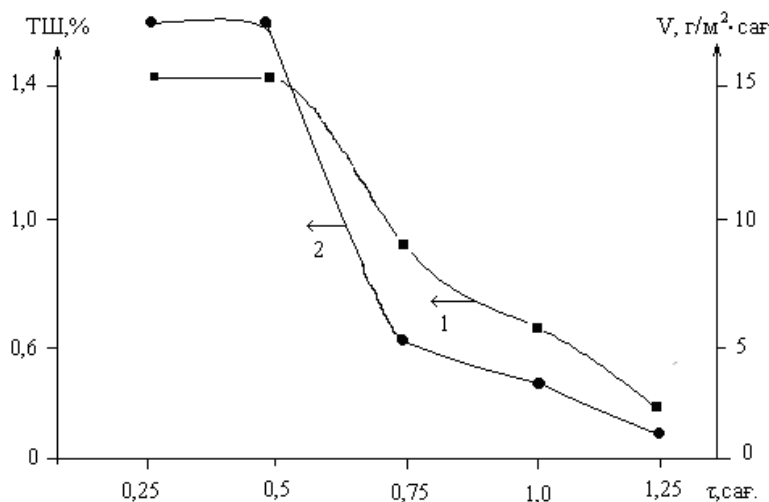
дығының әсері зерттелінді. Экспериментті жүргізу барысында, платина электродындағы ток тығыздығы тұрақты ұсталынып ( $1,5 \text{ кА/м}^2$ ), титан электродындағы ток тығыздығы  $5\text{-}40 \text{ кА/м}^2$  диапазон аралығында өзгертіліп отырды (10-сурет). Титан электродындағы ток тығыздығы  $10 \text{ кА/м}^2$ -ге жеткенде платинаның еруінің ток бойынша шығымы  $1,46\%$  -ды, ал, еру жылдамдығы  $20 \text{ г/м}^2\cdot\text{сағ.}$  құрады, ары қарай ток тығыздығының жоғарылауы, ток бойынша шығымға да еру жылдамдығына да әсеретпейді. Бұл құбылыс белгілі бір ток тығыздығынан бастап, платина электродының транспассивті жағдайда еритіндігін көрсетеді. Айта кету керек поляризацияланбаған платина электродының жоғарыда көрсетілген жағдайларда еру жылдамдығы нөлге тең.



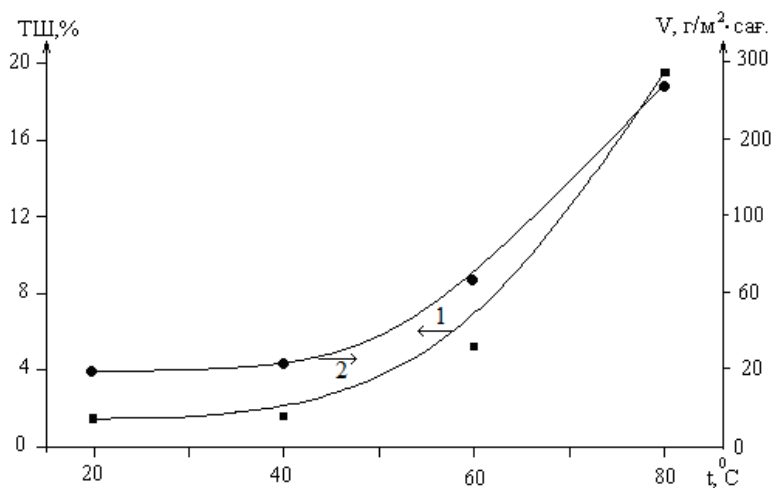
10-сурет – Айнымалы токпен поляризацияланған платина электродының еруінің ток бойынша шығымына титан электродындағы ток тығыздығының әсері: 1 – ток бойынша шығым; 2 – еру жылдамдығы;  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 0,5 \text{ сағ.}$ ,  $i_{\text{Pt}} = 1,5 \text{ кА/м}^2$

Келесі зерттеулерімізде титан электродындағы ток тығыздығы  $10 \text{ кА/м}^2$  шамасында тұрақты ұсталынып, платина электродының электрохимиялық еруіне электролиз ұзақтығының әсері зерттелінді (11-сурет). Электролиз уақытын арттырғанда ток бойынша шығым да, платинаның еру жылдамдығы да төмендейтіндігі анықталды. Бұл жағдай уақыт өте, электрод бетінің біртіндеп оксид пленкаларын түзе пассивтелуімен түсіндіріледі.

Платина электродының айнымалы токтың әсерімен еруіне электролит температурасының әсері  $20\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$  аралығында зерттелінді (12-сурет). Электролит температурасын жоғарылатқанда ток бойынша шығым біртіндеп жоғарылайды және  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  максимум мәні  $19,5\%$  жетеді, ал платинаның еру жылдамдығы  $20 \text{ г/м}^2\cdot\text{сағ.}$  тан  $266 \text{ г/м}^2\cdot\text{сағ.}$ -қа дейін жоғарылайтындығы анықталды. Химияның негізгі заңдылықтарына сәйкес кез-келген химиялық реакциялардың жылдамдығы ерітінді температурасы өскен сайын артатындығы белгілі, біздің жағдайымызды осы заңдылықтың орындалуымен түсіндіруге болады. Бұл алынған ғылыми мәліметтерді металл түріндегі платина қалдықтарын өңдеуде жәнеоның қосылыстарын алу үшін қолдануға болады.

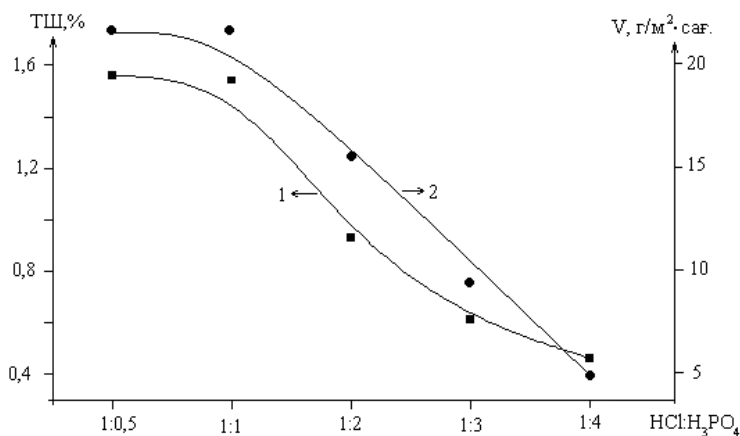


11-сурет – Айнымалы токпен поляризацияланған платинаның еруінің ток бойынша шығымына электролиз ұзақтығының әсері: 1 – ток бойынша шығым; 2 – еру жылдамдығы,  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $i_{\text{Tl}} = 10\text{ кА/м}^2$ ,  $i_{\text{Pl}} = 1,5\text{ кА/м}^2$



12-сурет – Платина электродының еруінің ток бойынша шығымына электролит температурасының әсері: 1 – ток бойынша шығым; 2 – еру жылдамдығы,  $\tau = 0,5\text{ caғ.}$ ,  $i_{\text{Tl}} = 10\text{ кА/м}^2$ ,  $i_{\text{Pl}} = 1,5\text{ кА/м}^2$

Зерттеу жұмысымыздың келесі бөлімінде, концентрлі тұз және фосфор қышқылдарының араласқан ерітінділерінде платина электродының өндірістік жиіліктегі айнымалы токтың әсерімен еруі зерттелінді. Зерттеу барысында титан электроды мен платина электродындағы ток тығыздығы тұрақты ұсталынып платина электродының еруінің ток бойынша шығымына электролит компоненттерінің арақатынасының әсері зерттелінді (13-сурет). Суретте



13-сурет – Платина электродының еруінің ток бойынша шығымына электролит компоненттерінің ара қатынасының әсері: 1 – ток бойынша шығым; 2 – еру жылдамдығы,  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 0,5\text{ сағ.}$ ,  $i_{\text{T}} = 10\text{ кА/м}^2$ ,  $i_{\text{P}} = 1,5\text{ кА/м}^2$

көрініп тұрғандай фосфор қышқылы компонентінің қатынасы артуымен ток бойынша шығымның және платинаның еру жылдамдығының төмендейтіндігі анықталды. Бұл жағдайда ток бойынша шығымның төмендеуі, титан электродының фосфат-иондары бар кезде еруінің нәтижесіндеоның винтелдік қасиетінің төмендеуімен түсіндіруге болады.

Сонымен, қорыта айтқанда қышқылды ортада (HCl, HCl+HNO<sub>3</sub> және HCl+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) жиілігі 50 Гц айнымалы токпен поляризацияланған платина электродының еруіне негізгі электрохимиялық параметрлердің әсерлері зерттеліп, металдың еруінің тиімді жағдайлары қалыптастырылды: ( $i_{\text{T}}=10\text{ кА/м}^2$ ,  $i_{\text{P}}=1,5\text{ кА/м}^2$ , [HCl]=7-9M,  $t=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=0,5-1,0\text{ сағ.}$ , және компоненттердің 1:0,5 (HCl : HNO<sub>3</sub>), 1:1 (HNO<sub>3</sub> :HCl), 1:0,5 (HCl : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>),  $i_{\text{T}}=10\text{ кА/м}^2$ ,  $\tau=0,25$ ,  $t=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Осы тиімді жағдайларда, платинаның еруінің ток бойынша шығымы тұз қышқылының ерітіндісінде сәйкесінше – 8,5%; 10,1%;8,3%; 12,5% ал, араласқан қышқыл ерітінділерінде 5%; 1,46%; 19,5 және еру жылдамдығы 266 г/м<sup>2</sup>·сағатты құрады.

## ӘДЕБИЕТ

- [1] Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. – М.: Химия, 1981.
- [2] Алексеев А.Г. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. – М., 1986.
- [3] Крыщенко К.И., Стыркас А.Д. Растворение благородных металлов под действием переменного тока // Хим. промышленность. – 1971. – № 3. – С. 43-46.
- [4] Егорова М.Н. Электродные процессы на платине и их роль в электрохимических методах переработки вторичных Pt-содержащих металлов: Канд. дис. – Алматы, 2004. – 124 с.
- [5] Юфа Т.П., Ченцова М.А. Растворение платиновых металлов и их сплавов при помощи переменного тока // Анализ благородных металлов. – 1959. – С. 176-180.
- [6] Колотыркин Я.М., Лосев В.В., Чемоданов А.Н. Взаимосвязь процессов коррозии и выделения кислорода на анодах из благородных металлов и металлооксидных анодах на их

основе // Итоги науки и техники. Сер. коррозия и защита от коррозии. – М.: ВИНТИ, 1986. – Т. 12. – С. 3-60.

[7] Чемоданов А.Н., Морозова Н.К., Городецкий В.В., Дембровский М.А., Лосев В.В., Колотыркин Я.М. Влияние потенциала на скорость растворения платины в солянокислых растворах // Защита металлов. – 1965. – Т. 1, № 4. – С. 433-435.

[8] Колотыркин Я.М., Княжева В.М. К вопросу об электрохимическом поведении металлов в условиях пассивации // Ж. физ. хим. – 1956. – № 30. – С. 1990-1994.

#### REFERENCES

- [1] Karapet'yanc M.H., Drakin S.I. Obshchaya i neorganicheskaya himiya. M.: Himiya, 1981.  
 [2] Alekseev A.G. Svoystva, poluchenie i primeneniye tugo-plavkikh soedinenij. M., 1986.  
 [3] Kryshchenko K.I., Styrcas A.D. Rastvorenie blagorodnykh metallov pod dejstviem peremennogo toka // Him. promyshlennost'. 1971. N 3. P. 43-46.  
 [4] Egorova M.N. Elektroodnye processy na platine i ih rol' v elektrohimicheskikh metodah pererabotki vtorichnykh Pt-soderzhashchih metallov: Kand. dis. Almaty, 2004. 124 p.  
 [5] Yufa T.P., Chencova M.A. Rastvorenie platinovykh metallov i ih splavov pri pomoshchi peremennogo toka // Analiz blagorodnykh metallov. 1959. P. 176-180.  
 [6] Kolotyrcin Ya.M., Losev V.V., Chemodanov A.N. Vzaimosvyaz' processov korrozii i vydeleniya kisloroda na anodah iz blagorodnykh metallov i metalloksidnykh anodah na ih osnove // Itoги nauki i tekhniki. Ser. korroziya i zashchita ot korrozii. M.: VINITI, 1986. Vol. 12. P. 3-60.  
 [7] Chemodanov A.N., Morozova N.K., Gorodeckij V.V., Dembrovskij M.A., Losev V.V., Kolotyrcin Ya.M. Vliyanie potenciala na skorost' rastvoreniya platiny v solyanokislykh rastvorah // Zashchita metallov. 1965. Vol. 1, N 4. P. 433-435.  
 [8] Kolotyrcin Ya.M., Knyazheva V.M. K voprosu ob elektrohimicheskom povedenii metallov v usloviyah passivacii // Zh. Fiz. him. 1956. N 30. P. 1990-1994.

#### Резюме

*А. Б. Баешов, Б. Э. Мырзабеков*

#### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ НЕСТАЦИОНАРНЫМ ТОКОМ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

В статье рассмотрено электрохимическое поведение платинового электрода в растворе соляной кислоты методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых. Кроме того, изучено электрохимическое поведение пары электродов «платина-титан» в различных кислых растворах (HCl, HCl + HNO<sub>3</sub> и HCl + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) при поляризации промышленным переменным током. Определено влияние основных параметров на растворение платинового электрода (плотность тока на титановом и платиновом электродах, концентрации кислоты, температуры электролита, соотношения компонентов электролита). В кислых средах (HCl, HCl + HNO<sub>3</sub> и HCl + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) были созданы оптимальные условия растворения поляризованного платинового электрода с частотой 50 Гц: ( $i_{T1}=10$  кА/м<sup>2</sup>,  $i_{P1}=1,5$  кА/м<sup>2</sup>, [HCl]=7-9М,  $t=40$  °С,  $\tau=0,5-1,0$  ч, и компоненты 1:0,5 (HCl : HNO<sub>3</sub>), 1:1 (HNO<sub>3</sub> : HCl), 1:0,5 (HCl : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>),  $i_{T1}=10$  кА/м<sup>2</sup>,  $\tau=0,25$ ,  $t=80$  °С). В этих благоприятных условиях выход по току растворения платины в растворе соляной кислоты составляет 8,5% соответственно; 10,1%; 8,3%; 12,5% и 5% в смешанных растворах кислот; 1,46%; 19,5 и скорость растворения 266 г/м<sup>2</sup>·ч.

Было показано, что при оптимальных условиях выход по току растворения платины выше, чем в известных способах саг., және компоненттердің

**Ключевые слова:** платина, переменный ток, титановый электрод, соляная кислота, электрохимия, электролиз.

---

---

## Summary

*A. B. Baeshov, B. E. Myrzabekov*

### ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THE PLATINUM ELECTRODE APPLICATION OF THE UNSTATIONARY CURRENT IN ACID SOLUTIONS

This article discusses the electrochemical properties of a platinum electrode by removing the potentiodynamic polarization curves in a solution of hydrochloric acid. The electrochemical properties of pairs of «platinum – titanium» electrodes under alternating current polarization of production frequency in various acid solutions (HCl, HCl+HNO<sub>3</sub> and HCl+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) have also been studied. The effects of key parameters on the dissolution of the platinum electrode (the influence of the current density in the electrodes of titanium and platinum, acid concentration, temperature of solution, the ratio of the components of the electrolyte, duration of electrolysis). In acidic media (HCl, HCl + HNO<sub>3</sub> и HCl + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), optimal conditions for dissolution of a polarized platinum electrode with a frequency of 50 Hz were created: ( $i_{Ti} = 10 \text{ kA/m}^2$ ,  $i_{Pt} = 1.5 \text{ kA/m}^2$ ,  $[\text{HCl}] = 7\text{-}9\text{M}$ ,  $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 0.5\text{-}1.0 \text{ h}$ , and components 1: 0.5 (HCl : HNO<sub>3</sub>), 1: 1 (HNO<sub>3</sub>: HCl), 1: 0.5 (HCl: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>),  $i_{Ti} = 10 \text{ kA/m}^2$ ,  $\tau = 0.25$ ,  $t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ .) Under these favorable conditions, the current efficiency of dissolution of platinum in hydrochloric acid solution is 8.5%, respectively; 10.1%; 8.3%; 12.5% and 5% in mixed acid solutions; 1.46%; 19.5 and a dissolution rate of 266 g/m<sup>2</sup>·hour. Under optimal conditions, it is shown that the current melting yield of platinum is higher in comparison with the known methods.

**Keywords:** platinum, alternating current, titanium electrode, hydrochloric acid, electrochemistry, electrolysis.

Г. К. БУРКЕЕВА, А. А. ТАЙКЕН

Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда,  
Республика Казахстан

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ТЕРПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬМАЛЕИНАТФТАЛАТА С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

**Аннотация.** Показана возможность синтеза новых полифункциональных терполимеров на основе полипропиленгликольмалеинатфталата с акриламидом и акриловой кислотой. В данной работе исследованы радикальная со- и терполимеризация полипропиленгликольмалеинатфталата с акриламидом и акриловой кислотой, в частности основные закономерности процесса радикальной терполимеризации в среде диоксана при различных мольных соотношениях реагентов. Методом хромато-масс спектроскопии определены составы полимеров. Показано, что экспериментально определенный состав терполимеров отличается от вычисленного с учетом найденных констант бинарной сополимеризации. Рассчитаны длина блока, переходные вероятности и блочный параметр Харвуда синтезированных терполимеров, отражающие информацию о расположении макрорадикалов в цепи. По уравнению Майо-Льюиса рассчитаны константы радикальной терполимеризации для исследованных систем, указывающие на возможность сополимеров к образованию структур со свободным распределением звеньев. Методом сканирующей электронной микроскопии исследована морфология поверхности полимеров, оценены размеры пор поверхности. Из полученных изображений установлено, что поверхность исследуемого образца имеет рыхлую и неоднородную структуру, состоящую из глобул и пор разной формы и размеров, агломератами неопределенной формы от 12 до 78 мкм.

**Ключевые слова:** терполимеризация, сополимеризация, ненасыщенный полиэфир, полипропиленгликольмалеинатфталат, акриловая кислота, акриламид.

На современном этапе создания новых полимерных материалов особое значение приобретает химическая модификация уже известных полимеров, которая позволяет улучшить свойства и существенно расширить область применения последних. Особый интерес среди соединений «удобных» для модификации представляют ненасыщенные полиэфиры.

Благодаря наличию в составе реакционноспособной двойной связи ненасыщенные полиэфиры способны вступать в реакции сополимеризации со многими виниловыми мономерами, в частности, в литературе имеются сведения по сополимеризации с винилацетатом, стиролом, метилметакрилатом. Областью практического применения таких полимеров являются конструкционные материалы, в том числе медицинского назначения.

Особенностью ненасыщенных полиэфиров является их высокая гидрофобность, в связи с этим предпринимаются попытки по изменению этих свойств путем модификации гидрофильными мономерами с получением блок-сополимеров.

Ранее до проведенных нами исследований [1,2] в литературе практически отсутствовали данные о сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с гидрофильными мономерами, тогда как это открывает широкие перспективы синтеза «интеллектуальных» полимеров. Традиционным методом получения данных полимеров является радикальная гомополимеризация, как правило, ненасыщенных карбоновых кислот в присутствии сшивающих агентов [1]. Проведение реакции сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с гидрофильными мономерами позволяет в значительной степени изменять гидрофильно-гидрофобный баланс макромолекул за счет изменения количественного соотношения основной цепи и боковых ответвлений [8,9]. Данный подход позволил разработать методы получения сополимеров ненасыщенных полиэфиров с виниловыми мономерами различного состава на основе полигликольмалеинатов, которые проявили удовлетворительные влагосорбирующие и нанокаталитические свойства [3,4,5].

В настоящей работе представлялось интересным синтезировать и исследовать свойства новых тройных материалов на основе полипропиленгликольмалеинатфталата с акриламидом и акриловой кислотой. Установить закономерности и особенности двух-, а также трехкомпонентной радикальной сополимеризации, рассчитать и оценить константы активностей сомономеров, вероятности образования и параметры микроструктур каждой из пар мономеров.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались следующие реактивы: пропиленгликоль, малеиновый и фталевый ангидриды, акриламид, акриловая кислота, перекись бензоила, цинк-хлорид фирмы «Sigma-Aldrich». Все реактивы использовались без дополнительной очистки.

Полипропиленгликольмалеинатфталат (п-ПГМФ) получен реакцией поликонденсации пропиленгликоля с малеиновым и фталевым ангидридом при температуре 423–433 К в четырехгорлой колбе, которая была снабжена обратным холодильником, верхнеприводной мешалкой, термометром, ловушкой Дина Старка и трубкой с подающимся азотом. Поликонденсация проводилась по стандартной методике [1] при постоянном перемешивании в присутствии катализатора хлорида цинка в токе азота с целью избежания процессов желатинизации.

Молекулярную массу синтезированного п-ПГМФ определяли методами светорассеяния [2,6] на нефелометре 2100 AN фирмы НАСНи определения числа концевых групп по кислотному (КЧ) и гидроксильному (ГЧ) числам. При определении молекулярной массы нефелометрическим методом в качестве растворителя использовали обеспыленный хлороформ (погрешность составляет  $\pm 2\%$ ). Полученные значения молекулярной массы п-ПГМФ обоими методами имеют хорошую сходимость и составляют в среднем 2530 а.е.м.

Радикальную терполимеризацию п-ПГМФ с акриламидом (АА) и акриловой кислотой (АК) проводили при различных исходных мольных соотношениях сомономеров. Температура процесса составила 333 К. В качестве растворителя использовали диоксан (соотношение по массе 1:1), а инициатора – перекись бензоила. Полученные сополимеры очищали двукратным промыванием диоксаном и высушивали под вакуумом до установления постоянной массы.

Составы полученных терполимеров устанавливали по остаточному количеству мономеров методом хромато-масс спектроскопии [5,6].

Параметры микроструктур терполимеров, среднюю длину  $L$  блока и параметры Харвуда  $R_x$  рассчитывали по известным формулам [7].

Равновесное набухание достигалось в течение 1–2 суток. Степень набухания  $\alpha$  (%) терполимеров измеряли гравиметрически. Расчет  $\alpha$  (%) проводился как отношение абсолютной массы набухшего гидрогеля в точке равновесного набухания к его исходной массе в сухом состоянии:

$$\alpha (\%) = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 ,$$

где  $m_1$  и  $m_0$  – массы набухшего и сухого полимера соответственно.

ИК-спектры образцов снимали в таблетках с KBr на спектрометре ФСМ 1201.

Электронно-микроскопическое исследование проведено на растровом электронном микроскопе MIRA 3 фирмы TESCAN при ускоряющем напряжении 20 кВ. Размеры пор полимеров определяли обработкой микрофотографий в программе ImageJ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При радикальной сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с виниловыми мономерами происходит образование пространственно-сшитых полимеров нерастворимой природы [1,2,3]. Механизмы таких реакций с гидрофобными мономерами изучены в достаточной степени.

Уравнения для состава сополимеров, выведенные Альфреем и Гольдфингером позволяют количественно предсказать поведение трехкомпонентной системы мономеров  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  при сополимеризации. Для расчета теоретического состава исследуемой тройной системы п-ПГМФ–АА–АК необходимы значения шести констант  $r_{12}$  и  $r_{21}$ ,  $r_{13}$  и  $r_{31}$ ,  $r_{23}$  и  $r_{32}$  для бинарных систем  $M_1$ – $M_2$  ( $M_2$ – $M_1$ ),  $M_1$ – $M_3$  ( $M_3$ – $M_1$ ),  $M_2$ – $M_3$  ( $M_3$ – $M_2$ ), участвующих в тройном сополимеризационном процессе. Значения констант двух пар мономеров при проведении реакции в условиях эксперимента в литературе отсутствуют. С этой целью осуществлены сополимеризации двух бинарных систем п-ПГМФ–АК ( $M_1$ – $M_2$ ) и п-ПГМФ–АА ( $M_1$ – $M_3$ ) в условиях, аналогичных радикальной терполимеризации. Система АК–АА ( $M_2$ – $M_3$ ) изучена, поэтому значения  $r_{23}$  и  $r_{32}$  взяты из литературы [7].



Радикальную сополимеризацию п-ПГМФ–АА и п-ПГМФ–АК проводили при различных исходных мольных соотношениях сомономеров в растворе диоксана (1:1 по массе). На рисунке 1 представлена зависимость состава сополимеров от состава исходной мономерной смеси для бинарных систем п-ПГМФ–АК, ПГМФ–АА.

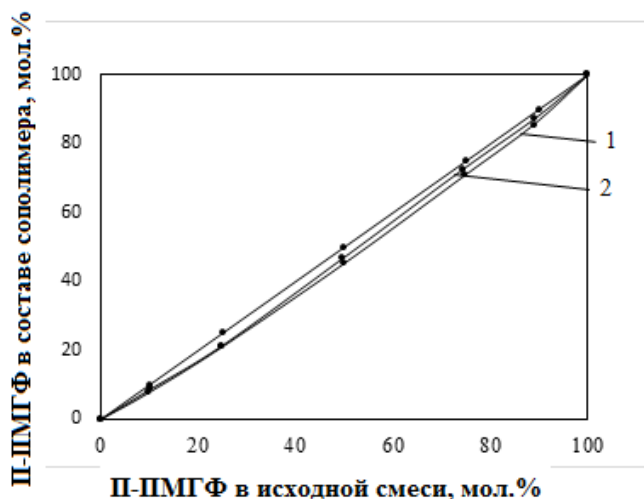


Рисунок 1 – Зависимость состава п-ПГМФ в сополимере от состава исходной полимер-мономерной смеси: 1 – п-ПГМФ–АА, 2 – п-ПГМФ–АК

Как видно из рисунка 1, в обеих рассматриваемых системах п-ПГМФ–АА и п-ПГМФ–АК кривая зависимости лежит ниже линии азеотропа. Это свидетельствует ослучайном распределении мономерных звеньев в составе структуре сополимеров. Из графических данных следует, что сополимеры обогащены звеньями виниловых мономеров – АК и АА. Поскольку п-ПГМФ не способен к реакциям гомополимеризации, макро-радикал с концевым звеном п-ПГМФ более активно присоединяется к «чужому» мономеру, чем к «своему».

Относительные активности сомономеров бинарных систем п-ПГМФ–АА, п-ПГМФ–АК рассчитаны на основании данных составов сополимеров и исходной мономерной смеси по интегральному уравнению Майо-Льюиса [8]. Значения констант сополимеризации для бинарной системы АК–АА приведены в литературе [7].

В исследуемых системах (п-ПГМФ–АА и п-ПГМФ–АК) величина относительной активности  $r_1$  (п-ПГМФ) меньше единицы ( $r_1 = 0,7894$  и  $0,9206$ , соответственно). Таким образом, макро-радикал с концевым звеном ненасыщенного полиэфира проявляет большую активность к «чужому» мономеру или радикалу. Напротив, макро-радикал с концевым звеном винилового сомономера (АК или АА) значительно легче реагирует со «своим»

мономером или радикалом ( $r_2 = 1,2951$  и  $1,1422$ , соответственно). Произведения констант сополимеризации ( $r_1 \cdot r_2$ ) близки к единице ( $r_1 \cdot r_2 = 1,0224$  и  $1,0513$ , соответственно). Данное обстоятельство указывает на возможность сополимеров к образованию структур со свободным распределением звеньев.

Полученные результаты значений констант сополимеризации для пар мономеров позволили вычислить теоретический состав терполимеров п-ПГМФ–АА–АК. В таблице 1 представлены расчетные и экспериментальные данные зависимости состава терполимера от состава исходной мономерной смеси. Экспериментальный состав терполимеров установлен по данным хромато-масс-спектроскопического исследования маточных растворов путем определения остаточных количеств непрореагировавшей исходной смеси.

Таблица 1 – Терполимеризация п-ПГМФ ( $M_1$ ) с АА ( $M_2$ ) и АК ( $M_3$ )  
(диоксан, 333 К, [ПБ] = 8 ммоль·л<sup>-1</sup>)

Исходное соотношение мономеров, мол. %			Экспериментальный состав сополимера, мол. %			Вычисленный состав сополимера, мол. %			Выход, %	Набухание, %
$M_1$	$M_2$	$M_3$	$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_1$	$m_2$	$m_3$		
4,02	23,73	72,25	3,75	27,24	69,01	4,61	15,98	79,41	93,2	3546,59
3,99	72,56	23,45	3,63	76,28	20,09	5,45	56,56	37,99	92,1	2517,81
14,98	14,98	70,04	8,78	22,98	68,24	16,94	9,84	73,22	91,7	1241,67
14,98	34,97	50,05	9,76	42,39	47,85	17,84	23,59	58,56	90,8	632,83
14,99	49,96	35,05	10,19	57,26	32,55	18,76	35,31	45,93	89,2	399,66
14,97	70,01	15,02	10,41	76,73	12,86	20,45	55,52	24,03	88,5	185,55

Данные таблицы 1 показывают соответствие теоретически вычисленного и экспериментального составов полимеров. Однако экспериментально найденный состав терполимеров несколько отличается от предсказанного расчетом. Так, содержание в синтезированных терполимерах звеньев п-ПГМФ оказалось несколько ниже расчетного. Данные таблицы 1 указывают на очевидную зависимость степени набухания от состава синтезированных терполимеров. Увеличение содержания АК в составе терполимеров при одинаковом содержании п-ПГМФ в составе исходной полимер-мономерной смеси (~15 мол. %) позволяет получить образец с менее жесткой структурой, способный сорбировать в разы больше воды, а также способствует увеличению выхода полимеров.

Содержание исходных соединений варьировали для получения требуемых характеристик полимерных гелей – надлежащей структуры, физико-химических свойств, наибольшего показателя сорбционной емкости, скорости набухания и т.д. С этой целью нами дополнительно осуществлена терполимеризация с исходным соотношением полимер-мономерной смеси п-ПГМФ–АА–АК 4:23:73 и 4:73:23 мол. %, соответственно (таблица 1).

Согласно данным таблицы 1, терполимер п-ПГМФ–АА–АК состава 3,15:27,84:69,01 мол.% обладает наибольшей степенью набухания в сравнении с вышерассмотренными системами иного мольного состава. Так, необходимо отметить, что уменьшение содержания ненасыщенного полиэфира в составе терполимера (с ~10 мол.% до 4 мол.%) вызывает увеличение степени его набухания в несколько раз. Экспериментально установлено, что оптимальной концентрацией п-ПГМФ для получения терполимеров п-ПГМФ–АА–АК с необходимыми физико-химическими и эксплуатационными характеристиками является 4 мол.%.

ИК спектральный анализ структуры терполимера п-ПГМФ–АА–АК (рисунки 2) указывает на присутствие сложноэфирной группы пропиленгликоль-малеинатфталата (ПГМФ) ( $1730\text{ см}^{-1}$  C=O колебания). Валентные колебания C–O–C групп сложного эфира были отмечены в области  $1090$  и  $1154\text{ см}^{-1}$ . На ИК-спектре присутствуют и характерные для двойной связи малеинатной группы колебания в области  $1570$ – $1590\text{ см}^{-1}$ . Их интенсивность в соответствии с колебаниями в данной области исходного ненасыщенного полиэфира значительно ниже. Данное обстоятельство обусловлено обрывом двойной связи при сополимеризации с виниловым мономером с образованием пространственно-сшитой структуры. Наличие групп амида (АА) выявлено при  $3422\text{ см}^{-1}$  для N–H. C–H валентные колебания для  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ - групп установлены при  $1455$ ,  $2955\text{ см}^{-1}$  соответственно.

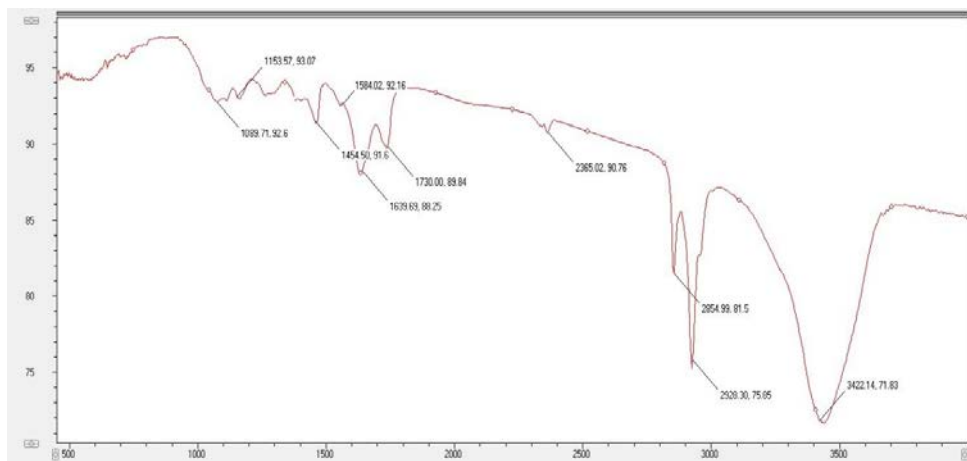
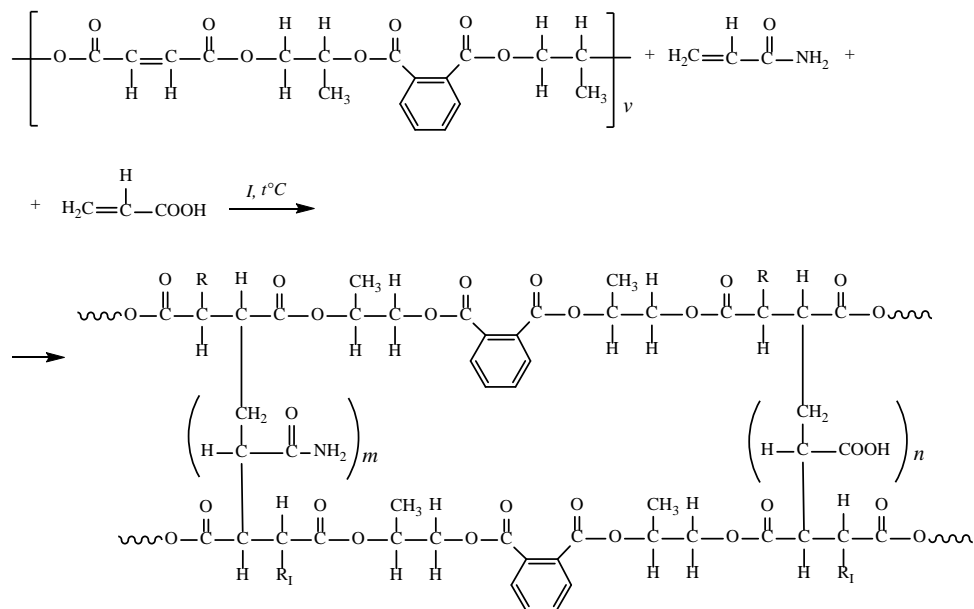


Рисунок 2 – ИК-спектр терполимера п-ПГМФ–АА–АК состава 3,15:27,84:69,01 мол.%

Анализ ИК-спектров молекулярной цепи п-ПГМФ–АА–АК показал, наличие в ее структуре как –COOH, так и –NH<sub>2</sub> групп. Данное обстоятельство подтверждает присутствие в структуре терполимера звеньев обоих виниловых мономеров, которые выполняют роль поперечных мостиков при образовании сшитого терполимера.

Таким образом, механизм образования исследуемых нами терполимеров может быть представлен следующей схемой (рисунок 3).



где R – осколок инициатора; m, n – степень полимеризации

Рисунок 3 – Схема образования терполимера п-ПГМФ с АК и АА

При этом, как нами было показано ранее [2, 6], длина и количество поперечных швов звеньями акриламида и акриловой кислоты зависят от концентрации виниловых мономеров.

Морфологию поверхности терполимера определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии (рисунок 4). Для определения размеров пор полимера применена программа ImageJ. Из полученных изображений установлено, что поверхность исследуемого образца имеет рыхлую и неоднородную структуру, состоящую из глобул и пор разной формы и размеров, агломератами неопределенной формы от 12 до 78 мкм. Рассчитанный по программе ImageJ средний размер пор составляет 44 мкм. Подтвержденное результатами СЭМ наличие пор в терполимере обуславливает способность образцов к сорбции жидкостей.

Далее нами определены такие параметры химической структуры синтезированных тройных систем, как характер чередования и распределения звеньев, длина блока, переходные вероятности (P) и блочный параметр Харвуда  $R_x$  для тройных систем (таблица 2).

Характер чередования и распределения звеньев получены на основании анализа констант сополимеризаций бинарных систем исходных реагентов – п-ПГМФ–АА, п-ПГМФ–АК и АК–АА.

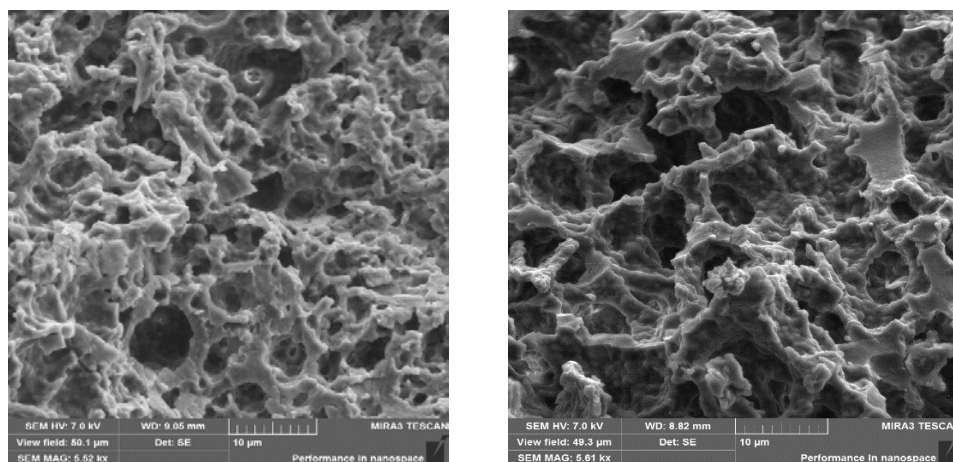
*a**b*

Рисунок 4 – Морфология поверхности терполимера п-ПГМФ–АА–АК состава 3,15:27,84:69,01 мол.%; *a* и *b* – снимки СЭМ при различных масштабах

Таблица 2 – Микроструктура терполимера п-ПГМФ ( $M_1$ ), АА ( $M_2$ ) и АК ( $M_3$ )

Исходное соотношение мономеров, мол.%			Значения переходных вероятностей терполимеров					
$M_1$	$M_2$	$M_3$	$P_{M_1-M_2}$	$P_{M_2-M_3}$	$P_{M_3-M_1}$	$P_{M_1-M_3}$	$P_{M_3-M_2}$	$P_{M_2-M_1}$
14,98	14,98	70,04	0,1426	0,6511	0,1222	0,7164	0,2252	0,1457
14,98	34,97	50,05	0,3376	0,4286	0,1097	0,5193	0,4717	0,1342
14,99	49,96	35,05	0,4876	0,2834	0,1019	0,3676	0,6259	0,1268
14,97	70,01	15,02	0,6934	0,1130	0,0929	0,1599	0,8006	0,1179
4,02	23,73	72,25	0,9387	0,4008	0,0368	0,6381	0,5799	0,0389
3,99	72,56	23,45	0,9848	0,5498	0,0335	0,7881	0,7839	0,0361
Исходное соотношение мономеров, мол.%			Длина блока терполимеров				Блочный параметр Харвуда $R_x$	
$M_1$	$M_2$	$M_3$	$L_{M_1}$	$L_{M_2}$	$L_{M_3}$			
14,98	14,98	70,04	1,1642	1,2552	2,8788	67,56		
14,98	34,97	50,05	1,1669	1,7768	1,7195	60,29		
14,99	49,96	35,05	1,1693	2,4377	1,3741	57,59		
14,97	70,01	15,02	1,1719	4,3306	1,1192	40,75		
4,02	23,73	72,25	1,0245	5,274	1,0521	35,31		
3,97	72,56	23,47	1,0281	5,347	1,0223	25,71		

Обработка расчетных данных указывает на весьма высокую вероятность образования комбинаций  $M_1-M_2$ ,  $M_2-M_3$ ,  $M_1-M_3$  и  $M_3-M_2$  в структуре терполимеров, что обусловлено активностью участвующих в терполимеризации радикалов. Как показывают данные в таблице 3, структуры сетчатых терполимеров образуются за счет ковалентно связанных между собой макромолекул. Необходимо отметить, что увеличение содержания второго мономера в исходной смеси приводит к повышению вероятности образования этого мономера с концевыми звеньями активных макрорадикалов  $M_1$  и  $M_3$ . Возрастание  $M_3$  мономера в исходной смеси приводит к увеличению вероятности присоединения радикала  $M_1$  в сравнении с присоединения к  $M_2$ . В результате этого образование комбинации  $M_1-M_3$  звеньев вероятнее в отличие от комбинации  $M_2-M_1$ .

**Выводы.** Полипропиленгликольmaleинатфталат, вступая в реакцию радикальной терполимеризации с акриламидом и акриловой кислотой, образует терполимеры сетчатой структуры. Анализ констант сополимеризации бинарных систем, участвующих в терполимеризационном процессе, свидетельствует о меньшей реакционной способности полипропиленгликольmaleинатфталата в сравнении с рассматриваемыми виниловыми мономерами и о его склонности к реакциям гетерополимеризации. Полученные расчетные данные микроструктуры терполимера указывают на образование статистических полимеров, образованных ковалентно связанными между собой макромолекулами. Сканирующий электронный микроскопический анализ терполимера полипропиленгликольmaleинатфталат-акриламид-акриловая кислота состава 3,15:27,84:69,01 мол.% показал наличие развитой макропористой поверхности со средним размером пор 44 мкм.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Пат. № 33759. Способ получения новых стимулчувствительных влагосорбентов на основе полипропиленгликольmaleинатфталата с акриловой кислотой / Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М. и др.; опубл. 09.07.2019. – 8 с.
- [2] Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М. Ненасыщенные полиэфирные смолы в реакциях радикальной сополимеризации: Монография. – Караганда: НОИЦ «Parasat - М», 2016. – 96 с.
- [3] Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.M., Burkeeva G.K. et al. Effect of External Factors on the Swelling of Hydrogels Dased on Poly(ethylene glycol) Maleate with Some vinyl Monomers // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – N 1(86). – P. 63-68.
- [4] Tazhbaev E.M., Burkeeva G.K., Kovaleva A.K. Nanocatalytic Systems Based on Poly(ethylene glycol maleate) – Acrylamide Copolymers // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2015. – N 2(88). – P. 314-319.
- [5] Burkeev M.Zh., Khamitova T.O., Havlichek D., et al. Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Metal-Polymer Complexes Based on Copolymers of Polyethylene(propylene) Glycol Maleates with Acrylic Acid // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2019. – N 1(92). – P. 1-8.
- [6] Burkeev M.Zh., Kovaleva A.K., Plocek J., Tazhbaev E.M., Burkeeva G.K. et.al. Synthesis and study of the properties of copolymers of polypropylene glycol maleate phthalate with styrene as the basis of composite materials // J. Appl. Chem. – 2018. – N 11(91). – P. 1528-1536.
- [7] Sideridou-Karayannidou I., Seretoudi G. // Polymer. – 1999. – Vol. 40, N 17. – P. 4915-4922.
- [8] Zhang Y.X., Wu F.P., Li M.Z., Wang E.J. // Polymer. – 2005. – Vol. 46. – P. 7695-7700.

## REFERENCES

- [1] Pat. № 33759. A method of obtaining new stimulus-sensitive moisture sorbents based on polypropylene glycol maleate phthalate with acrylic acid/ Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.Met. all.; publ. 09.07.2019. 8 p.
- [2] Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.M., Burkeeva G.K. Unsaturated polyester resins in radical copolymerization reactions: Monograph. Karaganda: noic "Parasat-M", 2016. 96 p.
- [3] Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.M., Burkeeva G.K.etal. Effect of External Factors on the Swelling of Hydrogels Dased on Poly(ethylene glycol) Maleate with Some vinyl Monomers // Russian Journal of Applied Chemistry. 2013. N 1(86). P. 63-68.
- [4] Tazhbaev E.M., Burkeeva G.K., Kovaleva A.K. Nanocatalytic Systems Based on Poly(ethylene glycol maleate) – Acrylamide Copolymers // Russian Journal of Applied Chemistry. 2015. N 2(88). P. 314-319.
- [5] Burkeev M.Zh., Khamitova T.O., Havlichek D., et al. Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Metal–Polymer Complexes Based on Copolymers of Polyethylene(propylene) Glycol Maleates with Acrylic Acid // Russian Journal of Applied Chemistry. 2019. N 1(92). P. 1-8.
- [6]Burkeev M.Zh., Kovaleva A.K., Plocek J., Tazhbaev E.M., Burkeeva G.K. et.al. Synthesis and study of the properties of copolymers of polypropylene glycol maleate phthalate with styrene as the basis of composite materials // J. Appl. Chem. 2018. N 11(91). P. 1528-1536.
- [7]Sideridou-Karayannidou I., Seretoudi G. // Polymer. 1999. Vol. 40, N 17. P. 4915-4922.
- [8] Zhang Y.X., Wu F.P., Li M.Z., Wang E.J. // Polymer. 2005. Vol. 46. P. 7695-7700.

## Резюме

*Г. К. Буркеева, А. А. Тайкен*

ВИНИЛ МОНОМЕРІМЕН  
ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬМАЛЕИНАТФТАЛАТТЫҢ  
ТЕРПОЛИМЕРИЗАЦИЯ РЕАКЦИЯСЫН ЗЕРТТЕУ

Акриламидпен акрил қышқылымен полипропиленгликольмалеинатфталат негізінде жаңа полифункционалды терполимерлерді синтездеу мүмкіндігі көрсетілген. Бұл жұмыста полипропиленгликольмалеинатфталаттың акриламидпен және акрил қышқылымен радикалды со- және терполимеризациясы, атап айтқанда, диоксан ортасындағы радикалды терполимеризация процесінің негізгі заңдылықтары реагенттердің әр түрлі моль қатынастарында зерттелді. Хромато-массалық спектроскопия әдісімен полимерлердің құрамы анықталды. Эксперимент нәтижесінде анықталған терполимерлердің құрамы табылған бинарлы сополимеризация константаларын ескере отырып есептелгеннен өзгеше екендігі көрсетілген. Блоктың ұзындығы, өтпелі ықтималдық және синтезделген терполимерлердің харвудтың блок параметрі есептеледі, бұл тізбектегі макрорадикалықтардың орналасуы туралы ақпаратты көрсетеді. Майо-Льюис теңдеуі бойынша зерттелген жүйелер үшін радикалды терполимеризация константалары есептелген. Бұл сополимерлердің буындарының еркін таралуы бар құрылымдардың пайда болу мүмкіндігін көрсетеді. Сканерлейтін электронды микроскопия әдісімен полимерлер бетінің морфологиясы зерттелді, беткі тесіктердің мөлшері бағаланды. Алынған кескіндерден зерттелетін сынаманың беткі қабаты әртүрлі және әртүрлі формадағы глобулалар мен кеуектерден,

12-ден 78 мкм-ге дейінгі белгісіз пішіндегі агломераттардан тұратын, борпылдақ және біртектес емес құрылымға ие екендігі анықталды.

**Түйін сөздер:** терполимеризация, сополимеризация, қанықпаған полиэфир, полипропиленгликольmaleinatфталат, акрил қышқылы, акриламид.

### Summary

*G. K. Burkeyeva, A. A. Taiken*

#### INVESTIGATION OF THE RPOLYMERIZATION REACTION OF POLYPROPYLENEGLYCOLMALEINATPHTHALATE WITH VINYL MONOMERS

The possibility of synthesizing new multifunctional terpolymers based on polypropylene glycol maleate phthalate with acrylamide and acrylic acid was shown. In this work, we investigated the radical co- and terpolymerization of polypropylene glycol maleate phthalate with acrylamide and acrylic acid. In particular, the main regularities of the process of radical terpolymerization in dioxane at different molar ratios of reagents. The composition of the polymers was determined by the method of chromatography-mass spectroscopy. It is shown that the experimentally determined composition of terpolymers differs from that calculated taking into account the found binary copolymerization constants. The block length, transition probabilities, and Harwood block parameter of the terpolymers synthesized, which reflect information on the location of macroradicals in the chain, were calculated. The constants of radical terpolymerization for the studied systems, indicating the possibility of copolymers to form structures with a free distribution of units, were calculated using the Mayo-Lewis equation. The method of scanning electron microscopy was used to study the surface morphology of polymers and to evaluate the surface pore sizes. It was found from the images obtained that the surface of the test sample had a loose and heterogeneous structure, consisting of globules and pores of various shapes and sizes, with agglomerates of indefinite shape from 12 to 78  $\mu\text{m}$ .

**Keywords:** terpolymerization, copolymerization, unsaturated polyester, polypropylene glycol maleate phthalate, acrylic acid, acrylamide.



*К. М. ШАЛМАҒАМБЕТОВ, Г. Ж. ЖАҚСЫЛЫҚОВА,  
Ф. М. ҚАНАПИЕВА, Н. Ж. ҚҰДАЙБЕРГЕНОВ, Б. Ф. АУҒАНБЕК*

Өл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан Республикасы

## **ФЕНОЛДЫ НАТРИЙЭТИЛКАРБОНАТПЕН АСАКРИТИКАЛЫҚ КӨМІРТЕК ДИОКСИДІ ОРТАСЫНДА КАРБОКСИЛДЕУ**

**Аннотация.** Органикалық синтез үшін көміртек диоксидін көміртек көзі ретінде пайдалану қазіргі заманғы органикалық химия мен мұнай химиясының маңызды мәселесі болып табылады. Асакритикалық флюидты технологияның пайда болуы және даму барысында көміртек диоксиді зерттеушілерді тек қана реакцияны жүргізудің ыңғайлы ортасы ретінде ғана емес, сонымен қатар экологиялық және қауіпсіз реагент ретінде де қызықтырады.

Осы жұмыста таралуы атмосфераға зиян келтіретін көміртек диоксидін салицил қышқылының синтезінде орта және қауіпсіз реагент ретінде пайдалану жоспарланды. Жоспарға сәйкес көміртек диоксидін реагент ретінде натрийэтилкарбонатын синтездеуде, орта ретінде асакритикалық күйдегі көміртек диоксидін фенолды карбоксилдеу кезінде қолдану көзделді.

**Түйін сөздер:** фенол, натрийэтилкарбонат, асакритикалық көміртек диоксиді.

Д. Ю. Залепугин және әріптестерінің мақаласында [1] өткен ғасырдың 80-ші жылдарынан бастап қазіргі уақытқа дейін асакритикалық флюидті технологиялардың дамуы қарастырылады. Әдеби деректер көрсеткендей, соңғы жиырма жылда асакритикалық еріткіштерді пайдалануға негізделген технологиялар зертханалық зерттеулерден ірі тоннажды өнеркәсіптік өндірістерге дейінгі деңгейге жеткен; бұл ретте техникалық міндеттер де, қазіргі әлемнің экологиялық проблемалары да табысты шешілуде. Мақалада [1] тамақ өнеркәсібінде, фармацевтикада, медицинада, жаңа материалдар өндірісінде және ғылым мен техниканың бірқатар салаларында асакритикалық флюидті технологияларды пайдаланудың негізгі бағыттары бойынша мәліметтер жинақталған.

Асакритикалық флюидтың еріткіш ретінде бірегей қасиеттері экстракция мен бөлуде кең қолданыс табууда. Асакритикалық ортада молекулалық массасы, полярлығы және өлшемі әртүрлі молекулалар еруі мүмкін. Сұйық фазамен салыстырғанда асакритикалық флюид айтарлықтай сығылған және кластерлер мен тұрақсыз комплекстер [2,3] түзуге, ерігіштіктің жоғарылауына мүмкіндік беретін үлкен мольдік көлемге ие [4].

Қазіргі уақытта асакритикалық флюид ретінде  $N_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_3F$ ,  $CH_2F_2$ ,  $CHF_3$ ,  $C_6H_6$ ,  $SF_6$  сияқты органикалық және бейорганикалық қосылыстардың кең спектрі қолданылады. Алайда, айтарлықтай танымал, кең қолданыстағы асакритикалық жағдайдағы еріткіш болып көміртек диоксиді табылады. Асакритикалық флюидті технологиялар (АКФТ) мен процестер аумағындағы зерттеулердің 80 %-дан көбі асакритикалық жағдайдағы көміртек диоксиді

негізінде жүзеге асқан [5]. Бұл оның критикалық параметрлерінің (критикалық температура – 31,2°C, критикалық қысым – 72,8 атм.) қолайлылығына байланысты. Сонымен қатар, көміртек диоксиді процесс аяқталған соң мақсатты өнімнен бөлінуі оңайға түсетін, қалыпты жағдайда газ болып келетін, жанбайтын және салыстырмалы түрде арзан, улы емес еріткіш болып табылады [6]. Көміртек диоксидін органикалық еріткіштердің орнына қолдану өндірістің экологиялық қауіпсіздігін, сонымен қатар алынатын өнімде айтарлықтай улы органикалық еріткіш пен оның құрамындағы қоспаның болмауын ескере келе, өнімнің тазалық дәрежесін де арттырады.

90-жылдардың басынан бастап асакритикалық флюидтер әртүрлі технологиялық процестерді жүргізу үшін орта ретінде белсенді зерттелуде. [1].

Асакритикалық еріткіштер жаңа техникалық құрал болып табылады. Соңғы жылдары оның көмегімен екі заманауи перспективалы бағыт: нано- және микробөлшектерді дәрілік түрлердің тасымалдаушысы ретінде алу және ағзада дәрілердің баяу босату(ағзада дәрілердің мақсатты және қажетті мөлшердегі таралу) жүйесін құру бойынша жұмыстар жүзеге асырылады. Қазіргі уақытта асакритикалық флюидтерді еріткіштер мен тұндырғыштар ретінде пайдаланатын дәрілік препараттардың нано- және микроформаларын алу технологиясы әзірленді. Фармацевтикалық субстанциялардың қасиеттеріне және олардың асакритикалық флюидтерде ерігіштігіне байланысты технологиялардың әртүрлі нұсқаларын қолдануға болады [7].

Асакритикалық күйдегі көміртек диоксиді организмдегі дәрілердің құрамын, атап айтқанда несеп пен қан плазмасындағы мебеверинді анықтау үшін, сондай-ақ дәрілік препараттардың хиральді формасын бөлудің жаңа әдістері үшін пайдаланылады [8-10]. Асакритикалық экстракция әдісімен дәстүрлі түрде табиғи шикізаттан дәрі ретінде пайдаланылатын экстракттар алады [11].

Асакритикалық флюидтердің физика-химиялық қасиеттері оның органикалық синтезде орта ретінде қолданылуының келешегін нақтылайды. Асакритикалық еріткіштерде гетерогенді каталитикалық реакцияларды жүргізу реакция жылдамдығын жоғарылатуға, талғампаздықты бақылауға, масса- және жылутасымалдауды жоғарылатуға, катализатор әректінің ұзақтығын арттыруға, реакция өнімдерін бөліп алуды жеңілдетуге мүмкіндік береді. Бұдан басқа, асакритикалық флюидтерді қолдану катализаторларды синтездеуде қосымша мүмкіндіктерді ашады. Асакритикалық еріткіштер гомогенді процестерде температура мен қысымның өзгеруі кезінде реакция жылдамдығын қажетті бағытта өзгеруін, реагенттің ерігіштігін немесе реакция өнімі мен катализатордың тұнуын қамтамасыз етеді. Аз еритін реагенттер немесе катализаторлар қолданылған жағдайда ортаның гомогенділігін аз мөлшерде энтрайнерлер қосу арқылы қамтамасыз етеді. Мысалы, асакритикалық көміртек диоксиді үшін поляризациялық қоспа ретінде метанол кең қолданылады. Синтезде асакритикалық ортаны қолдану мысалына алкилдеу, аминдеу, гидроаминаметилдеу, диспропорциондау, этерификация, Фишер – Тропша синтезі, гидрлеу, изомерлеу, гетерогенді және гомогенді тотығу, циклдеуді

жатқызамыз. Карбоксилдеу кезінде көміртек диоксиді тек орта ғана емес, сонымен қатар реагент болып табылады [12].

Асакритикалық еріткіштерді технологиялық пайдаланудың барлық аспектілерін егжей-тегжейлі көрсетуге мүмкіндік бермейді. Асакритикалық флюидтер ғылым мен техниканың бірқатар бағыттарында іс жүзінде қолданылады. Отын-энергетикалық кешенінде асакритикалық көміртек диоксиді мұнай, газ және көмір өңдеу процестерінде қолданылады. Металлургия қалдықтарын қайта өңдеуде – металл бөлшектерін оларды қайта пайдалану үшін майлардан бөліп алады, металдарды, арнайы киімдерді және топырақты дезактивациялайды. Асакритикалық еріткіштер негізінде жаңа технологиялық процестер табысты іске асырылуда: микроэлектроника, оптика, катализ үшін жұқа пленкаларды алу, қалыңдығы бақыланатын аэрогельдерді бастапқы композицияны асакритикалық көміртек диоксидінде кептірумен алу. Ауыл шаруашылығында пестицидтерді топыраққа біркелкі мөлшерлеуге мүмкіндік беретін кеукеті кремний тотығы негізінде кешенді жүйелер қолданылады. Пестицид ретінде валидомицинді пайдаланады, бұндай жүйелер асакритикалық флюидтерді пайдалана отырып алынады [13].

Асакритикалық технологиялар біздің тұрмысымызға белсенді түрде кіруде. Батыс Еуропа мен АҚШ-тың бірқатар елдерінде фреондарды пайдалануға тыйым салынғандықтан, тұрмыстық химиялық тазартуларда оларды асакритикалық көміртек диоксидіне сәтті алмастырған. Асакритикалық еріткіштер негізінде қалалық қалдықтарды, соның ішінде тұрмыстық қоқыстарды жоюға арналған технологиялар әзірленді.

Газ хроматографиясымен біріккен асакритикалық флюидтік экстракция әдісімен микросызбаларда лак жабынының тереңдігі бойынша жарық тұрақтандырғыштардың таралуын анықтайды. Автомобиль жасау кезінде асакритикалық еріткіштер іштен жанатын қозғалтқыштардың сапасын бақылау кезінде, сондай-ақ автомобильдерді тез және сапалы бояу үшін пайдаланылады. Асакритикалық флюидты пайдаланатын аналитикалық әдістер криминалистика мен сот сараптамасында, мысалы жарылғыш және улы заттардың іздерін талдау кезінде қолданылады.

Қоршаған ортаның ластануына байланысты проблемалар атмосфераға ең аз ағынды сулар мен газ шығарындылары бар жаңа технологияларды іздеуге мәжбүрлейді. Асакритикалық флюидтерді пайдалануға негізделген технологиялардың дәстүрлі технологиядан артықшылығы: экологиялық қауіпсіз «жасыл» технология болуында. Ұсынылған материалда көрсетілгендей, соңғы 20 жыл асакритикалық флюидты технологияның зертханалық зерттеулерден ірі тоннажды өндіріске дейін қарқынды даму кезеңі болды. Өкінішке орай, осы бағыт бойынша АҚШ-тан басқа барлық ұлттық зертханаларда Жапония, Оңтүстік Корея, Қытай, тіпті Үндістан, Ресейде асакритикалық технологиялар бойынша жұмыстар мемлекеттік қолдаусыз, энтузиастардың шағын топтарымен жүзеге асырылып жатқанын айта кету керек. Ресей зерттеушілерінің осы саладағы жекелеген жетістіктеріне қарамастан, Ресейде

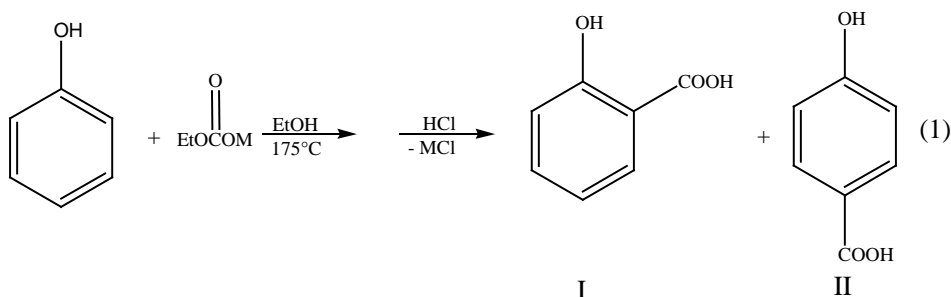
асакритикалық флюидтік технологияларды дамыту жөніндегі мақсатты мемлекеттік бағдарлама жасаудың қажеттілігі туындауда [1].

Органикалық синтез үшін көміртек диоксидін көміртек көзі ретінде пайдалану қазіргі заманғы органикалық химия мен мұнай химиясының маңызды мәселесі болып табылады. Химиялық синтезде көміртек диоксидін утилизациялау табиғатты қорғауда үлкен маңызы бар, себебі бұл атмосфераға CO<sub>2</sub>-нің бөлінуін азайту жолдарының бірі. Ал көміртек диоксиді булы газдардың негізгі компоненті болып табылады [14-16].

Қазіргі уақытта өнеркәсіптік ауқымда көміртек диоксиді негізінде тек екі процесс жүзеге асырылды: мочеви́на (карбамид) және салицил қышқылы синтезі. Көміртек диоксидінің молекуласы төмен реакциялық қабілеттілікке ие, сондықтан оның қатысуында жүретін реакциялардың басым көпшілігі тек белгілі жағдайларда ғана өтеді: металл кешенімен активтендіру, катализаторларды қолдану, процесі жүргізудің қатаң жағдайларында және т. б. [15, 17]. Сонымен қатар көміртек диоксидінің кейбір қарапайым туындылары белсенді болып келеді.

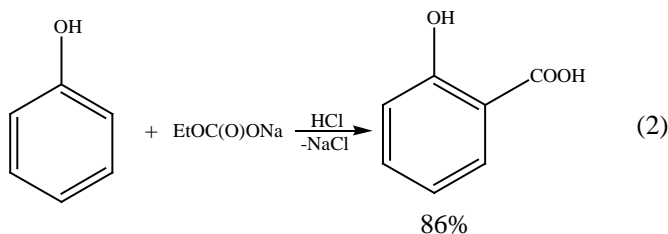
Алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарынан, фенолдар мен феноляттардан синтездеуге болатын гидроксиароматикалық қышқылдар практикалық қолданысын кеңейтуде. Салицил қышқылы және оның туындылары фармацевтикалық препараттар [18, 19] ретінде пайдаланылады, ал п-гидроксibenзой қышқылы полимерлік материалдар мен сұйық кристалды полиэфирлерді [20], 2-гидрокси-3-нафтой қышқылының арилаидтерін алу үшін қолданылады [21].

1958 жылы гидроксиарендерді карбоксилдеу реакциясында карбоксилдеу агенті ретінде алкилкөмірқышқылдарының сілтілік тұздарын пайдалану мүмкіндігі туралы хабарлама пайда болды [22]. Фенолды этанолдағы натрий-этилкарбонат суспензиясы бар қоспасымен 175 °С-ға дейін баяу қыздырғанда (реакцияға түспеген фенолдың бір бөлігін және еріткішті бір мезгілде айдай отырып) 50 % ~ шығыммен салицил қышқылы (I) алынды. Калийэтилкарбонатты қолданғанда салицил қышқылы мен п-гидроксibenзой қышқылының (II) қоспасы алынды [23]:



Кейінірек жапондық зерттеушілердің фенолят түріндегі гидроксиарендерді карбоксилдеу үшін алкилкөмірқышқылдарының сілтілік тұздарын қолдану бойынша бірнеше жұмыстары пайда болды [24].

Мақала авторлары оксиарендерді (фенолдар мен нафтолдар) натрий және калийалкилкарбонаттарымен еріткіштерді қолданбай гетерогенді жағдайда карбоксилденуін зерттейді [25, 26]. Ауа ортасында фенолдың натрий-этилкарбонатпен реакциясын жүргізу кезінде салицил қышқылының шығымы тотығу конденсациясы процесінің салдарынан 23-26 %-дан аспайды; сол жағдайларда, бірақ инертті газдар ортасында (аргон, көміртек диоксиді) салицил қышқылының шығымы 80-86 %-ға дейін жоғарылатуға болады [26].



Карбоксилдеу реакциясының барысына температура қатты әсер етеді. Температураны 140-тан 160 °C-ға дейін көтергенде ( $P_{\text{CO}_2} = 10$  атм;  $\tau = 3-5$  сағ; [фенол]:[натрийэтилкарбонат] = 1:1,2) салицил қышқылының шығымы 3-тен 65 %-ға дейін артады. Алайда, температураның одан ары жоғарылауы осы өнімнің шығымын төмендетеді (195 °C кезінде 45 %-ға дейін). Бұл ретте 140-195 °C интервалында қоспа түрінде п-гидроксибензой қышқылының түзілуі байқалады (қағаз хроматографиямен анықталады). Бір қызығы, температура 220 °C-ға дейін жоғарылаған кезде өнімде п-гидроксибензой қышқылының (17 %) үлесі күрт артады және бір мезгілде салицил қышқылының (70 %) шығымы да артады; 200 °C температурада о- және п-гидроксибензой қышқылының жалпы шығымы 87% құрайды. Температураның одан ары жоғарылауы кезінде тек салицил қышқылының қайта түзілуі байқалады, және оның шығымы 220°C кезінде 56%-ға дейін төмендейді. Мұндай екі шыңды (пикті) тәуелділік бірнеше рет қайталанатын, бірақ әзірге оған анықтама беру мүмкін емес [23].

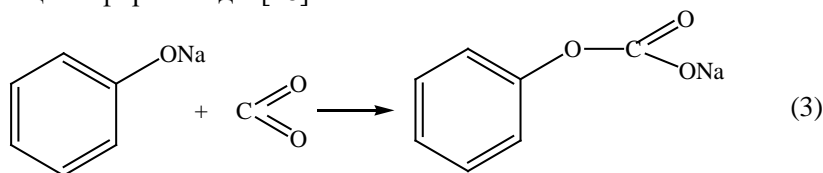
Фенолды натрийэтилкарбонатпен аргон ортасында ( $P_{\text{Ar}}=10$  атм) карбоксилдеу кезінде температураны 160 °C-ға (10-нан 70 °C/сағ дейін) көтеру жылдамдығының салицил қышқылының шығымына әсері зерттелді. Нәтижесінде реактор температурасын көтерудің ең оңтайлы жылдамдығы 35-40 °C/сағ құрайтыны анықталды. Бастапқы реагенттердің арақатынасы [фенол]:[NaOC(O)OEt] мақсатты өнімнің шығымына (салицил қышқылы) елеулі әсер етеді. Ең оңтайлы арақатынас [фенол] : [NaOC(O)OEt]=3:1 ( $T=160$  °C;  $P_{\text{CO}_2}=10$  атм;  $\tau = 5$  сағ) тең, ол кезде өнімнің шығымы 86 %-ды құрайды.) 1.2-10 атм ( $T = 160$  °C,  $\tau = 5$ сағ) шектеріндегі газды ортаның қысымы салицил қышқылының шығымына аз әсер етеді; 15 -20 атм-ға дейін артуы оның шығымын күрт төмендетеді. Газды ортаның оңтайлы қысымы ( $\text{Ar}$ ,  $\text{CO}_2$ ) – 10 атм.

*Асақритикалық CO<sub>2</sub>-де салицил қышқылының ерігіштігін зерттеу.* Ағынды экстракциялық қондырғыда 93,3 атм қысым интервалында 35-50 °C изотермада асақритикалық көміртек диоксидінде салицил қышқылының

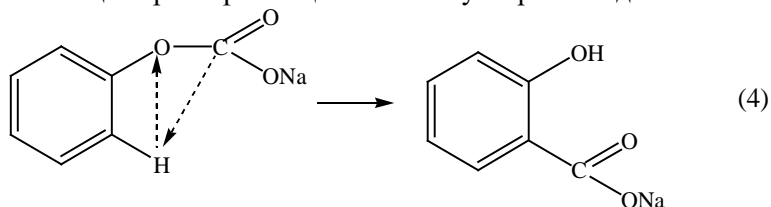
ерігіштігі өлшенді. Асакритикалық көміртек диоксидінде салицил қышқылының тепе-тең концентрациясына қол жеткізіліп, экстрагент шығындарының диапазоны бағаланды [27].

Салицил қышқылы химия-фармацевтикалық өнеркәсіптің маңызды өнімі болып табылады, салицил қышқылы және оның туындылары тамақ өнеркәсібі мен медицинада кеңінен қолданылады. Антисептик және антиоксидант бола отырып, ол консервілеу үшін және сыртқы құрал ретінде қолданылады. Салицил қышқылы бояғыштар, жасанды иісті заттар өндірісінде және косметикада қолданылады. Оның негізгі қолданылуы – ацетилсалицил қышқылы немесе аспирин өндірісінде, ол ыстықты төмендететін қасиеттерге ие және анальгетик болып табылады.

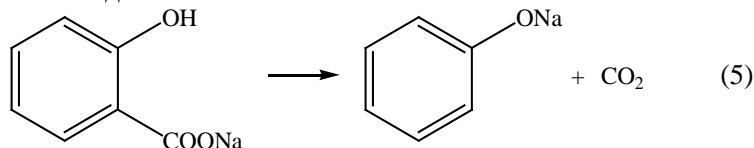
Дәстүрлі салицил қышқылын өндіру бірнеше сатыда жүзеге асырылады. Алдымен көмір ангидридмен натрий феноляты реакцияларынан фенил көмірқышқыл эфирін алады [28]:



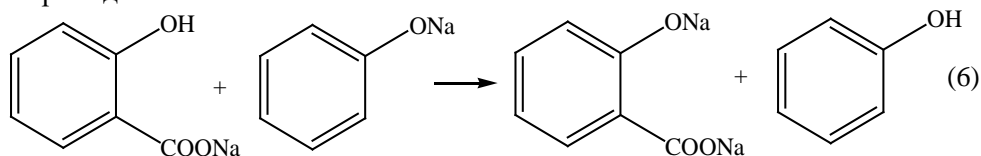
Бұдан әрі 135-140 °C дейін қыздыру кезінде алынған қосылыстың салицил қышқылының натрий тұзына қайта топталуы орын алады:



Қыздырудың нәтижесінде фенил көмірқышқыл эфирінің ыдырауының кері реакциясы өтеді:

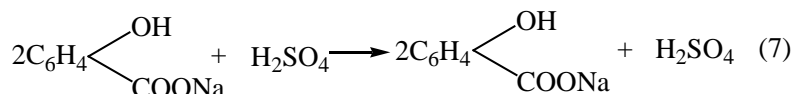


Сонымен қатар, натрий салицатын қыздыру кезінде фенолятқа еркін фенол бөлінуімен және салицил қышқылының орта тұзының пайда болуымен әсер етеді.



Бұл реакцияның жүруін барынша бодырмаған дұрыс. Оны болдырмау үшін қыздыруды фенолят натрий салицатына айналғаннан кейін бастау қажет, ал феноляттың көміртек диоксидімен әрекеттесуін, температураның жоғарылауы қайта топтасуды тудырмайтындай етіп, салқын кезде жүргізу қажет. Фенол салицил қышқылының синтезінде өнімінің негізгі ластаушы компоненттерінің бірі болып табылады.

Бұдан әрі салицил қышқылын ерітіндіден күкірт қышқылымен мына реакция бойынша бөледі



Осылайша алынған салицил қышқылы синтезінің өнімінің түсі қоңыр-сарғыш және құрамында 99 % ортооксibenзой қышқылы болады.

Аспиринді синтездеуде соңғы өнімнің сапасы ең алдымен салицил қышқылының тазалығымен анықталады, сондықтан химия-фармацевтикалық препараттарды өндіру үшін техникалық қышқыл кептіруден кейін сублимация арқылы тазартылады, яғни үлкен энергетикалық шығындарды талап етеді. Сондықтан осы жұмыс аясында [29] салицил қышқылының синтезі өнімін экстрагент ретінде  $\text{CO}_2$ -ні пайдалана отырып, асакритикалық флюидті экстракция әдісімен тазартуға әрекет жасаған. 81,2 атм қысымда, 35 °C изотермада жүргізілген тәжірибелер нәтижесінде құрамында 99,21 % мақсатты өнімі бар салицил қышқылының синтезі өнімінен 100,0 % салицил қышқылы бар үлгілер алынды.

Салицил қышқылын тазарту процесін техника-экономикалық оңтайландыруды жүргізу және өнеркәсіптік ауқымда технологиялық процесті жүргізудің оңтайлы параметрлерін анықтау үшін өз алдарына, әртүрлі температура мен қысымның кең интервалында, асакритикалық көміртек диоксидінде салицил қышқылының ерігіштігі және негізгі ластағыштар бойынша деректерді алу міндетін қойды. Осы жұмыста асакритикалық  $\text{CO}_2$ -де салицил қышқылының ерігіштігі 93,3 атм қысымда, 35-50 °C температурада зерттелген [27].

Зерттеулер қолдан жасалған ағынды экстракциялық қондырғыда жүргізілген. Қондырғы үшін жаңа экстрактор және қатты фазаға арналған торлы ұяшық әзірленген [27].

Асакритикалық көміртек диоксидінде химиялық таза салицил қышқылының ерігіштігін өлшеу 90-нан 330 атм-ға дейінгі қысым аралығында, 35 және 50 °C изотермаларда жүргізілді.

## ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

Жұмыста бастапқы реагенттер ретінде фенол, синтезделіп алынған натрийэтилкарбонат, абсолюттенген спирт (этанол), арнайы тазартусыз реагенттік көміртек диоксиді пайдаланылды. Тәжірибелерді еріткіштерді қолданусыз лабораториялық араластырғышпен және көміртек диоксидін ( $\text{CO}_2$ )

ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавта жүргізілді. Синтезделген қосылыстарды идентификациялауды балку температурасын анықтау құрылғысы Stuart SMP30 (Ұлы Британия), IR-Fourier – спектроскопия нәтижелері арқылы жүргіздік.

*Этилкөмірқышқылының натрий тұзын синтездеу.* Араластырғыш, кері тоңазытқыш пен газ енгізуге арналған түтікшемен жабдықталған үшмойынды дөңгелек түпті колбаға 200 мл. абс. этил спирті араластыра отырып аз-аздап 9,2 г натрий металын салдық. Натрийды толығымен салып біткеннен кейін алынған реакциялық қоспаны құрғақ көміртек диоксидімен 2 сағат ішінде барботирледік. Реакция аяқталған соң түзілген қатты өнімді (тұнба) бөліп алып, вакуум-пистолетте (~20 мм.сын.бағ.) 5 сағат бойы ~50°C температурада кептірдік. 34,4 г (85%) таза натрийэтилкарбонатын алдық. Натрий-этилкарбонаты – ақ түсті ұсақ кристалды зат, 400°C-қа дейін балқымай, ыдырайды.

*Фенолды натрийэтилкарбонатпен асакритикалық көміртек диоксиді ортасында карбоксилдеу реакциясын жүргізу әдістемесі.* Реакция автоклавтың ішіндегі 100 мл шыны реакторға этилкөмірқышқылының натрий тұзын, фенолды салады, содан кейін ауасыз инертті орта жасау үшін 2 рет көміртек диоксидімен үрлеп, белгілі қысымға жеткізіп, араластырғышты қосып, қыздырады. Төрт сағат ішінде қажетті дәрежеге дейін температураны көтереді. Қажетті максималды температура белгілі бір уақытта ұсталынады. Реакция жүргізіліп болған соң, араластырғыш пен қыздырғыш тоқтатылады. Бөлме температурасына дейін суытылады. Реакциялық қоспаны сумен өңдейді. Өрекеттеспеген фенолды бөліп алу үшін алынған сулы ерітіндіні диэтил эфирімен экстракциялайды. Су фазасын тұз қышқылымен қышқылдандырады (рН=1). Шөккен қатты өнімді Шотт сүзгісінде бөліп алып, 1 сағат вакуум-пистолетте ~50°C температурада вакуумде (~20-30 мм.сн.бғ.) кептіреді. Кепкен өнімнің массасын анықтап практикалық шығым есептелінеді; балку температурасы анықталады. Өнімді тазалайды (сумен қайта кристалдандыру) және қайта балку температурасын анықтайды; қажет болған жағдайда тазалауды қайталайды.

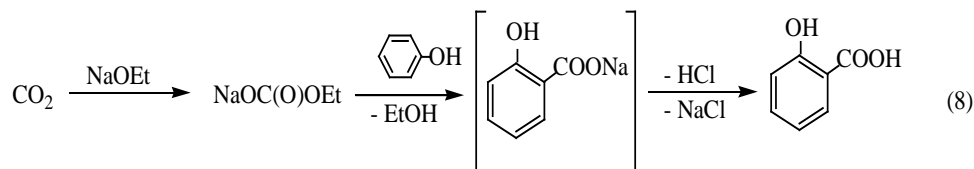
*Фенолды натрийэтилкарбонатпен асакритикалық көміртек диоксиді ортасында карбоксилдеуге реакция параметрлерінің әсері.* Автоклавтың ішіндегі 100 мл шыны реакторға 3,08 г (0,0275 моль) этил көмірқышқылының натрий тұзын, 7,75 г (0,0825 моль) фенолды автоклавқа салады, содан кейін ауасыз инертті орта жасау үшін 2 рет көміртек диоксидімен үрлеп, 73 атм қысымға жеткізіп, араластырғышты қосып, қыздырады. Реакция жағдайы:  $T = 160^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 73$  атм,  $\tau = 3$  сағат (2 сағат температураны көтеріп, 1 сағат ұстап тұрады). Процесс аяқталған соң түнге қалдырып кетеміз. Келесі күні реактордағы реакциялық қоспаны 25 мл дистелденген сумен өңдейді (толығымен еріп, мөлдір ерітінді пайда болу керек), содан кейін реакцияға түспей қалған фенолдан айырылу үшін ерітіндіні 5 мл-ден 3 рет диэтил эфирімен экстракциялайды, бұдан кейін концентрленген тұз қышқылымен рН~1 болғанша



қышқылды ортаға дейін жеткізіп, түзілген тұнбаны Шотт сүзгісінде фильтр-леп кептіреді. Содан кейін вакуум-пистолетте 1 сағ кептіреді. Нәтижесінде  $\gamma$  (44%) салицил қышқылы ( $T_6 = 158-159^{\circ}\text{C}$ ) алынды.

### АЛЫНҒАН НӘТИЖЕЛЕРДІ ТАЛДАУ

Фенолды натрийэтилкарбонатпен асакритикалық көміртек диоксиді ортасында карбоксилдеу. Зерттелініп отырған реакцияға асакритикалық ортаның және реакция параметрлерінің әсерін анықтау мақсатында фенолды натрийэтилкарбонатпен асакритикалық көміртек диоксиді ортасында карбоксилдеу реакциясы зерттелді. Фенолды натрийэтилкарбонатпен асакритикалық көміртек диоксиді ортасында карбоксилдеудің (фенол мен натрий-этилкарбонатының арақатынасы,  $\text{CO}_2$  қысымы, температура және реакцияны жүргізу ұзақтығы) оптималды жағдайларын анықтау барысында алынған нәтижелер 1-кестеде келтірілген.



Реакция еріткіш қатысынсыз көміртек диоксиді атмосферасында лабораториялық автоклавты қондырғыда жүргізілді. Реакция селективті салицил қышқылының түзілуімен жүреді.

1-кесте – Фенолды натрийэтилкарбонатпен асакритикалық көміртек диоксиді ортасында карбоксилдеу

№	Реакцияны жүргізу жағдайлары				Өнім шығымы, %
	Реагенттер ара-қатынасы [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH]:[NaOC(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ]	T, °C	P, атм	$\tau^*$ , сағ.	
1	1:1	160	73	3	17
2	1:1	160	73	5	19
3	3:1	160	73	5	28
4	3:1	160	73	3	44
5	3:1	220	73	3	37
6	1:1	160	73	6	17
7	1:1	160	73	7	16
8	3:1	160	73	6	25
9	3:1	160	73	7	21
10	3:1	120	73	3	20
11	3:1	140	73	3	22
12	3:1	150	73	3	31

1-кестеден көріп тұрғандай, тәжірибелерді салыстыру үшін бастапқы реагенттердің арақатынасын [фенол]:[натрийэтилкарбонат] 1:1 және 3:1-ге тең етіп жүргіздік.

*Мақсатты өнім шығымына процесс ұзақтығының әсері.*

2-кесте – Реагенттер арақатынасы  $[C_6H_5OH]:[NaOC(O)OC_2H_5] = 1:1$  тең болған кезде мақсатты өнім шығымына процесс ұзақтығының әсері

№	Реакцияны жүргізу жағдайлары				Өнім шығымы, %
	Реагенттер ара-қатынасы $[C_6H_5OH]:[NaOC(O)OC_2H_5]$	T, °C	P, атм	$\tau^*$ , сағ.	
1	1:1	160	73	3	17
2	1:1	160	73	5	19
3	1:1	160	73	6	17
4	1:1	160	73	7	16

2-кестеде көрсетілгендей, бастапқы реагенттердің арақатынасы 1:1 тең, процесс ұзақтығы 3 сағат ( $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{CO_2} = 73$  атм,  $\tau = 3$  сағ) болғанда мақсатты өнімнің шығымы 17 %-ды құрайды. Дәл осы арақатынаста, бірақ реакцияның жүру ұзақтығы 5 сағат ( $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{CO_2} = 73$  атм,  $\tau = 5$  сағ) болғанда салицил қышқылының шығымы 19 %-ды, реакцияның жүру ұзақтығы 6 сағат ( $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{CO_2} = 73$  атм,  $\tau = 6$  сағ) болғанда салицил қышқылының шығымы 17 %-ды, реакцияның жүру ұзақтығы 7 сағат ( $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{CO_2} = 73$  атм,  $\tau = 7$  сағ) болғанда салицил қышқылының шығымы 16 %-ды құрады. Осылайша реакция ұзақтығы өнім шығымына аз әсер ететінін аңғардық.

Бастапқы реагенттердің арақатынасы [фенол]:[натрийэтилкарбонат] 3:1-ге тең (3-кесте), реакцияны жүргізу параметрлері алдыңғы тәжірибедегідей ( $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{CO_2} = 73$  атм,  $\tau = 5$  сағ) болған кезде салицил қышқылының шығымы 28 %-ды құрады. Реакция ұзақтығын 5 сағаттан 3 сағатқа төмендетіп, реакцияны дәл сол параметрлерде ( $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{CO_2} = 73$  атм) жүргізгенде, өнімнің шығымы 44 %-ды құрады. Осы арақатынаста, реакцияның жүру

3-кесте – Реагенттер арақатынасы  $[C_6H_5OH]:[NaOC(O)OC_2H_5] = 3:1$  тең болған кезде мақсатты өнім шығымына процесс ұзақтығының әсері

№	Реакцияны жүргізу жағдайлары				Өнім шығымы, %
	Реагенттер ара-қатынасы $[C_6H_5OH]:[NaOC(O)OC_2H_5]$	T, °C	P, атм	$\tau^*$ , сағ.	
1	3:1	160	73	5	28
2	3:1	160	73	3	44
3	3:1	160	73	6	25
4	3:1	160	73	7	21

ұзақтығы 6 сағат ( $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}_2} = 73\text{ атм}$ ,  $\tau = 6\text{ сағ}$ ) болғанда салицил қышқылының шығымы 25 %-ды, реакцияның жүру ұзақтығы 7 сағат ( $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}_2} = 73\text{ атм}$ ,  $\tau = 7\text{ сағ}$ ) болғанда салицил қышқылының шығымы 21 %-ды құрады.

*Процесс температурасының мақсатты өнім шығымына әсері.*

4-кесте – Мақсатты өнім шығымына процесс температурасының әсері

№	Реакцияны жүргізу жағдайлары				Өнім шығымы, %
	Реагенттер арақатынасы [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH]:[NaOC(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ]	T, °C	P, атм	$\tau^*$ , сағ.	
1	3:1	160	73	3	44
2	3:1	220	73	3	37
3	3:1	120	73	3	20
4	3:1	140	73	3	22
5	3:1	150	73	3	31

Температураның салицил қышқылының шығымына әсері зерттелінді (4-кесте). Бастапқы реагенттердің арақатынасы [фенол]: [натрийэтилкарбонат] 3:1-ге тең болған кезде, 120 °C температурада ( $P_{\text{CO}_2} = 73\text{ атм}$ ,  $\tau = 3\text{ сағ}$ ) салицил қышқылының шығымы 20 %-ды, 140 °C температурада ( $P_{\text{CO}_2} = 73\text{ атм}$ ,  $\tau = 3\text{ сағ}$ ) салицил қышқылының шығымы 22 %-ды, 150 °C температурада ( $P_{\text{CO}_2} = 73\text{ атм}$ ,  $\tau = 3\text{ сағ}$ ) салицил қышқылының шығымы 31 %-ды құрады. Ал 160 °C температурада ( $P_{\text{CO}_2} = 73\text{ атм}$ ,  $\tau = 3\text{ сағ}$ ) салицил қышқылының шығымы 44 %-ға тең болды. Дәл осы арақатынаста температураның 220 °C-ге дейін көтерілуінде және процесің дәл сол параметрлерінде ( $P_{\text{CO}_2} = 73\text{ атм}$ ,  $\tau = 3\text{ сағ}$ ) салицил қышқылының шығымы 37 %-ға дейін төмендеді. Бұның себебі, әдеби шолуда айтылғандай салицил қышқылының түзілуі 200 °C-ден төмен температураларда жүреді. Ал 200 °C-ден жоғары температурада п-гидроксibenзой қышқылының түзілуі жүреді. Температураның одан ары өсуі декарбоксилдену реакциясының ықтималдығына байланысты п-гидроксibenзой қышқылының шығымын төмендетеді.

Бұл жұмыстың мақсаты фенолды натрийэтилкарбонатпен асакритикалық көміртек диоксиді ортасында карбоксилдеу реакциясының оңтайлы параметрлерін іздеу болатын. Осылайша, асакритикалық CO<sub>2</sub> ортасындағы фенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясының оңтайлы параметрлері: бастапқы реагенттердің арақатынасы [фенол]: [натрийэтилкарбонат] = 3:1;  $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}_2}=73\text{ атм}$ ,  $\tau=3\text{ сағат}$  болып табылатыны анықталды.

**Қорытынды.** Фенолды натрийэтилкарбонатпен асакритикалық көміртек диоксиді ортасында карбоксилдеу реакциясы зерттелді, тиімді параметрлер іздестірілді.

Фенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясының жүру барысына көміртек диоксидінің асакритикалық жағдайының (реакциялық орта ретінде пайдаланылатын) әсерін анықтау жұмыстары жүргізілді.

Тәжірибелерді салыстыру үшін бастапқы реагенттердің арақатынасын [фенол]:[натрийэтилкарбонат] 1:1 және 3:1-ге тең етіп, әртүрлі параметрлерде (температура, процесс ұзақтығы, CO<sub>2</sub> қысымы) жүргіздім.

Асакритикалық CO<sub>2</sub> ортасындағы фенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясының оңтайлы параметрлері: бастапқы реагенттердің арақатынасы [фенол]:[натрийэтилкарбонат]=3:1; T=160<sup>0</sup>C, P<sub>CO2</sub>=73 атм, τ=3 сағат болып табылатыны анықталды.

Алайда, фенолды натрийэтилкарбонатымен асакритикалық көміртек диоксидінің ортасында карбоксилдеу процесін жүргізудің оңтайлы параметрлерін табу бойынша жұмыстар одан әрі зерттеуді талап ететінін атап өткен жөн.

### ӘДЕБИЕТ

- [1] Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. – 2006. – Т. 1, № 1. – С. 27-51.
- [2] Ekart M.P., Benett K.L., Ekart S.M., Gurdial G.S., Liotta S.L., Eckert C.A. // *AIChE J.* – 1993. – Vol. 39. – P. 235-248.
- [3] Ecker C.A., Knutson B.L. // *Fluid Phase Equilib.* – 1993. – Vol. 83. – P. 93-100.
- [4] Baiker A. // *Chem. Rev.* – 1999. – Vol. 99, N 2. – P. 453-73.
- [5] Саид-Галиев Э.Е., Никитин Л.Н., Хохлов А.Р. // 1 Международная научно-практическая конференция «Сверхкритические флюидные технологии: инновационный потенциал России». – Ростов-на-Дону, 29 июня – 1 июля 2004 г. – С. 85-87.
- [6] Manivannan G., Swan S.P. // *Noyes Pub.* – New Jersey, 1998. – P. 1-20.
- [7] Bahrami M., Ranjbarian S. // *J. Supercritical Fluids*, in press. – 2006.
- [8] Spilimbergo S., Dehghani F., Bertucco A., Foster N.R. // *Biootechnol. Bioeng.* – 2003. – Vol. 82, N 1. P. 118-25.
- [9] White A., Burns D. // *J. Biotechnol.* – 2006. – Vol. 123, – N 4. – P. 504-15.
- [10] Zhang J., Burrows S., Gleason C., M.A. // *Matthews et al. Journal of Microbiological Methods.* – 2006. – Vol. 66, N 3. – P. 479-485.
- [11] Zuin V.G., Yariwake J.H., Bicci C. // *J. Chromatog. A.*, 2003. Vol. 985, N 1-2. P. 159-166.
- [12] Ballivet-Tkatchenko D., Chambrey S., Keiski R., Ligabue R., Plasseraud L., Richard P., Turunen H. // *Catalysis Today.* – 2006. – Vol. 118, – N 1-4. – P. 80-87.
- [13] Liu F., Wen L.-X., Li Z.-Z., Yu W., Sun H.Y., Chen J.-F. // *Materials Res. Bull.*, inpress. – 2006.
- [14] Carbon dioxide chemistry: Environmental issues / Paul J., Pradier C.M., Eds. – Cambridge: Royal Soc. Chem, 1994. – P. 402.
- [15] Крылов О.В., Мамедов А.Х. // *Успехи химии.* – 1995. – Т. 64, № 9. –С. 935.
- [16] Carbon dioxide as a Source of Carbon: Biochemical and Chemical Uses / Ed.: M. Aresta and G. Forti. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company. – 1987. – P. 429.
- [17] Коломников И.С., Лысяк Т.В. // *Успехи химии.* – 1990. – Т. 59, вып. 4. – С. 589.
- [18] Мелентьева Г.А. // *Фармацевтическая химия.* – М.: Медицина, 1979. – Т. 1. – С. 277-287.
- [19] Машковский М.Д. // *Лекарственные средства.* 10-изд. – М.: Медицина, 1987. – Т. 1. – С. 187-194; – Т. 2. – С. 320-322.
- [20] Toshinobu S., Makiko I., Hitoshi S., Tadakiro W., Tokio I., Akinori M. // Патент № 373619 (Европ.) – ИСМ. – 1991. – Вып. 41, № 7. – С. 18.
- [21] Доналдсон Н. // *Химия и технология соединений нафталинового ряда / Пер. с англ.* – М.: ГНТИХЛ, 1963. – С. 655.
- [22] Jones I.J. // *Chem. and Ind.* – 1958. – P. 228.

[23] Суербаев Х.А., Канапиева Ф.М., Сейтенова Г.Ж. Карбоксилирование гидроксигаренов щелочными солями алкилугольных кислот // Доклады академии наук Республики Таджикистан. – 2009. – Т. 52, № 10. – С. 778-784.

[24] Hirao I., Kondo T., Kito T. // Kogyo Kagaku Zasshi (Japanese). – 1969. – Vol. 72, N 3. – P. 692.

[25] Суербаев Х.А., Михненко О.Е. и др. // Фармация Казахстана. – 2004. N 5. – С. 39.

[26] Суербаев Х.А., Михненко О.Е. и др. // Нефтехимия. – 2005. – Т. 45, N 1. – С. 46.

[27] Максудов Р.Н., Новиков А.Е., Тремасов Е.Н., Гумеров Ф.М. Исследование растворимости салициловой кислоты в сверхкритическом CO<sub>2</sub> // Вестник Казанского технол. ун-та. – 2003. – № 1. – С. 207-211.

[28] Роберт-Нику М.Ц. Химия и технология химико-фармацевтических препаратов. – М.: Медгиз, 1954. – С. 442.

[29] Максудов Р.Н., Новиков А.Е., Сабирзянов А.Н., Гумеров Ф.М. // X российская конференция по теплофизическим свойствам веществ. Материалы конференции. – Казань: Редакция «Бутлеровские сообщения», 2002. – С. 82-85.

## REFERENCES

[1] Zalepugin D.Yu., Til'kunova N.A., Chernyshova I.V., Polyakov V.S. // Sverhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. 2006. Vol. 1, N 1. P. 27-51.

[2] Ekart M.P., Benett K.L., Ekart S.M., Gurdial G.S., Liotta S.L., Eckert C.A. // AIChE J. 1993. Vol. 39. P. 235-248.

[3] Ecker C.A., Knutson B.L. // Fluid Phase Equilib. 1993. Vol. 83. P. 93-100.

[4] Baiker A. // Chem. Rev. 1999. Vol. 99, N 2. P. 453-73.

[5] Caid-Galiev E.E., Nikitin L.N., Hohlov A.R. // I Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferenciya «Sverhkriticheskie flyuidnye tekhnologii: innovacionnyj potencial Rossii». Rostov-na-Donu, 29 iyunya – 1 iyulya 2004. P. 85-87.

[6] Manivannan G., Swan S.P. // Noyes Pub. New Jersey, 1998. P. 1-20.

[7] Bahrami M., Ranjbarian S. // J. Supercritical Fluids, in press. 2006.

[8] Spilimbergo S., Dehghani F., Bertuccio A., Foster N.R. // Biootechnol. Bioeng. 2003. Vol. 82, N 1. P. 118-25.

[9] White A., Burns D. // J. Biotechnol. 2006. Vol. 123, N 4. P. 504-15.

[10] Zhang J., Burrows S., Gleason C., M.A. // Matthews et al. Journal of Microbiological Methods. 2006. Vol. 66, N 3. P. 479-485.

[11] Zuin V.G., Yariwake J.H., C. Bicci. // J. Chromatog. A. 2003. Vol. 985, N 1-2. P. 159-166.

[12] Ballivet-Tkatchenko D., Chambrey S., Keiski R., Ligabue R., Plasseraud L., Richard P., Turunen H. // Catalysis Today. 2006. Vol. 118, N 1-4. P. 80-87.

[13] Liu F., Wen L.-X., Li Z.-Z., Yu W., Sun H.Y., Chen J.-F. // Materials Res. Bull., inpress. 2006.

[14] Carbon dioxide chemistry: Environmental issues / Paul J., Pradier C.M., Eds. Cambridge: Royal Soc. Chem, 1994. P. 402.

[15] Krylov O.V., Mamedov A.H. // Uspekhi himii. 1995. Vol. 64, N 9. P. 935.

[16] Carbon dioxide as a Source of Carbon: Biochemical and Chemical Uses / Ed.: M. Aresta and G. Forti. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 1987. P. 429.

[17] Kolomnikov I.S., Lysyak T.V. // Uspekhi himii. 1990. Vol. 59, vyp. 4. P. 589.

[18] Melent'eva G.A. // Farmaceuticheskaya himiya. M.: Medicina, 1979. Vol. 1. P. 277-287.

[19] Mashkovskij M.D. // Lekarstvennye sredstva. 10-izd. M.: Medicina, 1987. Vol. 1. P. 187-194; Vol. 2. P. 320-322.

[20] Toshinobu S., Makiko I., Hitoshi S., Tadakiro W., Tokio I., Akinori M. // Patent № 373619 (Evrop.). ISM. 1991. Vyp. 41, N 7. P. 18.

[21] Donaldson N. // Himiya i tekhnologiya soedinenij naftalinovogo ryada / Per. s angl. M.: GNTIHL, 1963. P. 655.

[22] Jones I.J. // Chem. and Ind. 1958. P. 228.

[23] Suerbaev H.A., Kanapieva F.M., Sejtенова G.Zh. Karboksilirovanie gidroksiarenov shchelochnymi solyami alkilugol'nyh kislot // Doklady akademii nauk Respubliki Tadjhikistan. 2009. Vol. 52, N 10. P. 778-784.

- [24] Hirao I., Kondo T., Kito T. // *Kogyo Kagaku Zasshi (Japanese)*. 1969. Vol. 72, N 3. P. 692.
- [25] Suerbaev H.A., Mihnenko O.E. i dr. // *Farmaciya Kazahstana*. 2004. N 5. P. 39.
- [26] Suerbaev H.A., Mihnenko O.E. i dr. // *Neftekhimiya*. 2005. Vol. 45, N 1. P. 46.
- [27] Maksudov R.N., Novikov A.E., Tremasov E.N., Gumerov F.M. *Issledovanie rastvorimosti salicilovoj kisloty v sverhkriticheskom SO<sub>2</sub>* // *Vestnik Kazanskogo tekhnol. un-ta*. 2003. N 1. P. 207-211.
- [28] Robert-Niku M.C. // *Himiya i tekhnologiya himiko-farmaceuticheskikh preparatov*. M.: Medgiz, 1954. P. 442.
- [29] Maksudov R.N., Novikov A.E., Sabirzyanov A.N., Gumerov F.M. // *X rossijskaya konferenciya poteplofizicheskim svojstvam veshchestv. Materialy konferencii*. Kazan': Redakciya «Butlerovskiesoobshcheniya», 2002. P. 82-85.

### Резюме

*К. М. Шалмагамбетов, Г. Ж. Жаксылыкова, Ф. М. Кханapieва,  
Н. Ж. Кудайбергенoв, Б. Г. Ауганбек*

#### КАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА НАТРИЙЭТИЛКАРБОНАТОМ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Использование диоксида углерода в качестве углерода для органического синтеза является важной проблемой современной органической химии и нефтехимии. При появлении и развитии сверхкритической флюидной технологии исследователи диоксида углерода привлекают не только как удобную среду проведения реакции, но и как экологически и безопасный реагент.

В этой работе планируется использование диоксида углерода в качестве среднего и безопасного реагента в синтезе салициловой кислоты, распределение которых может нанести вред атмосфере. Согласно плану предполагается применение диоксида углерода при синтезе натрияэтилкарбоната в качестве реагента, в качестве среды при фенольной карбоксилизации диоксида углерода в сверхкритическом состоянии.

**Ключевые слова:** фенол, натрийэтилкарбонат, сверхкритический диоксид углерода.

### Summary

*K. M. Shalmagambetov, G. Zh. Zhaksylykova, F. M. Khanapieva,  
N. Zh. Kudaibergenov, B. G. Auganbek*

#### CARBOXYLATION OF PHENOL WITH SODIUM ETHYL CARBONATE IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

The use of carbon dioxide as carbon for organic synthesis is an important problem in modern organic chemistry and petrochemistry. With the advent and development of supercritical fluid technology, carbon dioxide researchers are attracted not only as a convenient reaction medium, but also as an environmentally friendly reagent.

In this work, it is planned to use carbon dioxide as a medium and safe reagent in the synthesis of salicylic acid, the distribution of which can harm the atmosphere. According to the plan, it is planned to use carbon dioxide in the synthesis of sodium ethyl carbonate as a reagent, as a medium for the phenolic carboxylation of carbon dioxide in the supercritical state.

**Keywords:** phenol, sodium ethyl carbonate, supercritical carbon dioxide.

*Г. К. БУРКЕЕВА, А. А. ТАЙКЕН*

Карагандинский университет имени академика Е.А.Букетова,  
Караганда, Республика Казахстан

## **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ**

**Аннотация.** Реакцией радикальной сополимеризации полиэтиленгликольфумарата и метакриловой кислоты получены нерастворимые сополимеры различного массового состава. Исследовано влияние ионной силы раствора, органических растворителей на степень набухания синтезированных сополимеров. По результатам исследований можно сделать вывод, что на восприимчивость полимерных гелей к присутствию низкомолекулярных солей ( $\text{NaCl}$  и  $\text{CaCl}_2$ ), органических растворителей (ДМСО, ДМФА, этанол) существенно влияют соотношения мономерных звеньев в сополимере, а также концентрация низкомолекулярных компонентов в растворе. С уменьшением в сополимере доли метакриловой кислоты понижается чувствительность гелей к добавкам низкомолекулярных солей, органических растворителей. Это обусловлено как повышением содержания карбоксильных групп в макроцепи, так и снижением плотности полимерной сетки. Наблюдаемое влияние ионной силы подтверждает вклад как электростатических, так и гидрофобных взаимодействий в процессе набухания-коллапса исследуемых образцов. Показано, что, изменяя природу сомономера, можно получать гидрогели способные набухать или коллапсировать при изменении ионной силы, термодинамического качества раствора, а варьируя соотношение звеньев сомономеров, можно регулировать интервалы набухания и сжатия полимерных сеток. Также из результатов рентгеновского энергодисперсионного микроанализа следует, что исследуемые полимерные системы на основе сополимеров п-ЭГФ – МАК могут быть востребованы в качестве сорбентов в очистительных и обогатительных технологиях.

**Ключевые слова:** полиэтиленгликольфумарат, метакриловая кислота, сополимер, гидрогель, поликонденсация, ненасыщенная полиэфирная смола, радикальная сополимеризация.

Относительно недавно возникла и начала стремительно развиваться новая область, изучающая полимерные материалы, свойства которых могут изменяться в зависимости от параметров окружающей среды. Это новое поколение материалов называется «умные» или «интеллектуальные» полимеры. Отличительными чертами «интеллектуальных» полимеров являются их дополнительные функциональные возможности, которые выходят за пределы свойств, определяющихся структурой материала [1]. Такие материалы выполняют двойную или даже тройную функцию – собственно материала с требуемыми характеристиками, датчика на внешнее воздействие и, в некоторых случаях, устройства, «запрограммированного» на определенное поведение. Вопрос о синтезе, выборе исходных реагентов при получении подобных полимерных систем и их использовании особо актуален. Одним из

перспективных реагентов для создания интеллектуальных систем являются ненасыщенные полиэферы, представляющие собой продукты поликонденсации многоатомных спиртов и карбоновых кислот. Главной особенностью ненасыщенных полиэферов является способность достаточно легко вступать в реакции сополимеризации (отверждаться) с виниловыми мономерами при комнатной температуре без использования высоких давлений, без выделения летучих и других побочных продуктов [2]. В связи с этим становится возможным применение ненасыщенных полиэферов в качестве одного из реагентов при синтезе «интеллектуальных» полимеров, нашедших широкое практическое применение в медицине, фармацевтике, биотехнологии, нанотехнологии и во многих других отраслях человеческой жизнедеятельности.

Основываясь на исторические хронологические данные, впервые понятие «сополимеризация» ненасыщенных полиэферов было введено немецким ученым Бенигом [1]. Так многочисленные научные работы, патенты, как настоящего времени так и более раннего периода, посвящены исследованию сополимеризации ненасыщенных полиэферов с винилацетатом, стиролом и метилметакрилатом, простыми и сложными аллиловыми эфирами [2]. Анализ литературных данных показал отсутствие сведений по радикальной сополимеризации ненасыщенных полиэферов с ненасыщенными карбоновыми кислотами.

В связи с этим, настоящая работа посвящена синтезу и исследованию физико-химических свойств новых полимерных гидрогелей на основе ненасыщенного полиэфера – полиэтиленгликольфумарата (п-ЭГФ), отвержденного метакриловой кислотой (МАК). Проведен анализ сорбционных свойств синтезированных образцов в водно-солевых растворах низкомолекулярных солей (НМС), органических растворителей при изменении их концентрации и исходного состава полимерной сетки сополимеров.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный п-ЭГФ получен реакцией поликонденсации фумаровой кислоты и этиленгликоля при температуре 403-453К [5,6]. Ход реакции контролировали посредством определения кислотного числа и по объему выделившейся воды. Синтезированный полиэфир представляет собой смолообразное легкоплавкое вещество светло-желтого цвета, растворимое в хлороформе и диоксане. Полученную смолу очищали от исходных мономеров путем неоднократного промывания ацетоном.

Молекулярную массу п-ЭГФ определяли методами светорассеяния на нефелометре 2100 AN фирмы NACH и методом определения доли концевых групп, которая составляет 2500 а.е.м [7].

Радикальную сополимеризацию п-ЭГФ с МАК проводили в растворе диоксана при различных исходных массовых соотношениях сомономеров, в присутствии перекиси бензоила (ПБ) в качестве инициатора при температуре



333 К [5,7]. Синтезированные полимеры для очистки их от остатков непрореагировавших мономеров неоднократно промывали диоксаном и высушивали под вакуумом до постоянной массы.

Составы полученных сополимеров устанавливали потенциометрическим титрованием и по остаточному количеству мономеров методом хромато-масс спектроскопии на Agilent 7890А масс-селективным детектором Agilent 5975С [5,7,8,9].

Равновесную степень набухания гидрогелей определяли гравиметрическим методом. Степень набухания образцов ( $\alpha$ ) рассчитывали, как отношение массы набухшего гидрогеля в точке равновесного набухания к его исходной массе в сухом состоянии [1,3,4].

ИК-спекты образцов снимали в таблетках с KBr на спектрометре ФСМ 1201.

Электронно-микроскопическое исследование было проведено на растровом электронном микроскопе (РЭМ) MIRA 3 фирмы TESCAN. Исследования проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ [9].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сильно набухающие полимерные гидрогели представляют собой систему, легко реагирующую на изменения внешних условий. Достаточно подробно изучено поведение таких гидрогелей в растворах низкомолекулярных солей, в частности, способность гидрогелей осуществлять перераспределение их концентраций [1,3,4,10]. Проведенные исследования сополимеров полиэтиленгликольфумарата показали, что последние чувствительны к изменениям окружающей среды. Это предполагает восприимчивость исследуемых систем к ионам низкомолекулярных солей и органических растворителей.

При взаимодействии п-ЭГФ с МАК в присутствии инициатора реакции полимеризации происходит их совместная полимеризация, приводящая к образованию неплавкого полимера трехмерно-сшитой структуры [1,5]. Реакция радикальной сополимеризации п-ЭГФ с МАК протекает по следующей схеме, представленной на рисунке 1.

Результаты по сополимеризации п-ЭГФ с МАК приведены в таблице 1. Выход сополимера составил от 73 до 87 %.

Как видно из таблицы 1, при любых соотношениях исходной смеси сополимер обогащен звеньями МАК, при этом выход и степень набухания убывает по мере уменьшения последнего.

Сополимеры идентифицировали по данным ИК-спектров в соответствии с рисунком 2. Полосы, описывающие диапазон  $1550 \sim 1620 \text{ см}^{-1}$  относятся к связи  $\text{C}=\text{O}$ . В то же время полосы поглощения в ИК-спектре сополимеров п-ЭГФ-МАК в  $1758 \sim 1763 \text{ см}^{-1}$  и  $2994 \sim 2997 \text{ см}^{-1}$  характеризуют связи  $\text{C}=\text{O}$  и  $-\text{CH}_2$  соответственно, а пики в области  $1184 \sim 1190 \text{ см}^{-1}$  характерны для  $\text{COC}$  - связи. Кроме того, полосы поглощения в области  $1452 \sim 1457 \text{ см}^{-1}$  и  $1382 \sim 1389 \text{ см}^{-1}$  соответствуют связи  $-\text{CH}$  ( $\text{CH}_2$ ).

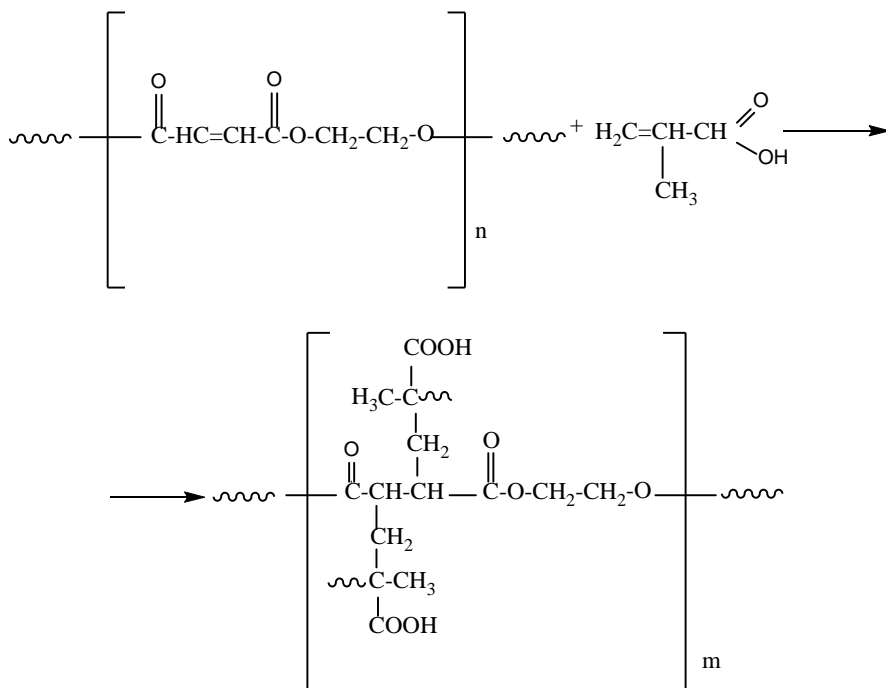


Рисунок 1 – Схема реакции радикальной сополимеризации п-ЭГФ с МАК

Таблица 1 – Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси при радикальной сополимеризации п-ЭГФ ( $M_1$ ) с МАК ( $M_2$ ) [ПБ] = 8 моль/м<sup>3</sup>, T = 333 К

Исходное соотношение мономеров, мас.%		Состав сополимера, мас.%		Выход, %
$M_1$	$M_2$	$m_1$	$m_2$	
10,03	89,97	6,65	93,35	87,30
15,08	84,92	10,23	89,77	80,73
25,07	74,93	19,25	80,75	75,07
50,05	49,95	42,09	57,91	72,52

Из литературы [10] известно, что присутствие низкомолекулярного компонента в растворе может вызвать как набухание, так и коллапс полимерной сетки. Согласно [10], добавление низкомолекулярной соли оказывает существенное влияние на полиэлектролитные гели, приводя к экранированию эффектов, связанных с зарядностью сетки. Исходя из этого, можно предположить, что характер взаимодействия сшитого полимера с ионами моно- и поливалентных солей зависит от его химического состава.

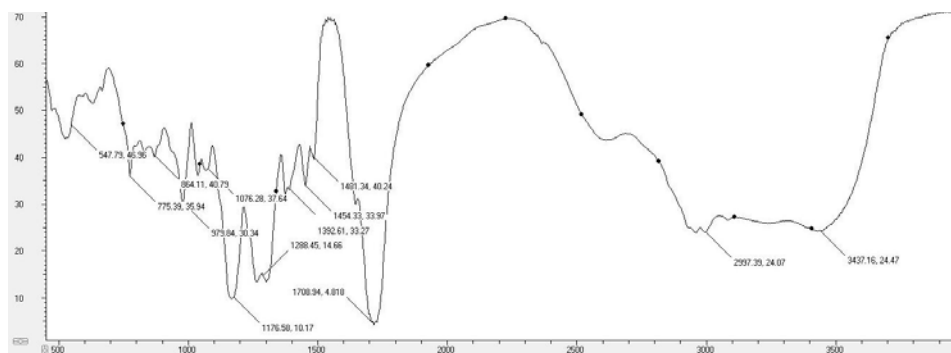


Рисунок 2 – ИК-спектр п-ЭГФ-МАК

На рисунке 3, 4 представлены экспериментальные данные зависимости степени набухания синтезированных образцов от концентрации NaCl и CaCl<sub>2</sub>.

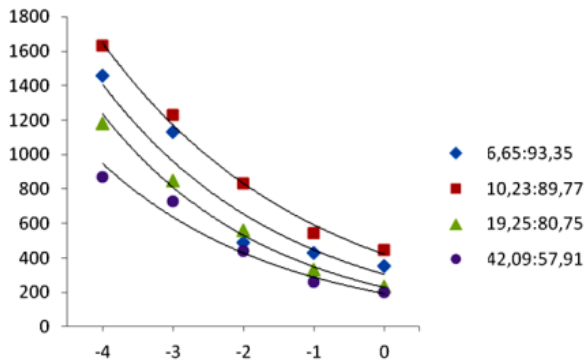


Рисунок 3 – Влияние концентрации соли NaCl на степень набухания сополимеров п-ЭГФ-МАК

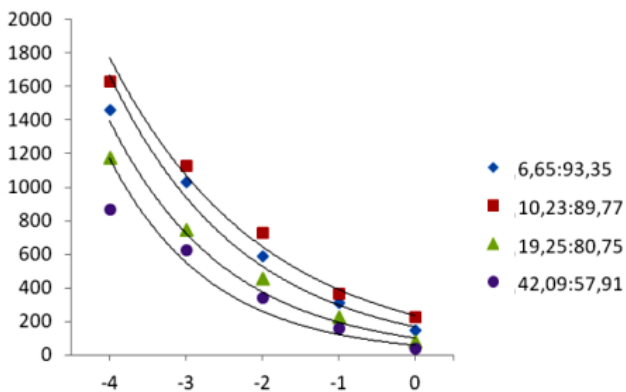


Рисунок 4 – Влияние концентрации соли CaCl<sub>2</sub> на степень набухания сополимеров п-ЭГФ-МАК

Так, при добавлении во внешний раствор низкомолекулярной соли NaCl размеры образцов полимерной сетки уменьшаются до некоторого минимального значения (рисунок 3). Как следует из анализа свойств гидрогеля, случай контракции может реализоваться при подавлении НМС электростатического притяжения одноименно заряженных групп. С этой точки зрения такое поведение исследуемых образцов в растворе НМС объясняется тем, что зависимость степени набухания от концентрации соли подчиняется полиэлектролитному режиму [1,3,4,10].

По мере увеличения концентрации низкомолекулярных соединений, мы наблюдаем коллапс исследуемых сополимеров. Следует подчеркнуть, что согласно полученным результатам, на поведение гидрогелей к присутствию низкомолекулярных солей влияет соотношение мономерных звеньев в сополимерах. Так, с увеличением доли МАК в сополимерах увеличивается чувствительность гелей к добавкам солей и переход наблюдается при более высоких значениях концентраций соли.

В продолжение исследований нами рассмотрено влияние бивалентной соли CaCl<sub>2</sub> на поведение гидрогелей п-ЭГФ-МАК. На рисунке 4 представлены экспериментальные данные по набуханию в присутствии бивалентной соли. Сопоставляя данные результаты с экспериментальными исследованиями влияния моновалентной соли, можно отметить следующее, что кривые зависимостей набухания исследуемых сополимеров в присутствии CaCl<sub>2</sub> и NaCl однотипны. Необходимо отметить, что уменьшение сорбционной емкости гидрогелей наблюдается при гораздо меньших концентрациях бивалентной соли. Это может быть связано с рядом причин: во-первых, бивалентные ионы сильнее притягиваются к противоположно заряженным группам сетки, чем моновалентные; во-вторых, бивалентные ионы способны нейтрализовать заряд большого числа противоионов внутри сетки [3,4]. Полученные нами экспериментальные данные хорошо согласуются с литературными [10].

Для подтверждения наличия ионов Ca<sup>2+</sup> проведен энергодисперсионный рентгеновский микроанализ X-Act (Oxford Instruments) сополимера п-ЭГФ-МАК 10,23:89,77 мас.%. Данный микроанализ позволяет локально определить элементный состав на поверхности образца (рисунок 6).

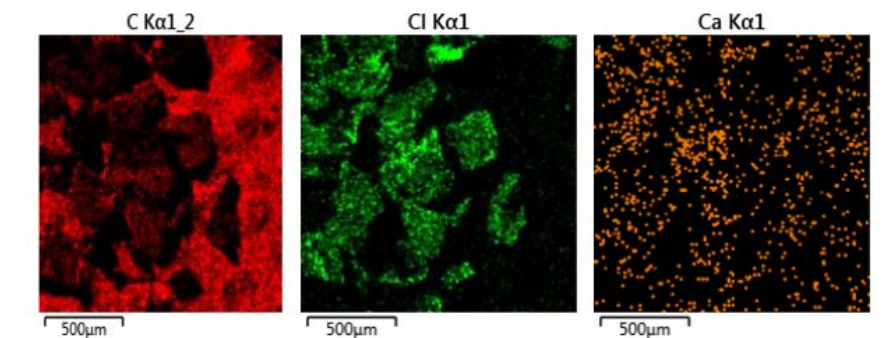


Рисунок 6 – Изображение во вторичных электронах сополимера п-ЭГФ-МАК 10,23:89,77 мас.% с ионами соли CaCl<sub>2</sub> и картирование на этом участке

Анализ проводился методом картирования поверхности образца. При выполнении определения учитывалось, что исследование проводилось на углеродном скотче и содержание углерода не учитывалось. При наложении карт распределения химических элементов, получают наличие элементов, составляющих данную микроструктуру.

Результаты рентгеновского энергодисперсионного микроанализа образца полностью подтверждают состав продукта, а распределения химических элементов на микроструктуре подтверждают наличие таких элементов, как углерод, хлор и кальций.

Учитывая изложенное, базирующееся на хорошо известных теоретических принципах и процессах, свойственных для полиэлектролитных гелей, представилось интересным исследовать микроструктуру образца п-ЭГФ-МАК 10,23:89,77 мас.%. С этой целью проведены электронно-микроскопические исследования набухших образцов в водно-солевых растворах NaCl и CaCl<sub>2</sub>. Результаты исследования приведены на рисунке 5.

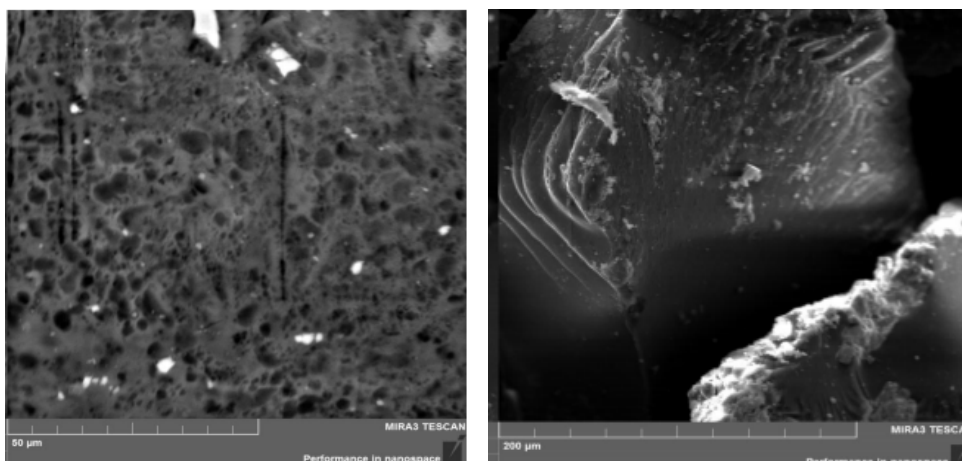


Рисунок 5 – Электронно-микроскопические снимки п-ЭГФ-МАК 10,23:89,77 мас.% NaCl (слева) и CaCl<sub>2</sub> (справа)

В продолжении исследований для получения более полной картины влияния различных факторов окружающей среды на сорбирующие свойства исследуемых образцов изучено влияние органических растворителей на степень набухания п-ЭГФ-МАК состава 10,23:89,77 мас.%.

В качестве органического компонента были выбраны диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО) и этанол, содержание которых в смеси с водой варьировалось от 0,1 до 1,0 объемных долей ( $n_0$ ). Выбор данных растворителей основан на различии их полярности.

При добавлении в среду, представляющую собой набухший в воде полимер, органического растворителя наблюдается постепенное сокращение размеров образцов (рисунок 7), что является результатом ухудшения термоди-

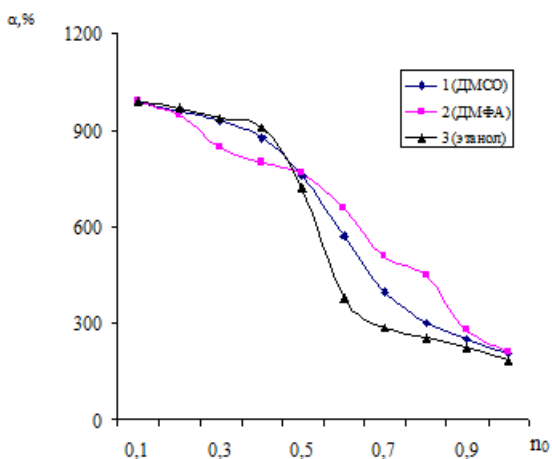


Рисунок 7 – Влияние объемной доли смеси органических растворителей ( $n_0$ ) ДМСО (1), ДМФА (2), этанола (3) на набухание гидрогеля на основе сополимера п-ЭГФ-МАК 10,23:89,77 мас.%

намического качества от присутствия растворителя [1,3,10]. Следует отметить, что функция  $\alpha(n_0)$  изменяется не скачкообразно, следовательно, данный процесс нельзя рассматривать как фазовый переход. Также необходимо отметить, что на тип кривых зависимости влияет природа органического растворителя. Так, наиболее глобулярными гидрогели становятся в этаноле, в сравнении с системами ДМФА–вода, ДМСО–вода. Данное явление можно объяснить величиной полярности и диэлектрической проницаемости рассматриваемых органических составляющих [10].

**Выводы.** Таким образом можно сделать вывод, что продемонстрированные в работе возможности управления физико-химическими свойствами полимеров на основе полиэтиленгликольфумарата позволяют создавать новые полимерные материалы полифункционального назначения с заранее заданной программой поведения. Кроме того, учитывая результаты рентгеновского энергодисперсионного микроанализа, можно сделать вывод, что исследуемые системы на основе сополимеров п-ЭГФ могут быть востребованы в качестве сорбентов в очистительных и обогащительных технологиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Burkeev M.Zh., Kudaibergen G.K., Burkeeva G.K. New Polyampholyte Polymers Based on Polypropylene Glycol Fumarate with Acrylic Acid and Dimethylaminoethyl Methacrylate // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. – № 7(91). – P. 1145-1152.
- [2] Пот У. Полиэфирные и алкидные смолы. – М.: КТС, 2009. – 380 с.
- [3] Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.M., Burkeeva G.K. et al. Effect of External Factors on the Swelling of Hydrogels Based on Poly(ethylene glycol) Maleate with Some vinyl Monomers // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – N 1(86). – P. 63-68.
- [4] Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.M., Burkeeva G.K., Kovaleva A.K. Nanocatalytic Systems Based on Poly(ethylene glycol maleate) – Acrylamide Copolymers // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2015. – N 2(88). – P. 314-319.

[5] Kudaibergen G.K., Burkeeva G.K. Constants and parameters of radical copolymerization of poly(ethylene glycol fumarate) with acrylic acid // Chemical journal of Kazakhstan. – 2018. – N 1(61). – P. 215-222.

[6] Патент № 31052. Способ получения ненасыщенных полиэфирных смол на основе пропиленгликоля, фталевого ангидрида и фумаровой кислоты / Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М.и др.; опубл. 16.03.2016. – 8 с.

[7] Burkeev M.Zh., Kudaibergen G., Burkeeva G.K. et al. The number average and mass average molecular masses of polyethylene(propylene) glycol fumarates // Bulletin of the Karaganda university. Chemistry series. – 2018. – N 2. – P. 17-22.

[8] Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. 352 с.

[9] Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. Физико-химические методы анализа / Под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2000. – 356 с.

[10] Филиппова О.Е. «Восприимчивые» полимерные гели // Высокомолекулярные соединения. – 2000. – Т. 42, № 12. – С. 2328-2352.

## REFERENCES

[1] Burkeev M.Zh., Kudaibergen G.K., Burkeeva G.K. New Polyampholyte Polymers Based on Polypropylene Glycol Fumarate with Acrylic Acid and Dimethylaminoethyl Methacrylate // Russian Journal of Applied Chemistry. 2018. N 7(91). P. 1145-1152.

[2] Pot У. Polyesters and alkyd resins. М.: КТС, 2009. 380 p.

[3] Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.M., Burkeeva G.K. et al. Effect of External Factors on the Swelling of Hydrogels Dased on Poly(ethylene glycol) Maleate with Some vinyl Monomers // Russian Journal of Applied Chemistry. 2013. N 1(86). P. 63-68.

[4] Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.M., Burkeeva G.K., Kovaleva A.K. Nanocatalytic Systems Based on Poly(ethylene glycol maleate) – Acrylamide Copolymers // Russian Journal of Applied Chemistry. 2015. N 2(88). P. 314-319.

[5] Kudaibergen G.K., Burkeeva G.K. Constants and parameters of radical copolymerization of poly(ethylene glycol fumarate) with acrylic acid // Chemical journal of Kazakhstan. – 2018. – № 1(61). – P. 215-222.

[6] Pat. № 31052. Method for producing unsaturated polyester resins based on propylene glycol, phthalic anhydride and fumaric acid / Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.M.; publ. 16.03.2016. 8 p.

[7] Burkeev M.Zh., Kudaibergen G., Burkeeva G.K. et al. The number average and mass average molecular masses of polyethylene(propylene) glycol fumarates // Bulletin of the Karaganda university. Chemistry series. 2018. N 2. P. 17-22.

[8] Golbert K.A., Wigdergauz M.S. Introduction to Gas Chromatography. М.: Chemistry, 1990. 352 p.

[9] Zolotov Yu.A., Dorokhova E.N., Fadeeva V.I. Physicochemical methods of analysis. М.: Higher. shk., 2000. 356 p.

[10] Filippova O.E. "Susceptible" polymer gels // Polymer science. 2000. Vol. 42, N 12. P. 2328-2352.

## Резюме

*Г. К. Буркеева, А. А. Тайкен*

### ҚАНЫҚПАҒАН ПОЛИЭФИР ШАЙЫРЛАРЫ НЕГІЗДЕГІ СОПОЛИМЕРЛЕРДІҢ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ ЖӘНЕ СИНТЕЗДЕУ

Полиэтиленгликольфумарат пен метакрил қышқылының радикалды сополимеризация реакциясы нәтижесінде әртүрлі массалық құрамдағы ерімейтін сополимерлері алынды. Ерітіндінің иондық күшінің, органикалық еріткіштердің синтез-

делген сополимерлердің ісіну дәрежесіне әсері зерттелді. Зерттеу нәтижелері бойынша полимерлі гелдердің төмен молекулалы тұздардың ( $\text{NaCl}$  және  $\text{CaCl}_2$ ), органикалық еріткіштердің (ДМСО, ДМФА, этанол) болуына сезімталдығына сополимердегі мономерлік байланыстардың қатынасы, сондай-ақ ерітіндідегі төмен молекулалы компоненттердің концентрациясы айтарлықтай әсер етеді деп қорытынды жасауға болады. Сополимердегі метакрил қышқылының үлесінің төмендеуімен гелдердің төмен молекулалы тұздардың, органикалық еріткіштердің қоспаларына сезімталдығы төмендейді. Бұл макроцептегі карбоксил топтарының құрамының жоғарылауымен де, полимер торының тығыздығының төмендеуімен де байланысты. Иондық күштің байқалған әсері зерттелетін үлгілердің ісіну- коллапс процесінде электростатикалық және гидрофобты өзара әрекеттесулердің үлесін растайды. Сомономердің табиғатын өзгерту арқылы иондық күш, ерітіндінің термодинамикалық сапасы өзгерген кезде ісінуге немесе коллапсқа қабілетті гидрогельдерді алуға болатындығы және сомономерлердің байланыстарының арақатынасын өзгерту арқылы полимер торларының ісінуі мен коллапс аралықтарын реттеуге болатындығы көрсетілген. Сондай-ақ, рентгендік энергодисперсиялық микроанализдің нәтижелерінен  $p$  – ЭГФ-МАК сополимерлері негізінде зерттелетін полимерлік жүйелер тазарту және байыту технологияларында сорбенттер ретінде талап етілуі мүмкін.

**Түйін сөздер:** полиэтиленгликольфумараты, метакрил қышқылы, сополимер, гидрогель, поликонденсация, қанықпаған полиэфир шайыры, радикалды сополимерлеу.

### Summary

*G. K. Burkeyeva, A. A. Taiken*

#### SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PROPERTIES OF COPOLYMERS BASED ON UNSATURATED POLYESTER RESINS

The effect of the ionic strength of a solution and organic solvents on the degree of swelling of the synthesized copolymers was study. According to the research results, it can be concluded that the susceptibility of polymer gels to the presence of low molecular weight salts ( $\text{NaCl}$  and  $\text{CaCl}_2$ ), organic solvents (DMSO, DMF, ethanol) is significantly affected by the ratio of monomer units in the copolymer, as well as the concentration of low molecular weight components in the solution. With a decrease in the proportion of methacrylic acid in the copolymer, the sensitivity of gels to the addition of low molecular weight salts and organic solvents decreases. This is due to both an increase in the content of carboxyl groups in the macrochain and a decrease in the density of the polymer network. The observed effect of ionic strength confirms the contribution of both electrostatic and hydrophobic interactions in the process of swelling-collapse of the samples under study. It was shown that by changing the nature of the comonomer, it is possible to obtain hydrogels capable of swelling or collapsing with a change in ionic strength, thermodynamic quality of the solution, and by varying the ratio of comonomer units, it is possible to regulate the swelling and compression intervals of polymer networks. It also follows from the results of X-ray energy dispersive microanalysis that the studied polymer systems based on  $p$ -EGF - MAA copolymers can be in demand as sorbents in purification and concentration technologies.

**Keywords:** polyethylene glycol fumarate, methacrylic acid, copolymer, hydrogel, polycondensation, unsaturated polyester resin, radical copolymerization.



B. S. TEMIRGAZIEV<sup>1,2</sup>, L. K. ABULYAISSOVA<sup>1</sup>, A. M. KOZHANOVA<sup>2</sup>,  
U. B. TULEUOV<sup>1</sup>, A. K. DAYROV<sup>2</sup>, P. K. KUDABAYEVA<sup>2</sup>, YE. V. MINAYEVA<sup>1</sup>,  
T. M. SEILKHANOV<sup>3</sup>, B. I. TULEUOV<sup>2</sup>, S. M. ADEKENOV<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Y.A. Buketov Karaganda State University, Karaganda, Republic of Kazakhstan;

<sup>2</sup>International Research and Production Holding "Phytochemistry",  
Karaganda, Republic of Kazakhstan;

<sup>3</sup>Sh. Ualikhanov Kokshetau State University, Kokshetau, Republic of Kazakhstan

## QUANTUM-CHEMICAL DFT-APPROACH TO THE STUDY OF SYNTHONS – 2-DEOXYECDYSONE, 2-DEOXYECDYSTERONE AND ECDYSTERONE AND THEIR VIRTUAL BIOSCREENING

**Abstract.** The geometric, energy and electronic parameters of 2-deoxyecdysterone were calculated by the quantum-chemical density functional method DFT/B3LYP/6-31G. A comparative analysis of the physical-chemical properties of the molecules of 2-deoxyecdysone, 2-deoxyecdysterone and ecdysterone that are synthons for regioselective modifications was performed. A virtual bioscreening of the phytoecdysteroids indicated was performed.

**Keywords:** phytoecdysteroids, 2-deoxyecdysone, 2-deoxyecdysterone, ecdysterone, structure, reactivity, quantum-chemical calculations, virtual screening.

**Introduction.** Ecdysteroids are hormones of molting and metamorphosis of insects and crustaceans. They are an extensive group of polyhydroxylated sterols. To date, more than 300 ecdysteroids of various structure and natural origin have been isolated and identified [1]. It is known that they have various biologically active properties that are useful for medicine and agriculture [2].

The need for chemical transformations of technologically available phytoecdysteroids is due to obtaining new analogues to study the relationship of their structure and physiological properties, for binding with the ecdysone receptor and for investigation of the mechanism of action, as well as for obtaining new derivatives for use as adaptogenic, anabolic and tonic drugs and preventive medicine remedies of new generation [3].

### EXPERIMENTAL PART

We have previously isolated the most common phytoecdysteroid, ecdysterone (20-hydroxyecdysone) **3**, and low-polar steroids 2-deoxyecdysone (2-deoxy- $\alpha$ -ecdysone) **1** and 2-deoxyecdysterone **2** from the aboveground part of *Silene fruticulosa* (Pall.) Schischk. with high yields [4, 5].

In this regard, the purpose of this work is a quantum-chemical study of the reactivity of the abovementioned molecules for their further use as technologically available synthons and carrying out virtual bioscreening. The results of optimization of the geometric parameters of molecules **1**, **3** were obtained by us earlier [6].

The density functional theory method [7] was applied in the 6-31G valence-split basis in the framework of the GAUSSIAN09 program [8] for quantum-chemical calculations of the spatial and electronic structure of molecule **2** (figure 1). Structure **2** was modeled using a chemical editor, the ChemOffice program (ChemBio 3D Ultra subprogramme), the initial optimization using the molecular mechanics method, the final optimization using the GAUSSIAN program. As a result of the complete optimization of the geometrical parameters of molecule **2**, the optimal values of the chemical bond lengths, valence and torsion angles corresponding to the minimum energy of the molecule were determined. Accounting for the local symmetry of methylene and methyl groups was not carried out due to the asymmetry of the molecule as a whole.

### RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the optimized structure of molecule **2** with stereochemical-centers; figure 2 shows the numbering of atoms in the molecule.

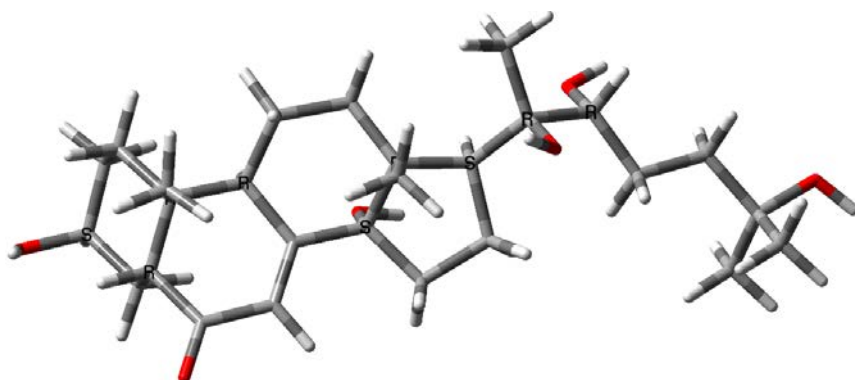


Figure 1 – Three-dimensional model of molecule **2** with an indication of chiral centers (B3LYP/6-31G method, oxygen atoms in red, hydrogen atoms in white, and carbon atoms in gray)

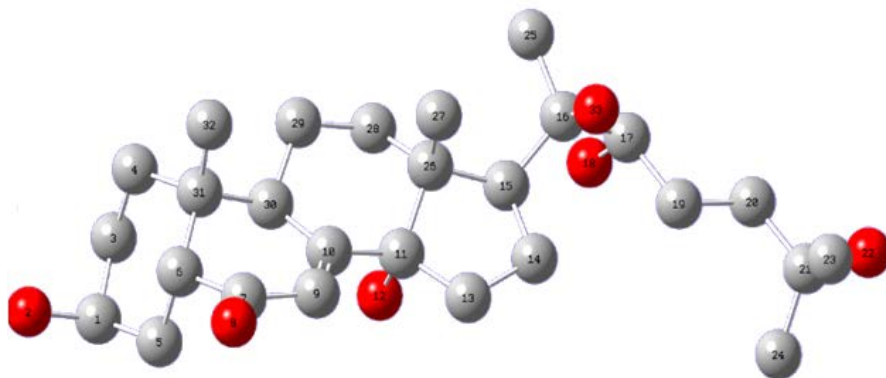


Figure 2 – The numbering of atoms in molecule **2** adopted in the calculations

Tables 1, 2 present the optimized geometrical parameters of molecule **2** calculated as a result of quantum chemical structure optimization. The theoretical values of the structural parameters of the molecule correspond to the standard values of the chemical bond lengths and valence angles. According to the results of the calculations, the **A**-ring of 5 $\beta$ -steroid, which is chair-shaped, is not distorted by the presence of a hydroxyl group. The sp<sup>2</sup>-hybridized atom C7 flattens part of ring **B**. Cyclohexane ring **C** is chair-shaped, ring **D** is envelope-shaped:

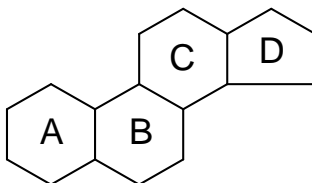


Table 1 – The bond lengths (R, Å), bond angles ( $\alpha$ , grad) in molecule **2** according to calculations using the B3LYP/6-31G method

Bond	R, Å	Angle	$\alpha$ , grad
C1-O2	1.534	C(1)-C(3)-C(4)	112.2
C1-C3	1.432	C(3)-C(1)-O(2)	117.8
C3-C4	1.527	C(5)-C(1)-C(3)	108.4
C1-C5	1.478	C(6)-C(5)-C(1)	109.1
C5-C6	1.530	C(7)-C(6)-C(5)	116.5
C6-C7	1.480	O(8)-C(7)-C(6)	121.3
C7-O8	1.212	C(9)-C(7)-O(8)	124.1
C7-C9	1.512	C(9)-C(10)-C(11)	113.0
C9-C10	1.363	C(10)-C(9)-C(7)	112.7
C10-C11	1.545	C(9)-C(10)-C(30)	111.4
C10-C30	1.540	C(10)-C(11)-C(13)	112.8
C11-C13	1.537	C(11)-C(13)-C(14)	113.4
C13-C14	1.575	O(12)-C(11)-C(13)	106.0
C14-C15	1.535	C(13)-C(14)-C(15)	111.8
C15-C16	1.542	C(14)-C(15)-C(26)	101.0
C16-C17	1.557	C(15)-C(26)-C(11)	104.5
C17-C19	1.544	C(16)-C(15)-C(14)	114.7
C20-C21	1.528	C(17)-C(16)-C(15)	108.1
C20-C19	1.575	O(18)-C(17)-C(16)	111.4
C21-O22	1.445	C(20)-C(19)-C(17)	112.5
C22-O22	1.443	C(23)-C(21)-O(22)	111.1
C21-C24	1.527	C(24)-C(21)-O(22)	108.3
C25-O25	1.451	O(22)-C(21)-C(20)	111.2

Table 2 – Torsion angles ( $\varphi$ , grad) in molecule **2** (B3LYP/6-31G)

Angle	$\varphi$ , grad
C(1)-C(3)-C(4)-C(31)	54.1
C(6)-C(5)-C(1)-C(3)	50.2
C(15)-C(14)-C(13)-C(11)	7.0
C(17)-C(16)-C(15)-C(14)	75.3
O(18)-C(17)-C(16)-C(15)	50.8
C(19)-C(17)-C(16)-C(15)	-70.3
C(20)-C(19)-C(17)-C(16)	-160.3
C(21)-C(20)-C(19)-C(17)	-179.3
O(22)-C(21)-C(20)-C(19)	179.3
O(18)-C(17)-C(16)-C(15)	50.8
O(8)-C(7)-C(6)-C(5)	-98.1
O(2)-C(1)-C(3)-C(4)	73.9
O(8)-C(7)-C(9)-C(10)	-166.1
O(33)-C(16)-C(17)-C(19)	45.7

Physical-chemical parameters of the molecule obtained in the framework of the method B3LYP/6-31G are given in table 3.

To determine the preferred sites of electrophilic and nucleophilic attacks, the reactivity indices of **2**, the boundary electron densities of the highest occupied (HOMO) and lowest unoccupied (LUMO) orbitals of the molecule, were calculated. The HOMO highest boundary density is observed for C9 and C10 atoms, which are favorable for an electrophilic attack. Indeed, under the influence of the  $\pi$ -conjugation of double bonds C7 = O8 and C9 = C10, the electron density of the latter must be shifted towards the carbon atom C9, which is consistent with a higher boundary (HOMO) density value of this atom. A nucleophilic attack should take place predominantly on the electron-depleted atoms. When analyzing deeper molecular orbitals, one can determine additional reaction centers of the molecule.

It was interesting to compare the physical-chemical properties of three related compounds – **1**, **2**, and **3** based on these calculations. The molecules of these steroids are based on the structure of a polycyclic saturated hydrocarbon estrane built from four condensed carbon rings (given above). They contain hydroxyl groups, as well as hydrocarbon side chains with two and three hydroxyl groups. The difference of molecules from each other is in hydroxyl groups number: **1** has 4 such groups, **2**–5, and **3**–6. An increase in the number of OH groups should affect the reactivity and physical properties of molecules.

Theoretical parameters calculated for structures of the title compounds by DFT/B3LYP method, for example, total energy, rotational constants and dipole moments are given in table 3. The molecular properties such as electronegativity

( $\chi$ ), chemical hardness ( $\eta$ ) and chemical softness (S) were calculated by using HOMO (the highest occupied molecular orbital) and LUMO (the lowest lying unoccupied molecular orbital) energy difference.

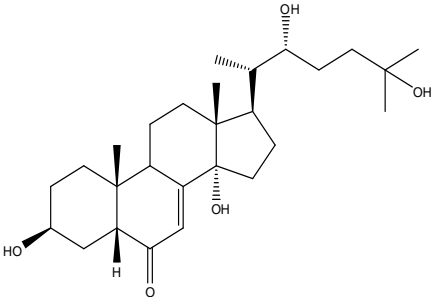
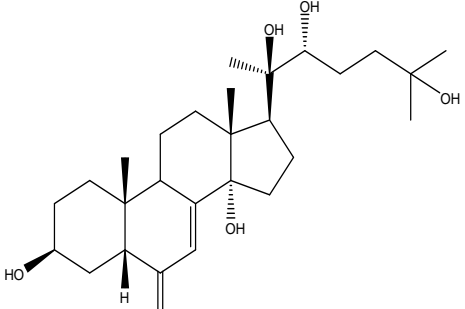
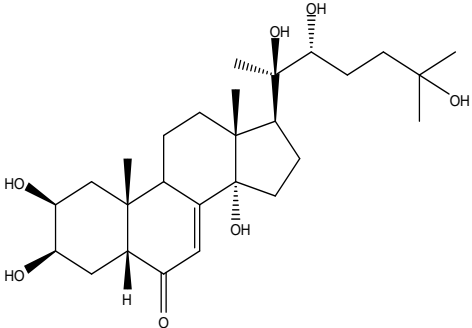
Table 3 – The physical-chemical parameters of the compounds (B3LYP/6-31G method)

Parameters	Compounds		
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Total energy (Hartree)	-1431.0520106	-1506.2419769	-1581.4320708
E <sub>HOMO</sub> (a.u.)	-0.23296	-0.22923	-0.22869
E <sub>LUMO</sub> (a.u.)	-0.04758	-0.04664	-0.04572
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	5.044	4.968	4.979
I (eV)	6.339	6.238	6.223
A (eV)	1.295	1.269	1.244
$\chi$ (eV)	3.817	3.754	3.734
$\eta$ (eV)	2.522	2.485	2.490
S (eV)	0.1983	0.2012	0.2008
Rotational constants (GHz)			
A	0.2960717	0.3185723	0.2941818
B	0.0542781	0.0510269	0.0474460
C	0.0524861	0.0495343	0.0462503
Dipole moment (Debye)			
$\mu_{\text{total}}$	5.137	6.359	4.0811
$\mu_x$	-4.628	5.639	-4.0781
$\mu_y$	2.230	2.935	0.1196
$\mu_z$	-0.043	0.127	0.0991

The following conclusions are done on the basis of the data of table 3. The values of the total electronic energy show their dependence from a number of electrons: **1**(C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>5</sub>) contains 246, **2** (C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub>) – 254, and **3**(C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>7</sub>) - 262 electrons (when increasing the OH groups). HOMO and LUMO energies are considered as reaction capability indexes. The ability of electron giving is characterized by HOMO energy and the ability of electron accepting is characterized by LUMO energy. These arise from **1** to **3** and correspond to the ionization potential (I) and the electron affinity (A), respectively: in the Hartree-Fock approximation, the ionization potential is equal to the orbital energy of the ionized molecule taken with the opposite sign, the electron affinity is defined by the same way. The values E<sub>HOMO</sub> < 0 correspond to the positive ionization potentials. The gap between HOMO and LUMO characterizes the molecular chemical stability [9] and decreases from **1** to **2** and **3**.

Some of the molecular properties were calculated theoretically using HOMO and LUMO energy difference, for example, electronegativity ( $\chi$ ), chemical hardness ( $\eta$ ) and chemical softness (S) (Table 3). The absolute electronegativity was

Table 4 – Data of PASS-prediction of the spectrum of the biological activity of molecules **1**, **2** and **3**

Compounds	Type of proposed activity	Probability (P <sub>a</sub> ), %
 <p style="text-align: center;"><b>1</b></p>	Anti-ischemic Hepatoprotective Antipsoriatic Dermatological Anti-osteoporotic Cytoprotective Anti-eczema Antitumor Immunostimulating Hypolipidemic Analeptic Antivirus Antihypercholesterolemic Anti-inflammatory Cardiotonic	91 80 79 76 73 70 69 68 66 64 58 56 53 52 51
 <p style="text-align: center;"><b>2</b></p>	Anti-ischemic Anti-osteoporotic Antipsoriatic Immunostimulating Dermatological Cytoprotective Hypolipidemic Anti-inflammatory Hepatoprotective Analeptic Antivirus Antinociceptive	99 87 84 83 82 62 61 62 60 57 51 51
 <p style="text-align: center;"><b>3</b></p>	Antinociceptive Anti-osteoporotic Immunostimulating Antipsoriatic Dermatological Anti-inflammatory Hepatoprotective Analeptic Antivirus Anti-eczema Cytoprotective	99 85 84 83 82 71 58 58 57 54 53
<p>Note: Probability of manifestation of this type of activity in biological test systems <i>in vitro</i> and <i>in vivo</i>.</p>		

calculated as a half-sum of the ionization potential and the electron affinity, the absolute chemical hardness was identified as their half-difference. The chemical softness is the inverse of the hardness. **1** has the greatest ionization potential, electronegativity, the positive electron affinity. The HOMO-LUMO gap value indicates a lower polarizability of the molecule **2**, which is consistent with the great value of its permanent dipole moment (table 3). Its highest moment is due to the presence of an odd number (5) of OH groups in molecule while two other molecules contain an even number of such groups whose dipole moments compensate each other.

The measure of resistance to change in the electronic configuration, the so-called hardness of the substance, is higher in the case of 2-deoxyecdysone, and, respectively, its softness is lower than that of two molecules. All molecules are asymmetric tops due to the different rotational constants.

Prediction of the spectrum of biological activity of steroid molecules was carried out using the PASS online computer program (Prediction of Activity Spectra for Substances) [10]. The PASS online program (<http://www.pharmaexpert.ru/passonline>) allows you to select the most promising ones from the point of view of pharmacological properties from a variety of compounds based on the principle of "sliding control" of databases of chemical compounds. The accuracy of the prediction of biological activity is about 94% [11, 12].

The following results were obtained as a result of virtual bioscreening using the PASS online program (table 4).

It can be seen from the data in Table 4 that each compound tested has potentially a wide range of biological properties. Thus, the PASS online program predicts the presence of antiischemic, hepatoprotective, antiosteoporotic, immunostimulating, antiinflammatory, and antiviral activity for almost every compound.

In this case, anti-ischemic activity is predicted with a high probability of experimental confirmation for the tested compounds, in particular, for molecules **2** and **3** with a probability of 99%, and for **1** with a probability of 91%.

The hepatoprotective properties of steroid compounds are of particular interest. As can be seen from table 4, the presence of hepatoprotective properties is predicted for each of the compounds tested, however, a relatively high probability of experimental confirmation of this activity is predicted only for molecule **1** – 80%.

Based on the data predicted, it would be advisable to carry out in-depth studies of the anti-osteoporotic properties of all molecular samples in model systems *in vitro* and *in vivo*.

**Conclusion.** Thus, using quantum chemical calculations with the help of the DFT/B3LYP method, the physical-chemical parameters of three phytoecdysteroids, ecdysterone, 2-deoxyecdysone and 2-deoxyecdysterone, were predicted and their comparative analysis was performed.

According to the results of virtual bioscreening of steroid molecules using the PASS online computer program, it was shown that all the considered compounds were interesting for real in-depth study using biological test systems for the development of original drugs.

**Acknowledgements.** This work was fulfilled under the grant project of Scientific Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan №AP05133718.

## REFERENCES

- [1] Levina I.S., Zavarzin I.V. Phytoecdysteroids: isolation, synthesis, and biological properties // *Pharmaceutical Bulletin*. 2015. N 3-4. P. 50-67.
- [2] Tuleuov B.I. Steroid compounds of plants and medicinal preparations based on them. Search, chemical modification and practical aspects of the application. Karaganda: Glasir, 2009. 208 p.
- [3] Tuleuov B.I. Phytosteroid medicines technology. Karaganda: Glasir, 2017. 112 p.
- [4] Adekenov S.M., Almagambetov A.M., Gulyakevich O.V., Zhabinsky V.N., Kozhanova A.M., Tuleuov B.I., Khabdolda G., Khripach V.A. Composition and content of ecdysteroids in plants *Silene fruticulosa* (Pall.) Schischk // *Proceedings of the NAS of Belarus. Ser. Chemical*. 2014. N 1. P. 64-67.
- [5] Kuatbayev O.U., Tuleuov B.I., Khripach V.A., Adekenov S.M. Chemical study of the aerial parts of *Silene fruticulosa* (Pall.) Schischk // *Pharmaceutical Bulletin*. 2015. N 3-4. P. 126-130.
- [6] Abulyisova L.K., Isaiynova L.A., Kutzhanova K.Zh., Kenzhetaeva S.O., Zhumakaev A.M., Almagambetov A.M., Habdolda G., Tuleuov B.I., Adekenov S.M. Quantum and chemical research of reactionary ability and computer bio screening of a molecule 20-hydroxyecdysone // *Chemical journal of Kazakhstan*. 2013. N 3. P. 135-145.
- [7] Foresman J.B., Frisch A. Exploring chemistry with electronic structure methods. Pittsburgh: Gaussian Inc., 1996. 304 p.
- [8] Gaussian 09, revision A02. M Frisch, GW Trucks, HB Schlegel, GE Scuseria, MA Robb, etc. Inc., Wallingford, CT 200, 2009.
- [9] Fleming I. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*. London: Wiley, 1976. 249 p.
- [10] Poroikov V., Filimonov D. Rational approaches to drug design // *Prous Science*. 2001. Vol. 16, N 11. P. 403-407.
- [11] Filimonov D.A., Lagunin A.A., Glorizova T.A., Rudik A.V., Druzhilovsky S.V., Pogodin P.V., Poroikov V.V. Prediction of the spectra of biological activity of organic compounds using the PASS online web resource // *Chemistry of heterocyclic compounds*. 2014. N 3. P. 483-499.
- [12] Khan T., Dixit Sh., Ahmad R., Raza S., Azad I., Joshi S., Khan A.R. Molecular docking, PASS analysis, bioactivity score prediction, synthesis, characterization and biological activity evaluation of a functionalized 2-butanone thiosemicarbazone ligand and its complexes // *Journal of Chemical Biology*. 2017. Vol. 10, Issue 3. P. 91-104.

## Резюме

*Б. С. Темірғазиев, Л. Қ. Әбуләйісова, А. М. Қожанова,  
У. Б. Төлеуов, А. К. Дауров, П. К. Құдабаева, Е. В. Минаева,  
Т. М. Сейлханов, Б. И. Төлеуов, С. М. Әдекенов*

## 2-ДЕЗОКСИЭКДИЗОН, 2-ДЕЗОКСИЭКДИСТЕРОНМЕН ЭКДИСТЕРОН – СИНТОНДАРЫН ЗЕРТТЕУДЕГІ КВАНТТЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ DFT-ӘДІСІ ЖӘНЕ ВИРТУАЛДЫ БИОСКРИНИНГІ

Тығыздық функционалы теориясының кванттық-химиялық DFT/B3LYP/6-31G әдісімен 2-дезоксидистеронның геометриялық, энергиялық және электрондық параметрлері есептелген. Региоселективті модификациялар үшін синтондар – 2-дезоксидизон, 2-дезоксидистерон мен эдистерон молеку-



лаларының физика-химиялық қасиеттерінің салыстырмалы талдауы орындалды. Аталған фитостероидтардың виртуалды биоскринингі жүргізілді.

**Түйін сөздер:** фитостероидтар, 2-дезоксизон, 2-дезоксистерон, экистерон, құрылым, реакцияға қабілеттілік, кванттық-химиялық есептеулер, виртуалды биоскрининг.

### Резюме

*Б. С. Темиргазиев, Л. К. Абуляисова, А. М. Кожанова,  
У. Б. Тулеуов, А. К. Даиров, П. К. Құдабаева, Е. В. Минаева,  
Т. М. Сейлханов, Б. И. Тулеуов, С. М. Адекенов*

### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ DFT- ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ СИНТОНОВ – 2-ДЕЗОКСИЭКДИЗОНА, 2-ДЕЗОКСИЭКДИСТЕРОНА И ЭКДИСТЕРОНА И ИХ ВИРТУАЛЬНЫЙ БИОСКРИНИНГ

Квантово-химическим методом функционала плотности DFT/B3LYP/6-31G рассчитаны геометрические, энергетические и электронные параметры 2-дезоксистерона. Выполнен сравнительный анализ физико-химических свойств молекул 2-дезоксизона, 2-дезоксистерона и экистерона – синтонов для региоселективных модификаций. Проведен виртуальный биоскрининг указанных фитостероидов.

**Ключевые слова:** фитостероиды, 2-дезоксизон, 2-дезоксистерон, экистерон, структура, реакционная способность, квантово-химические расчеты, виртуальный скрининг.

В. Д. НАЗАРОВА, Н. С. САЛИКОВА, А. У. БЕКТЕМИСОВА

Северо-Казахстанский государственный университет им. М. Козыбаева,  
Петропавловск, Республика Казахстан

## ВЫДЕЛЕНИЕ ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ РАСТЕНИЯ *LINOSYRIS VILLOSA*, СИНТЕЗ ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ НА НАЛИЧИЕ АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТИ

**Аннотация.** Исследование посвящено поиску дешевых экологичных антибактериальных средств на основе местного растительного сырья. В качестве объектов биологически активных веществ растительного сырья выбраны галловая кислота и ее производные.

Целью данной работы являлось выделение галловой кислоты из растения *Linosyris villosa*, произрастающего на севере Казахстана, и получение на ее основе дибромгалловой кислоты и динитрогалловой кислоты. Строение полученных соединений доказали с помощью тонкослойной хроматографии, измерением температуры плавления и метода ИК-спектроскопии.

Галловую кислоту и ее производные динитрогалловую и дибромгалловую кислоту изучили на антимикробную активность в отношении кишечной палочки, золотистого стафилококка, дизентерийной палочки, сальмонеллы. Изучение галловой кислоты и ее производных: дибромгалловой и динитрогалловой кислот на антимикробную активность показало, что галловая кислота не проявляет антимикробное действие, в то время как динитрогалловая кислота обладает антимикробным действием только на плотных средах (мясопептонный агар) и неактивна в жидкой питательной среде. Наилучшие показатели антибактериальной активности показали растворы дибромгалловой кислоты: наблюдали полное прекращение роста колоний патогенных бактерий на плотных средах и лизис исследованных культур микроорганизмов в жидкой питательной среде.

**Ключевые слова:** растение *Linosyris villosa*, галловая кислота, дибромгалловая кислота, динитрогалловая кислота, антимикробная активность.

**Актуальность.** В связи с ухудшающейся экологической обстановкой и ростом антибиотикоустойчивых патогенов, ослаблением иммунитета человека и снижением сопротивляемости организма к побочным эффектам действия антибиотиков бактериального и грибкового происхождения [1, 2] все актуальнее становится необходимость в поиске лекарственных препаратов с антимикробной активностью на основе растительного сырья [3-5].

Практика показывает, что, несмотря на известный факт, что растительные препараты обладают противомикробным действием, большая часть лекарственных средств, применяемых в качестве противомикробных препаратов связана с микроорганизмами или грибами. Именно открытие пенициллина привело к более поздним открытиям таких антибиотиков, как стрептомицин и хлоромидетин. Вместе с тем, широко известны примеры

проявления бактериостатических и антифунгицидных свойств лишайниками или антимикробное действие берберина у желтокорня (*Hydrastis canadensis*) [6-9].

В настоящее время сильно возрос интерес к натуральным продуктам на основе растительного сырья [10]. С одной стороны, это поясняется недовольством потребителя качеством имеющихся лекарственных антибиотиков микробного происхождения, Во-вторых, уверенностью населения в безопасности натуральных продуктов (и это и не оправдывает неограниченного применения их при самолечении).

Мы отнесем к основным преимуществам лекарственных препаратов на основе растительного сырья их относительную безопасность в сравнении с синтетическими альтернативами. Дополнительное экономическое преимущество такие препараты получают в случае применения доступного сырья на основе местных лекарственных трав [11].

Анализ литературных данных показывает, что важны все растения, содержащие активные соединения. Благоприятный лечебный эффект растительного сырья обычно является результатом сочетания вторичных продуктов, присутствующих в растении (алкалоиды, стероиды, дубильные вещества и фенольные соединения), которые синтезируются и откладываются в определенных частях или во всех частях растения [12-15].

Одним из таких биологически важных метаболитов является галловая кислота, как один из промежуточных продуктов в биосинтезе флавоновых соединений и антоцианов [16, 17].

Галловая кислота относится к природным полифенолам. Она широко распространена в растительном мире. В природе встречается галловая кислота как в свободном, так и в связанном состоянии. Галловая кислота входит в состав дубильных веществ, которые содержатся в ольховых шишках, в коре дуба, листьях чая, коре граната, генеративных органах персика, верблюжьей колючке и герани холмовой [18].

Галловая кислота входит также в состав природных полифенолов, которые относятся к биологически активным соединениям. Они используются при лечении гипертонии, ревматизма, а также как антисклеротические средства. Галловая кислота и ее производные – эллаговая и м-дигалловая кислоты ингибируют рост злокачественных опухолей [19].

Цель исследования – выделение галловой кислоты из растения *Linosyris villosa* и синтез на ее основе дибромгалловой кислоты и динитрогалловой кислоты, изучение галловой кислоты и ее производных динитрогалловой и дибромгалловой кислот на наличие антимикробной активности.

Проблема: поиск и создание лекарственных препаратов на основе флоры Северного Казахстана.

**Объект и методы исследования.** Объект исследования – растение грудница мохнатая (*Linosyris villosa*), собранная в фазу цветения в Северном Казахстане.

Это многолетнее травянистое растение с многочисленными стеблями и горизонтальным корневищем высотой 30-40 см. Листья продолговато линейные, сидячие, цельнокроенные. Цветки собраны в щитковидное соцветие желтого цвета. Химический состав растения не изучен. В народной медицине *Linosyris villosa* применяют при лечении бронхиальной астмы, стенокардии, зубной и ревматических болях [20].

*Методы исследования:* тонкослойная одномерная, двумерная хроматография; ИК-спектроскопия, определение температуры плавления.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Выделение и идентификация галловой кислоты.* Растение *Linosyris villosa* собирали в фазу цветения в Северном Казахстане, подготовили сырье (*Linosyris villosa*) в воздушно-сухом состоянии, получили водно-спиртовый экстракт, выделили и накопили галловую кислоту для проведения модификаций.

Очистку галловой кислоты вели методом кристаллизации из воды, ацетона или спирта. Идентификацию галловой кислоты вели методом многократной кристаллизации из смеси этанол – вода в соотношении 1:1. Брали 0,5 г галловой кислоты, растворяли в 15 мл смеси при нагревании. Из раствора при комнатной температуре в течение часа выпадал обильный осадок, который отфильтровывали, помещали в чашку Петри и сушили на воздухе в течение 48 часов. После двухсуточного высушивания осадок взвешивали. Выход галловой кислоты составлял 75-78%. Полученную галловую кислоту рассматривали под микроскопом. Наблюдали прозрачные иголки. Для удаления кристаллизационной воды галловую кислоту сушили в шкафу при температуре 120°C в течение часа. Температура плавления галловой кислоты составила 238-239°C.

Индивидуальную галловую кислоту изучили с помощью ТСХ на пластинках «Silufol» и одномерной бумажной хроматографии в следующих системах растворителей: бутанол-уксусная кислота-вода (4:1:5), эфир-спирт (1:1).

Сходимость расчетного элементного состава с экспериментальными данными составила 98,6%.

Полученную галловую кислоту изучили с помощью ИК-спектроскопии (рисунок 1). В спектре наблюдали полосы поглощения, соответствующие колебаниям карбонильной группы (C=O) – 1680 см<sup>-1</sup>; (C=C) бензольного кольца – 1520 см<sup>-1</sup>, 1420 см<sup>-1</sup> и (OH) – 3250 см<sup>-1</sup>, 3340 см<sup>-1</sup>.

Таким образом, на основании данных тонкослойной хроматографии, одномерной бумажной хроматографии, элементного анализа, а также ИК-спектроскопии и литературных данных, галловую кислоту идентифицировали как чистый продукт.

*Бромирование галловой кислоты.* Реакцию бромирования галловой кислоты вели бромной водой в термостате при t = 20°C, при постоянном перемешивании в течение 2 часов. В круглодонную колбу емкостью 250 мл вносили

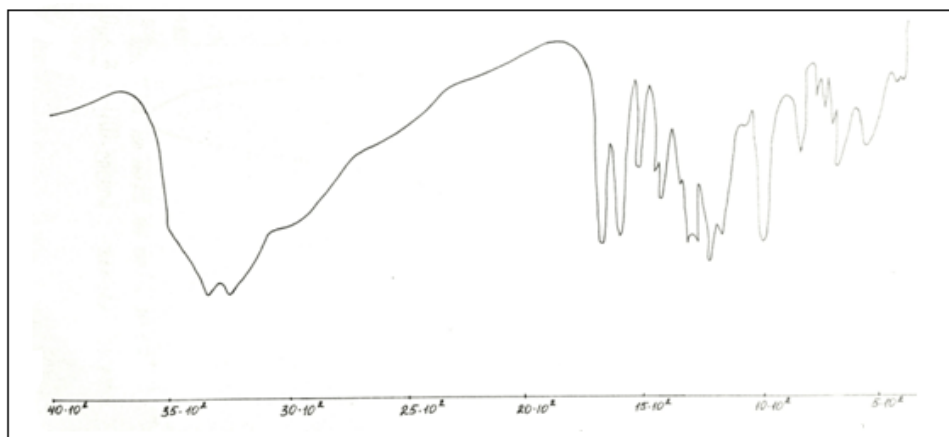


Рисунок 1 – ИК-спектр галловой кислоты

1 г (0,0058 моль) галловой кислоты, растворенной в 20 мл дистиллированной воды. Бромная вода представляла собой смесь 5 мл брома в 15 мл дистиллированной воды. Бромную воду добавляли в течение 30 мин с помощью капельной воронки. Реакционная смесь в колбе сначала приобретала красную, а затем коричневую окраску. Выделяющийся бромоводород, с помощью газоотводной трубки поглощали водой. В конце реакции содержимое колбы имело вишнево-красную окраску. Смесь из колбы переносили в стакан со льдом. Наблюдали разделение смеси на 2 зоны: нижняя – вишнево-красная и верхняя – желтая. Желтую зону экстрагировали эфиром, эфирные вытяжки объединяли, упаривали досуха. Получили иглы красно-коричневого цвета с  $t_{пл} = 120-122^\circ\text{C}$ . Полученный бромид с помощью реакции Бельштейна проверили на присутствие брома. Реакция положительная.

Индивидуальность вещества доказали с помощью ТСХ на пластинках «Silufol» в системе БУВ (4:1:5) (I),  $R_f = 0.70$ , в системе этанол – эфир (1:1) (II),  $R_f = 0.79$ .

Полученное вещество исследовали с помощью ИК-спектроскопии (рисунок 2). В спектре обнаружили полосы поглощения, соответствующие колебаниям карбонильной группы (C=O) при  $1650\text{ см}^{-1}$ , (C-Br) при  $720\text{ см}^{-1}$ , (OH) при  $3130$  и  $3450\text{ см}^{-1}$ .

На основании  $t_{пл}$ , данных ТСХ, ИК-спектроскопии, полученное соединение идентифицировали как дибромгалловую кислоту.

*Нитрование галловой кислоты.* Галловую кислоту массой 0,8 г растворили в 10 мл 0,1 н раствора азотной кислоты и вносили в круглодонную колбу емкостью 200 мл, снабженной магнитной мешалкой, реакцию нитрования вели при  $T=15^\circ\text{C}$ . В течение первого часа реакционная смесь приобретала оранжевую окраску, а затем реакцию вели при нагревании до  $80^\circ\text{C}$  на песчаной бане. По окончании реакции смесь приобретала желтую окраску.

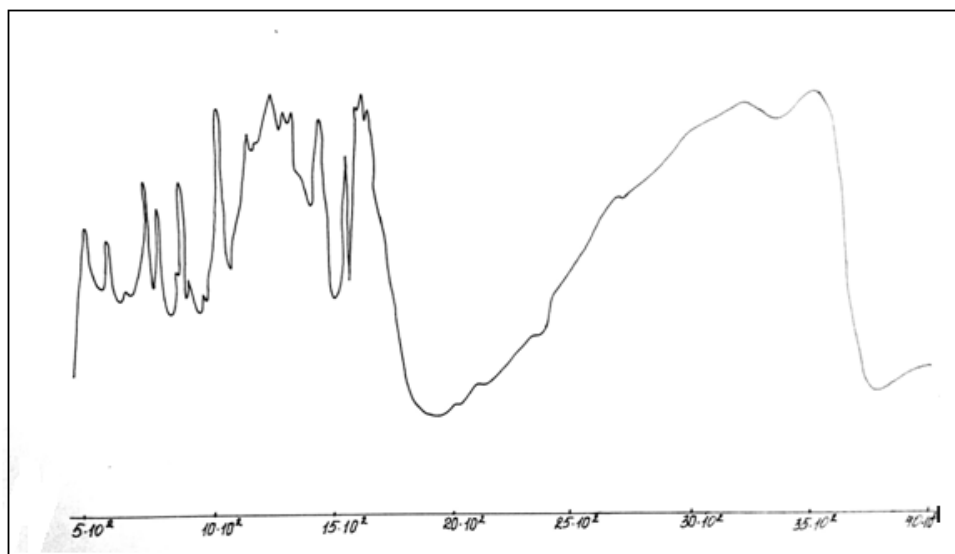


Рисунок 2 – ИК-спектр дибромгалловой кислоты

Содержимое колбы переносили в стакан, охлаждали до  $-5^{\circ}\text{C}$  и оставляли на 24 часа. Выпадение осадка не наблюдали, поэтому реакционную смесь упаривали до минимального объема (не более 5 мл), и оставшийся раствор наносили на колонку с адсорбентом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (для хроматографии) высотой (h) 2 см. На колонке наблюдали две зоны: верхняя – черная, и нижняя – желтая. Желтую зону элюировали этанолом. Собрали три фракции, которые оказались идентичными. На хроматограмме наблюдали наличие одних и тех же пятен. Фракции объединяли и упаривали досуха. Получили желтоватый осадок, который кристаллизовали из эфира в присутствии активированного угля. При стоянии выпадали кристаллы с температурой плавления  $182\text{--}184^{\circ}\text{C}$ .

Вещество изучили с помощью тонкослойной хроматографии в системах растворителей: Б:У:В (4:1:5) –  $R_f = 0,67$ . Эфир – спирт (1:1) –  $R_f = 0,84$ .

Полученное соединение изучили с помощью ИК-спектроскопии (рисунок 3). В ИК-спектре обнаружили следующие полосы поглощения, соответствующие колебаниям карбонильной группы ( $\text{C}=\text{O}$ ) –  $1720\text{ см}^{-1}$ , ( $\text{C}=\text{C}$ ) –  $1450\text{ см}^{-1}$ , ( $\text{C}-\text{NO}_2$ ) –  $1220\text{ см}^{-1}$ , ( $\text{OH}$ ) –  $3220\text{ см}^{-1}$ ,  $3450\text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, на основании  $t_{\text{пл}}$ , данных ТСХ., ИК-спектроскопии, полученное соединение идентифицировали как динитрогалловую кислоту.

*Исследование галловой кислоты и ее производных на наличие анти-микробной активности.* Для проведения эксперимента применили 1%-ые и 5%-ые спиртовые растворы галловой, дибромгалловой и динитрогалловой кислот.

В бактериологической лаборатории Департамента по контролю качества товаров и услуг по Северо-Казахстанской области исследовали воздействие приготовленных препаратов на патогенную микрофлору (кишечная палочка,

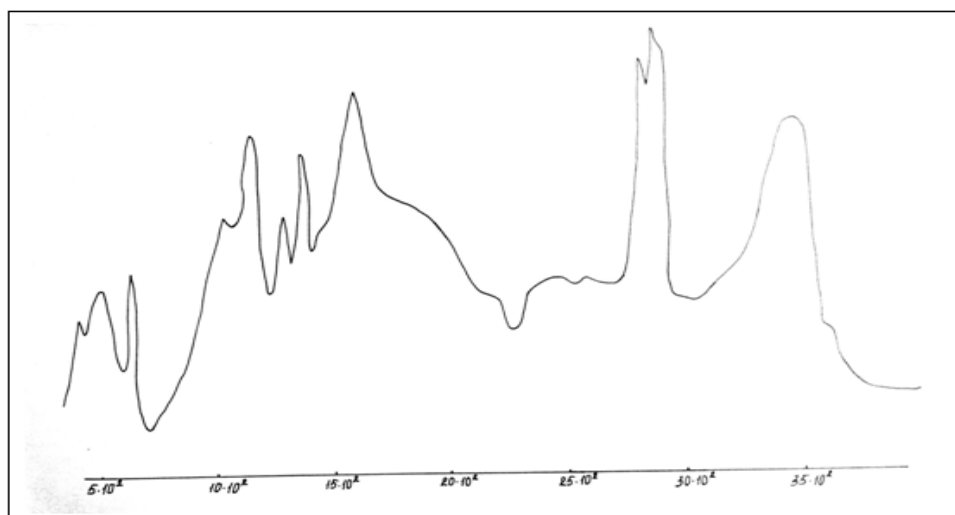


Рисунок 3 – ИК-спектр динитрогалловой кислоты

золотистый стафилококк, дизентерийная палочка, сальмонелла). Исследование проводили на двух питательных средах – мясопептонный агар и мясопептонный бульон.

При исследовании на мясопептонном агаре, в центр каждой колонии микробиологической петлей, диаметром 3 мм, капали растворы, приготовленные для исследования. Чашки Петри термостатировали 3 дня при температуре 37°C. При обследовании чашек Петри было обнаружено, что галловая кислота и ее 5%-ный раствор бактерицидным действием не обладают. В случае дибромгалловой кислоты и динитрогалловой кислоты наблюдали зоны лизиса, размеры которых приведены в таблице.

Антимикробные показатели дибромгалловой кислоты и динитрогалловой кислоты

Культуры бактерий	Зона лизиса (мм)			
	Дибромгалловая кислота		Динитрогалловая кислота	
	1,0%	5,0%	1,0%	5,0%
Сальмонелла	6	18	6	8
Дизентерийная палочка	10	22	6	9
Кишечная палочка	6	17	6	8
Золотистый стафилококк	7	24	–	–

Исследование на жидкой питательной среде (мясопептонном бульоне) осуществляли следующим образом: пипеткой на 1 мл в каждую пробирку вносили исследуемые препараты, объем капли 0,03 мл. Пробирки термостатировали при температуре 37°C. При обследовании пробирок с галловой

кислотой и динитрогалловой кислотой, изменений, характерных для лизиса патогенной флоры в жидкой среде, не обнаружили.

Таким образом, растворы дибромгалловой кислоты показали антибактериальную активность в отношении всех исследованных патогенов, наблюдали полное прекращение роста колоний на плотных средах и лизис данных культур микроорганизмов в жидкой среде.

**Заключение.** Исследование направлено на поиск экологических антибактериальных средств на основе местного растительного сырья. Исследование заключалось в выделении и накоплении галловой кислоты из растения *Linosyris villosa*, синтезе на ее основе производных – дибромгалловой кислоты, динитрогалловой кислоты. Идентификация галловой кислоты и ее производных осуществили методом тонкослойной хроматографии, определения температур плавления и ИК-спектроскопии. Исследование 1%-ых и 5%-ых спиртовых растворов галловой, дибромгалловой и динитрогалловой кислот на антибактериальную токсичность показали, что галловая кислота и ее 5%-ный раствор бактерицидным действием не обладают. Наилучшие показатели антибактериальной активности показали растворы дибромгалловой кислоты: наблюдали полное прекращение роста колоний патогенных бактерий на плотных средах и лизис исследованных культур микроорганизмов в жидкой питательной среде.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Cox G., Wright G.D. Intrinsic antibiotic resistance: mechanisms, origins, challenges and solutions // *Int. J. Med. Microbiol.* – 2013. – № 303. – P. 287-292.
- [2] Davies J., Davies D. Origins and evolution of antibiotic resistance // *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* – 2010. – № 74. – P. 417-433.
- [3] Gull I., Sohail M., Aslam M.S. Phytochemical, toxicological and antimicrobial evaluation of *Lawsonia inermis* extracts against clinical isolates of pathogenic bacteria // *Ann. Clin. Microbiol. Antimicrob.* – 2013. – № 12: 36.
- [4] Gonzalez-Lamothe R., Mitchell G., Gattuso M., Moussa S., Malouin D.F., Bouarab K. Plant antimicrobial agents and their effects on plant and human pathogens // *Int. J. Mol. Sci.* – 2009. – № 10. – P. 3400-3419.
- [5] Baym M., Stone L.K., Kishony R. Multidrug evolutionary strategies to reverse antibiotic resistance // *Science.* – 2016. – № 351: 6268.
- [6] Halama P., Haluwin Ch. Antifungal activity of lichen extracts and lichenic acids // *BioControl.* – № 49(1). – P. 95-107.
- [7] Abuiraq L., Kanan G., Wedyan M., El-Oqlah A. Efficacy of extracts of some lichens for potential antibacterial activity // *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.* – 2015. – № 6. – P. 318-331.
- [8] Udvardy A., Miskovics A., Sipos A. A perspective on the anti-infective activity of Goldenseal (*Hydrastis Canadensis*) and its contribution to the development of multidrug pump inhibitors // *International Bulletin of Drug Research.* – 2015. – № 5(8). – P. 1-11.
- [9] Phuong M.L., McCooye M., Windust A. Characterization of the alkaloids in goldenseal (*Hydrastis canadensis*) root by high resolution Orbitrap LC-MS<sup>n</sup> // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2013. – № 405. – P. 4487-4498.
- [10] Newton S.M., Lau C., Gurcha S.S., Basra G.S., Wright C.W. The evaluation of forty-three plant species for in vitro antimycobacterial activities; isolation of active constituents from *Psoralea corylifolia* and *Sanguinaria Canadensis* // *J. Ethnopharmacol.* – 2002. – № 79. – № (1). – P. 57-67.



- [11] Walsh C. Opinion - anti-infectives: where will new antibiotics come from? // *Nat. Rev. Microbiol.* – 2003. – № 1(1):65.
- [12] Edwin H. Natural polyphenols (vegetable tannins) as drugs: possible modes of action // *J. Nat. Prod.* – 1996. – № 2. – P. 205-215.
- [13] De Smet P.A. The role of plant-derived drugs and herbal medicines in healthcare // *Drugs.* – 1997. – № 54. – P. 801-840.
- [14] Kamal G.M., Gunaherath B. Plant Steroids: Occurrence, Biological Significance, and Their Analysis. – <https://onlinelibrary.wiley.com/>
- [15] Barbehenn R.V., Constabel C.P. Tannins in plant-herbivore interactions // *Phytochemistry.* – 2011. – Vol. 72. – Issue 13. – P. 1551-1565.
- [16] Mustafa N.R., Verpoorte R. Phenolic compounds in *Catharanthus roseus* // *Phytochem. Rev.* – 2007. – № 6. – P. 243-258.
- [17] Jaakola L., Hohtola A. Effect of latitude on flavonoid biosynthesis in plants // *Plant, cell & environment.* – 2010. – Vol. 33, № 47. – P. 1239-1247.
- [18] Fitzpatrick L.R., Woldemariam T. *Comprehensive Medicinal Chemistry III.* – Chapter 5.16.4.5 Gallic Acid. – Elsevier, 2017. – 4536 p.
- [19] Nayeem N., SMB A., Salem H., Ahel-Alfgy S. Gallic Acid: A Promising Lead Molecule for Drug Development // *Journal of Applied Pharmacy.* – 2016. – № 8: 2.
- [20] Тюкавкина Н.А. *Органическая химия. Кн 2.* – М.: Дрофа, 2008. – 592 с.

## REFERENCES

- [1] Cox G., Wright G.D. Intrinsic antibiotic resistance: mechanisms, origins, challenges and solutions // *Int. J. Med. Microbiol.* 2013. № 303. P. 287-292.
- [2] Davies J., Davies D. Origins and evolution of antibiotic resistance // *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 2010. № 74. P. 417-433.
- [3] Gull I., Sohail M., Aslam M.S. Phytochemical, toxicological and antimicrobial evaluation of *Lawsonia inermis* extracts against clinical isolates of pathogenic bacteria // *Ann. Clin. Microbiol. Antimicrob.* 2013. № 12: 36.
- [4] Gonzalez-Lamothe R., Mitchell G., Gattuso M., Moussa S., Malouin D.F., Bouarab K. Plant antimicrobial agents and their effects on plant and human pathogens // *Int. J. Mol. Sci.* 2009. № 10. P. 3400-3419.
- [5] Baym M., Stone L.K., Kishony R. Multidrug evolutionary strategies to reverse antibiotic resistance // *Science.* 2016. № 351: 6268.
- [6] Halama P., Haluwin Ch. Antifungal activity of lichen extracts and lichenic acids // *BioControl.* № 49(1). P. 95-107.
- [7] Abuiraq L., Kanan G., Wedyan M., El-Oqlah A. Efficacy of extracts of some lichens for potential antibacterial activity // *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.* 2015. № 6. P. 318-331.
- [8] Udvardy A., Miskovics A., Sipos A. A perspective on the anti-infective activity of Goldenseal (*Hydrastis Canadensis*) and its contribution to the development of multidrug pump inhibitors // *International Bulletin of Drug Research.* 2015. № 5(8). P. 1-11.
- [9] Phuong M.L., McCooye M., Windust A. Characterization of the alkaloids in goldenseal (*Hydrastis canadensis*) root by high resolution Orbitrap LC-MS<sup>n</sup> // *Anal. Bioanal. Chem.* 2013. № 405. P. 4487-4498.
- [10] Newton S.M., Lau C., Gurcha S.S., Basra G.S., Wright C.W. The evaluation of forty-three plant species for in vitro antimycobacterial activities; isolation of active constituents from *Psoralea corylifolia* and *Sanguinaria Canadensis* // *J. Ethnopharmacol.* 2002. № 79. № (1). P. 57-67.
- [11] Walsh C. Opinion - anti-infectives: where will new antibiotics come from? // *Nat. Rev. Microbiol.* 2003. № 1(1):65.

- [12] Edwin H. Natural polyphenols (vegetable tannins) as drugs: possible modes of action // J. Nat. Prod. 1996. № 2. P. 205-215.
- [13] De Smet P.A. The role of plant-derived drugs and herbal medicines in healthcare // Drugs. 1997. № 54. P. 801-840.
- [14] Kamal G.M., Gunaherath B. Plant Steroids: Occurrence, Biological Significance, and Their Analysis. <https://onlinelibrary.wiley.com/>
- [15] Barbehenn R.V., Constabel C.P. Tannins in plant-herbivore interactions // Phytochemistry. 2011. Vol. 72. Issue 13. P. 1551-1565.
- [16] Mustafa N.R., Verpoorte R. Phenolic compounds in Catharanthus roseus // Phytochem. Rev. 2007. № 6. P. 243-258.
- [17] Jaakola L., Hohtola A. Effect of latitude on flavonoid biosynthesis in plants // Plant, cell & environment. 2010. Vol. 33, № 47. P. 1239-1247.
- [18] Fitzpatrick L.R., Woldemariam T. Comprehensive Medicinal Chemistry III. Chapter 5.16.4.5 Gallic Acid. Elsevier, 2017. 4536 p.
- [19] Nayeem N., SMB A., Salem H., Ahel-Alfay S. Gallic Acid: A Promising Lead Molecule for Drug Development // Journal of Applied Pharmacy. 2016. № 8: 2.
- [20] Tyukavkina N.A. Organicheskaya himiya. Kn 2. M.: Drofa, 2008. 592 p.

### Резюме

*В. Д. Назарова, Н. С. Саликова, А. Ә. Бектемісова*

#### ГАЛЛ ҚЫШҚЫЛЫН *LINOSYRIS VILLOSA* ӨСІМДІГІНЕН БӨЛІП АЛУ, ОНЫҢ ТУЫНДЫЛАРЫН СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ МИКРОБҚА ҚАРСЫ БЕЛСЕНДІЛІГІНІҢ БОЛУЫНА ЗЕРТТЕУ

Зерттеу жұмыстары жергілікті өсімдік шикізаты негізінде арзан, экологиялық таза бактерияға қарсы препараттарды іздеуге арналған. Өсімдік шикізатының биологиялық белсенді заттарының нысандары ретінде галл қышқылы және оның туындылары таңдалды.

Аталмыш жұмыстың мақсаты, галл қышқылын Қазақстанның солтүстік өңірінде өсетін *Linomyrs villosa* өсімдігінен бөліп алу және оның негізінде дибромгалл қышқылы мен динитрогалл қышқылын алу болып табылды. Алынған қосылыстардың құрылысы жұқа қабатты хроматография, балку температурасын өлшеу және ИҚ-спектроскопия әдістерімен дәлелденді.

Галл қышқылы мен оның туындылары – динитрогалл және дибромгалл қышқылдарының ішек таяқшасына, алтын стафилококкқа, дизентерия таяқшасына, сальмонеллаға қатысты микробқа қарсы белсенділігі зерттелді. Галл қышқылы мен оның туындылары – динитрогалл және дибромгалл қышқылдарының микробқа қарсы белсенділігін зерттеу, галл қышқылы микробқа қарсы әсер танытпайтынын, ал динитрогалл қышқылы микробқа қарсы әсерді тек қатты орталарда (етпептонды агарда) танытатыны және сұйық қоректік ортада белсенді емес екенін көрсетті.

Ең жақсы бактерияға қарсы белсенділік көрсеткен дибромгалл қышқылының ерітінділері: патогендік бактериялар колонияларының қатты ортада өсуінің толық тоқтауын және сұйық қоректік ортада зерттелген микроағзалар түрлерінің лизисін байқадық.

**Түйін сөздер:** *Linomyrs villosa* өсімдігі, галл қышқылы, дибромгалл қышқылы, динитрогалл қышқылы, микробқа қарсы белсенділік.

---

---

### Summary

*V. Nazarova, N. Salikova, A. Bektemissova*

#### ISOLATION OF GALLIC ACID FROM LINOSYRIS VILLOSA PLANT, SYNTHESIS OF ITS DERIVATIVES AND STUDYING THEM FOR ANTIMICROBIAL ACTIVITY

The research focuses on finding cheap, eco-friendly antibacterial agents based on local plant materials. Gallic acid and its derivatives were selected as objects of biological active substances of plant raw materials.

The aim of this work was to isolate Gallic acid from the *Linomyrsis villosa* plant growing in the north of Kazakhstan and to obtain dibromogallic acid and dinitrogallic acid on its basis. The structure of the obtained compounds was proved using thin-layer chromatography, measuring the melting point and the method of IR spectroscopy.

Gallic acid and its derivatives, dinitrogallic and dibromogallic acid, were studied for antimicrobial activity against *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, dysentery bacillus, *Salmonella*. The study of Gallic acid and its derivatives: Dibromogallic and Dinitrogallic acids for antimicrobial activity showed that Gallic acid does not exhibit antimicrobial effect, while dinitrogallic acid has an antimicrobial effect only on solid media (meat-peptone agar) and is inactive in a liquid nutrient medium. The best indicators of antibacterial activity were shown by Dibromogallic acid solutions: a complete cessation of the pathogenic bacteria colonies growth on solid media and lysis of the studied cultures of microorganisms in a liquid nutrient medium were observed.

**Keywords:** *Linomyrsis Villosa* plant, gallic acid, dibromogallic acid, dinitrogallic acid, antimicrobial activity.

*К. М. ШАЛМАГАМБЕТОВ, Г. Ж. ЖАҚСЫЛЫКОВА, Ф. М. КАНАПИЕВА,  
Н. Ж. ҚҰДАЙБЕРГЕНОВ, Қ. Е. НАРПАЙ, Д. Б. МАМЫРХАН, М. БУЛЫБАЕВ*

Өл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан Республикасы

## ЦИКЛОГЕКСЕНДІ ҮШКОМПОНЕНТТІ $PdCl_2(PPh_3)_2-PPh_3-AlCl_3$ ЖҮЙЕСІ ҚАТЫСЫНДА ГИДРОЭТОКСИКАБОНИЛДЕУ

**Аннотация.** Көміртек моноксиді негізінде синтетикалық талшықтар мен пласт-массаларды, дәрілік препараттарды, жақпа майларды, еріткіштер мен жағармайлардың жоғары октанды коспаларын алудың негізгі шикізаты болып табылатын оттегі құрамды органикалық қосылыстарды синтездеуге болады. Соңғы 80-жыл бойы жүргізілген зерттеулердің барлығы карбон қышқылдарының күрделі эфирлерін синтездеудің дәстүрлі әдістерімен салыстырғанда қанықпаған қосылыстарды көміртек моноксидімен гидроалкоксикарбонилдеу әдісі барлық жағынан ең тиімді жолы екендігін айқындап отыр, себебі: олефиндерді (мұнай өнімдері) көміртек моноксиді (мұнай өнімдері және де көптеген өндірістердің көптоннажды зиянды қалдықтары) және спирттермен гомогенді металлокомплектті катализаторлар қатысында гидроалкоксикарбонилдеу реакциясы карбон қышқылдарының күрделі эфирлерін бір сатыда оңай әрі тиімді синтездеуді мүмкін етеді. Кейбір эфирлер биологиялық активтілікке ие және дәрілік препараттардың негізі компоненті болып табылады.

Келтірілген жұмыста циклогексенді көміртек моноксиді және этанолмен үш-компонентті  $PdCl_2(PPh_3)_2-PPh_3-AlCl_3$  металлокомплектті катализатор қатысында карбонилдеу жолы арқылы циклогексанкарбон қышқылының этил эфирін синтездеудің ең оңтайлы, әрі қарапайым, тиімді әдісі екендігі анықталды. Алынған синтез өнімі – циклогексанкарбон қышқылының этил эфирі тағам өндірісінде, фармацевтикада, парфюмерлік заттар саласында аса маңызды қоспа – ароматизатор болып табылады.

**Түйін сөздер:** циклогексен, көміртек моноксиді, дихлорбис(трифенилфосфин)палладий (II), алюминий (III) хлориді, гидроалкоксикарбонилдеу.

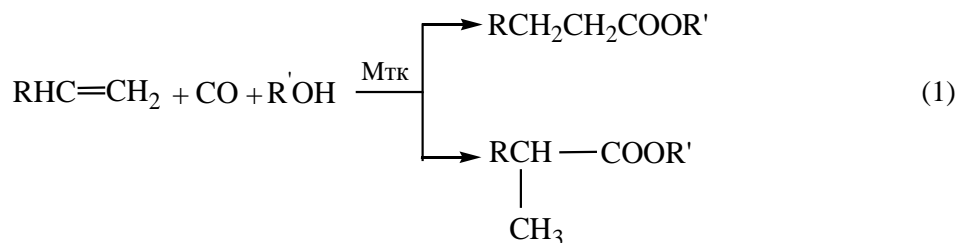
Соңғы уақыттарда бүкіл әлемде көміртек оксидтерін пайдалану негізіндегі өндістік технологиялар дамуда. Көміртек моноксидін пайдалану негізіндегі процестердің дамуы бір қатар себептермен байланысты. Негізгі себептерінің бірі болып альтернативті шикізат көздерін пайдалану қажеттілігі саналады. XIX ғасырдың 40-жылдарынан бастап химия өндірісіндегі негізгі шикізат көзі мұнай болып келді және сонын негізінде мұнай химиясы өндірісі қарқынды түрде дамыды, алайда қазіргі таңдамұнай өндіру темпінің төмендеуі тенденциясы орын алып, оны алмастыра алатын тиімді процестерді іздестіру жұмыстары жолға қойылған.

Негізінде карбонилдеу арқылы карбон қышқылдары, оксидқышқылдары, қышқыл ангидридтері, лактондар, спирттер, жай және күрделі эфирлер, альдегидтер мен кетондарды синтездеу мүмкін болып отыр. Мұндай реакцияларды көпшілігі қазіргі таңда жақсы зерттеліп дамып келеді, алайда бірқатар процестердің өндіріске енгізерліктей барынша тиімдірек, яғни салыстырмалы

түрде аткивтілігі мен селективтілігі жоғарырақ каталитикалық жүйелерін іздестіру бағытындағы жұмыстар әліде жалғасуда.

Қанықпаған қосылыстарды карбонильдеу арқылы практикалық маңыздылыққа ие сан түрлі карбонил топтары бар қосылыстарды синтездеуге болады. Бұл реакцияға қызығушылықты қанықпаған қосылыстарды мұнайдан өзге шикізаттардан (табиғи газ, көмір) алудың мүмкіндігін арттырып, айқындап берді [1-5].

Олефиндердің CO және H<sub>2</sub>O-мен өзара әрекеттесуі сызықтық немесе тармақталған құрылысты карбон қышқылдарының пайда болуына әкеледі. Суды спиртпен ауыстырғанда карбон қышқылдарының күрделі эфирлері алынады. Пайда болатын қышқылдардың құрылысы бірінші кезекте қолданылатын катализаторлардың табиғатына, сондай-ақ оларды қолдану жағдайларына байланысты. Периодтық жүйенің VIII-тобы металдары негізіндегі катализаторлардың қатысуымен көбінесе сызықты және α-метилтармақталған карбон қышқылдарының туындылары пайда болады. Қышқылды катализаторларды пайдалану кезінде негізінен α, α-диалкил тармақталған карбон қышқылдары алынады [6].



R= H, Alk, Ar

Мтк = металлокомпексті катализатор

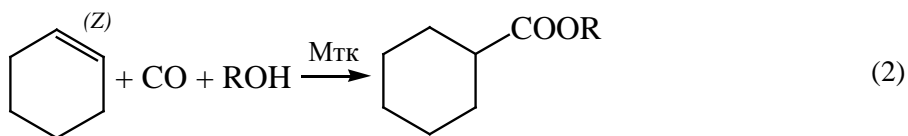
α-Олефиндерден және күрделі эфирлерден қаныққан, сызықты карбон қышқылдарының күрделі эфирлерінің синтезі немесе диендерден және алкиндерден қанықпаған карбон қышқылдарының синтезі (R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PdXR' құрамды палладий комплекстерімен промоторлар болып табылатын Ti, Tl, Ni, Fe, Cu, Mn, Cr, Pd, Zn, Co, Sn-хлоридтерінің қатысында жүзеге асады (мұндағы R=арильді, пиперидинді, пирролидинді топтармен орынбасқан немесе алмастырылмаған алкил, оксиалкил, циклоалкил, диалкиламин, тиоалкил, тиоарилдер; R'= H, Cl, Br, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>алкил, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>ацил, C<sub>12</sub>аралкилдер).

Осы уақытқа дейін алкендерді гидроэтирфикациялау бағытында көптеген [7-30] зерттеулер жүргізіліп, олардың айналу дәрежелері және реакцияға қабілеттіліктері зерттелді. [25, 26, 27] жұмыстарында пропен, пентен-1, гептен-1, октен-1, гексен-1, изобутилен секілді біріншілік алкендерді және өзге де терминалды алкендерді (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>-SnCl<sub>2</sub> катализаторлары қатысында (70-95 °C, 1-4 МПа, 3 сағат уақыт көлемінде) карбонилдеу процесіне әр түрлі факторлар әсері зерттелген. Қолданылатын каталитикалық жүйенің құрылымына байланысты алынатын эфирлердің шығымы 70-95 %

аралығында вариацияланған. Соңғы уақыттарда жүргізілген зерттеу жұмыстарының басым көпшілігі гексен, октен, децен, додецендерді карбонилдеу процесстерін зерттеуге бағытталған. Атап айтқанда, гексен-1-ді  $\text{PdCl}_2\text{-6PPh}_3\text{-5TSA}$  жүйесі қатысында  $125\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $0,8\text{ МПа}$  жағдайында [28, 29],  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$  қатысында  $120\text{ }^\circ\text{C}$  температурада  $2,5\text{ МПа}$  қысымда 5 сағат көлемінде [10, 17] карбонилдеу жүргізіп  $98\%$  селективтілікпен  $84\text{-}93,8\%$  өнім алған.

Сызықты эфирлер бағытындағы селективтілікті арттыру мақсатында [30] жұмыстарында  $\text{PdCl}_2$  – монофосфинді лиганда –  $\text{LiCl}$  – Льюис қышқылы жүйелерімен алкендерді гидрометоксикарбонилдеу жүргізілді. Процесске  $\text{CO}$  қысымы, еріткіштер мен із салушы катализатордың табиғаты секілді параметрлердің әсер ететіндігі анықталды.  $\text{PdCl}_2\text{-P}(\text{-p-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{)}_3\text{-LiCl-SnCl}_2$  катализаторымен ( $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}} = 2,4\text{ МПа}$ , 22 сағ.) 1-додеценді гидрометоксикарбонилдеу жоғары шығыммен ( $93\%$ ) орындалған. Дәл осы каталитикалық жүйесі қатысында октен-1 және тетрадецен-1-ді де карбонилдеу нәтижелері жоғары өнімділікпен ( $96\%$ ) 22 сағат көлемінде жүргізілген. Бұған дейін октен-1-ді  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-PPh}_3\text{-p-TsOH}$  жүйесі қатысында метанолмен және  $\text{CO}$ -мен  $80\text{ }^\circ\text{C}$  температура мен  $2,1\text{ МПа}$  қысым жағдайында карбонилдеу жұмыстары  $74\%$  шығым нәтиже берген, алайда субстраттың конвекциясы 3,5 сағ. жүзеге асқан [15]. Жоғарыда қарастырылған зерттеулердің көпшілігі алкендерді канбонильдеудегі басты мәселе болып табылатын сызықты изомердің шығымын арттыру бағытында жүргізілген, себебі түзілген өнімнің сызықты изомерінің практикалық маңызы өте зор.

Сонымен қатар қазіргі таңда циклоолефиндерден көміртек монооксиді, спирттер немесе фенолдар қатысында алынатын циклоалкокарбон қышқылдар мен олардың күрделі эфирлері дәрілік және медициналық препараттарды синтездеудің маңызды шикізаттары болып табылады, сол себепті оларды алудың тиімді катализаторларын, параметрлерін іздеу мен кинетикасы мен термодинамикасын зерттеу жұмыстары көбірек жүргізілуде [3, 4, 6].



$\text{R} = \text{H, Alk, Ar}$

$\text{Mтк}$  = металлокомпексті катализатор

Осы бағыттағы бір қатар жұмыстарда [31-47] циклогексенді спирттермен  $\text{Pd}$ -компекстері – органофосфиндер – күшті протонды қышқылдар жүйелер қатысында кинетикасы мен механизмі зерттелген.

Карбон қышқылдарының күрделі эфирлері лактар мен бояғыш компоненттер құрамында пестицидтер, еріткіштер ретінде; парфюмерлік композициялар құрамында хос иістендіргіштер ретінде; әр түрлі типтегі жанармайлар

құрамында присадкалар ретінде; полимерлі материалдар құрамында қоспалар ретінде және т. б. негізгі қоспалар ретінде кең практикалық қолданысқа ие [3, 6, 48]. Бұл қосылыстарды химиялық және фармацевтикалық синтезде жартылай өнімдер ретінде қолдану аса маңызды жолдарының бірі болып табылады [5, 6, 49]. Кейбір күрделі эфирлер дәрілік препараттардың компоненті болып табылады. Осыған орай карбон қышқылдарының күрделі эфирлерін синтездеу жолдарын анализдеп, жүйеге келтіру аса маңызды болып табылады.

Жоғарыда келтірілген әдебиеттер зерттеулеріне сүйене отырып қанықпаған қосылыстарды, әсіресе олефиндерді карбонилдеу процестері практикалық маңызы зор әртүрлі органикалық қосылыстарды синтездеудің қазіргі таңдағы ең тиімді жолы екендіне көз жеткізуге болады. Күрделі эфирлерді, карбон қышқылдарын, альдегидтер мен өзге де органикалық қосылыстарды алудың басқа әдістеріне қарағанда олефиндерді гидроалкоксихарбонилдеу процестерінің бірсатылылығы, процесті жүргізудің оңайлығы, бастапқы шикізаттардың қолжетімділігі және металкомплекті катализатордың табиғаты мен процесті жүргізудің жағдайларын өзгерту арқылы реакцияның жүруіне әсер ету мүмкіндігі сияқты бір қатар артықшылықтарымен ерекшеленеді және өндірістік масштабтарда жүргізу барлық жағынан тиімді екендігі айқын. Ал гомогенді катализаторды пайдалану кезінде туындайтын мәселелерді жоғарыда келтірілген зерттеулер жетістіктерін ескеріп шешуге болатындығы анық көрінеді.

### ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

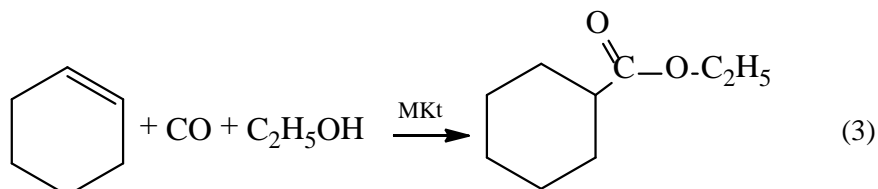
*Бастапқы реагенттер, қасиеттері және оларды зерттеу әдістері.* Жұмыста бастапқы реагенттер ретінде SIGMA-ALDRICH фирмасының рективтері (дихлорбис(трифенилфосфин)палладий, циклогексен (тазалығы 99 %), трифенилфосфин, алюминийтрихлориді), абсолюттенген этил спирті, арнайы тазартусыз реагенттік көміртек монооксиді (CO) пайдаланылды. Тәжірибе еріткіштердің қолданылуынсыз, лабораториялық араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавта жүргізілді.

Фракционерлеп алынған өнімнің (күрделі эфирдің) құрамын Agilent 7890A/5975C (АҚШ) хромато-массспектрометрде хроматография әдісімен анықтадық. Хроматографиялау шарттары: Agilent фирмасының 5975C масс-селективті детекторы бар 7890A газ хроматографы; жылжымалы фаза (газ тасымалдағыш) – гелий; буланғыш температурасы 3000 °C; ағынның ығысуы (Split) 1000:1; Термостат бағанасының температурасы бастапқы 400C (1 мин), температураның көтерілуі минутына 50 °C, аяғы 2500 °C, осы температурада 1 мин ұсаталады, анализдеудің жалпы уақыты 44 мин; масс-детекторды электронды соққы әдісімен ионизациялау жағдайы. Капиллярлы хроматографиялық бағана HP-FFAP, бағана ұзындығы 30 м, ішкі диаметрі 0,25 мм, жылжымайтын фаза – нитротерефтал қышқылы, полиэтиленгликольмен модифицирленген.

Циклогексендігідрозтоксикабонилдеу. Араластырғышпен және көміртек моноксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,08 г ( $1,14 \times 10^{-4}$  моль)  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , 0,180 г ( $6,84 \times 10^{-4}$  моль)  $\text{PPh}_3$ , 0,122 г ( $9,12 \times 10^{-4}$  моль)  $\text{AlCl}_3$ , 2,289 г ( $4,96 \times 10^{-2}$  моль) этанол және 6,19 г ( $7,53 \times 10^{-2}$  моль) циклогексен салады. Бастапқы реагенттер мен каталикалық жүйе компоненттерінің қатынасы  $[\text{C}_6\text{H}_{10}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]:[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]:[\text{PPh}_3]:[\text{AlCl}_3] = 661:435:1:6:8$ . Автоклавы герметизацияланды, оның ішіндегі ауаны шығару үшін үш рет көміртек моноксидімен үрленді және көміртек моноксидімен 1,5 МПа қысымға дейін толтырылды. Содан кейін араластырғыш пен қыздырғыш қосылып 1 сағат көлемінде температураны  $120^\circ\text{C}$  дейін және көміртек моноксидінің қысымы 2,5 МПа дейін жоғарлатылды. Осы орнатылған температура мен қысымда реакциялық қоспа 5 сағат интенсивті араластырылады. Содан кейін бөлме температурасына дейін суытылып, реакциялық қоспаны атмосфералық қысымда фракционерлейді. Айдау нәтижесінде 5,868 г (75,6 %) өнім алынды.

#### АЛЫНҒАН НӘТИЖЕЛЕРДІ ТАЛДАУ

Циклогексенді  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$  каталикалық жүйесі қатысында гидрозтоксикабонилдеу реакциясының механизмі:



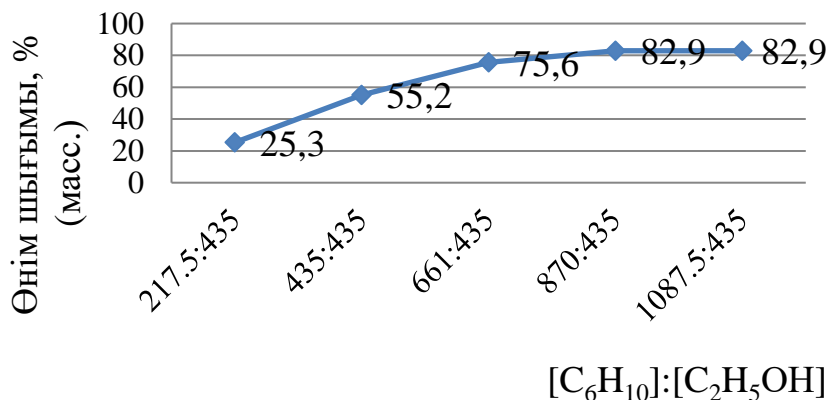
Циклогексенді көміртек моноксиді және этанолмен карбонилдеу реакциясында құрамында промотор ретінде  $\text{AlCl}_3$  бар үшкомпонентті  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$  каталикалық жүйесінің активтілігі зерттелді және де осы реакция үшін көміртек моноксидінің төмен қысымында ( $P_{\text{CO}} = 2,5$  МПа)  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$  жүйесінің жоғары каталикалық активтілігі анықталды. Реакция циклогексан қышқылының этил эфирінің түзілуімен жүретіндігі қайнау температурасы және сыну көрсеткіші секілді қасиеттерінің анықтамалық деректермен сәйкестігімен дәлелденді.

Реакцияны жүргізу шарттарының (температура,  $\text{CO}$  қысымы, бастапқы реагенттердің мольдік қатынасы, каталикалық жүйе компоненттерінің қатынасы және реакцияның жүру ұзақтығы) мақсатты өнім шығымына әсер ететіндігі анықталды (1–3-суреттер).

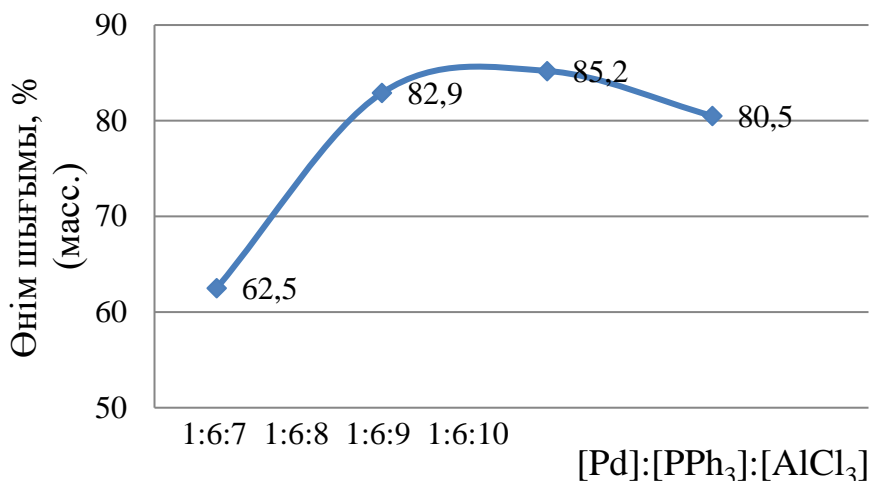
Сонымен, циклогексенді көміртек моноксидінің төмен қысымында (2,5 МПа) гидрозтоксикарбонилдеу реакциясында промотор ретінде  $\text{AlCl}_3$  бар үш компонентті  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$  жүйесінің жоғары каталикалық активтілік көрсететіндігі анықталды.  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$  каталикалық



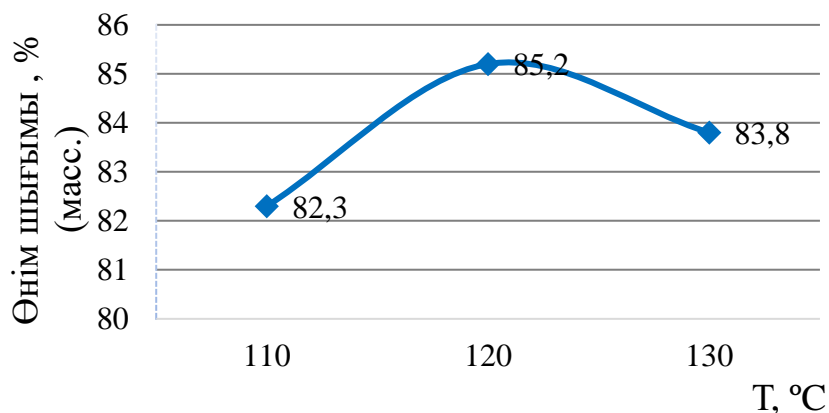
жүйесі қатысында циклогексенді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясы өнімі шығымына бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің молдік қатынасы, реакцияның жүру ұзақтығы, температура және СО қысымы секілді параметрлердің әсері зерттелді. Нәтижесінде келесідей тиімді параметрлері анықталды:  $[C_6H_{10}]:[C_2H_5OH]:[Pd]:[PPh_3]:[AlCl_3] = 870:435:1:6:8$ ,  $P_{CO} = 2,5$  МПа,  $T = 120$  °С,  $\tau = 6$  сағ. Реакцияны жүргізуді осы табылған оптималды шарттарында өнім шығымы 85,2 %- құрады.



1-сурет – Циклогексенді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы бастапқы реагенттердің мольдік қатынастарының өнім шығымына әсері ( $[Pd]:[PPh_3]:[AlCl_3] = 1:6:8$ ,  $T = 120$  °С,  $P_{CO} = 2,5$  МПа,  $\tau = 6$  сағ.)



2-сурет – Циклогексенді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы каталитикалық жүйе компоненттері қатынасының өнім шығымына әсері ( $[C_6H_{10}]:[C_2H_5OH] = 870:435$ ,  $T = 120$  °С,  $P_{CO} = 2,5$  МПа,  $\tau = 6$  сағ.)

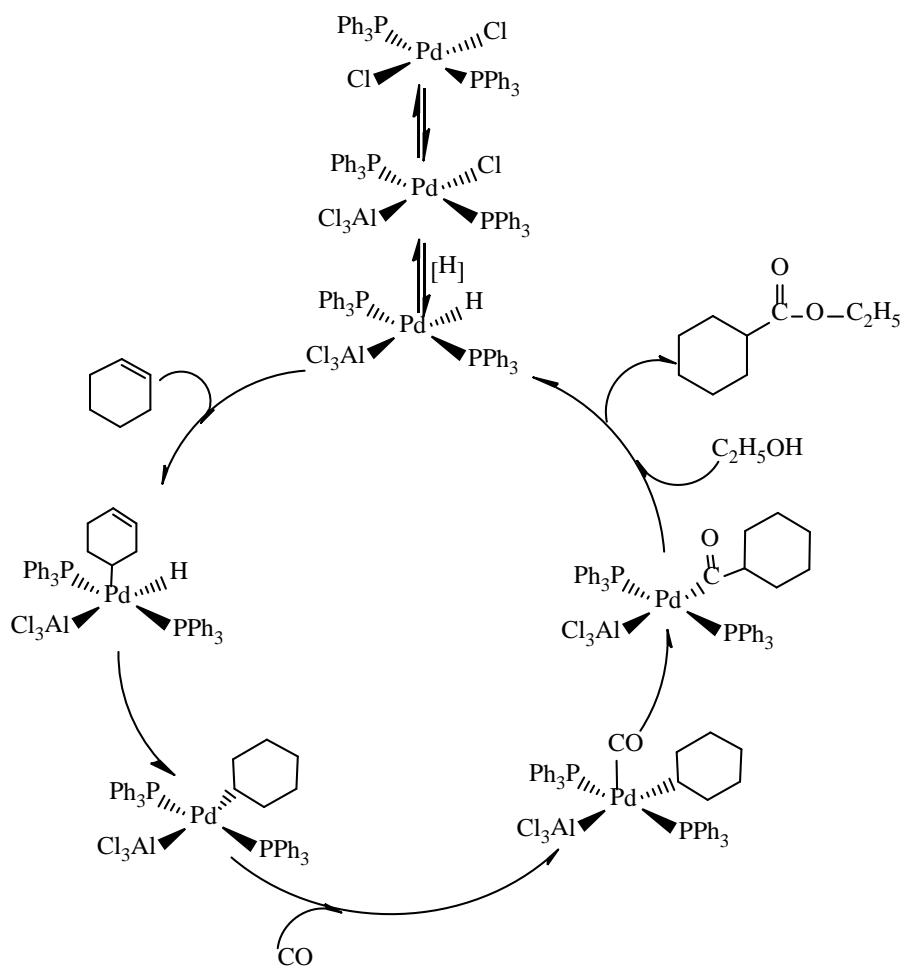


3-сурет – Циклогексенді гидроэтоксикарбонильдеу реакциясының өнім шығымына температураның әсері  
 ( $[C_6H_{10}]:[C_2H_5OH]:[Pd]:[PPh_3]:[AlCl_3] = 870:435:1:6:8$ ,  $P_{CO} = 2,5$  МПа,  $\tau = 6$  сағ.)

Циклогексенді промотор ретінде  $AlCl_3$  бар  $PdCl_2(PPh_3)_2-PPh_3-AlCl_3$  каталикалық жүйесі қатысында гидроэтерификациясы реакциясы күшті протонды қышқылдар (р-TsOH және т.б.) қатысында өтетін карбонилдеу процесіне ұқсас «гидридті» механизммен жүруі мүмкін.

Циклогексенді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының механизмі [47] жұмысындағы октен-1-ді  $PdCl_2(PPh_3)_2-PPh_3-AlCl_3$  каталикалық жүйесі қатысында гидроэтерификациясы механизмінде жүруі мүмкін. Алюминий (III) хлориді күшті Льюис қышқылы бола отырып этанолмен әрекеттесіп  $H^+[C_2H_5OAlCl_3]$  протонының және  $[C_2H_5OAlCl_3]^-$  әлсіз координациялаушы анионды комплекстерінің түзуі мүмкін. Күшті Льюис қышқылдарының әсерінен спирттердегі О-Н байланыстарының поляризациялануы процестің гидридті механизммен орын алуын мүмкін етеді. Циклогексенді үшкомпонентті  $PdCl_2(PPh_3)_2-PPh_3-AlCl_3$  каталикалық жүйесімен гидроэтерификациясының механизмі сызбасында көрсетілген. Процестің негізгі сатысы болып гидридті комплекстің  $HPd$  түзілу сатысы саналады, бұл комплекс әрі қарай каталикалық циклдің орын алуына мүмкіндік береді.

**Қорытынды.** Циклогексенді көміртек монооксиді және этанолмен гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы промотор ретінде  $AlCl_3$  бар үш компонентті  $PdCl_2(PPh_3)_2-PPh_3-AlCl_3$  каталикалық жүйесінің активтілі зерттелді және бұл каталикалық жүйенің жоғары каталикалық активтілік көрсетіндігі анықталды. Жұмыста промотор ретінде  $AlCl_3$  бар  $PdCl_2(PPh_3)_2-PPh_3-AlCl_3$  каталикалық жүйесі қатысында циклогексенді гидроэтоксикарбонилдеу нәтижесінде тағам өндірісінде, фармацевтика өндірісінде және басқа да өдіріс салаларында – ароматизаторлар мен дәмдеуіштер ретінде аса практикалық маңыздылыққа ие – циклогексакарбон қышқылының этил эфирін синтездеу мүмкін екендігі дәлелденді.



Циклогексенді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының «гидридті» механизмі

Циклогексенді көміртек моноксидінің төмен қысымында  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$  каталикалық жүйесі қатысында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының өнімі шығымына каталикалық жүйе компоненттерінің және бастапқы реактивтердің мольдік қатынасы, температура,  $\text{CO}$  қысымы, реакцияның жүруі ұзақтығы секілді процестің жүру шарттарының әсері зерттеліп, оптималды параметрлері анықталды:  $[\text{C}_6\text{H}_{10}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]:[\text{Pd}]:\text{-}[\text{PPh}_3]:[\text{AlCl}_3] = 870:435:1:6:8$ ,  $P_{\text{CO}} = 2,5$  МПа,  $T = 120$  °С,  $\tau = 6$  сағ. Осы параметрлерде мақсатты өнімнің шығымы 85,2 % құрады.

#### ӘДЕБИЕТ

- [1] Колхаун Х.М., Холтон Д., Томпсон Д., Твигт М. / Пер.с англ. Новые пути органического синтеза. Практическое использование переходных металлов. – М.: Химия, 1989. – 400 с.
- [2] Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов. – М.: Химия, 1988. – 592 с.

- [3] Капустин В.М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками. – М.: КолосС, 2008. – 232 с.
- [4] Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа. – М.: Химия, 1987. – 248 с.
- [5] Носков Ю.Г., Клигер Е.Г., Караськова Е.М., Корнеева Г.А. Гомогенные палладиевые катализаторы гидрокарбоалкокислирование метилацетилена и аллена в синтезе алкилметакрилатов: современное состояние и перспективы // Рос. Хим. журнал. – 2006. – Т. 50, № 4. – С. 128-140.
- [6] Лапидус А. Л., Пирожков С.Д. Каталитический синтез органических соединений карбонилированием непредельных углеводородов и спиртов // Успехи химии. – 1989. – Т. 58, № 2. – С. 197-233.
- [7] Жаксылыкова Г.Ж., Кален А.М., Кайыргалиев М.К., Хумархан А.Ж., Суербаев Х.А. Гидроалкокискарбонилирование олефинов-1 в присутствии каталитических систем на основе фосфиновых комплексов палладия // Ежемесячный научный журнал. – 2015. – № 2. – С. 168-171.
- [8] Суербаев Х.А., Чепайкин Е.Г., Джиембаев Б.Ж., Аппазов Н.О., Абызбекова Г.М. Каталитическое гидроалкокискарбонилирование изобутилена монооксидом углерода и полиатомными спиртами в присутствии системы Pd(AcAc)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-TsOH // Нефтехимия. – 2007. – Т. 47, № 5. – С. 376-378.
- [9] Суербаев Х.А., Шалмагамбетов К.М., Жаксылыкова Г.Ж. Гидроментокискарбонилирование изобутилена монооксидом углерода и 1-ментолом. Лекарственное средство валидол // Химическая технология. – 2012. – № 5. – С. 297-300.
- [10] Suerbaev Kh. A., Kudaibergenov N.Zh., Vavasori A. Hydroethoxycarbonylation of  $\alpha$ -Olefins at Low Pressure of Carbon(II) Oxide in the Presence of the PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-AlCl<sub>3</sub> system // Russian Journal of General Chemistry. – 2017. – Vol. 87, № 4. – P. 707-712.
- [11] Суербаев Х.А., Туркбенов Т.К., Жаксылыкова Г.Ж. Каталитическое карбонилирование  $\alpha$ -олефинов в присутствии металлокомплексов // Доклады академии наук Республики Таджикистан. – 2010. – Т. 53, № 7. – С. 533-539.
- [12] Saphan O.A., Stephen O.O. Methoxycarbonylation of olefins catalysed by homogeneous palladium(II) complexes of (phenoxy)imine ligands bearing alkoxyisilane groups // Inorganica Chimica Acta. – 2019. – Vol. 489. – P. 236-243.
- [13] Жаксылыкова Г.Ж., Аппазов Н.О., Кудайбергенов Н.Ж., Асан Н.Е. Карбонилирование  $\alpha$ -олефинов монооксидом углерода и спиртами в присутствии фосфиновых комплексов палладия // Химический Журнал Казахстана. – 2019. – № 2. – С. 134-140.
- [14] Yang J., Yuan Y. Promoting Effect of Lewis Acid on the Olefin Hydroesterification Catalyzed by Triphenylphosphine–Palladium Complex // Catal. Lett. – 2009. – Vol. 131. – P. 643-648.
- [15] Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Демерлий А.М., Аверьянов В.А. Кинетика реакции гидрокарбометоксилирования октена-1 при катализе системой Pd(OAc)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-p-TsOH // Ученые записки: электронный научный журнал Курского государственного университета. – 2013. – Т. 2, № 3. – С. 1-10.
- [16] Suerbaev Kh.A., Kudaibergenov N.Zh., Kurmansitova A.K. Catalytic Hydroethoxycarbonylation of Octene-1 in the Presence of the System PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-AlCl<sub>3</sub> // Zhurnal Obshchei Khimii. – 2016. – Vol. 86, № 9. – P. 1562-1563.
- [17] Gina M.R., Philip J.P., Keith L.K. Palladium Complexes with N-Heterocyclic Carbene Ligands As Catalysts for the Alkoxy carbonylation of Olefins // Organometallics. – 2013. – Vol. 32. – P. 2033-2036.
- [18] Bibhas R.S., Raghunath V.C. Carbonylation of alkynes, alkenes and alcohols using complex catalysts // Catalysis Surveys from Asia. – 2005. – Vol. 9, № 3. – P. 193-205.
- [19] Appazov N.O., Seitzhanov S.S., Zhunissov A.T., Narmanova R.A. Synthesis of Cyclohexylisovalerate by Carbonylation of Isobutylene with Carbon Monoxide and Cyclohexanol in the Presence of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub>-TsOH and Its Antimicrobial Activity // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2017. – Vol. 53, № 10. – P. 1596-1597.
- [20] Yespanova I.D., Zhusupova L.A., Tapalova A.S., Appazov N.O. Microwave activation of addition of 1-hexene and butanoic acid reaction // News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology. – 2018. – № 1(427). – P. 63-69.

[21] Suerbaev Kh.A., Kudaibergenov N.Zh., Appazov N.O., Zhaksylykova G.Zh. Synthesis of 1-menthylisovalerate by esterification of isovaleric acid with 1-menthol under microwave irradiation // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – Vol. 52, № 4. – P. 585-586.

[22] Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Zhaksylykova G.Zh. Hydromenthoxycarbonylation of Isobutylene in the Presence of Tetrakis(triphenylphosphine)palladium-Based Catalyst Systems // *Petroleum Chemistry*. – 2012. – Vol. 52, № 6. – P. 422-425.

[23] Аверьянов В.А., Баташев С.А., Севостьянова Н.Т., Зарытовский В.М. Влияние условий на скорость и селективность гидрокарбметоксилирования октена-1, катализируемого фосфиновым комплексом палладия // *Катализ в промышленности*. – 2005. – № 2. – С. 25-33.

[24] Knifton J.F. Linear Carboxylic Acid Esters from  $\alpha$ -Olefins. Catalysis by Homogeneous Palladium Complexes // *Journal Organic Chemistry*. – 1976. – Vol. 41, № 17. – P. 2885-2890.

[25] Knifton J.F. Linear Carboxylic Acid Esters from  $\alpha$ -Olefins. Catalysis by Dispersions of Palladium Complexes // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. – 1978. – Vol. 55. – P. 496-500.

[26] Kiss G. Palladium-Catalyzed Reppe Carbonylation // *Chemical Reviews*. – 2001. – Vol. 101, № 11. – P. 3435-3456.

[27] Rosales M., Pacheco I., Medina J., Fernández J., González Á., Izquierdo R., Melean L.G., Baricelli P.J. Kinetics and Mechanisms of Homogeneous Catalytic Reactions. Part 12. Hydroalcoxycarbonylation of 1-Hexene Using Palladium/Triphenylphosphine Systems as Catalyst Precursors // *Catalysis Letters*. – 2014. – № 144(10). – P. 1717-1727.

[28] Rosales M., Pacheco I., Medina J., Fernández J., González Á., Izquierdo R., Melean L.G., Baricelli P.J. Kinetics and Mechanisms of Homogeneous Catalytic Reactions. Part 14. Hydroformylation of 1-hexene with formaldehyde catalyzed by a cationic bis(diphosphine)rhodium complex // *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical*. – 2016. – № 421. – P. 122-130.

[29] Amézquita-Valencia M., Achonduh G., Alper H. Pd-catalyzed regioselectivealkoxycarbonylation of 1-alkenes using a Lewis acid [SnCl<sub>2</sub> or Ti(OiPr)<sub>4</sub>] and a phosphine // *Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – Vol. 80, № 12. – P. 6419-6424.

[30] Yoshida H., Sugita N., Kudo K., Takezaki Y. Kinetics on the carbonylation of cyclohexene in a methanol solution catalyzed by palladium(II) Chloride-triphenylphosphine // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1976. – Vol. 49(8). – P. 2245-2249.

[31] Taqui Khan M.M., Halligudi S.B., Abdi S.H.R., Shukla S. Allylic and vinyliccarbonylation of cyclohexenecatalysed by [Ru<sup>II</sup>(EDTA-H) (CO)] // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1990. – Vol. 60. – P. 275-281.

[32] Armando Cabrera, Pankaj Sharma, Jose Luis Garcia, Luis Velasco, F. Javier Perez, Jose Luis Arias, Noe Rosas. Hydroformylation versus hydrocarboxylation of cyclohexene under homogeneous WGSR conditions: The study of Co<sub>2</sub> (CO)<sub>8</sub>diphos/THF-H<sub>2</sub>O system // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1997. – Vol. 118. – P. 167-171.

[33] Аверьянов В.А., Баташев С.А., Севостьянова Н.Т., Носова Н.М. Кинетика и механизм катализируемого комплексом Pd(II) гидрокарбметоксилирования циклогексена // *Кинетика и катализ*. – 2006. – Т. 47, № 3. – С. 381-390.

[34] Аверьянов В.А., Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Воробьев А.А., Родионова А.С. Кинетика и механизм гидрокарбметоксилирования циклогексена при катализе системой Pd(OAc)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-п-толуолсульфокислота // *Химическая физика*. – 2014. – Т. 33, № 3. – С. 19-26.

[35] Nifantev I.E., Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Vorobiev A.A., Tavgorkin A.N. Kinetic aspects of the influence of concentrations of methanol and the trans-2,3-bis(diphenylphosphinomethyl)norborene promoting additive on the hydrocarbomethoxylation of cyclohexene catalyzed by the Pd(OAc)<sub>2</sub>/p-toluenesulfonic acid system // *Reaction kinetics, mechanisms and catalysis*. – 2015. – Vol. 116. – P. 63-77.

[36] Nifantev I.E., Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Vorobiev A.A., Tavgorkin A.N. The concentration effects of reactants and components in the Pd(OAc)<sub>2</sub>/p-toluenesulfonic acid/trans-2,3-bis(diphenylphosphinomethyl)norborene catalytic system on the rate of cyclohexene hydrocarbomethoxylation // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – Vol. 449. – P. 145-152.

[37] Севостьянова Н.Т., Демерлий А.М., Баташева С. А. Кинетические модели гидрокарбометоксилирования циклогексена, катализируемого системой Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-п-толуолсульфокислота // Химическая Физика. – 2017. – Т. 36, № 1. – С. 32-35.

[38] Севостьянова Н.Т., Баташев С.А. Определение кинетического порядка реакции на всем ее протяжении в исследовании влияния сольватационного фактора на гидрокарбометоксилирование циклогексена, катализируемое палладий-фосфиновыми системами // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. – 2019. – № 4. – С. 103-116.

[39] Севостьянова Н.Т., Баташева С.А. Кинетические аспекты влияния компонентов рутенийсодержащей каталитической системы на гидрокарбометоксилирование циклогексена // Вестник Новороссийского Государственного Университета. – 2017. – №. 5(103). – С. 84-87.

[40] Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Rodionova A.S. Hydrocarbomethoxylation of Cyclohexene Catalyzed by Pd(OAc)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-p-Toluenesulfonic Acid. Some Aspects of Reaction Kinetics and Thermodynamics of Ligand Exchange between Palladium Complexes // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2019. – Vol. 13, № 2. – P. 245-252.

[41] Sevostyanova N.T., Averyanova V.A., Batashev S.A., Rodionova A.S. Effect of temperature and CO pressure on the rate of cyclohexene hydrocarbomethoxylation catalyzed by the Pd(OAc)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-TsOH system // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2014. – Vol. 63, № 4. – P. 837-842.

[42] Севостьянова Н.Т., Аверьянов В.А., Баташев С.А., Демерлий А.М. Оценка констант равновесий лигандного обмена в реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена катализируемой системой Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-п-толуолсульфокислота // Ученые записки: электронный научный журнал Курского государственного университета. – 2013. – Т. 2, № 3(27). – С. 1-5.

[43] Sevostyanova N.T., Batashev S.A. Kinetic model for cyclohexene hydromethoxycarbonylation catalyzed by RuCl<sub>3</sub> // Russian Chemical Bulletin. – 2019. – Vol. 68, № 3. – P. 540-546.

[44] Sevostyanova N.T., Batashev S.A. Kinetic equations and models of cyclohexene hydrocarbonylation catalyzed by the RuCl<sub>3</sub> and RuCl<sub>3</sub>/NaCl system // Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis. – 2018. – Vol. 125, № 2. – P. 505-520.

[45] Vavasori A., Bravo S., Pasinato F., Kudaibergenov N., Pietrobon L. Supported palladium metal as heterogeneous catalyst precursor for the methoxycarbonylation of cyclohexene // Molecular Catalysis. – 2020. – Vol. 484. № 110742.

[46] Суербасев Х.А., Кудайбергенов Н.Ж., Вавасори А. Гидроэтоксикарбонилирование α-олефинов при низких давлениях монооксида углерода в присутствии системы Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-AlCl<sub>3</sub> // Журнал общей химии. – 2017. – Т. 87, № 4. – С. 574-579.

[47] Химический энциклопедический словарь / Кнунянц И.Л. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – 792 с.

[48] Артеменко А.И. Органическая химия: Учебник для строительных специальностей вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа. – 560 с.

## REFERENCES

[1] Kolhau H. M., Holton D., Tompson D., Tvig M. Per.s angl. Novye puti organicheskogo sinteza. Prakticheskoe ispol'zovanie perekhodnyh metallov. M.: Himiya, 1989. 400 p.

[2] Lebedev N.N. Himiya i tekhnologiya osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza: Uchebnyk dlya vuzov. M: Himiya, 1988. 592 p.

[3] Kapustin V.M. Neftyanye i al'ternativnye topliva s prisadkami i dobavkami. M.: KolosS, 2008. 232 p.

[4] SHeldon R.A. Himicheskie produkty na osnove sintez-gaza. M.: Himiya, 1987. 248 p.

[5] Noskov Yu.G., Kliger E.G., Karas'kova E.M., Korneeva G.A. Gomogennyye palladievyye katalizatory gidrokarboalkoksilirovanie metilacetilena i allena v sinteze alkilmetakrilatov: sovremennoe sostoyanie i perspektivy // Ros. Him. Zhurnal. 2006. Vol. 50, № 4. P. 128-140.

[6] Lapidus A.L., Pirozhkov S.D. Kataliticheskij sintez organicheskikh soedinenij karbonilirovaniem nepredel'nyhuglevodorodov i spirtov // Uspekhi himii. 1989. Vol. 58, № 2. P. 197-233.

[7] Zhaksylykova G.Zh., Kalen A.M., Kajyrgaliev M.K., Humarhan A.Zh., Suerbaev H.A. Gidroalkoksikarbonilirovanie olefinov-1 v prisutstvii kataliticheskikh sistem na osnove fosfinovykh kompleksov palladiya // *Ezhemesyachnyj nauchnyj zhurnal*. 2015. № 2. P. 168-171.

[8] Suerbaev H.A., Chepajkin E.G., Dzhiembraev B.Zh., Appazov N.O., Abyzbekova G.M. Kataliticheskoe gidroalkoksikarbonilirovanie izobutilena monoksidom ugleroda i poliatomnymi spirtami v prisutstvii sistemy Pd(Acac)2-PPh3-TsOH // *Neftekhimiya*. 2007. Vol. 47, № 5. P. 376-378.

[9] Suerbaev H.A., Shalmagambetov K.M., Zhaksylykova G.Zh. Gidromentoksikarbonilirovanie izobutilena monoksidom ugleroda i l-mentolom. Lekarstvennoe sredstvo validol // *Himicheskaya tekhnologiya*. 2012. № 5. P. 297-300.

[10] Suerbaev Kh.A., Kudaibergenov N.Zh., Vavasori A. Hydroethoxycarbonylation of  $\alpha$ -Olefins at Low Pressure of Carbon(II) Oxide in the Presence of the PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-AlCl<sub>3</sub> system // *Russian Journal of General Chemistry*. 2017. Vol. 87, № 4. P. 707-712.

[11] Suerbaev H.A., Turkbenov T.K., Zhaksylykova G.Zh. Kataliticheskoe karbonilirovanie  $\alpha$ -olefinov v prisutstvii metallokompleksov // *Doklady akademii nauk Respubliki Tadjhikistan*. 2010. Vol. 53, № 7. P. 533-539.

[12] Saphan O.A., Stephen O.O. Methoxycarbonylation of olefins catalysed by homogeneous palladium(II) complexes of (phenoxy)imine ligands bearing alkoxy silane groups // *Inorganica Chimica Acta*. 2019. Vol. 489. P. 236-243.

[13] Zhaksylykova G.Zh., Appazov N.O., Kudajbergenov N.Zh., Asan N.E. Karbonilirovanie  $\alpha$ -olefinov monoksidom ugleroda i spirtami v prisutstvii fosfinovykh kompleksov palladiya // *Himicheskij Zhurnal Kazahstana*. 2019. № 2. P. 134-140.

[14] Yang J., Yuan Y. Promoting Effect of Lewis Acid on the Olefin Hydroesterification Catalyzed by Triphenylphosphine-Palladium Complex // *Catal. Lett.* 2009. Vol. 131. P. 643-648.

[15] Sevost'yanova N.T., Batashev S.A., Demerlij A.M., Aver'yanov V.A. Kinetika reakcii gidrokarbometoksilirovaniya oktena-1 pri katalize sistemoy Pd(OAc)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-p-TsOH // *Uchenye zapiski: elektronnyj nauchnyj zhurnal Kurskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2013. Vol. 2, № 3. P. 1-10.

[16] Suerbaev Kh.A., Kudaibergenov N.Zh., Kurmansitova A.K. Catalytic Hydroethoxycarbonylation of Octene-1 in the Presence of the System PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-AlCl<sub>3</sub> // *Zhurnal Obschei Khimii*. 2016. Vol. 86, № 9. P. 1562-1563.

[17] Gina M.R., Philip J.P., Keith L.K. Palladium Complexes with N-Heterocyclic Carbene Ligands As Catalysts for the Alkoxy carbonylation of Olefins // *Organometallics*. 2013. Vol. 32. P. 2033-2036.

[18] Bibhas R.S., Raghunath V.C. Carbonylation of alkynes, alkenes and alcohols using complex catalysts // *Catalysis Surveys from Asia*. 2005. Vol. 9, № 3. P. 193-205.

[19] Appazov N.O., Seitzhanov S.S., Zhunissoy A.T., Narmanova R.A. Synthesis of Cyclohexylisovalerate by Carbonylation of Isobutylene with Carbon Monoxide and Cyclohexanol in the Presence of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub>-TsOH and Its Antimicrobial Activity // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2017. Vol. 53, № 10. P. 1596-1597.

[20] Yespanova I.D., Zhusupova L.A., Tapalova A.S., Appazov N.O. Microwave activation of addition of 1-hexene and butanoic acid reaction // *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology*. 2018. № 1(427). P. 63-69.

[21] Suerbaev Kh.A., Kudaibergenov N.Zh., Appazov N.O., Zhaksylykova G.Zh. Synthesis of l-menthylisovalerate by esterification of isovaleric acid with l-menthol under microwave irradiation // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2016. Vol. 52, № 4. P. 585-586.

[22] Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Zhaksylykova G.Zh. Hydromenthoxy carbonylation of Isobutylene in the Presence of Tetrakis(triphenylphosphine)palladium-Based Catalyst Systems // *Petroleum Chemistry*. 2012. Vol. 52, № 6. P. 422-425.

[23] Aver'yanov V.A., Batashev S.A., Sevost'yanova N.T., Zarytovskij V.M. Vliyanie uslovij na skorost' i selektivnost' gidrokarbometoksilirovaniya oktena-1, kataliziruemogo fosfinovym kompleksom palladiya // *Kataliz v promyshlennosti*. 2005. № 2. P. 25-33.

[24] Knifton J.F. Linear Carboxylic Acid Esters from  $\alpha$ -Olefins. Catalysis by Homogeneous Palladium Complexes // *Journal Organic Chemistry*. 1976. Vol. 41, № 17. P. 2885-2890.

- [25] Knifton J.F. Linear Carboxylic Acid Esters from  $\alpha$ -Olefins. Catalysis by Dispersions of Palladium Complexes // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1978. Vol. 55. P. 496-500.
- [26] Kiss G. Palladium-Catalyzed Reppe Carbonylation // *Chemical Reviews*. 2001. Vol. 101, № 11. P. 3435-3456.
- [27] Rosales M., Pacheco I., Medina J., Fernández J., González Á., Izquierdo R., Melean L.G., Baricelli P.J. Kinetics and Mechanisms of Homogeneous Catalytic Reactions. Part 12. Hydroalcoxy-carbonylation of 1-Hexene Using Palladium/Triphenylphosphine Systems as Catalyst Precursors // *Catalysis Letters*. 2014. № 144(10). P. 1717-1727.
- [28] Rosales M., Pacheco I., Medina J., Fernández J., González Á., Izquierdo R., Melean L.G., Baricelli P.J. Kinetics and Mechanisms of Homogeneous Catalytic Reactions. Part 14. Hydroformylation of 1-hexene with formaldehyde catalyzed by a cationic bis(diphosphine)rhodium complex // *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical*. 2016. № 421. P. 122-130.
- [29] Amézquita-Valencia M., Achonduh G., Alper H. Pd-catalyzed regioselectivealkoxy-carbonylation of 1-alkenes using a Lewis acid [SnCl<sub>2</sub> or Ti(OiPr)<sub>4</sub>] and a phosphine // *Journal of Organic Chemistry*. 2015. Vol. 80, № 12. P. 6419-6424.
- [30] Yoshida H., Sugita N., Kudo K., Takezaki Y. Kinetics on the carbonylation of cyclohexene in a methanol solution catalyzed by palladium(II) Chloride-triphenylphosphine // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1976. Vol. 49(8). P. 2245-2249.
- [31] Taqui Khan M.M., Halligudi S.B., Abdi S.H.R., Shukla S. Allylic and vinylic carbonylation of cyclohexene catalyzed by [RuII(EDTA-H)(CO)] // *Journal of Molecular Catalysis*. 1990. Vol. 60. P. 275-281.
- [32] Armando Cabrera, Pankaj Sharma, Jose Luis Garcia, Luis Velasco, F. Javier Perez, Jose Luis Arias, Noe Rosas. Hydroformylation versus hydrocarboxylation of cyclohexene under homogeneous WGSR conditions: The study of Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>diphos/THF-H<sub>2</sub>O system // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1997. Vol. 118. P. 167-171.
- [33] Aver'yanov V.A., Batashev S.A., Sevost'yanova N.T., Nosova N.M. Kinetika i mekhanizm kataliziruемого kompleksom Pd(II) gidrokarbometoksilirovaniya ciklogeksena // *Kinetika i kataliz*. 2006. Vol. 47, № 3. P. 381-390.
- [34] Aver'yanov V.A., Sevost'yanova N.T., Batashev S.A., Vorob'ev A.A., Rodionova A.S. Kinetika i mekhanizm gidrokarbometoksilirovaniya ciklogeksena pri katalize sistemoj Pd(OAc)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-p-toluolsul'fokislota // *Himicheskaya fizika*. 2014. Vol. 33, № 3. P. 19-26.
- [35] Nifantev I.E., Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Vorobiev A.A., Tavtorkin A.N. Kinetic aspects of the influence of concentrations of methanol and the trans-2,3-bis(diphenylphosphinomethyl)norbornane promoting additive on the hydrocarbomethoxylation of cyclohexene catalyzed by the Pd(OAc)<sub>2</sub>/p-toluenesulfonic acid system. Reaction kinetics, mechanisms and catalysis. 2015. Vol. 116. P. 63-77.
- [36] Nifantev I.E., Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Vorobiev A.A., Tavtorkin A.N. The concentration effects of reactants and components in the Pd(OAc)<sub>2</sub>/p-toluenesulfonic acid/trans-2,3-bis(diphenylphosphinomethyl)-norbornane catalytic system on the rate of cyclohexene hydrocarbomethoxylation // *Applied Catalysis A: General*. 2012. Vol. 449. P. 145-152.
- [37] Sevost'yanova N.T., Demerlij A.M., Batasheva S.A. Kineticheskie modeli gidrokarbometoksilirovaniya ciklogeksena, kataliziruемого sistemoj Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-p-toluolsul'fokislota // *Himicheskaya Fizika*. 2017. Vol. 36, № 1. P. 32-35.
- [38] Sevost'yanova N.T., Batashev S.A. Opredelenie kineticheskogo poryadka reakcii na vsem ee protyazhenii v issledovanii vliyaniya sol'vatsionnogo faktora na gidrokarbometoksilirovanie ciklogeksena, kataliziruемого palladij-fosfinovymi sistemami // *Vestnik MGTU im. N.E. Bauman. Ser. Estestvennye nauki*. 2019. № 4. P. 103-116.
- [39] Sevost'yanova N.T., Batasheva S.A. Kineticheskie aspekty vliyaniya komponentov rutenijsoderzhashchej kataliticheskoy sistemy na gidrokarbometoksilirovanie ciklogeksena // *Vestnik Novorodskogo Gosudarstvennogo Universiteta*. 2017. № 5(103). P. 84-87.
- [40] Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Rodionova A.S. Hydrocarbomethoxylation of Cyclohexene Catalyzed by Pd(OAc)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-p-Toluenesulfonic Acid. Some Aspects of Reaction Kinetics and Thermodynamics of Ligand Exchange between Palladium Complexes // *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2019. Vol. 13, № 2. P. 245-252.



[41] Sevostyanova N.T., Averyanova V.A., Batashev S.A., Rodionova A.S. Effect of temperature and CO pressure on the rate of cyclohexene hydrocarbomethoxylation catalyzed by the Pd(OAc)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-TsOH system // Russian Chemical Bulletin, International Edition. 2014. Vol. 63, № 4. P. 837-842.

[42] Sevost'yanova N.T., Aver'yanov V.A., Batashev S.A., Demerlij A.M. Ocenka konstant ravnovesij ligandnogo obmena v reakcii gidrokarbometoksilirovaniya ciklogeksena kataliziruemoj sistemoj Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-p-toluolsul'fokislota // Uchenye zapiski: elektronnyj nauchnyj zhurnal Kurskogo gosudarstvennogo universiteta. 2013. Vol. 2, № 3(27). P. 1-5.

[43] Sevostyanova N.T., Batashev S.A. Kinetic model for cyclohexene hydromethoxycarbonylation catalyzed by RuCl<sub>3</sub> // Russian Chemical Bulletin. 2019. Vol. 68, № 3. P. 540-546.

[44] Sevostyanova N.T., Batashev S.A. Kinetic equations and models of cyclohexene hydrocarbonylation catalyzed by the RuCl<sub>3</sub> and RuCl<sub>3</sub>/NaCl system // Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis. 2018. Vol. 125, № 2. P. 505-520.

[45] Vavatori A., Bravo S., Pasinato F., Kudaibergenov N., Pietrobon L. Supported palladium metal as heterogeneous catalyst precursor for the methoxycarbonylation of cyclohexene // Molecular Catalysis. 2020. Vol. 484, № 110742.

[46] Suerbaev H.A., Kudajbergenov N.Zh., Vavatori A. Gidroetoksikarbonilirovanie  $\alpha$ -olefinov pri nizkih davleniyah monooksida ugleroda v prisutstvii sistemy Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-AlCl<sub>3</sub> // Zhurnal obshchej himii. 2017. Vol. 87, № 4. P. 574-579.

[47] Himicheskij enciklopedicheskij slovar' / Knunyanc I.L. M.: Sovetskaya enciklopediya, 1983. 792 p.

[48] Artemenko A.I. Organicheskaya himiya: Uchebnik dlya stroitel'nyh special'nostej vuzov. 3-e izd., pererab. i dop. M.: Vysshaya shkola. 560 p.

## Резюме

*К. М. Шалмагамбетов, Г. Ж. Жаксылыкова, Ф. М. Канатиева,  
Н. Ж. Кудайбергенев, К. Е. Нарнай, Д. Б. Мамырхан, М. Булыбаев*

### ГИДРОЭТОКСИКАБОНИЛИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА В ПРИСУТСТВИИ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-AlCl<sub>3</sub> СИСТЕМЫ

На основе монооксида углерода можно синтезировать кислородсодержащие органические соединения, являющиеся основным сырьем получения синтетических волокон и пластмасс, лекарственных препаратов, мазей, высокооктановых смесей растворителей и смазок. Все исследования, проведенные в течение последних 80-ти лет, свидетельствуют о том, что в сравнении с традиционными методами синтеза сложных эфиров карбоновых кислот метод гидроалкоксикарбонилирования ненасыщенных соединений монооксидом углерода является самым эффективным способом во всех отношениях, так как: олефины (нефтепродукты) способ гидроалкоксикарбонилирования в присутствии монооксида углерода (нефтепродукты и многозонажные вредные отходы многих производств) и гомогенных металлокомплексных катализаторов со спиртами реакция гидроалкоксикарбонилирования легких эфиров карбоновой кислоты на одной стадии и способен синтезировать. Некоторые эфиры обладают биологической активностью и являются основным компонентом лекарственных препаратов.

В приведенной работе установлено, что наиболее оптимальным и простым, эффективным методом синтеза этилового эфира циклогексанкарбоновой кислоты является карбонилирование циклогексена монооксида углерода и этанолом в присутствии трехкомпонентного PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-AlCl<sub>3</sub> металлокомплексного катализатора.

Полученный продукт синтеза – этиловый эфир циклогексанкарбонной кислоты является важнейшей добавкой – ароматизатором в пищевой промышленности, фармацевтике и сфере парфюмерных веществ.

**Ключевые слова:** циклогексен, монооксид углерода, дихлоробис(трифенилфосфин)палладия (II), хлорид (III) алюминия, гидроалкоксикабронилирование.

### Summary

*K. M. Shalmagambetov, G. Zh. Zhaksylykova, F. M. Khanapieva,  
N. Zh. Kudaibergenov, K. E. Narpay, D. B. Mamyrkhan, M. Bulybaev*

#### HYDROETOXYCARBONYLATION OF CYCLOHEXENE IN THE PRESENCE OF A THREE-COMPONENT PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-AlCl<sub>3</sub> SYSTEM

On the basis of carbon monoxide, oxygen-containing organic compounds can be synthesized, which are the main raw materials for the production of synthetic fibers and plastics, medicines, ointments, high-octane mixtures of solvents and lubricants. All studies conducted over the past 80 years indicate that in comparison with traditional methods of synthesis of carboxylic acid esters, the method of hydroalkoxycarbonylation of unsaturated compounds with carbon monoxide is the most effective method in all respects, since: olefins (petroleum products) hydroalkoxycarbonylation method in the presence of carbon monoxide (petroleum products and multi-tonnage harmful waste from many industries) and homogeneous metal-complex catalysts with alcohols the reaction of hydroalkoxycarbonylation of light carboxylic acid esters at one stage and is able to synthesize. Some esters have biological activity and are the main component of medicines.

In this paper, it was found that the most optimal and simple, effective method for the synthesis of cyclohexanecarboxylic acid ethyl ether is carbonylation of cyclohexene with carbon monoxide and ethanol in the presence of a three-component PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-AlCl<sub>3</sub> metal-complex catalyst. The resulting product of synthesis ethyl ether cyclohexanecarbonyl acid is an important additive flavor in the food industry, the pharmaceutical industry and the field of perfume and substances.

**Keywords:** cyclohexene, carbon monoxide, palladium(II)dichlorobis (triphenylphosphine), aluminum (III) chloride, hydroalkoxycarbonylation.

УДК 661.152.5

*Ж. У. МАХМУДОВ, Р. А. ТАШКАРАЕВ, А. И. МАХАТОВА, С. С. МЕЙМАНБАЕВА*

Университет Дружбы народов им. акад. А. Куатбекова, Шымкент, Республика Казахстан

## **ВЛИЯНИЕ СТИМУЛЯТОРА РОСТА РАСТЕНИЙ НА РАЗВИТИЕ И УРОЖАЙНОСТЬ ОЗИМОЙ ПШЕНИЦЫ**

**Аннотация.** В работе представлена технология применения стимулятора роста растений, для быстрого цветения, созревание плодов. Применение на различных стадиях развития растений (появление листьев, цветения, завязи, образования плодов, созревания) специфических стимуляторов дает возможность получить более высокий урожай и качество готовой продукции. Усиление иммунитета растительного организма способствует индуцированию у растений неспецифичной реакции приводящей к возникновению устойчивости к различным вирусным болезням, а так же другим не устойчивым условиям (нехватка воды, изменение температуры охрана окружающей среды) регуляторы роста – огромный класс различных природных и полученных на их основе неорганических и органических искусственно синтезированных веществ, при малых дозах влияют на физиологию растений и на обмен веществ.

**Ключевые слова:** стимулятор, биомасса, иммунитет, препарат.

В настоящее время вопросы применения препаратов для производства экологически чистой (органической) продукции ставятся на правительственном уровне. Так, в 6-ом Национальном Докладе (БНД) по сохранению биоразнообразия в Казахстане указана важность разработки нормативно-технических документов по производству и применению биологических средств защиты растений, улучшение почвы, стимуляторов роста и других биопрепаратов, применяемых в Республике.

В связи с этим, изучение использования биопрепаратов как для стимуляции роста, так и для защиты растений от патогенных организмов, является одним из приоритетных направлений в области повышения эффективности растениеводства. Проблема регуляции роста и развития растений с помощью физиологически активных веществ, обладающих как рострегулирующим, так антистрессовым и иммуностимулирующим действием в системе других элементов технологии является одной из актуальных в современной биологии, реализации их биолого-ресурсного и продуктивного потенциала. В частности, на примере основных овощных культур открытого и защищенного грунта удалось разработать и реализовать эффективные фиторегуляторные программы стимуляции прорастания семян и начального развития растений, регуляции роста рассады, индуцированного цветения, завязывания плодов и формирования корнеплодов, ускорения сроков созревания и плодоношения, повышения урожайности и улучшения качества овощной продукции.

Важнейшим и отличительным свойством препаратов, регуляторов роста является способность влиять на повреждающие факторы путем стимулирования защитных реакций организма, присущих им эволюционно. Использо-

вание иммунитета самого растения – наиболее экологичный прием интегрированной защиты растений, который позволяет наиболее эффективно и безопасно реализовать генетический потенциал сельскохозяйственных растений. В настоящее время перспективным направлением в защите растений является использование регуляторов роста растений. Их применение стимулирует всхожесть семян, рост и развитие растений, повышает устойчивость к болезням и абиотическим факторам, улучшает качество и количество получаемой продукции. Однако большинство из них не способно эффективно подавить семенную инфекцию. В то же время, протравители семян, в большинстве случаев, подавляя семенную инфекцию, не оказывали положительного влияния на всхожесть, рост и развитие растений. Для повышения их эффективности необходимо совместное применение. Сочетание этих двух средств защиты позволит разработать эффективный способ обработки семян. В качестве средств управления биопродуктивностью и качеством возделываемых культур в настоящее время используются различные химические и биологические корректоры. Растениеводство преимущественно опирается на химическую коррекцию условий роста и развития растений. Принцип химической коррекции продуктивности растений – устранение в почве дисбаланса элементов минерального питания растений с помощью использования минеральных и органических удобрений. Однако, для того чтобы оптимизировать биопродукционный процесс на высокотехнологичной основе необходимо сочетать все возможные средства и способы, используя весь комплекс современных инновационных разработок. Так, для реального повышения урожайности культурных растений наряду с химической коррекцией продуктивности растений предложено проводить биологическую коррекцию. Суть биологической коррекции в том, что она рассматривается как способ управления составными частями функционирования системы почва-растение, с помощью различных биологических приемов и с учетом физиологических особенностей растений. Путь биологической коррекции системы «почва-растение» (в условиях агроэкосистем) включает в себя восстановление естественных механизмов, обуславливающих продуктивность растительного сообщества. Биологическая коррекция агроценозов опирается на научные достижения современных биотехнологий, таких как: естественные и искусственные физиологически активные соединения, микробиологические препараты, биологические средства защиты растений и т.д. В качестве средств биологической коррекции нами использовались экологически безопасные, дешевые и многофункциональные гуминовые удобрения. Известно, что различные гуминовые удобрения (препараты) в настоящее время все шире используются в качестве средств управления биопродуктивностью возделываемых культур в практике растениеводства. К числу перспективных и новых средств управления относятся органо-минеральное удобрение (био-препарат) «Стимулайф» и новый класс жидких минеральных полимерных удобрений типа «Аквадон», «Зеленит», «Витанолл», Комплексное хелатное удобрение – КХМ», комплексные Агро адаптогены серии «КАА», другие

средства управления. Новые регуляторные средства применялись в качестве прогрессивных способов повышения урожайности возделываемой продукции, а также в качестве средств получения ранней продукции в условиях производства на тестовых полигонах сети мониторинговых исследований.

Поэтому целью описываемых работ является оценка агрохимической эффективности и агроэкологической безопасности нового стимулятора роста и развития растений Вымпел-2 при полной и половинной рекомендуемой норме. Объектом исследования был стимулятор роста растений Вымпел-2 нетоксичный, в сфере экологии безопасный, обладающий следующими свойствами:

1	СТИМУЛЯТОР РОСТА	улучшает и стимулирует рост и развитие растений
2	АДАПТОГЕН	повышает адаптационные возможности растений к окружающей среде
3	КРИОПРОТЕКТОР	поднимает устойчивость к низким температурам и кратковременным заморозкам
4	ТЕРМОПРОТЕКТОР	повышает устойчивость к высоким температурам
5	ПРИЛИПАТЕЛЬ	улучшает эффективность действия средств защиты растений и удобрений
6	ИНГИБИТОР БОЛЕЗНЕЙ	растения меньше болеют
7	АКТИВАТОР ПОЧВЫ	усиливает развитие и активность почвенных микроорганизмов
8	АНТИСТРЕССАНТ	облегчает перенесение растениями стрессовых ситуаций: пересадок, обработок средствами защиты растений и т.д.

Применяемые совместно с препаратом Агро-18 низкомолекулярные полиэтиленовые оксиды просто проникают в ткань. Также ПЭО с низкой молекулярной массой структурируют свободную внутриклеточную воду, повышая её биологическую активность. Кроме того, они ускоряют процессы роста и фотосинтеза; регулируют транспирацию и интенсивность минерального питания. Продукты распада ПЭО – являются элементами питания растительной клетки.

Присутствие отмытых солей гуминовых кислот усиливает корнеобразование и улучшает питание, что способствует активизации роста надземной части растений. Главной отличительной чертой стимулятора Агро-18 является его качественный состав. Расширенный и оптимально сбалансированный основной состав многоатомных спиртов наделяет препарат новыми свойствами. При низких положительных температурах он имеет жидкое состояние и может применяться от +5°C. Кроме того, в состав добавлена 3-я группа компонентов – карбоновые кислоты. Они являются неотъемлемой частью цикла Кребса, ключевым этапом дыхания всех клеток и источником молекул для синтеза жизненно важных соединений, таких как углеводы и аминокислоты. Поэтому Агро-18 выступает эффективным адаптогеном,

наделяя растение способностью противостоять негативному влиянию абиотических факторов.

При замачивании семян он повышает всхожесть; стимулирует процесс, идет активное развитие корневой системы, увеличивается энергия роста семян, увеличение вегетативной массы, при этом в неблагоприятных условиях защищает семена находящиеся в почве в течении двух месяцев.

При обработке семян препаратом для обработки посевного материала Агро-18 0,5-1 кг/т со свойствами стимулятора на хлопчатнике, повышается энергия прорастания и полевая всхожесть семян на 3-5%, что дает возможность сформировать заданную густоту стояния растений; происходит усиленный рост корневой системы, в результате чего устойчивость к засухе повышается на 20-25%; усиливается продуктивность фотосинтеза.

Применение в фазах бутонизации и начала цветения стимулятора роста растений Агро-18 по 0,7 л/га ускоряет обменные процессы в тканях, растения интенсивнее усваивают элементы питания из почвы и микроудобрений при внекорневых подкормках, эффективность подкормок увеличивается на 30%; нивелирует негативное влияние как почвенных, так и страховых гербицидов, растения приобретают характерную зеленую окраску и двигаются в рост уже на 2-й день после обработки, а также увеличивает площадь листовой поверхности, повышает содержание хлорофилла и соответственно продуктивность фотосинтеза, уменьшает коэффициент водопотребления, растения более экономно используют влагу, усиливает засухоустойчивость и жаростойкость, увеличивает урожайность.

С целью определения эффективности препарата – стимулятора роста и развития растений хлопчатника был заложен опыт на малых площадях. Размер экспериментальных участков – 2,4 x 10 м, повторность опыта трехкратная. Годовую норму азота (из расчета 150 кг/га) в виде аммиачной селитры вносили в 3 срока: в фазе 2-4 настоящих листочка, в фазе бутонизации и в фазе цветения. Фосфор был внесен в виде аммофоса (120 кг/га), калий - в виде хлористого калия (75 кг/га).

Основу почвенного покрова участка составляют светлые и типичные сероземы (Calcisols, WRB, 2006) с глубоким залеганием грунтовых вод (18-20 м). По гранулометрическому составу почвы относятся к категории пылеватых средних и тяжелых суглинков.

При обработке семян препаратом для обработки посевного материала Агро-18 0,5-1 кг/т со свойствами стимулятора на озимых зерновых (озимой пшенице) создает защитную оболочку вокруг семян, защищает от негативного влияния окружающей среды и сдерживает развитие поверхностных инфекций (альтернариоз, гельминтоспориоз, фузариоз и другие); усиливает действие биопрепаратов, протравителей и снимает угнетающее действие пестицидов на зародыши растений; повышает интенсивность прорастания и полевую всхожесть семян до 10%; стимулирует активный рост корневой системы и всходов; увеличивает общий коэффициент кущения на 33%;

повышает содержание сахара в тканях озимых культур, что улучшает перезимовку растений.

На малых площадях опыт озимой пшеницей проводился на территории фермерского хозяйства Сайрамского района. Для проведения опытов выделена площадь 600 м<sup>2</sup> (ширина каждой делянки 2,10 м, длина – 15 м). Опыт проведен в 3-х кратной повторности. Агротехнические мероприятия проводились по общепринятой методике. Обработка семян пшеницы и вегетирующих растений проводилась путем опрыскивания тонкораспыленными водными раствором стимулятора рекомендуемых концентраций. В контрольном варианте для опрыскивания растений применяли водопроводную воду.

На малых площадях опыт закладывали на территории Туркестанской области (Сайрам), Климат классифицируется как Csa системой Кеппен-Гейгера. Средняя годовая температура составляет 12,5 °С в Туркестанской области. 502 mm - среднегодовая норма осадков.

Биологическую активность препарата Агро-18 оценивали по важнейшим показателям посевных качеств семян: энергию прорастания (ЭП) и длине корней (ДК). На основании этих тест-функций и других показателей определяют норму высева семян для достижения необходимой густоты стояния растений. Опыты проводились в соответствии с утвержденными методиками. При учете энергии прорастания по каждой повторности отдельно подсчитывали число нормально проросших семян и выражали в процентах.

С учетом существующей прямой зависимости между интенсивностью начального роста семян и продуктивностью растений были проведены исследования по определению всхожести и энергии прорастания семян хлопчатника, которые позволили существенно сократить сроки поиска эффективных соединений.

Зерно пшеницы (по 10 штук) замачивали на сутки в растворах стимулятора соответствующей концентрации. На 3,4,5,6 день определяли количество проросших семян (таблица 1).

Установлено, что уже с ранних сроков наблюдений (на 3-4 дни) количество проросших семян пшеницы было больше в вариантах с Вымпел 0,01% и Агро 0,001%, превышая контроль, соответственно, на 25-12%, а к концу

Таблица 1 – Влияние стимулятора роста Агро-18 на всхожесть и прорастание семян пшеницы

№ п/п	Варианты	3 день		4 день		5 день		6 день		Среднее	
		*	**	*	**	*	**	*	**		
1	Вода	6,2	100,0	8,3	100,0	9,18	100,0	10,0	100,0	8,3	100,0
2	Вымпел 0,05%	8,2	133,3	8,3	100,0	9,18	100,0	9,18	90,0	8,5	103,0
3	Вымпел 0,01%	10,0	166,7	10,0	125,0	10,0	111,1	10,0	100,0	10,0	121,2
4	Вымпел 0,005%	8,3	100,0	9,18	112,5	9,18	100,0	10,0	111,1	9,18	105,9
5	Вымпел 0,001%	6,2	60,0	6,2	60,0	9,18	90,0	9,18	90,0	7,5	75,0

наблюдений – на 21,2 – 5,9%. При этом сумма длины проростков (колеоптилей) пшеницы также достигала величин, на 27,1-31,7% превышающие контрольный вариант, где семена подвергали замачиванию водой.

В течение вегетации растений проводились биометрические измерения и фенологические наблюдения растений озимой пшеницы. Чем больше растение получают питание, тем лучше увеличивается ее биомасса, идет укрепление сырой биомассы растения которое происходит до фазы спелости пшеницы и до восковой спелости сухого вещества. Улучшение условий питания положительно воздействует на рост и развитие озимой пшеницы. При этом, чем лучше растения обеспечиваются питательными веществами, тем интенсивнее нарастает биомасса озимой пшеницы. Исследования показали, что накопление сырой биомассы озимой пшеницы продолжается до фазы молочной спелости зерна, сухого вещества до восковой спелости. В начальные фазы вегетации накопление сухой массы растений озимой пшеницы идет преимущественно за счет листьев, затем стеблей и листьев, а в период колошения - за счет колосков.

В период вегетации большое влияние имеют внешние факторы в жизнедеятельности растений к этим показателям относятся показания высоты главного стебля растения и накопленной биомассы растений озимой пшеницы.

Измерения высоты главного стебля по основным фазам развития растений показало, что на контрольном варианте (без применения стимулятора роста) по фазам развития озимой пшеницы: трубкование, колосование, молочно-восковая спелость и созревание рост растений соответственно составили 52,6; 60,8; 68,3 и 77,2 см (таблица 2).

При обработке растения стимулятором роста Вымпел-2 в концентрации 0,01 и 0,005% показатели роста стебля составили соответственно 55,8; 68,1; 78,1 и 89,2 см, а также 57,5; 61,9; 79,1 и 88,0 см, что на 5,0; 1,1; 11,0 и 10,8 см больше в сравнении с контролем (т.е. выше на 6,1-9,3; 12,0-1,8; 14,7-16,2; 15,5-14,0 и 6,1-9,3%, соответственно, по отношению к контролю).

Таблица 2 – Показатели высоты главного стебля озимой пшеницы в зависимости от применения стимулятора роста Вымпел-2 (см)

№ п/п	Вариант	Трубкование	Колосование	Молочно-восковая спелость	Созревание
1	НПК контроль	52,6	60,8	68,1	77,2
2	Вымпел 0,01%	55,8	68,1	78,1	89,2
3	Вымпел 0,005%	57,5	61,9	79,1	88,0
В % к контролю					
1	НПК контроль	100	100	100	100
2	Вымпел 0,01%	106,1	112,0	114,7	115,5
3	Вымпел 0,005%	109,3	101,8	116,2	114,0



Таким образом, проведено изучение воздействия комплексного природно-синтетического препарата контактно-системного действия для обработки семян и вегетирующих растений Вымпел-2. Входящие в состав препарата многоатомные спирты, гуминовые кислоты, а также карбоновые кислоты природного происхождения легко проникая в ткани, ускоряют процессы роста и фотосинтеза; регулируют транспирацию и интенсивность минерального питания. Позитивный эффект воздействия наблюдается даже при обработке семян и растений весьма низкими концентрациями стимулятора (0,05-0,001%). Проведение эксперимента по исследованию энергии и дружности прорастания семян пшеницы и хлопчатника, а также ускорение роста проростков позволило определить наиболее эффективные концентрации стимулятора Агро-18 (0,01 и 0,005%), которые в дальнейшем были использованы при предпосевной обработке семян, а также для опрыскивания вегетирующих растений. В связи с оптимизацией минерального, главным образом, фосфатного питательного режима, на растениях, обработанных двумя низкими (0,01 и 0,005%) концентрациями стимулятора роста Агро-18, образуется большее количество плодоеlementов. Таким образом, новый стимулятор роста комплексного действия Вымпел-2, применяемый в концентрации 0,01 и 0,005%, оказал достоверное позитивное влияние на питательный режим почвы, обеспечивал оптимизацию азотного и фосфатного питания растений озимой пшеницы, что положительным образом сказалось на динамике формирования биомассы растений и урожая.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ibrahim M., Agarwal M., Yang J.Oh, Abdulhussein M., Du Xin, Hardy G., Ren Y. Plant Growth Regulators Improve the Production of Volatile Organic Compounds in Two Rose Varieties // *Plants*. – 2019. – № 8, 35. – P. 1-12.
- [2] *Methods of Analysis of Soils, Plants, Waters, Fertilizers & Organic Manures* (2013).
- [3] World Reference Base for Soil Resources (WRB), 2006 <http://www.isric.org/projects/world-reference-base-soil-resources-wrb>.
- [4] Агеенко А.В. Инновационная агротехнология выращивания и интегрированная система защиты посевов сои от сорной растительности в условиях юго-востока Казахстана: Дис. ... доктора философии (PhD). – Казахстан, Алматы, 2018. – 151 м.
- [5] Ажиметова Г.Н. Мировой опыт и обзор развития хлопководства в Казахстане // *Современные проблемы науки и образования*. – 2011. – № 1. – С. 25-27.
- [6] Белоухов С.Л., Бугаев П.Д., Ламмас М.Е., Прохоров И.С. Влияние биопрепаратов на фотосинтетическую активность посевов ячменя // *Агрехимический вестник*. – 2013. – № 5. – С. 19-21.
- [7] Борисова В.С. Матвиенко Е.Ю. Оценка эффективности влияния стимуляторов роста на всхожесть семян туй западной. // *Журнал Современные наукоемкие технологии*. – 2013. – № 9 – С. 23-24.
- [8] Васин А.В., Васина Н.В., Трофимова Е.О. Эффективность применения стимуляторов роста при возделывании зернофуражных кормосмесей // *Вклад молодых ученых в аграрную науку: мат. Междунар. научно-практич. конф.* – Кинель: РИЦ СГСХА, 2015. – С. 96-103.
- [9] Вислобокова Л.Н., Иванов О.М., Иванов С.В. Влияние регуляторов роста на количественные и качественные показатели семян подсолнечника // *Материалы докладов «Перспективы использования новых форм удобрений, средств защиты и регуляторов роста*

растений в агротехнологиях сельскохозяйственных культур». 8-ая конференция «Анапа-2014». 26-30 мая. – С. 57-60.

[10] ГОСТ 12038-84; Определение всхожести и энергии прорастания семян, 1984.

[11] Джаймурзина А.А., Сагитов А.О., Есжанов Т.К., Умираниева Ж.З., Копжасаров Б.К. Инновационный патент РК №28978, Способ обеззараживания семян защитно-стимулирующими составами.

[12] Дорожкина Л.А., Пузырьков П.Е., Добрева Н.И., Рыбина В.Н. Циркон, эпин-экстра и силиплант в инновационных технологиях возделывания зерновых культур // Зерновое хозяйство России. – 2011. – № 4(16). – С. 40-45.

[13] Корнева О.Г. Влияние регуляторов роста и биологически активных веществ на продуктивность картофеля в условиях нижнего Поволжья: Автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. – Астрахань, 2009. – 24 с.

[14] Котляров Д.В., Котляров В.В., Федулов Ю.П. Физиологически активные вещества в агротехнологиях: Монография. – Краснодар: КубГАУ, 2016. – 224 с.

[15] Кочурко В.И., Абарова Е.Э., Ритвинская Е.М. Влияние совместного применения природных регуляторов роста и микроэлементов на продуктивность озимой тритикале // Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии. – 2016. – № 1. – С. 60-68.

[16] Никелл Л.Дж. Регуляторы роста растений. Применение в сельском хозяйстве. – М.: Колос, 1984. – 289 с.

[17] Новикова Н.Е., Косиков А.О., Бобков С.В., Зеленев А.А. Влияние регуляторов роста и поздней некорневой подкормки удобрениями на урожайность и белковую продуктивность гороха (*Pisum sativum* L.) // Агрехимия. – 2017. – № 1. – С. 32-40.

[18] Новичихин А.М., Пискарева Л.А., Бочарникова Е.Г. Эффективность применения агрохимиката «лигногумат калия марки ам» на урожайность и качество яровой пшеницы // Материалы докладов участников 10-й научно-практической конференции «Анапа-2018» / Под ред. акад. РАН В. Г. Сычева. – М.: ООО «Плодородие», 2018. – С. 153-155.

[19] Овчаренко М.М., Кондратенко А.Н., Егоров А.В. Агрехимическое обеспечение расширенного воспроизводства почвенного плодородия // Химия в сельском хозяйстве. – 1993. – № 8-9. – С. 3-6.

[20] Перегудов С.В., Таланова Л.А., Перегудова С.В. Оценка действия препарата Эпин-Экстра и Циркона на рост и продуктивность моркови // Агрехимический вестник. – 2010. – № 2. – С. 30-31.

## REFERENCES

[1] Ibrahim M., Agarwal M., Yang J.Oh., Abdulhussein M., Du Xin, Hardy G., Ren Y. Plant Growth Regulators Improve the Production of Volatile Organic Compounds in Two Rose Varieties // Plants. 2019. № 8, 35. P. 1-12.

[2] Methods of Analysis of Soils, Plants, Waters, Fertilizers & Organic Manures” (2013).

[3] World Reference Base for Soil Resources (WRB), 2006 <http://www.isric.org/projects/world-reference-base-soil-resources-wrb>.

[4] Ageenko A.V. Innovacionnaya agrotekhnologiya vyrashchivaniya i integrirovannaya sistema zashchity posevov soi ot sornoj rastitel'nosti v usloviyah yugo-vostoka Kazahstana: Dis. ... doktora filosofii (PhD). Kazahstan, Almaty, 2018. 151 p.

[5] Azhimetova G.N. Mirovoj opyt i obzor razvitiya hlopkovodstva v Kazahstane // Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya. 2011. № 1. P. 25-27.

[6] Belopuhov S.L., Bugaev P.D., Lammas M.E., Prohorov I.S. Vliyanie biopreparatov na fotosinteticheskuyu aktivnost' posevov yachmenya // Aгрехимический вестник. 2013. № 5. P. 19-21.

[7] Borisova V.S. Matvienko E.YU. Ocenka effektivnosti vliyaniya stimulyatorov rosta na vskhozhest' semyan tui zapadnoj // Zhurnal Sovremennye naukoemkie tekhnologii. 2013. № 9. P. 23-24.

[8] Vasin A.V., Vasin N.V., Trofimova E.O. Effektivnost' primeneniya stimulyatorov rosta pri vozdelevanii zernofurazhnyh kormosmesej // Vklad molodyh uchenyh v agrarnuyu nauku: mat. Mezhdunar. nauchno-praktich. konf. Kinel': RIC SГSKHA, 2015. P. 96-103.

[9] Vislobokova L.N., Ivanov O.M., Ivanov S.V. Vliyanie regulyatorov rosta na kolichestvennye i kachestvennye pokazateli semyan podsolnechnika // Materialy dokladov «Perspektivy ispol'zovaniya novykh form udobrenij, sredstv zashchity i regulyatorov rosta rastenij v agrotekhnologiyah sel'skohozyajstvennykh kul'tur». 8-aya konferenciya «Anapa-2014». 26-30 maya. P. 57-60.

[10] GOST 12038-84; Opredelenie vskhozhesti i energii prorstaniya semyan, 1984.

[11] Dzhajmurzina A.A., Sagitov A.O., Eszhanov T.K., Umiralieva Zh.Z., Kopzhasarov B.K. Innovacionnyj patent RK №28978, Sposob obezzarazhivaniya semyan zashchitno-stimuliruyushchimi sostavami.

[12] Dorozhkina L.A., Puzyr'kov P.E., Dobreva N.I., Rybina V.N. Cirkon, epin-ekstra i siliplant v innovacionnykh tekhnologiyah vozdel'yvaniya zernovykh kul'tur // Zernovoe hozyajstvo Rossii. 2011. № 4(16). P. 40-45.

[13] Korneva O.G. Vliyanie regulyatorov rosta i biologicheski aktivnykh veshchestv na produktivnost' kartofelya v usloviyah nizhnego Povolzh'ya: Avtoref. dis. ... kand. s.-h. nauk. Astrahan', 2009. 24 p.

[14] Kotlyarov D.V., Kotlyarov V.V., Fedulov Yu.P. Fiziologicheski aktivnye veshchestva v agrotekhnologiyah: Monografiya. Krasnodar: KubGAU, 2016. 224 p.

[15] Kochurko V.I., Abarova E.E., Ritvinskaya E.M. Vliyanie sovместnogo primeneniya prirodnykh regulyatorov rosta i mikroelementov na produktivnost' ozimoj tritikale // Izvestiya Timiryazevskoj sel'skohozyajstvennoj akademii. 2016. № 1. P. 60-68.

[16] Nikell J.I.Dzh. Regulyatory rosta rastenij. Primenenie v sel'skom hozyajstve. M.: Kolos, 1984. 289 p.

[17] Novikova N.E., Kosikov A.O., Bobkov S.V., Zelenov A.A. Vliyanie regulyatorov rosta i pozdnej nekornevoj podkormki udobreniyami na urozhajnost' i belkovuyu produktivnost' goroha (*Pisumsativum L.*) // Agrohimiya. 2017. № 1. P. 32-40.

[18] Novichihin A.M., Piskareva L.A., Bocharnikova E.G. Effektivnost' primeneniya agrohimikey «lignogumat kaliya marki am» na urozhajnost' i kachestvo yarovoj pshenicy // Materialy dokladov uchastnikov 10-j nauchno-prakticheskoy konferencii «Anapa-2018» / Pod red. akad. RAN V.G. Sycheva. M.: OOO «Plodorodie», 2018. P. 153-155.

[19] Ovcharenko M.M., Kondratenko A.N., Egorov A.B. Agrohimicheskoe obespechenie rasshirenogo vosproizvodstva pochvennogo plodorodiya // Himiya v sel'skom hozyajstve. 1993. № 8-9. P. 3-6.

[20] Peregudov S.V., Talanova L.A., Peregudova S.V. Ocenka dejstviya preparata Epin-Ekstra i Cirkona na rost i produktivnost' morkovi // Agrohimicheskij vestnik. 2010. № 2. P. 30-31.

## Резюме

*Ж. У. Махмудов, П. А. Ташкараев, А. И. Махатова, С. С. Мейманбаева*

### КҮЗДІК БИДАЙДЫҢ ӨНІМДІЛІГІ МЕН ӨСУІНЕ ДАҚЫЛДАРДЫ ӨСІРУ СТИМУЛЯТОРЛАРЫНЫҢ ӘСЕРІ

Мақалада жемістердің тез гүлденуі, жетілуі үшін Вымпел-2 стимуляторын қолдану технологиясы ұсынылған. Өсімдік дамуының әртүрлі сатыларында (жапырақтардың, гүлдердің, түйіндердің пайда болуы, жемістердің пайда болуы, пісуі және т.б.) ерекше стимуляторларды қолдану неғұрлым жоғары өнім мен дайын өнімнің сапасын алуға мүмкіндік береді. Өсімдік ағзасының иммунитетін күшейту өсімдіктерде әртүрлі вирустық ауруларға төзімділіктің пайда болуына әкелетін спецификалық емес реакцияның индуцирленуіне, сондай-ақ басқа да тұрақты емес жағдайларға (судың жетіспеуі, температураның өзгеруі қоршаған ортаны қорғау) ықпал етеді.

**Түйін сөздер:** стимулятор, биомасса, иммунитет, препарат.

**Summary**

*J. U. Makhmudov, R. A. Taskaraev, A. I. Mahatova, S. S. Meimanbaeva*

**THE INFLUENCE OF A PLANT GROWTH STIMULATOR  
ON THE DEVELOPMENT AND YIELD OF WINTER WHEAT**

This article presents the technology of using the stimulator Agro-2 for rapid prosperity and improvement of fruits. The use of specific stimulators at various stages of plant development (leaf formation, flowers, nodes, fruit formation, maturation, etc.) allows you to get a higher quality of products and finished products. Strengthening the immune system of plants helps to induce a non-specific reaction that leads to the emergence of resistance in plants to various viral diseases, as well as other unstable conditions (lack of water, temperature changes, environmental protection).

**Keywords:** stimulator, biomass, immunity, drug.

A. M. IMANGAZY<sup>1,2</sup>, B. KAIDAR<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty, Republic of Kazakhstan

<sup>2</sup>Kazakh National University named after al-Farabi, Almaty, Republic of Kazakhstan

## PROSPECT COAL PROCESSING TECHNOLOGIES

**Abstract.** A huge amount of coal mined from Kazakhstan deposits requires the development of a waste-free technology based on deep processing. One of the intermediate products of coking coal processing is coal tar. As a product of processing of coal tar, coal tar pitch can be converted into target products with great economic demand. The production of fiber based on them will find wide application in medicine, biotechnology, energy, in treatment facilities, in construction for obtaining composite materials, etc. And to adjust the production of these products, new enterprises are needed near coal deposits. This, in turn, will open up prospects and improvement of new technologies for in-depth processing of domestic raw materials.

**Keywords:** coal, deepprocessing, coal tar, pitchcomposite materials.

Coal is a raw material for the chemical industry. The most important branch of coal processing is the coke-chemical industry. During coking, which is carried out by heating coal to 900-1100 °C without air access, a number of products are obtained: coke, gas, coal tar, ammonia water, etc. [1]. Coal coking is a widespread technological process, consisting of the following stages: preparation for coking, coking itself, capturing and processing volatile products [2].

Coal tar is a mixture of predominantly bi- and polycyclic aromatic hydrocarbons, as well as polycyclic systems with heteroatoms in the rings. The sum of these substances is about 95% of the coal tar components. In addition to them, the coal tar contains 1-2% phenols, 2-3% organic bases, mainly a number of quinoline and acridine. Coal tar is a unique, unparalleled source of raw materials that currently covers more than 95% of the world's demand for condensed aromatic and heterocyclic compounds. The total number of substances in the coal tar is about 10 thousand, of which more than 500 substances have been identified. Approximately 50% of the coal tar is a non-boiling fraction - pitch, which is a mixture of polycondensed polycyclic aromatic hydrocarbons and their polymerization products [3].

The inevitable product of high-temperature destruction of the organic mass of coal coking is coal tar, with a yield of 3-4% of the weight of the coal charge. Coal tar contains up to 10.000 compounds, ~ 300 of which have been identified so far. Most of the compounds in tar are contained in amounts of less than 1% [4].

Chemists have long been interested in coal tar. In 1819, naphthalene was found in the coal tar, later anthracene (1833), aniline, phenol, quinoline (1834), benzene (1845), pyridine (1854). For a long time, coal tar was a burdensome by-product and was used as a fuel. The growth in coke production has led to the need to search for new areas of application for coal tar [4].

Julius Rutgers, who built a coal tar distillation plant near Berlin, took the first decisive step in 1860. By distilling the coal tar, they began to obtain coal oils for the impregnation of railway sleepers. By the end of the 19th century and in the 20th century, with the development of the organic chemistry industry, coal tar became the most important source for the production of organic substances [4].

In the second half of the twentieth century, sharp changes took place in the technology of processing coal tar with a widespread rejection of periodic schemes and a transition to continuous ones with the maximum extraction of target products from fractions, both marketable products and as raw materials for the organic synthesis industry [4].

Currently, the decrease in the export potential of coals from Kazakhstan deposits connected with the adoption of the Russian Federation Government decree from January 24, 2012, which provides the consumption replacement of the Ekibastuz coal by Kuznetsk coal from Russian power stations. In addition, some of the Russian thermal power plants switched to natural gas combustion and the new implemented projects moved to Kuznetsk coals[5].

In 2020, Kazakhstan ranked as 10th in the world in terms of proven coal reserves (2.4% of global reserves) and the 9th largest in the world in terms of output (2.08% of world production), according to the BP Statistical Review of World Energy 2020 [6].

Before coal tar processed, considerable attention is given to preliminary preparation for the purpose of its dehydration, desalting and ash removal, including the destruction of dispersed systems and removal of decomposition products - ash, water with salts dissolved in it, as well as salts contained in the coal tar. De-ash removal of the coal tar consists in the removal of the dispersed phase by decanters, vibro-separators, and centrifuges, which can significantly reduce the water content in it. The salts contained in the coal tar and above the coal tar water have a very complex composition. The predominant component (80% by weight of salts) is ammonium chloride. There are also other ammonium salts such as thiocyanates, sulfites, sulfates, cyanides, etc., which necessitates the removal of water without evaporation by other methods: centrifugation, chemical and electrical demulsification [4].

Coal tar is a unique source of raw materials that currently covers more than 95% of the world's demand for condensed aromatic and heterocyclic compounds. It is polyazeotropic-polyeutectic system, where intermolecular interactions of its components lead to the formation of numerous azeotropes, eutectics, mixed crystals. Consideration of coal tar as a physicochemical system opens up new opportunities for studying its properties and improving the technology of its processing. The production of about 350 million tons of coke per year in the world is accompanied by the output of almost 14 million tons of crude coal tar. However, not all of the coal tar is available for recycling, as some coke ovens in the USA and China operate in a non-chemical recovery process and the coal tar is burned directly in the coke production process. The most important features of polycyclic compounds are their thermal stability and stability to oxidation, as well as toxicity to micro-

organisms. This allows the use of technical mixtures based on the products of processing of coal tar for the manufacture of various protective coatings and antiseptic oils that protect wood [3].

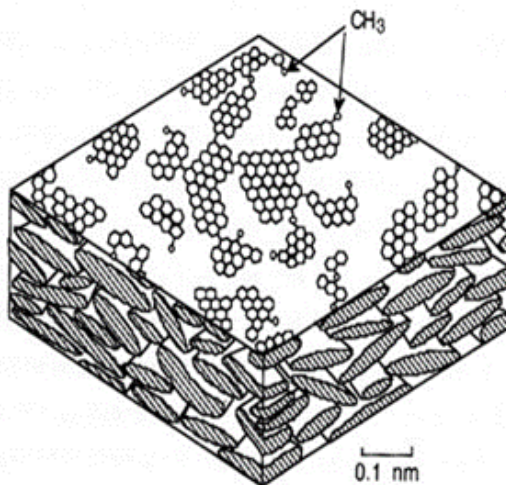


Figure 1 – Schematic model of carbon mesophase

One of the ways to process coal tar is to produce pitch (figure 2). As we know, there are two main types of pitch: isotropic (ordinary non-mesophase) and anisotropic (mesophase). Mesophase pitches are obtained by heat treatment, as a result of which chemical reactions occur with a change in structural characteristics - the formation of mesophases. Heat treatment is carried out in a wide temperature range in an inert atmosphere of nitrogen, argon or helium [7]. The formation of liquid crystal structures (mesophase) occurs in the temperature range 300-500 °C [8]. Mesophase crystallites are composed of condensed high molecular weight aromatic compounds with an interplanar spacing of 0.35 nm. The course of mesophase transformations depends on the physicochemical characteristics of the feedstock and the temperature regime of processing. An important characteristic of pitch is the content of sulfur and insoluble residues, which determine the quality of the pitch [9]. The preparation of mesophase pitches with a high degree of aromaticity is described in [10]. In this work, the authors presented the results of studies on the production of polyaromatic coal tars by extraction of low-temperature soot. The quality of mesophase pitches and their fiber-forming properties are determined by the degree of aromaticity of the initial coal tar, the presence of highly condensed structures in it [11]. A schematic model of the carbonaceous mesophase is shown in Figure 1 [12]. The transition of carbon pitch to the mesophase structure occurs through the stage of formation of an intermediate isotropic-mesophase structure under the influence of temperature. The transition is accompanied by the removal of gaseous products and a change in the H/C ratio [13].

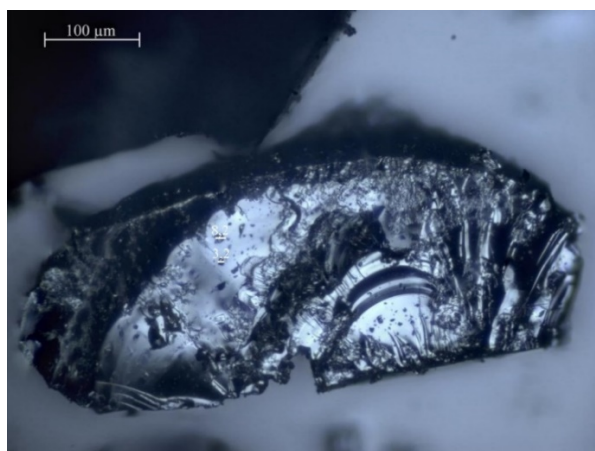


Figure 2 – Micrograph of coal tar pitch

Mesophase pitches are used as raw materials for high-modulus carbon fibers [14, 15]. The work [16] presents the results of studies on the production of carbon fibers by drawing mesophase pitch from melts (figure 3). The fiber diameter was 8-22 μm with an average tensile strength and elastic modulus of 800-1200 MPa and 130-160 GPa, respectively. On the basis of mesophase pitches, monolithic carbon structures with a developed specific surface area and a strict hierarchical pore structure are obtained [17]. In [18], the authors presented the results of industrial testing of the technology for compounding coal tar and oil refined product. The released pilot batch of the compound pitch was characterized by a lower content of benzo(a)pyrene and was used in the production of the pinned anode mass.

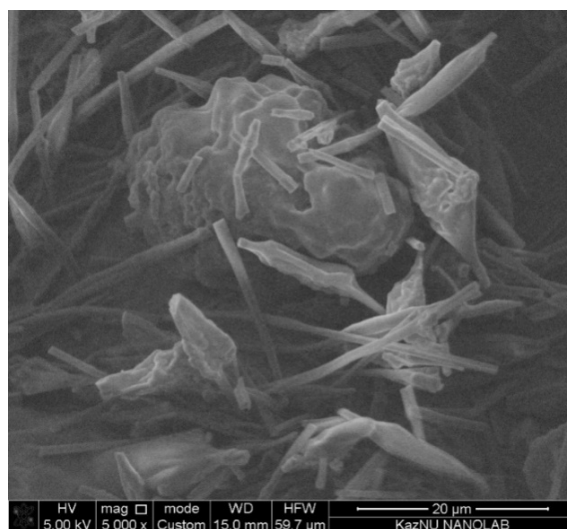


Figure 3 – SEM images of fibers based on coal tar pitch



The most important indicators of the quality of the coal tar from the point of view of its processing are the content of components insoluble in quinoline, moisture content and ash content.

These indicators affect:

- 1) the number of stages of coal tar purification;
- 2) the quality of the pitch as a distillation residue.

Over the past 15 years, there have been two major changes in the quality of coal tar. First, the content of components insoluble in quinoline decreased[3]. This is due to the shutdown of old coke oven batteries with poor sealing of the coking chamber doors. Secondly, the solids content of the coal tar has increased due to the use of younger and finer coals. In addition, the latest coke oven batteries are equipped with powerful gas extraction systems to reduce harmful emissions into the atmosphere, which increases the carryover of solids into the tar stream. These changes have caused some difficulties for consumers of coal tar fractionation products, as they require pitch with a high content of components insoluble in quinoline and a low content of unbound carbon. At present, a wide research program has been implemented and new methods have been developed to ensure high binding properties of pitches for the production of electrodes.

**Conclusion.** Our country, possessing vast reserves of coal, must develop new ways of processing the released reserves of coal. The processing of local coals into coal tar and the further production of coal tar pitch opens up an opportunity for our country to develop new technologies, such as the production of nanofibers. The interest in nanofibers production caused by the fact that the mechanical properties of these materials, such as tensile strength, bending and compression, the elastic moduli increase with decreasing fiber diameter and accomplish a theoretical limit when reaching the nanoscale level.

## REFERENCES

- [1] Kireev V.A., Vatulyan K.S., Taube P.R., Filippova K.I., Finogenov M.Yu., Khigerovich M.I. Chemistry Course. Part 2 // Higher School Publishing House. 1975. 15 p.
- [2] Coke and coking // Encyclopedic Dictionary of a Young Chemist. 2<sup>nd</sup> ed. / Comp. V. A. Kritsman, V. V. Stanzo. M.: Pedagogy, 1990. P. 117-118.
- [3] Pavlovich O.N. Composition, properties and prospects of processing of coal tar: textbook. Yekaterinburg. 2006. 41 p.
- [4] Oshchepkov I.A., Chenchenko I.M. Features of formation and processing of coal tar // Scientific journal «Bulletin of the Kuzbass State Technical University». 2009. № 2. P. 78-82.
- [5] The official website of government of the Russian Federation // <http://archive.government.ru/special/gov/results/18245/>
- [6] The official website of the British Petroleum oil company // Statistical Review of World Energy // BP Statistical Review of World Energy 2020: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>
- [7] Prokhorov V.Yu. Optimization and ways of implementing the reinforcement of carbon fibers in the design and manufacture of carbon-carbon composite materials // Proceedings of the international symposium reliability and quality. 2007. № 2. P. 92-93.

- [8] Ozel M.Z., Bartle K.D. Production of mesophase pitch from coal tar and petroleum pitches using supercritical fluid extraction // Turk Journal Chem. 2002. Vol. 26. P. 417-424.
- [9] Kiselkov D.M., Moskalev I.V., Strelnikov V.N. Carbon materials based on coal tar pitch // Bulletin of the Perm Scientific Center. 2013. № 2. P. 13-22.
- [10] Aldashev R.A., Vasyutinskaya A.G., Tutkabaeva T.T., AmerikYu.B., Mansurov Z.A. Thermopolycondensation of resin for extraction of low-temperature soot // Neftekhimiya. 1995. № 1(35). P. 62-66.
- [11] Amerik Y.B., Plate N.A. Deep conversion of heavy oil fractions through mesomorphic structures // Neftekhimiya. 1991. № 3(31). P. 355-378.
- [12] Zimmer J.E. and White J.L. Disclination structures in carbonaceous mesophase // Advances in Liquid Crystals. 1982. Vol. 5. P. 157-2013.
- [13] Whitehouse S. and Rand B. Pitch-mesophase-carbon transformation diagrams for a variety of pitches // 17th Biennial Conf. on Carbon on Carbon (Amer. Carbon Soc.). Lexington, 1985. P. 159-160.
- [14] Patent US 20040096388 A1. Mesophase pitch-based carbon fibers with carbon nanotube reinforcements / OgaleAmod A., Edie Dan D., Rao Apparao M. 2004.
- [15] Jiyoung Kim, Ui-Su Im, Byungrok Lee, Dong-Hyun Peck, Seong-Ho Yoon, and Doo-Hwan Jung. Pitch-based carbon fibers from coal tar or petroleum residue under the same processing condition // Carbon Letters. 2016. Vol. 19. P. 72-78.
- [16] Yue Zh., Liu Ch., Vakili A. Meltblown solvated mesophase pitch-based carbon fibers: fiber evolution and characteristics // C (Carbon Research Journal). 2017. № 3(26). 14 p.
- [17] Adelhelm Ph., Cabrera K. and Smarsly B.M. On the use of mesophase pitch for the preparation of hierarchical porous carbon monoliths by nanocasting // Sci. Technol. Adv. Mater. 2012. № 13. 8 p.
- [18] Marakushina E.N., Frizorger V.K., Pingin V.V., Andreykov E.I. Obtaining and industrial testing of a compound oil-and-coal binder at JSC RUSAL KRASNOYARSK // Izvestiyavuzov. Non-ferrous metallurgy. 2016. N 4. P. 17-22.

## Резюме

*А. М. Имангазы, Б. Қайдар*

### КӨМІРДІ ӨНДЕУДІҢ ПЕРСПЕКТИВТІ ТЕХНОЛОГИЯЛАРЫ

Қазақстандық кен орындарынан мол өндірілген көмір осы салада қалдықсыз технологияны пайдаланып, отандық көмірді терең өңдеуге негізделген жаңа технологияны дамыту мүмкіндігін қажет етеді. Кокстелетін көмірді өңдеу өнімдерінің бірі – тас көмір шайыры. Тас көмір шайырының қалдығы, яғни қағы экономикалық тұрғыда үлкен сұранысқа ие құндылығы жоғары қосымша өнімдерге айналдыруға болады. Мысалы, тас көмір шайыры қалдығынан талшықтар, медициналық препараттар мен қатар биотехнология, энергетика, тазарту жүйелерінде, құрылысқа қажетті композициялық материалдар және т.б. бұйымдар алуға болады.

Көмір шикізатының көптеп өндірілуіне байланысты, кен орындарының жанынан жаңа кәсіпорындарды дамыту мүмкіндігі ашылады. Бұл өз кезегінде экспорттық шектеулерді реттеп, әлеуметтік шиеленісті төмендетеді және технологияның жаңа саласының Қазақстанда өркендеуіне жол ашады.

**Түйін сөздер:** көмір, терең өңдеу, көмір шайыры, шайыр, композит материалдар.

---

---

**Резюме***А. М. Имангазы, Б. Қайдар***ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ  
ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЯ**

Огромное количество угледобытое из казахстанских месторождений требует развития безотходной технологии на основе глубокой переработки. Одним из промежуточным продуктом переработки коксующегося угля является каменноугольная смола. Как продукт переработки каменноугольной смолы, каменноугольный пек может быть преобразован в целевые продукты с большим экономическим спросом, Производство волокна на основе их найдут широкое применение в медицине, биотехнологии, энергетике, в очистных сооружениях, в строительстве для получения композитных материалов и т.д. И для наладки производства названных продукций необходимы новые предприятия вблизи угольных месторождений. Это в свою очередь, откроют перспективы и совершенствования новых технологии углубленной переработки отечественного сырья

**Ключевые слова:** уголь, глубокая переработка, каменноугольная смола, пек, нановолокна.

<b>Ерғожин Е.Е.</b> Ыбрайжанова Л.К., Бектенов Н.Ә., Хақимболатова К.Х., Садықов Қ.А., Қалмуратова К.М. Глицидилметакрилат, акрилонитрил қос сополимері және полиэтиленминнің негізінде анионит синтездеу және зерттеу.....	6
Қайыңбаева Р.Ә., Сұлтанбаева Г.Ш., Ағатаева А.А., Чернякова Р.М., Жүсіпбеков Ә.Ж. Ұңғымаларды сөндіргіш ретінде қолданылатын Оймаш техникалық тұзы негізіндегі композициялардың физика-химиялық қасиеттері.....	14
Харламова Т.В. Табиғи фторорганикалық қосылыстар. 2-хабарлама.....	20
Жұмаділов Т.Қ., Кондауров Р.Г., Химэрсэн Х., Имангазы А.М. Әлсіз және күшті полиэлектролиттерден тұратын интерполимерлік жүйелермен натрий иондары сорбциясының кейбір ерекшеліктері.....	38
Баешов А.Б., Мырзабеков Б.Ә., Абдуғалиева У.А. Селенит-иондары бар тұз қышқылды мыс (II) ерітіндісінде мыс электродтарын өндірістік айналымы токпен поляризациялау кезінде селен ұнтақтарының түзілу заңдылықтары.....	48
Ташкараев Р.А., Кедельбаев Б.Ш., Махмудов Ж.У., Орманова А.Б. Ферроқұймалармен модифицирленген никель катализаторларында бензолды гидрлеу.....	60
Үмбетқалиева К.М., Василина Г.К., Абдраилова А.К., Хайыргельдинова А.Р., Василина Т.К., Досмаил Т.Ш. Мезокеуекті аномосиликаттар негізіндегі композиттердің физика-химиялық сипаттамалары және каталитикалық белсенділігі.....	73
Джакупова Ж.Е., Жатқанбаева Ж.К., Мейрамқұлова К.С., Бегалиева Р.С. Амфифильді полимерлердің қатысуымен жоғары тұтқырлы мұнайлардың қабаттық суы минералды тұздарының эмульсиялануға әсері.....	82
Елубай М.А., Оразбекулы Е., Айтқалиева Г.С., Исмаилова А.Б. Өсімдік шикізатынан майлы спирттерді алу және оларды қолдану.....	89
Солиев Л., Джабборзода Б., Жумаев М.Т. Na, Mg, Ca  SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O жүйелерінің 0 °С фазалық комплексі.....	97
Мақубаева А.И., Әдекенова Айгерім С., Рахатаева А., Мамырхан Х. Дәрілік түймедақ пен шілтержапырақты шайқурайдың биологиялық белсенді заттары негізіндегі емдік-косметикалық құралдар.....	105
Фасхутдинов М.Ф., Арынов К.Т., Нуркеева А.Б., Берикова У., Ошақбаев М.Т. Табиғи биологиялық белсенді заттармен байытылған жаңа гуминді тыңайтқыштарды жергілікті қоңыр көмірден алу, қасиеттерін зерттеу және оның ерекшеліктері.....	112
Тұрғанбай С., Сабитов А.Н., Құрманбеков А.С. <sup>2</sup> H, <sup>13</sup> C, <sup>14</sup> C, <sup>15</sup> N, <sup>18</sup> O тұрақты изотоптарымен танбаланған ақуыздар мен аминқышқылдарын алу жолдары.....	119
Балтанова Н.Ж., Байкенов М.И., Айтбекова Д.Е., Омарова А.Т., Тусипхан А., Сейтжан Р.С. Таскөмір шайыры орта фракциясының термодинамикалық функцияларын есептеудің унифицирленген әдісі.....	137
Әубәкірова Г.Б., Қойлыбек Ұ.Ұ., Сейілханов Т.М. Қыша майы негізінде коррозия ингибиторын синтездеу.....	146
Баешов А.Б., Мырзабеков Б.Ә. Стационарлы емес токпен поляризацияланған платина электродының қышқылды ортадағы электрохимиялық қасиеті.....	154
Буркеева Г.К., Тайкен А.А. Винил мономерімен полипропиленгликольмалеинатфталаттың терполимеризация реакциясын зерттеу.....	166
Шалмағамбетов К.М., Жақсылықова Г.Ж., Қанатиева Ф.М., Құдайбергенов Н.Ж., Ауғанбек Б.Ф. Фенолды натрийэтилкарбонатпен асақритикалық көміртек диоксиді ортасында карбоксилдеу.....	177
Буркеева Г.К., Тайкен А.А. Қанықпаған полиэфир шайырлары негіздегі сополимерлердің қасиеттерін зерттеу және синтездеу.....	191

---

<i>Темірғазиев Б.С., Әбуләйісова Л.Қ., Қожанова А.М., Төлеуов У.Б., Даиров А.К., Құдабаева П.К., Минаева Е.В., Сейлханов Т.М., Төлеуов Б.И., Әдекенов С.М.</i>	
2-Дезоксиэкдизон, 2-дезоксизекдистеронмен экдистерон – синтондарын зерттеудегі кванттық-химиялық DFT-әдісі және виртуалды биоскринингі.....	201
<i>Назарова В.Д., Саликова Н.С., Бектемісова А.Ө.</i> Галл қышқылын <i>Linosyris villosa</i> өсімдігінен бөліп алу, оның туындыларын синтездеу және оларды микробқа қарсы белсенділігінің болуына зерттеу.....	210
<i>Шалмағамбетов К.М., Жаксылыкова Г.Ж., Кантаева Ф.М., Құдайберген Н.Ж., Нарнай Қ.Е., Мамырхан Д.Б., Булыбаев М.</i> Циклогексенді үшкомпонентті $PdCl_2(PPh_3)_2-PPh_3-AlCl_3$ жүйесі қатысында гидроэтоксикабонилдеу.....	220
<i>Махмудов Ж.У., Таикараев Р.А., Махатова А.И., Мейманбаева С.С.</i> Күздік бидайдың өнімділігі мен өсуіне дақылдарды өсіру стимуляторларының әсері.....	235
<i>Имангазы А.М., Қайдар Б.</i> Көмірді өндеудің перспективті технологиялары.....	245

СОДЕРЖАНИЕ

<b>Ергожин Е.Е.</b> Ыбрайжанова Л.К., Бектенов Н.А., Хакимболатова К.Х., Садыков К.А., Калмуратова К.М. Синтез и исследование анионита на основе двойного сополимера глицидилметакрилата, акрилонитрила и полиэтиленimina.....	6
<i>Кайынбаева Р.А., Султанбаева Г.Ш., Агатаева А.А., Чернякова Р.М., Джусипбеков У.Ж.</i> Физико-химические свойства композиций на основе технической соли Оймаша, применяемых в качестве глушения скважин.....	14
<i>Харламова Т.В.</i> Природные фторорганические соединения. Сообщение 2.....	20
<i>Джумадилов Т.К., Кондауров Р.Г., Химэрсэн Х., Имангазы А.М.</i> Некоторые особенности сорбции ионов натрия интерполимерными системами, состоящими из слабых и сильных полиэлектролитов.....	38
<i>Баешов А.Б., Мырзабеков Б.Э., Абдувалеева У.А.</i> Закономерности формирования порошков селена при поляризации медных электродов промышленным переменным током в солянокислом растворе меди (II), содержащем селенит-ионы.....	48
<i>Ташкараев Р.А., Кедельбаев Б.Ш., Махмудов Ж.У., Орманова А.Б.</i> Промотируемые ферросплавами никелевые катализаторы для гидрирования бензола.....	60
<i>Умбеткалиева К.М., Василина Г.К., Абдрасилова А.К., Хайыргельдинова А.Р., Василина Т.К., Досмайл Т.Ш.</i> Физико-химические характеристики и каталитическая активность композитов на основе мезопористых алюмосиликатов.....	73
<i>Джакупова Ж.Е., Жатканбаева Ж.К., Мейрамкулова К.С., Бегалиева Р.С.</i> Влияние минеральных солей пластовой воды высоковязких нефтей на эмульгирование в присутствии амфифильных полимеров.....	82
<i>Елубай М.А., Оразбекулы Е., Айткалиева Г.С., Исмаилова А.Б.</i> Получение жирных спиртов из растительного сырья и их использование.....	89
<i>Солиев Л., Джабборзода Б., Жумаев М.Т.</i> Фазовый комплекс системы Na,Mg,Ca  SO <sub>4</sub> ,CO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O при 0°C.....	97
<i>Макубаева А.И., Адекенова Айгерим С., Рахатаева А., Мамырхан Х.</i> Лечебно-косметические средства на основе биологически активных веществ ромашки аптечной и зверобоя продырявленного.....	105
<i>Фасхутдинов М.Ф., Арынов К.Т., Нуркеева А.Б., Берикова У., Ошақбаев М.Т.</i> Новые гуминовые удобрения из казахстанских бурых углей, обогащенных природными биологически активными веществами: получение, свойства и ростстимулирующая активность.....	112
<i>Турганбай С., Сабитов А.Н., Курманбеков А.С.</i> Способы получения аминокислот и белков, меченных стабильными изотопами <sup>2</sup> N, <sup>13</sup> C, <sup>14</sup> C, <sup>15</sup> N, <sup>18</sup> O.....	119
<i>Балтанова Н.Ж., Байкенов М.И., Айтбекова Д.Е., Омарова А.Т., Тусипхан А., Сейтжан Р.С.</i> Унифицированный метод расчета термодинамических функций средней фракции каменноугольной смолы.....	137
<i>Аубакирова Г.Б., Қойлыбек Ұ.Ұ., Сейлханов Т.М.</i> Синтез ингибитора коррозии на основе горчичного масла.....	146
<i>Баешов А.Б., Мырзабеков Б.Э.</i> Электрохимические свойства платинового электрода при поляризации нестационарным током в кислых растворах.....	154
<i>Буркеева Г.К., Тайкен А.А.</i> Исследование реакции терполимеризации полипропиленгликольmaleинатфталата с виниловыми мономерами.....	166
<i>Шалмагамбетов К.М., Жаксылыкова Г.Ж., Канатиева Ф.М., Кудайберген Н.Ж., Ауганбек Б.Г.</i> Карбоксилирование фенола натрийэтилкарбонатом в среде сверхкритического диоксида углерода.....	177
<i>Буркеева Г.К., Тайкен А.А.</i> Синтез и исследование свойств сополимеров на основе ненасыщенных полиэфирных смол.....	191

---

<i>Темиргазиев Б.С., Абуляисова Л.К., Кожанова А.М., Тулеуов У.Б., Даиров А.К., Кудабаява П.К., Минаева Е.В., Сейлханов Т.М., Тулеуов Б.И., Адекенов С.М.</i> Квантово-химический DFT-подход к изучению синтонов – 2-дезоксизидизона, 2-дезоксизидистерона и экдистерона и их виртуальный биоскрининг.....	201
<i>Назарова В.Д., Саликова Н.С., Бектемисова А.У.</i> Выделение галловой кислоты из растения <i>Linosyris villosa</i> , синтез ее производных и их исследование на наличие антимикробной активности.....	210
<i>Шалмагамбетов К.М., Жаксылыкова Г.Ж., Канапиева Ф.М., Кудайберген Н.Ж., Нарпай К.Е., Мамырхан Д.Б., Булыбаев М.</i> Гидроэтоксикабонилирование циклогексена в присутствии трехкомпонентной $PdCl_2(PPh_3)_2-PPh_3-AlCl_3$ системы.....	220
<i>Махмудов Ж.У., Таикараев Р.А., Махатова А.И., Мейманбаева С.С.</i> Влияние стимулятора роста растений на развитие и урожайность озимой пшеницы.....	235
<i>Имангазы А.М., Қайдар Б.</i> Перспективные технологии переработки угля.....	245

## CONTENTS

<b>Ergozhin E.E.</b> , Ybraimzhanova L.K., Bektenov N.A., Khakimbolatova K.Kh., Sadykov K.A., Kalmuratova K.M. Synthesis and study of anionite based on double copolymer of glycidyl methacrylate, acrylonitrile and polyethylenimine.....	6
Kayinbaeva R.A., Sultanbayeva G.S., Agatayeva A.A., Chernyakova R.M., Jussipbekov U.Z. Physico-chemical properties of compositions based on a technical Oimash salt used as well jamming.....	14
Kharlamova T.V. Natural fluororganic compounds. 2-nd Report.....	20
Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Khimersen K., Imangazy A.M. Some features of sodium ions sorption by interpolymer systems consisting of weak and strong polyelectrolytes.....	38
Baeshov A.B., Myrzabekov B.E., Abduvalieva U.A. Regularities of the formation of selenium powders when polarizing copper electrodes by an industrial alternating current variable in selenium ions contained hydrochloric copper (II) solution.....	48
Tashkaraev R.A., Kedelbaev B.Sh., Makhmudov Z.U., Ormanova A.B. Nickel catalysts promoted by ferroalloys for benzene hydration.....	60
Umbetkaliyeva K.M., Vassilina G.K., Abdrassilova A.K., Khaiyrgeldinova A.R., Vassilina T.K., Dosmail T.Sh. Physical and chemical characteristics and catalytic activity of composites based on mesoporous aluminosilicates.....	73
Jakupova Zh.E., Zhatkanbayeva Zh.K., Meiramkulova K.S., Begaliev R.S. Influence of mineral salts of reservoir water high viscosity oils by emulsification in the presence of amphiphilic polymers.....	82
Yelubay M.A., Orazbekuly Y., Aitkaliyeva G.S., Ismailova A.B. Obtaining fatty alcohols from vegetable raw materials and their use.....	89
Soliev L., Dzhabborzoda B., Jumaev M.T. Phase complex system Na,Mg,Ca  SO <sub>4</sub> ,CO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O AT 0 °C.....	97
Makubayeva A.I., Adekenova Aigerim S., Rakhataeva A., Mamyrkhan Kh. Therapeutic and cosmetic agents based on biologically active substances of <i>Matricaria chamomilla</i> L. and <i>Hypericum perforatum</i> L. ....	105
Fashutdinov M.F., Arynov K.T., Nurkeyeva A.B., Berikova U., Oshakbayev M.T. New Kazakhstan brown coal-based humic fertilizers enriched with natural bioactive substances: production, properties and growth-promoting activity.....	112
Turganbay S., Sabitov A.N., Kurmanbekov A.S. Methods of production of amino acids and proteins, labeled with stable isotopes <sup>2</sup> N, <sup>13</sup> C, <sup>14</sup> C, <sup>15</sup> N, <sup>18</sup> O.....	119
Balpanova N.Zh., Baikenov M.I., Aitbekova D.E., Omarova A.T., Tusipkhan A., Seitzhan R.S. The unified method of calculation the thermodynamic functions of the intermediate fraction of coal tar.....	137
Aubakirova G.B., Koilybek U.U., Seilkhanov T.M. Synthesis inhibitors corrosion on the basis of mustard oil.....	146
Baeshov A.B., Myrzabekov B.E. Electrochemical properties of the platinum electrode application of the unstationary current in acid solutions.....	154
Burkeyeva G.K., Taiken A.A. Investigation of the copolymerization reaction of polypropyleneglycolmaleinatphthalate with vinyl monomers.....	166
Shalmagambetov K.M., Zhaksylykova G.Zh., Khanapieva F.M., Kudaibergenov N.Zh., Auganbek B.G. Carboxylation of phenol with sodium ethyl carbonate in supercritical carbon dioxide.....	177
Burkeyeva G.K., Taiken A.A. Synthesis and investigation of properties of copolymers based on unsaturated polyester resins.....	191



---

<i>Temirgaziev B.S., Abulyaissova L.K., Kozhanova A.M., Tuleuov U.B., Dayrov A.K., Kudabayeva P.K., Minayeva Ye.V., Seilkhanov T.M., Tuleuov B.I., Adekenov S.M.</i>	
Quantum-chemical DFT-approach to the study of synthons – 2-deoxyecdysone, 2-deoxyecdysterone and ecdysterone and their virtual bioscreening.....	201
<i>Nazarova V., Salikova N., Bektemissova A.</i> Isolation of gallic acid from <i>Linosyris villosa</i> plant, synthesis of its derivatives and studying them for antimicrobial activity.....	210
<i>Shalmagambetov K.M., Zhaksylykova G.Zh., Khanapieva F.M., Kudaibergenov N.Zh., Narpay K.E., Mamyrkhan D.B., Bulybaev M.</i> Hydroetoxycarbonylation of cyclohexene in the presence of a three-component PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -PPh <sub>3</sub> -AlCl <sub>3</sub> system.....	220
<i>Makhmudov J.U., Taskaraev R.A., Mahatova A.I., Meimanbaeva S.S.</i> The influence of a plant growth stimulator on the development and yield of winter wheat.....	235
<i>Imangazy A.M., Kaidar B.</i> Prospect coal processing technologies.....	245

## Требования для оформления статей в журнале «ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА»

Научный журнал открытого доступа «Химический журнал Казахстана» издается ордена Трудового Красного Знамени Институтом химических наук имени А.Б. Бектурова с периодичностью 4 номера в год.

Цель Журнала – освещение новых научных результатов и идей, проблемных вопросов науки и техники, последних разработок и исследований по актуальным проблемам фундаментальных и прикладных исследований в области неорганической и органической химии, химии и технологии мономеров и высокомолекулярных соединений, ионного обмена, нефтехимии и нефтехимического синтеза, химии лекарственных веществ и физиологически активных соединений, химической экологии, химии удобрений и солей, физической химии для широкого круга специалистов. В Журнале публикуются научные статьи и обзоры ученых, докторантов, магистрантов, производственников, имеющие теоретическое и практическое значение.

Статьи, представленные в редакцию Журнала, должны удовлетворять следующим требованиям:

**Общие требования.** Редакционная коллегия принимает статьи, набранные в текстовом редакторе MS Word в электронном виде, а также на бумажном носителе, причем, последняя страница подписывается всеми авторами с проставлением даты.

Рисунки представляются с разрешением минимум 300 dpi, в формате \*.bmp, .tiff. Схемы, графики выполняются во встроженной программе MS Word или в MS Excel.

**Язык статьи.** Статьи принимаются на казахском, русском или английском языках, однако, в целях популяризации Журнала, редакционной коллегией приветствуется прием статей на английском языке.

**Параметры страницы.** Формат страницы: А4 (210x297 мм).

Поля: верхнее – 2 см, нижнее – 2 см, левое – 3 см, правое – 1,5 см. Расстановка переносов не допускается. Абзацный отступ – 1,0 см.

**УДК.** В начале статьи, в верхнем левом углу, указывается номер по Универсальной десятичной классификации (УДК), соответствующий заявленной теме. Далее, после отступа строки, указываются инициалы и фамилии автора(-ов), еще через строку следуют названия организации(-й), в которой(-ых) работают авторы, название города и страны. Еще ниже, через строку указывается название статьи прописными буквами. Шрифт - полужирный.

**Аннотация.** Предоставляется на языке статьи (объем не менее 150 слов).

**Ключевые слова.** Слова и словосочетания (6-8), обеспечивающие наиболее полное раскрытие содержания статьи, представляются на языке статьи.

**Гарнитура.** Текст статьи набирается в гарнитуре Times New Roman, размер кегля 14 пт, межстрочный интервал - одинарный, форматирование - по ширине.

**Структура и объём статьи.** Структурирование статьи производится в соответствии с общепринятыми стандартами: "**Введение**" (должно включать в себя пояснение, в связи с чем проведено данное исследование, обзор актуальной литературы, обоснование выбора методологии исследований), "**Экспериментальная часть**" (описание проводимых исследований), "**Результаты и их обсуждение**" (полученные в ходе исследования результаты), "**Выводы**" (касательно полученных

результатов, в том числе соответствуют ли они ожиданиям или нет). Объем статьи, включая аннотацию и список литературы: от 6 до 10 страниц. Обзорные статьи могут быть до 20 страниц.

**Ссылки на использованные источники.** Ссылки на использованные источники приводятся после цитаты в квадратных скобках, с указанием порядкового номера источника цитирования, в соответствии с ГОСТ 7.1–2003 «Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления».

**Список литературы.** Располагается после текста статьи. Нумерация начинается с первого номера, предваряется словом «ЛИТЕРАТУРА» и оформляется в порядке упоминания или цитирования в тексте статьи. Рекомендуемое количество ссылок – не менее 20, в том числе не менее 50% – ссылки на международные источники (журналы, входящие в международные базы данных Clarivate Analytics, Scopus, Springer Nature). Далее в том же порядке приводится транслитерация списка. Под одним номером указывается только один источник. Список литературы должен быть представлен наиболее свежими и актуальными источниками.

**Резюме.** После списка литературы должны быть представлены резюме. К примеру, если статья написана на казахском языке, то на русском и английском языках даются резюме, состоящее из ФИО автора (-ов), названия, текста (не менее 150 слов), ключевых слов, организации, где выполнялась работа.

**Сопроводительные документы, прилагаемые к статье.** К статье прилагаются сопроводительные документы (на казахском или русском языке):

1. Письмо-направление в редакционную коллегию Журнала от организации, в которой данное исследование выполнено.

2. Акт экспертизы.

3. Сведения об авторах: Фамилия, имя и отчество каждого автора с указанием ученой степени и ученого звания, служебные и домашние номера телефонов, домашние адреса с указанием почтового индекса, адрес электронной почты (в 2-х экземплярах).

4. Рецензия.

5. Научные учреждения, высшие учебные заведения, промышленные предприятия и каждый автор научной статьи представляют ксерокопию или сканверсию квитанции о **годовой подписке** на «Химический журнал Казахстана». (Подписной индекс в каталоге АО «КазПочта» или в дополнении к нему – 75 241). Без этого документа статьи не принимаются.

Материалы, не соответствующие указанным требованиям, возвращаются на доработку.

Решение о публикации статьи принимает редакционная коллегия Журнала.

Электронная версия представляется на электронном носителе либо отправляется по электронной почте: (ics\_rk@mail.ru, lena.yanevskaya47@mail.ru).

Датой принятия к печати считается дата поступления версии, удовлетворяющей всем требованиям Журнала. Очередность публикации устанавливается по дате принятия статьи к печати.

*Редакционная коллегия Журнала*

Редактор *Н. Ф. Федосенко*  
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 19.10.2020.  
Формат 70x100 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. 16,25 п.л. Бумага офсетная. Тираж 500.