

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»

2 (66)

АПРЕЛЬ – ИЮНЬ 2019 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2019



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 фармацевция 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-наурызандағы № 532 бұйрық) ғылыми жұмыстардың негізгі нәтижелерін басып шығару үшін жарияланымдар тізіміне енгізілген.

Редакцияның мекен-жайы:

050010 (А26Ғ3У1), 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», 2019

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

ХРОНИКА

ОРГАНИЗАТОРУ И ПЕРВОМУ ПРЕЗИДЕНТУ АКАДЕМИИ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР, АКАДЕМИКУ КАНЫШУ ИМАНТАЕВИЧУ САТПАЕВУ 120 ЛЕТ

В июне 1962 г. лабораторию ионообменных смол Института химических наук АН КазССР посетил первый Президент АН КазССР, академик АН СССР К.И. Сатпаев и подробно ознакомился с результатами научно-исследовательских работ. Его сопровождали директор Института, академик АН КазССР А.Б. Бектуров, академики АН КазССР Д.В. Сокольский, С.Р. Рафиков и М.И.Горяев. Во время их разговора о развитии исследований ионообменных смол и мембран студент Е. Ергожин ставил эксперимент по синтезу под тягой. Каныш Имантаевич постоянно поглядывал в его сторону. Е. Ергожин был единственным представителем коренной национальности в этой лаборатории. После завершения обсуждения Президент АН КазССР, академик АН СССР К.И. Сатпаев подошел к нему, поздоровался, сказал: «Смотрю, в мешке ячменя вы – единственное зернышко пшеницы», затем спросил имя и место учебы. Когда он ответил, что имя Едил и является студентом IV курса химического факультета КазГУ им. С.М. Кирова, Президент, улыбаясь, сказал: «А, Вы – студент Баташа» (так почтительно называли декана Батырбека Ахметовича Беремжанова уважаемые люди). Эта была первая встреча Е. Ергожина с выдающимся ученым-геологом, организатором науки, первым Президентом АН КазССР, академиком АН СССР Канышем Имантаевичем Сатпаевым. Прощаясь, он пожелал студенту целеустремленно, упорно и настойчиво трудиться в науке и занять передовые позиции среди своих коллег. Эти слова великого ученого прозвучали как назидание, запали в душу молодого исследователя и достойно вели и ведут по тернистому пути науки.

Вторая встреча Е.Е. Ергожина с Канышем Имантаевичем прошла 22 сентября 1963 года после зачисления его в аспирантуру Института химических наук АН КазССР. В то время была традиция – поступившим в аспирантуру, удостоверения вручал сам Президент академии наук Казахской ССР в своем кабинете, что было очень почетно и ответственно. Когда документ вручали Е.Е.Ергожину, Каныш Имантаевич вспомнил его, улыбнулся, крепко пожал руку, пожелал дальнейших успехов.

Позднее, работая вице-министром науки и высшего образования Республики Казахстан, директором Института химических наук имени А.Б.Бектурова, Е.Е. Ергожин выступал на Международной научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения К.И. Сатпаева, рассказал

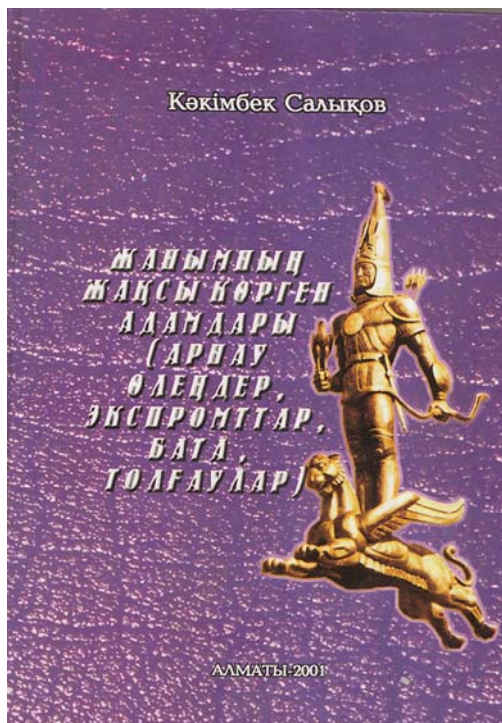
об этой встрече с выдающимся ученым, организатором Академии наук КазССР, первым Президентом, академиком АН СССР. В зале находился и слушал выступление народный поэт Какимбек Салыков. Во время перерыва он подошел к академику НАН РК Е.Е. Ергожину и подал лист бумаги, где от руки было написано стихотворение «Қаныш-аға сенімі» (Еділ Ергожинге), которое позже было опубликовано в его книге «Жанымның жақсы көрген адамдары (Арнау өлеңдер, экспромттар, бата, толғаулар)». Алматы: «АЭСИ». 2001. Б. 66-67.

ҚАНЫШ-АҒА СЕНІМІ (Еділ Ергожинге)

Ұлы адаммен студент жүздескені,
Ұмыттырмас төгілтті сыр дестені,
Ергожинмен төртінші курстағы,
Қаныш-аға таңдантты тілдескені.
Жалын атқан стипендиат алғыр еді,
Химияшыл туыпты жан, жүрегі.
Қаршадайдан шабысқа қызып кетті,
Намысы бар ауылдың сал күрені.

Институтқа бір күні Қаныш келді,
Химияға Президент мәніс берді.
Көре, көре қанықты
Көп құтыда,
Заты елтіңді зымзия әдістерді.
Кең сөйлесіп, Қанекең үні шуақ,
Әр сүзілме танысса сырын сұрап,
Шымқай еврей...
Бір орыс емге де жоқ,
Көз қуантты «қара көз» жылы
ұшырап.

Иерусалимде адасқан жалғыз қазақ,
Жарқ еткендей құбылыс нағыз ғажап.
Ғылым жайлы әңгіме толастаса,
Көңіл бөлді ініге маңыз жасап.
«Есімің кім батырым?» – деді дана,
– Еділ – деді ақсары алғыр бала.
– «Талабыңа нұр жаусын, табанды
бол,
Ғылым сізбен достасар сонда ғана.
Леккенше гауһартас тереңдегі,
Тер аямас салтына сенем – деді.
Еврейлерді ерітсең химиямен,
Орыс, қазақ озбайды сенен» – деді.





У К А З
Президиума Верховного
Совета СССР

О НАГРАЖДЕНИИ ИНСТИТУТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК АКАДЕМИИ
НАУК КАЗАХСКОЙ ССР
ОРДЕНОМ ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ

За заслуги в области химии и подготовку высококвалифицированных
научных кадров наградить
Институт химических наук Академии наук Казахской ССР
орденом Трудового Красного Знамени

Председатель Президиума
Верховного Совета СССР
Н.ПОДГОРНЫЙ,
Секретарь Президиума
Верховного Совета СССР
М.ГЕОРГАДЗЕ

Москва, Кремль
13 марта 1969 г.

В 1969 г. на основе отдела органического катализа и электрохимии Института химических наук АН Казахской ССР Героем Социалистического труда, академиком АН КазССР Д.В. Сокольским был организован Институт органического катализа и электрохимии АН КазССР – в то время второй в СССР научно-исследовательский центр в области катализа.

НОВЫЕ ЧЛЕНЫ АКАДЕМИИ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР

В соответствии с объявлением Академии наук Казахской ССР 16 января 1983 г. о проведении выборов действительных членов (академиков) и членов-корреспондентов АН КазССР советами научных учреждений и высших учебных заведений, государственными и общественными организациями, действительными членами и членами-корреспондентами АН КазССР были выдвинуты и зарегистрированы Академией наук Казахской ССР 26 кандидатов в действительные члены (академики) и 90 кандидатов – в члены-корреспонденты АН КазССР.

Общим собранием Академии наук Казахской ССР, согласно ее Уставу, были избраны 12 действительных членов (академиков) АН КазССР и 24 члена-корреспондента АН КазССР.

ДЕЙСТВИТЕЛЬНЫЕ ЧЛЕНЫ (АКАДЕМИКИ) АН КАЗССР

Отделение физико-математических наук

Султангазин Умирзак Махмутович (математика)

Отделение химико-технологических наук

Надиров Надир Каримович (нефтехимия)

Суворов Борис Викторович (органическая химия)

Кожакметов Султанбек Мырзахметович (металлургия)

Отделение биологических наук

Боровский Владимир Михайлович (почвоведение)

Илялетдинов Альфарид Низамович (микробиология)

Айтхожин Мурат Абенович (общая биология)

Отделение общественных наук

Абдильдин Жабайхан (философия)

Баймаханов Мурат Таджи-Муратович

(государственное право и советское строительство)

Ашимбаев Туймебай (экономика)

Ахметов Заки Ахметович (литературоведение)

Кайдаров Абду-Али Туганбаевич (языкознание)

ЧЛЕНЫ-КОРРЕСПОНДЕНТЫ АН КАЗССР

Отделение физико-математических наук

Касымов Кулжабай Абдыкалыкович (математика)

Боос Эрнст Гербертович (физика высоких энергий)

Часников Иван Яковлевич (физика высоких энергий)

Отделение наук о Земле

Ермеков Магавья Алимханович (геология)

Нурлыбаев Абдрахман Нурлыбаевич (геология)

Диаров Муфтах (геология и геохимия нерудных месторождений)

Айтиалиев Шмидт Мусаевич (горное дело)

Ракишев Баян (горное дело)
Чулаков Пангерей Чулакович (горное дело)

Отделение химико-технологических наук
Ергожин Едил Ергожаевич (органическая химия)
Бектуров Есен Абикенович (физическая химия)
Мулдахметов Зайнулла (физическая химия)
Абишев Джанторе Нурланович (металлургия)
Зазубин Аркадий Иванович (металлургия)
Омаров Ашим Курамбаевич (металлургия)

Отделение биологических наук
Байтулин Иса Омарович (ботаника)
Масенов Тулеген Масенович (зоология)
Алиев Мухтар Алиевич (хирургия)

Отделение общественных наук
Асылбеков Малик-Айдар Хантемирулы (история)
Куванышев Ариспай (экономика)
Кошанов Аманжол Кошанович (экономика)
Дербисалин Ануар (литературоведение)
Кабдулов Зейнулла Кабдулович (литературоведение)
Сарыбаев Шора Шамгалиевич (языкознание)

Вестник академии наук Казахской ССР. – 1983. – № 6. – С. 37-38.

22 июня 1989 года состоялось Общее собрание АН КазССР. В соответствии с объявлением АН КазССР от 12 мая 1989 г. о проведении выборов академиков и членов-корреспондентов АН КазССР были выдвинуты и зарегистрированы 34 кандидата в действительные члены (академики) и 272 кандидата – в члены-корреспонденты АН КазССР. Общим собранием Академии наук Казахской ССР избраны:

действительными членами (академиками) АН Казахской ССР:

Амербаев В.М., Козыбаев М.К., Алиев М.Л., Кабдулов З.К., Батталова Ш., Мулдахметов З., Байтулин И.О., Околович В.Н., Ергожин Е.Е., Сыдыков Ж., Кошанов А.К., Сулейменов Р.Б.

членами-корреспондентами АН КазССР:

Абдильдин М.М., Журинов М., Адилев К.Н., Кальменов Т.Ш., Ахматуллина Н.Б., Курскеев А.К., Аханов Ж.У., Лазуткин А.Г., Алтынбеков Б.Е., Мукашев Б.Н., Ашимов А., Мамбетказиев Е.А., Блиев Н.К., Мусаев К.М., Байгунчеков Ж.Ж., Нургалиев Р.Н., Бакенов М.М., Нурпеисов К., Бейсембаев Б.Б., Нысанбаев А.Н., Бедарев С.А., Ормантаев К.С., Бердибаев Р., Отелбаев М., Дробжев В.Н., Паталаха Е.И., Досжанов Т.Н., Сапа В.А., Ершин Ш.Е., Северский И.В., Жубанов К.А., Сапаргалиев Г., Сагадиев К.А., Устименко Б.П., Тойшибеков М.М., Фиалков Б.С., Туркебаев Э.А., Шайхутдинов Е.М., Уалиев Г.

Казахстанская правда. – 1989, 22 июня. – С. 114-115.

Президенту Республики Казахстан
Н.А.НАЗАРБАЕВУ

Глубокоуважаемый Нурсултан Абишевич!

Я глубоко тронут Вашим вниманием, столь занятого человека, ко мне, к старому больному ученому, живущему воспоминаниями и надеждой увидеть снова большую науку нового суверенного Казахстана. **Со своей стороны, я желаю Вам, Вашей семье в этот исторический Новый год счастья, благоденствия, успехов во всех делах и начинаниях. Верю, что новый век будет переломным и Казахстан продолжит свое активное движение в ряды высокоразвитых стран мира.**

Глубокоуважаемый Нурсултан Абишевич, насколько это возможно, я слежу за ходом реформ в экономике, в общественно-политической жизни республики и, особенно, в сфере самого дорогого для меня – науки. Я обеспокоен тем, что с переходом в другое министерство В.С.Школьника, высокообразованного ученого и прекрасного человека, и с объединением двух бывших академий с многопрофильным образованием, роль науки будет значительно снижена. **Ученые – специфическая сложная среда, руководить которой может только признанный в мире науки ученый и организатор.** Как мне известно, этого сегодня нет, поскольку во главе науки стали люди, не имеющие ни научного, ни педагогического опыта. Боюсь, что все, что удалось сохранить, неквалифицированным руководством в это трудное время может быть утеряно безвозвратно.

Я не имел чести общения с новым министром, но встречи со многими учеными подтверждают мое опасение. Так, намерение срочно перевести Департамент науки и ВАК в Астану усложнит жизнь ученых, заставит руководителей более 50 институтов и десятков вузов Алматы по каждому поводу ездить в столицу, что экономически невыгодно. Да и влияние руководства Министерства на них будет снижено.

К сожалению, президент возрожденной Вами Академии наук, как мне говорят, не имеет никаких связей и влияния даже среди членов Академии, ни то что бы определять и отстаивать стратегический путь консолидации и развития науки. **Она, в отличие от Вас, Нурсултан Абишевич, не нашла до сих пор времени, чтобы поинтересоваться жизнью оставшихся немногих ветеранов Академии.**

Простите меня, Нурсултан Абишевич, но мне кажется, что сама жизнь требует создания на базе НАН РК, Департамента науки и НАЦАИ единого самостоятельного Государственного органа управления в форме Агентства науки, Комитета либо Национального Центра фундаментальных исследований. Наука нуждается в срочном и серьезном реформировании, чтобы не поддерживая весь традиционный спектр исследований, сосредоточить незначительные средства и кадры на развитии узкого круга признанных научных школ. И при этом вопросы реструктуризации, приватизации и объединения НИИ и вузов должны решаться квалифицированно и по признакам целесообразности, а не ради реформ.

Мое мнение - все это может сделать один человек - академик НАН РК Ергожин Е.Е., который всей своей деятельностью оправдал Ваше и наше доверие на посту вице-министра. Я много лет слежу за его ростом и уверен, что только ему по плечу это трудное дело.

Таковы, Нурсултан Абишевич, мои мысли сидящего дома человека, не имеющего никакого личного интереса, кроме процветания моей страны и науки.

Еще раз извините за беспокойство, длинное письмо, предложения, которые, верю, Вы правильно поймете, так как они созвучны Вашим делам в области науки.

Пусть возрожденная Сатпаевская наука в 21 веке будет более активной и главной опорой Вам и Правительству в построении нового Казахстана.

С искренним уважением,

Халык кахарманы,
академик НАН РК



Ш.Чокин

29 декабря 1999 г.

УКАЗ***Президента Республики Казахстан*****О мерах по совершенствованию системы организации научной деятельности в Республике Казахстан****ПОСТАНОВЛЯЮ:**

1. Одобрить инициативу ведущих ученых Казахстана об образовании общественного объединения «Национальная академия наук Республики Казахстан».

2. Ликвидировать республиканское государственное учреждение «Национальная академия наук Республики Казахстан».

3. Признать утратившим силу Указ Президента Республики Казахстан от 12 февраля 1999 года №34 «О Национальной академии наук Республики Казахстан».

4. Правительству Республики Казахстан в установленном порядке принять необходимые меры по реализации настоящего Указа.

5. Контроль за исполнением настоящего Указа возложить на Администрацию Президента Республики Казахстан.

6. Настоящий Указ вступает в силу со дня подписания.

**Президент
Республики Казахстан
Н.А. Назарбаев**

Астана, 21 октября 2003 года

№1208

Избранные после этого Указа Президента Республики Казахстан – Лидера нации Нурсултана Абишевича Назарбаева, Президент, вице-президенты, академики и члены-корреспонденты становятся Президентом, вице-президентами, академиками и членами-корреспондентами общественного объединения «Национальная академия наук Республики Казахстан» (сокращенно ОО «НАН РК»).



ЗАКЛЮЧЕНИЕ
НАЦИОНАЛЬНОГО БИЗНЕС-РЕЙТИНГА
В РЕСПУБЛИКЕ КАЗАХСТАН

Иск. 151-18NLG-0201

19.03.2019 г.

УТВЕРЖДЕНО
Председатель
Национального бизнес-рейтинга
Г. Хабисрахманова

УВАЖАЕМЫЙ ЕДИЛ ЕРГОЖАЕВИЧ!

Настоящее заключение предоставлено предприятию АО "ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК ИМ.А.Б.БЕКТУРОВА".

По итогам комплексного рейтингового анализа, проведенного в 2018 году, Ваше предприятие продемонстрировало высокие результаты среди хозяйствующих субъектов Казахстана в своей отрасли. Исследование основано на информации об уплате налогов и других обязательных платежей в бюджет.

Результаты Вашего предприятия:

3 место (Золото) среди государственных предприятий Республики Казахстан по показателю «Образцовый налогоплательщик»;

1 место (Золото) среди государственных предприятий г. Алматы по показателю «Вклад в государственный бюджет».

На основании показателей Вашей организации присвоено авторитетное звание «Лидер года 2018». Престижный статус — это признание успешности Вашего бизнеса и гордость всего коллектива, который добросовестно работает на результат и развитие экономики Казахстана.

Позвольте выразить наше уважение лично Вам как руководителю предприятия, которое заняло почетное место в рейтинге и подает достойный пример другим представителям Вашей сферы деятельности.

Приглашаем Вас для вручения почетной награды «Лидер года 2018» на ежегодный Торжественный съезд бизнес-лидеров во Дворце Независимости (18 апреля 2019 г., Астана).

Информация об Официальных программах награждения — во вложении, которое Вы получили с этим письмом. Сообщите, пожалуйста, Ваше решение относительно участия:

+7 (707) 866-10-00, +7 (7172) 69-63-77.

Справочная информация

Национальный бизнес-рейтинг в Казахстане уже 5 лет подряд проводит независимый комплексный рейтинговый анализ деятельности предприятий страны и поддерживает предприятия-лидеров с целью популяризации прозрачного и открытого бизнеса, который работает на благо Республики Казахстан.



**НАЦИОНАЛЬНЫЙ
БИЗНЕС-РЕЙТИНГ**

ТОП-10

предприятий-лидеров Республики Казахстан, сформированный на основании финансово-экономического анализа предприятий по показателю «Образцовый налогоплательщик»

Размерность предприятий: средние

ОКЭД 72.19.9 Прочие исследования и разработки в области естественных наук и инженерии

БИН	Предприятие	ОН
ЗОЛОТО РЕЙТИНГА		
110340017483	РГП НА ПХВ "РЕСПУБЛИКАНСКИЙ ЦЕНТР РАЗВИТИЯ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ"	1
970740001408	РГП НА ПХВ "КАЗАХСТАНСКИЙ ИНСТИТУТ СТАНДАРТИЗАЦИИ И СЕРТИФИКАЦИИ (КАЗИНСТ)"	2
061240003649	АО "ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК ИМ.А.Б.БЕКТУРОВА"	3
080340006579	АО "ИНСТИТУТ ТОПЛИВА, КАТАЛИЗА И ЭЛЕКТРОХИМИИ ИМ.Д.В.СОКОЛЬСКОГО"	4
СЕРЕБРО РЕЙТИНГА		
040640001958	РГП НА ПХВ "ИНСТИТУТ МАТЕМАТИКИ И МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ"	5
061040002445	РГП НА ПХВ "ИНСТИТУТ МИКРОБИОЛОГИИ И ВИРУСОЛОГИИ"	6
040740002672	РГП НА ПХВ "ИНСТИТУТ ИНФОРМАЦИОННЫХ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ" КОМИТЕТА НАУКИ МИНИСТЕРСТВА ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РК	7
БРОНЗА РЕЙТИНГА		
040940000603	РГКП "РЕСПУБЛИКАНСКИЙ НИИ ПО ОХРАНЕ ТРУДА МТСН РК"	8
040740001644	РГП НА ПХВ "ИНСТИТУТ БОТАНИКИ И ФИТОИНТРОДУКЦИИ"	9
061240005348	РГП НА ПХВ "ИНСТИТУТ БИОЛОГИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ РАСТЕНИЙ"	10

Примечания и сокращения:

ВК-005 РЕД.2 Классификатор размерности юридических лиц, филиалов и представительств, а также субъектов индивидуального предпринимательства по численности работников.

НК РК 03-2007 Общий классификатор видов экономической деятельности.

В рейтинг вошли хозяйствующие субъекты согласно Реестра государственного имущества.

ОН - образцовый налогоплательщик.

Результаты ранжирования основаны на информации об уплате налогов и других обязательных платежей в бюджет, которая в соответствии с статьей 30 главы 3 Налогового Кодекса Республики Казахстан не является налоговой тайной и сформирована по данным лицевых счетов налогоплательщиков по фактически поступившим в соответствующем периоде суммам налогов и других обязательных платежей (без учета таможенных налогов и платежей) в консолидированный бюджет с учетом сумм возврата.

ТОП-7

предприятий-лидеров г. Алматы, сформированный на основании финансово-экономического анализа предприятий по показателю «Вклад в государственный бюджет»

Размерность предприятий: средние

ОКЭД 72.19.9 Прочие исследования и разработки в области естественных наук и инженерии

БИН	Предприятие	ВГБ
ЗОЛОТО РЕЙТИНГА		
061240003649	АО "ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК ИМ.А.Б.БЕКТУРОВА"	1
080340006579	АО "ИНСТИТУТ ТОПЛИВА, КАТАЛИЗА И ЭЛЕКТРОХИМИИ ИМ.Д.В.СОКОЛЬСКОГО"	2
040740002672	РГП НА ПХВ "ИНСТИТУТ ИНФОРМАЦИОННЫХ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ" КОМИТЕТА НАУКИ МИНИСТЕРСТВА ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РК	3
СЕРЕБРО РЕЙТИНГА		
040640001958	РГП НА ПХВ "ИНСТИТУТ МАТЕМАТИКИ И МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ"	4
061040002445	РГП НА ПХВ "ИНСТИТУТ МИКРОБИОЛОГИИ И ВИРУСОЛОГИИ"	5
БРОНЗА РЕЙТИНГА		
040740001644	РГП НА ПХВ "ИНСТИТУТ БОТАНИКИ И ФИТОИНТРОДУКЦИИ"	6
061240005348	РГП НА ПХВ "ИНСТИТУТ БИОЛОГИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ РАСТЕНИЙ"	7

Примечания и сокращения:

ВК-005 РЕД.2 Классификатор размерности юридических лиц, филиалов и представительств, а также субъектов индивидуального предпринимательства по численности работников.

НК РК 03-2007 Общий классификатор видов экономической деятельности.

В рейтинг вошли хозяйствующие субъекты согласно Реестра государственного имущества.

ВГБ - вклад в государственный бюджет.

Результаты ранжирования основаны на информации об уплате налогов и других обязательных платежей в бюджет, которая в соответствии с статьей 30 главы 3 Налогового Кодекса Республики Казахстан не является налоговой тайной и сформирована по данным лицевых счетов налогоплательщиков по фактически поступившим в соответствующем периоде суммам налогов и других обязательных платежей (без учета таможенных налогов и платежей) в консолидированный бюджет с учетом сумм возврата.

Людмила АНТОН

Старший научный сотрудник

Отдела по патентно-лицензионной и издательской работе

Института химических наук имени А.Б. Бектурова

НАУРЫЗ

Песню звонкую разносит ветер по степи,
То акын поет про праздник весны,
Про ковер цветов полевых,
Про победы в айтах былых.

Из далеких веков праздник дедов и отцов
К нам приходит с равноденствием в дома,
Все живое пробуждая от зимы и сна,
И весельем наполняя все аулы, города.

В Наурыз прощают долги
И обиды тают как льды,
Зло уходит со светом луны,
Новый год открывает объятия свои.

Все джигиты на скачках лихих,
Молодежь на качелях крутых,
Дастархан во дворе накрыт,
Он не хуже натюрмортов лобых.

Наурыз – это праздник весны,
Мира, дружбы и доброты,
Призывая к единству страны,
Он – преграда для зла и тьмы.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Проходят годы, уходят люди, как воды реки в моря,
Но остается память и благодарность на все времена:
Во-первых, конечно, к маме за то, что на свет родила
И много любви и ласки с дней первых по жизни дала;

К учителям и школе за тот задел и урок,
Который важен при старте, движении к цели, вперед;
К коллегам, наставникам старшим, чей опыт, знания, ум,
Мы по крупицам вбираем, чтоб «след» оставить потом;

К друзьям, что не раз выручали и были надежным щитом,
Когда вокруг предавали, они подставляли плечо;
К любимым, родным и близким, которые рады встречать,
Дарить тепло и заботу, и в сердце своем держать;

К соседям, родным пенатам, к горам и садам в цвету,
Где всё до боли знакомо и память крутит кино;
К стране за единство и дружбу, за мир и спокойные дни,
Без этого невозможно построить счастье в семье.

* * *

Не было бы только войны, повторяют нам старики,
И не просто это слова, это боль, что помнит душа.
Кто-то помнит поезд, семью, безмятежное время, поляну в цвету,
И налёт мессершмиттов, стрельбу, что косила людей как траву.

Кто-то помнит блокады кошмар, тот мизёрный паёк и подвал,
И как жизненный круг сужался вокруг от жестокого глада, мороза, недуг.
Ну, а кто-то помнит тот страх от печей бухенвальдских, собак,
И тот номер на детской руке, что забыть невозможно никак.

Деревенские помнят, как бабы в хлеву, и под солнцем на поле, и на току,
Выполняли работу под стать мужику, вытирая украдкой слезу.
Кто-то помнит завод и цеха, и подростков – друзей у станка,
Когда в сменах ночных для победы страны отдавали все силы свои.

Оккупации флаг и гестапо отряд кто-то помнит из детства как факт,
Они словно стрельба пробуждают от сна и сжимают пальцы в кулак,
Ну, а кто-то помнит застенки и плен, и дыхание смерти, и стон,
и буханки забытый вкус от простых советских солдат.

И, конечно, все помнят салют, и парад, и чеканного марша звук,
Под который кричали «Ура!», «Миру мир навсегда!»,
Так, давайте, помнить, друзья, нет страшней ничего, чем война,
Мир сберечь – задача для всех, дабы не было больше потрясений и бед.

E. E. ERGOZHIN, T. K. CHALOV, T. V. KOVRIGINA, YE. A. MELNIKOV

JCS «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Almaty, Republic of Kazakhstan

IMPROVING THE QUALITY OF RECYCLED WATER IN OIL-REFINERIES BY SORPTION AND MEMBRANE METHODS

Abstract. In this article is devoted to the synthesis and study of ion exchangers and finding ways of their practical application. In this work, a pilot reverse osmosis unit was manufactured and its laboratory and pilot tests were performed on the territory of Pavlodar Oil Chemistry Refinery (POCR LLP). Its efficiency is shown at water purification from oil products, ammonium nitrogen, suspended solids and other organic and inorganic impurities.

Key words: anion exchanger, cation exchanger, static exchange capacity, technological scheme, pilot reverse osmosis unit, water samples, laboratory and pilot tests.

One of the main problems of industrial water consumption is to reduce water use and wastewater discharge. The most important condition for the functioning of a number of enterprises and industrial complexes is the presence of closed water use cycles, the so-called circulating water consumption systems. These measures are aimed at reducing the load on the citywide sewage treatment plants, minimizing the anthropogenic impact on the environment and, in general, increasing the sustainability of the ecological balance of natural ecosystems of urbanized territories. One of the most dangerous for the environment pollutants are petroleum products and their derivatives. As a rule, this complex of pollutants is an integral part of the flow of industrial facilities for the production of synthetic dyes, herbicides, wastewater from refineries, as well as carwash stations. One of the main problems of the low efficiency of wastewater treatment is the incorrect selection of local cleaning equipment and the treatment scheme in general. When designing or installing a complete wastewater treatment system, it is necessary to take into account not only the plant performance, but also changing qualitative and quantitative indicators of runoff contamination. In this regard, there is a need to develop and introduce into production new, more advanced, thermophysical processes for the treatment of natural and wastewaters [1].

For minimize the negative impact of pollutants on the environment, a variety of wastewater treatment methods are used. Most of them are expensive and complex in execution. Today, it is necessary to search and develop methods that allow the extraction of eco toxicants without additional anthropogenic pressure on the environment [2]. Various structures of settling structures are used to remove the bulk of suspended solids and oil products from surface runoff: thin-layer, horizontal and radial septic tanks, oil traps, filters for physical and chemical cleaning, which are influenced by the service life and corrosion processes [3, 4].

The oil refining and petrochemical industries are among the largest environmental polluters. The enterprises of this industry have a negative impact on the

environmental situation in many regions, polluting atmospheric air, water bodies and soil [5]. In terms of wastewater discharges, these enterprises are the largest sources of pollution of water bodies. The share of enterprises of the fuel and energy, petrochemical and chemical complexes accounts for 50% of the total volume of wastewater discharges into surface water bodies. Over 89% of the total mass of pollutants entering the water bodies with wastewater is accounted for by the enterprises of the chemical and petrochemical industries. Efficient and high-quality wastewater treatment is a prerequisite for maintaining the purity of water bodies. However, it is not always possible to achieve the required quality of cleaning at existing treatment facilities.

Modern water purification technologies, including highly efficient sorption and membrane separation processes, allow the creation of closed water circulation cycles.

Taking into account the above, the purpose of this work is to minimize the liquid waste of refineries using sorption and membrane technologies to ensure recycled water supply.

EXPERIMENTAL PART

Polyfunctional anion exchangers were synthesized by polycondensation of allglycidyl ether (AGE), dioxydiphenylpropane diglycidyl ether (ED-20) and various amines (polyethyleneimine (PEI), polyethylene polyamine (PEPA), hexamethylenediamine (HMDA)) in the presence of hydrogen peroxide initiator. An ether solution in DMF and an initiator (H_2O_2) were loaded into a three-neck reactor equipped with a stirrer and a thermometer. The mixture was stirred at 70 °C for 1 hour. Then, amine was slowly introduced, after which the reaction mass was kept at this temperature for 0.5-2 hours. The resulting gel was transferred to a porcelain dish and cured in a thermostat for 14 hours at 80-110 °C.

Cation exchangers were obtained by sulfonation of resorcinol diglycidyl ether (DGER), hydroquinone diglycidyl ether (DGEH), pyrocatechol monoglycidyl ether (MGEP) with formaldehyde by sulfonation with concentrated sulfuric acid. The amount of the latter varied in the range of 1.5-6.0 moles per 1.0 mol of the glycidic monomer and formaldehyde – 1.5-12.0 moles per mole of DGER, DGEH and MGEP.

In a reactor with a solution of 1 mole of glycidic monomer in cyclohexanone, 2.5-4.0 moles of concentrated H_2SO_4 were added dropwise, under the action of which condensation occurs and simultaneously sulfonation. Reaction temperature 40-60 °C, duration 0.5-3.0 h.

RESULTS AND DISCUSSION

Much attention is paid to industrial water softening, as some industries cannot do without special water treatment. There are various methods of water softening, the most common technology of softening using ion-exchange resins. It is based on a process in which hardness ions dissolved in water are replaced by

ions, without the formation of sediment in pipelines and on the surface of heating equipment.

The principle of operation of ion-exchange filter softeners is as follows: in the water passing through the layer of ion-exchange resin, calcium and magnesium ions are replaced by sodium ions associated with the active ionic groups of the cationite. After the cessation of ion exchange, restoration of the exchange capacity of the ion-exchange resin is required-regeneration, which is carried out by supplying the aqueous solution of sodium chloride to the filter and re-replacing calcium and magnesium ions with sodium ions.

The use of the ion exchange method is advisable in water treatment technologies with low water salinity: below 100–200 mg/l of salts, since with moderate water salinity (about 1 g/l of salt), to clean 1 m³ of water it is necessary to spend 5 l of 30% hydrochloric acid solution and 4 l of 50% alkali solution. Diagram of the installation of ion-exchange filters is shown in figure 1.

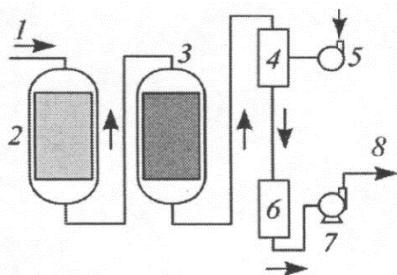


Figure 1 – Installation scheme of ion exchange filters:
 1 - water supply; 2 - hydrogen cation filter;
 3 - anion-exchange filter; 4 - calciner;
 5 - fan; 6 - decarbonated water tank;
 7 - pump; 8 - demineralized water

We have synthesized highly selective anion exchangers based on epoxy and allyl compounds intended for prefilter filters [6]. Studied their basic physico-chemical properties. Some physico-chemical properties of the obtained ion exchangers are presented in table 1.

Table 1 – Capacitive characteristics of the synthesized anion exchange resin

Anion exchanger based	The ratio of the original components, mass	SEC _{HCl} , mg-eq/g	V _{sp} , ml/g
AGE : ED-20 : PEI	1 : 1 : 0.2	1.26	3.2
AGE : ED-20 : PEI	1 : 0.5 : 0.2	dissolves	–
AGE : ED-20 : PEI	1 : 0.5 : 0.4	3.75	2.4
AGE : ED-20 : PEPA	1 : 1 : 0.4	3.5	4.3
AGE : ED-20 : PEPA	1 : 1 : 0.2	dissolves	–
AGE : ED-20 : PEPA	1 : 0.5 : 0.2	dissolves	–
AGE : ED-20 : PEPA	1 : 0.5 : 0.4	2.55	2.1
AGE : ED-20 : HMDA	1 : 1 : 1	dissolves	–
AGE : ED-20 : HMDA	1 : 1 : 2	dissolves	–
AGE : ED-20 : HMDA	1 : 0.5 : 1	dissolves	–

It can be seen that the obtained samples have a high static exchange capacity (SEC), which ranges from 1.26 to 3.75 mg-eq/g, which will allow using them as highly selective ion exchangers in the processes of purification and desalination of water.

Sulfonic cation exchangers, highly selective for hardness ions, have been synthesized. It has been found that the efficiency of the process of sulfonating polymers depends on the size and shape of the granules, the degree of crosslinking, the nature and amount of the sulphating agent, the temperature and duration of the reaction, the preliminary swelling of the product in various solvents or the sulphating agent and the removal of the latter from the interaction zone.

It was established that an increase in the sulfonation temperature from 20 to 80 °C leads to an increase in the exchange capacity and the sulfur content in the samples to 3.4 mg-eq/g and 10.8%, respectively (table 2). The swelling capacity changes with an increase in the exchange capacity and increases even when the exchange capacity at high sulfonation temperatures begins to fall. This indicates polymer degradation. The total sulfur content in samples of sulfonated ionites at temperatures above 90 °C also decreases.

Table 2 – Effect of sulfonation temperature on the physico-chemical properties of cation exchanger (ratio of polymer : H₂SO₄ = 1.0 : 4.0 mass., τ – 3 h)

T, °C	SEC _{NaCl} , mg-eq/g	V _{sp} , ml/g	Sulfur content, %	
			total	active
20	0,4	0,7	1,5	1,3
30	1,9	1,0	6,4	6,1
50	2,3	1,5	7,9	7,4
60	2,5	2,5	8,2	8,0
70	3,4	2,8	11,2	10,9
80	3,2	3,0	10,8	9,8
90	3,0	3,5	10,2	9,6

It was found that in 0.5 hours of sulfonation SEC is equal to 1.5 mg-eq/g, the content of total sulfur is 4.9%, and in 5 hours it reaches 4.1 mg-eq/g, the content of total sulfur is 13.2% active (calculated by SEC) 13.1%, swelling of 4.0 ml/g. The difference in the values of the sulfur found and calculated indicates that in the process of sulfonation there is an additional crosslinking due to the formation of sulfonic bridges. It was established that the obtained cation exchangers is a monofunctional strongly acidic ion exchanger with an apparent dissociation constant of pK_a = 1,8.

The technological scheme of water purification for POOR LLP, which is presented in figure 2, has been developed.

Next, we made a pilot reverse osmosis plant with a capacity of 700 l/h, presented in figure 3 [7].

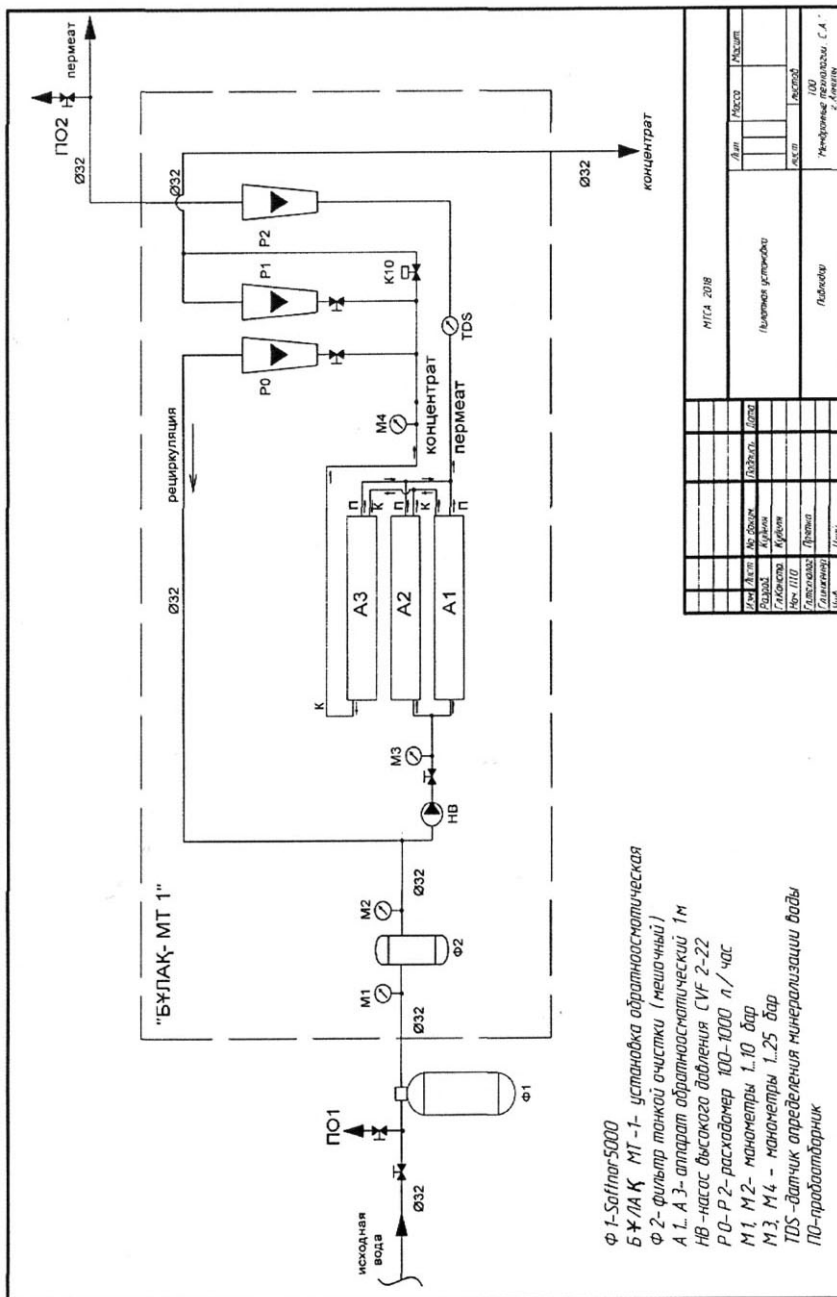


Figure 2 – Technological scheme of the pilot reverse osmosis plant



Figure 3 – General view of a pilot reverse osmosis plant with a capacity of 700 l/h

Tests of the pilot plant in the laboratory were carried out on water samples brought from POCR LLP after the water treatment facilities (WTF) for recharge into the circulating water supply unit (BCWS) in the 1st and 2nd systems, as well as samples of industrial water from Irtysh river (STV), fed to the feed in the BCWS 2A system.

Selection of reverse osmosis elements was carried out in accordance with the task – reducing not only the salt content, but also the removal of residual aluminum and ammonium ions. It is worth noting that the water brought from the sewage treatment plant was completely transparent, according to the data of the laboratory of the RRPIC “KAZECOLOGY”, the turbidity – 0, smell – 0, Al – 0.065 mg/l, petroleum products – 0.4 mg/l, ammonium nitrogen less than 0.05 mg/l. The brought water was purified prior to the presented requirements.

The next step was the installation of a pilot plant on the territory of POCR LLP, previously tested in laboratory conditions.

After the installation of the installation at the plant and its connection to the water supply line from the sewage treatment plant to the 1st and 2nd water recycling unit (WTF) system, tests were started.

The water samples taken before cleaning on the pilot installation and after cleaning on the pilot installation were handed over to the Pavlodar branch of the JSC “National Center for Expertise and Certification” (table 3).

The results of analyzes of purified water supplied as feed 1 and 2 of the BCWS systems by reverse osmosis unit show that:

- petroleum products decreased by 7–13 times;
- ammonium nitrogen – 3.5 times;
- suspended substances (mechanical impurities) – 4 times;
- total stiffness – 32 times;
- sulfates – 4.7 times;
- activated sludge concentration – 3–7 times.

Figure 4 shows samples of rapid tests for bio-growth of microorganisms. It can be seen that the membranes are almost completely cleared from microorganisms.

It has been established that reverse osmosis for the water treatment of POCR LLP has a number of advantages: compactness of the equipment, equipment simplicity and the possibility of increasing capacity due to the modular design of the equipment, low energy consumption, full automation of the treatment processes and water demineralization up to 7%.

Thus, as a result of the research, highly efficient anion exchangers and cation exchangers were obtained, which can be used in the processes of desalination, purification and softening of water. A pilot reverse osmosis plant with a capacity of 700 l/h was manufactured. In laboratory conditions and on the territory of POCR LLP relevant tests were conducted. It has been established that its use allows to sufficiently purify water from oil products, ammonium nitrogen, suspended solids, and also to reduce water hardness.

Table 3 – The results of the tests for water purification and desalination in the territory of POCR LLP

Date	Time	P _{in} , bar	P _{out} , bar	Q _{perm.} , l/h	Q _{conc.} , l/h	Q _{sec.} , l/h	TDS, ppm (mg/l)		P _{in.} polyprop. fil.	P _{out.} polyprop. fil.	Notes
							init.	perm.			
13.09-14.09											Commissioning installation
14.09	14-00	12.0	11.5	700	300	300	440	26.5	6.5	6.0	Run the installation. Left the installation to work on the weekend
	15-30	Sampling for delivery to the laboratory before and after testing for the following indicators: ammonium nitrogen, petroleum products									
15.09	8-00	Torn out the water supply hose from the installation due to contaminated filters. Disabled									
17.09	9-00	We washed the filters, the propylene filter was very dirty, we installed a new one. The pre-filter was all polluted, mechanical impurities and microorganisms were visible. Run installation									
	10-00	11.0	10.5	700	300	300	450	26.7	6.0	5.5	
	11-00	Sampling for delivery to the laboratory before and after testing for the following indicators: pH, sulfates, aluminum									
	14-00	Disconnected the installation due to the lack of pressure at the inlet of the outlet of the propylene filter, washed, the pre-filter was also washed, it was very dirty, mechanical impurities were visible									
	15-00	11.0	10.5	700	300	300	440	23.5	5.5	4.5	
	17-00	11.0	10.5	700	300	300	440	25.1	4.5	4.0	Disable installation
18.09	9-00	Sampling before cleaning, washing the filters. Microorganisms and mechanical impurities are visible. Run installation									
	10-00	13.0	12.5	700	300	300	400	24.0	5.5	5.0	
	10-30	Sampling for delivery to the laboratory after testing for the following indicators: hardness, dry residue									
	14-15	11.0	10.5	700	300	300	400	16.7	5.0	4.5	
	15-00	11.5	11.0	700	300	300	430	25.7	5.0	4.5	Took samples for microorganisms (Nalco)
	16-30	11.5	11.0	700	300	300	430	21.6	5.0	4.5	Disable installation
19.09	9-20	Sampling before cleaning, washing the filters. When opening the pre-filter, microorganisms are present. Run installation									
	9-50	12.5	12.0	700	300	300	450	24.0	4.5	4.0	
	10-30	Sampling for delivery to the laboratory after testing for the following indicators: suspended solids, sulfates									
	14-00	11.0	10.5	700	300	300	440	20.8	4.0	3.5	
	14-40	11.5	11.0	700	300	300	440	22.3	4.5	4.0	After hydro-washing, the pressure at the inlet and outlet of the filter increases
	15-00	11.5	11.0	700	300	300	430	22.2	4.0	3.5	
	15-45	11.5	11.0	700	300	300	430	24.3	4.5	4.0	After hydro-washing, the pressure at the inlet and outlet of the filter increases
	16-30	11.5	11.0	700	300	300	430	24.0	4.0	3.5	Disable installation

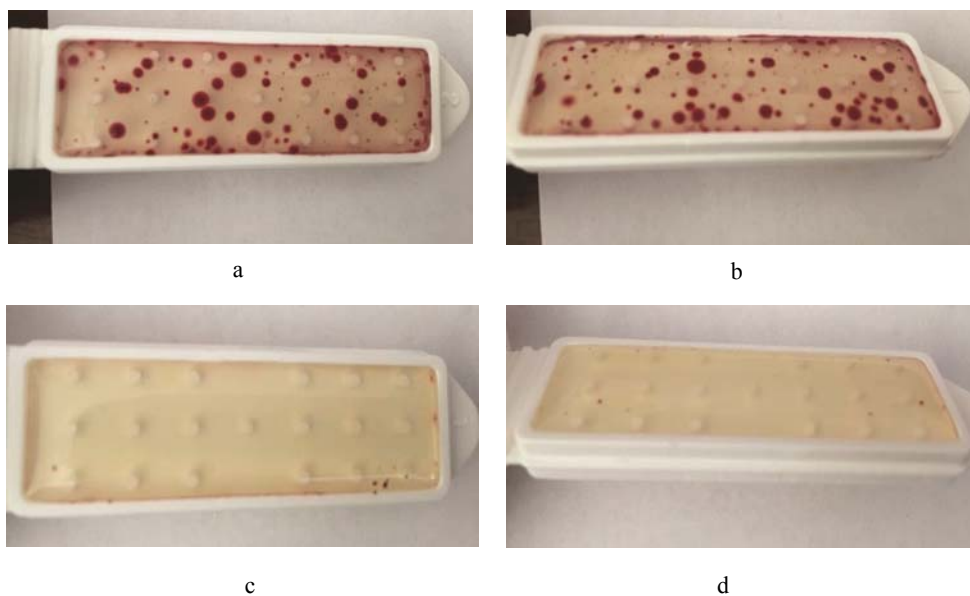


Figure 4 – Samples of Nalco rapid tests for bioabsorption of microorganisms (a, b – before treatment; c, d – after treatment)

This work performed on the grant of the Committee of Science of the Ministry Education and Science of the Republic of Kazakhstan № AP05131439 on the theme «Synthesis and modification of nanostructured ion-exchange membranes and the creation on their basis of innovative water treatment systems».

REFERENCES

- [1] Dubrovskaja O.G., Evstigneev V.V., Kulagin V.A. Problemy ochistki stochnyh vod, sodержashhih jemul'girovannye nefteprodukty v oborotnyh sistemah zamknutyh ciklov vodopol'zovaniya, i puti ih resheniya // Sibirskij federal'nyj universitet. 2013. N 6. P. 680-688.
- [2] Sobgajda N.A., Ol'shanskaja L.N., Makarova Ju.A. Fil'try iz othodov dlja ochistki stochnyh vod // Nauchno-prakt. zhurn. «Jekologija proizvodstva». 2012. N 3. P. 68-71.
- [3] Barieva Je.R., Korolev Je.A., Morozov V.P. Izuchenie tehnogennyh javlenij v sisteme vodosnabzhenija // Izv. Vysshih uchebnyh zavedenij. Problemy jenergetiki. 2000. N 1-2. P. 126-128.
- [4] Barieva Je.R., Serazeeva E.V., Fljagina L.V. Analiz biokorroziornyh povrezhdenij sistemy vodosnabzhenija ob'ektov jenergetiki // Sbornik nauchnyh trudov Sworld. mezhd. nauchno-prakt. konf. «Sovremennye napravlenija teoreticheskikh i prikladnyh issledovanij 2012». Odessa, 2012. Vyp. 1, vol. 31. P. 64, 65.
- [5] Hajdarov F.R., Hisaev R.N. Shajdakov V.V. Jekologicheskie problemy nefjtjanaj promyshlennosti. Ufa: OOO «Izd. Nauchno-tehn. lit-ry «Monografija», 2005. 190 p.
- [6] Ergozhin E.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V. Sinteticheskie i prirodnye ionity i sorbcionnye tehnologii. Almaty, 2018. 440 p.
- [7] Ergozhin E.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V., Prjatko E.Ju., Melnikov E.A. Bezreagentnaja ochistka stochnyh vod neftehimicheskogo proizvodstva s minimal'nym sbrosom // Voda: himija i jekologija. 2018. N 7-9. P. 75-83.

Резюме

Е. Е. Ергожин, Т. К. Чалов, Т. В. Ковригина, Е. А. Мельников

**СОРБИЦИАЛЫҚ ЖӘНЕ МЕМБРАНАЛЫҚ ӘДІСТЕРМЕН МҰНАЙ ӨНДЕУ
ЗАУЫТТАРЫНЫҢ АЙНАЛМА СУЫНЫҢ САПАСЫН ЖОҒАРЫЛАТУ**

Мақала иониттерді синтездеу мен зерттеуге және олардың практикалық қолданылу жолдарын табуға арналған. Осы жұмыста пилоттық кері осмостық қондырғы дайындалды және оның зертханалық және тәжірибелік-өндірістік сынақтары «Павлодар мұнай-химия зауыты» ЖШС аумағында жүргізілді. Мұнай өнімдерінен, аммоний азотынан, қалқымалы заттардан және басқа да органикалық және бейорганикалық қоспалардан суды тазартуда оның тиімділігі көрсетілді.

Түйін сөздер: анионит, катионит, статикалық алмасу сыйымдылығы, технологиялық сұлба, пилоттық кері осмостық қондырғы, судың сынақтары, зертханалық және тәжірибелік-өндірістік сынақтар

Резюме

Е. Е. Ергожин, Т. К. Чалов, Т. В. Ковригина, Е. А. Мельников

**ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ОБОРОТНОЙ ВОДЫ
НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДОВ
СОРБИЦИОННЫМИ И МЕМБРАННЫМИ МЕТОДАМИ**

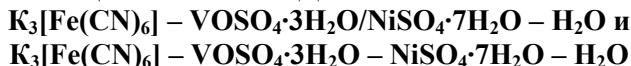
Статья посвящена синтезу и изучению ионитов и нахождению путей их практического применения. В данной работе изготовлена пилотная обратноосмотическая установка и проведены ее лабораторные и опытно-промышленные испытания на территории ТОО «Павлодарский нефтехимический завод». Показана ее эффективность при очистке воды от нефтепродуктов, аммонийного азота, взвешенных веществ и других органических и неорганических примесей.

Ключевые слова: анионит, катионит, статическая обменная емкость, технологическая схема, пилотная обратноосмотическая установка, пробы воды, лабораторные и опытно-промышленные испытания.

А. А. АГАТАЕВА, К. Е. ЕРМЕКОВА, Р. А. КАЙЫНБАЕВА,
Р. М. ЧЕРНЯКОВА, У. Ж. ДЖУСИПБЕКОВ, Е. А. ТУСУПКАЛИЕВ

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

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РЯДА ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ



Сообщение 2. ИК-спектроскопическое исследование продуктов взаимодействия в системе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, полученных в интервале 5-300 мин

Аннотация. Исследовано влияние времени на состав продуктов взаимодействия в системе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$. На основании ИК-спектроскопического анализа продуктов, выделенных из исследуемой системы, установлено, что в ней протекают процессы комплексообразования с образованием гидратированных комплексов переменного состава, и окислительно-восстановительные реакции, сопровождающиеся перестройкой иона $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow$ в ион $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ и переходом $\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{5+}$. Выявлено, что при увеличении времени процесса взаимодействия свыше 60 мин в исследуемой системе образуются гидроксиды ванадия и железа, а при более длительном взаимодействии (свыше 180 мин) в продуктах преобладает гидроксид железа.

Ключевые слова: гексацианоферрат (III) калия, сульфат ванадила, гексацианоферрат (II) ион, гексацианоферрат (III) ион, комплексообразование, ИК-спектроскопия.

Введение. На современном этапе развития технологии нефтедобычи при эксплуатации нефтяных месторождений образуются большие объемы отходов. Существуют различные методы утилизации нефтесодержащих отходов, такие как термический, химический, биологический и др. Данные методы имеют ряд недостатков, которые затрудняют их применение.

Сложность проблемы утилизации нефтяных отходов заключается в разработке критериев и методов их переработки, так как это связано со сложным и непостоянным составом таких отходов. В состав нефтяных отходов, в том числе нефтяных шламов, входят различные катионы тяжелых и токсичных металлов и анионы. Особую актуальность приобретает проблема разработки способа очистки нефтяного шлама от различных компонентов, в том числе от ряда тяжелых металлов. Тяжелые металлы, такие как ванадий и никель, не только загрязняют окружающую среду, но и относятся к востребованным и необходимым для экономики Казахстана.

Прямое извлечение из нефтешламов ванадия и никеля затруднительно и требуется их предварительная обработка. Распространенным способом является прокаливание нефтешлама при 650-950 °С с последующим разло-

жением полученного спека в минеральной кислоте либо выщелачиванием растворами слабых кислот или аммиачно-карбонатным раствором с дальнейшим выделением из полученных растворов ванадия и никеля [1]. К наиболее эффективным способам извлечения полезных компонентов из кислых продуктивных растворов относятся комплексообразующий и сорбционный [2-4]. Следует отметить, что сорбционный метод является простым и хорошо управляемым процессом.

Катионы четырехвалентного ванадия VO^{2+} или $\text{VO}(\text{OH})^+$ присутствуют в технологических растворах, в том числе в технологических растворах сернокислотного выщелачивания термообработанных нефтешламов [5]. Ванадаты, полученные из кислых растворов, всегда содержат катионы ванадия V^{4+} . Причем, катионы ванадила VO^{2+} обладают склонностью ко всевозможным реакциям комплексообразования [3, 4, 6].

В качестве активных соединений по отношению к катиону ванадила VO^{2+} эффективными являются гексацианоферраты (II, III) щелочных, щелочноземельных и переходных металлов [7]. При этом большинство комплексных солей с анионами $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, именуемых ферри- и ферроцианидами или гексацианоферрата (II, III) металлов, характеризуются еще и ионообменными свойствами. В научной литературе имеются данные о молекулярной сорбции катионов щелочных металлов гексацианоферратами (II) никеля и меди [8]. Они являются эффективными в процессах очистки жидких сред от катионов цезия и других тяжелых металлов [9-11]. Анализ научной литературы показал, что ферро- и феррицианиды в определенных условиях могут взаимодействовать с активными солями, например с ванадилем сульфата $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, и одновременно проявлять сорбционные свойства по отношению к катионам различных металлов. Сорбционные и комплексообразующие свойства гексацианоферратов (II) можно использовать для выделения ванадия и никеля из кислых продуктивных растворов.

Согласно работам [7, 12], феррицианид-ион $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ состоит из иона Fe^{3+} , имеющего шесть спаренных d-электронов и свободные валентные 3 d (одну), 4 s и p-орбиты и из CN^- -ионов. В результате образуется октаэдрический комплексный ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. В таких комплексных ионах координационные связи атомов Fe (III) с цианогруппами (CN) (но не цианид-ионами) могут быть существенно ковалентными и одновременно содержать σ - и π -компоненты.

Координация цианогрупп с металлом осуществляется через углерод, что подтверждено многочисленными рентгеноструктурными и нейтронографическим исследованиями. Кроме этой σ -связи, может возникать π -дательная связь цианогруппы с металлом за счет взаимодействия пустых разрыхляющих σ - и π -орбит с занятыми d-орбитами металлов [7]. Причем, σ -донорно-акцепторная и π -дательная компоненты связи C–CN взаимосвязаны. Образование донорно-акцепторных σ -связей увеличивает отрицательный заряд на атоме металла и уменьшает его на лиганде. Эти изменения компенсируются переносом отрицательного заряда с металла на лиганд за

счет π -дативного взаимодействия. Усиление σ -донорно-акцепторной составляющей в связи $M-CN$ усиливает и π -дативную составляющую и наоборот. Характер этих связей зависит от природы лиганда и природы атома-комплексообразователя.

Группа $M-CN$ обычно линейна, что согласуется с тройной связью $C\equiv N$ и характером связи $M\leftrightarrow CN$. В координированной через углерод цианогруппе имеется свободная пара электронов на атоме азота, которая может участвовать в образовании донорно-акцепторные связи $CN\rightarrow M$, что приводит к возникновению мостиковых цианогрупп. В комплексных цианидах, в которых атом металла находится в низших степенях окисления, π -дативные связи $M\rightarrow CN$ более эффективны, чем в комплексах, в которых атом металла находится в состоянии с более высокой степенью окисления. То есть, увеличение положительного заряда на атоме железа при переходе $Fe(II)\rightarrow Fe(III)$ усиливает донорно-акцепторную σ -связь и ослабляет дативную π -связь и наоборот. Однако сравнение значений величины расщепления (Δ) между молекулярными уровнями $\sigma^{\text{разр}}$ и $\pi^{\text{разр}}$ (т.е. величин расщепления между d -подуровнями в поле лигандов), проведенные в работе [7] для феррицианид ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и ферроцианид ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$, показало их близкое значение. Автор объясняет это тем, что ожидаемое увеличение Δ за счет усиления σ -связей вследствие роста заряда на атоме железа при переходе $Fe(II)\rightarrow Fe(III)$ компенсируется ослаблением π -связи железо-цианогруппы. Это вызывает возможное изменение природы химической связи в образующемся цианокомплексе, которое связано с двумя факторами: перераспределением электронной плотности внутри группы CN и изменением механики колебаний систем. Согласно работе [7], изменение колебательных частот феррицианид-ионов может быть объяснено увеличением роли дативной π -компоненты $[M\leftrightarrow CN]$ за счет роста числа d -электронов центрального атома комплекса и уменьшением степени его окисления.

Четырехвалентный ванадий обладает окислительно-восстановительными свойствами и легко переходит из четырехвалентного состояния (+4) в пятивалентное (+5) и обратно. В кислой среде ванадий присутствует в виде катионов VO^{2+} и VO^{3+} [13]. Совместное присутствие ванадия (IV), (V) и железа (II), (III) создает сложную окислительно-восстановительную систему. В кислой среде ионы $Fe(II)$ восстанавливают $V(V)$ до $V(IV)$, а в щелочной, наоборот, ионы $Fe(III)$ окисляют $V(IV)$ до $V(V)$ [7]. Так, в кислой системе, содержащей $V(V)$ и гексацианоферрат (II) анион $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$, протекает окислительно-восстановительная реакция. В данной системе ванадий (V^{5+}) окислитель и восстанавливается $Fe(II)$ ферроцианидного аниона до ванадия (IV), а железо (II) окисляется до $Fe(III)$.

Изменение природы химической связи в цианокомплексе, как правило, отражается на изменении спектральной картины выделенного соединения. Однако в научной литературе недостаточно освещаются процессы образования твердых фаз в водно-солевых системах, содержащих пяти- и четырех-

валентный ванадий. В связи с этим в данной статье ИК-спектроскопическим методом исследовано влияние времени на состав продуктов, образующихся в системе $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение влияния времени на процесс взаимодействия в системе $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$ проводили при комнатной температуре (25 °С), мольном соотношении $K_3[Fe(CN)_6] : VOSO_4 \cdot 3H_2O$ равном 1:1 и в кислой среде в условиях перемешивания. Продолжительность процесса составляла от 5 до 1440 мин. Начальную кислотность среды (рН 3,0) создавали 0,1 н серной кислотой. После сливания растворов гексацианоферрата (III) калия ($C_{K_3[Fe(CN)_6]} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и сульфата ванадила ($C_{VOSO_4 \cdot 3H_2O} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и последующей выдержки полученной смеси при определенном времени (5-300 мин), выпавшие осадки отфильтровывали. Отделенные осадки высушивали при 30 °С и снимали ИК-спектры.

ИК-спектры снимали на инфракрасном спектрофотометре «SpecordM-80» в спектральной области 400-4000 cm^{-1} . Образцы для исследования готовили по стандартной методике запрессовки с KBr.

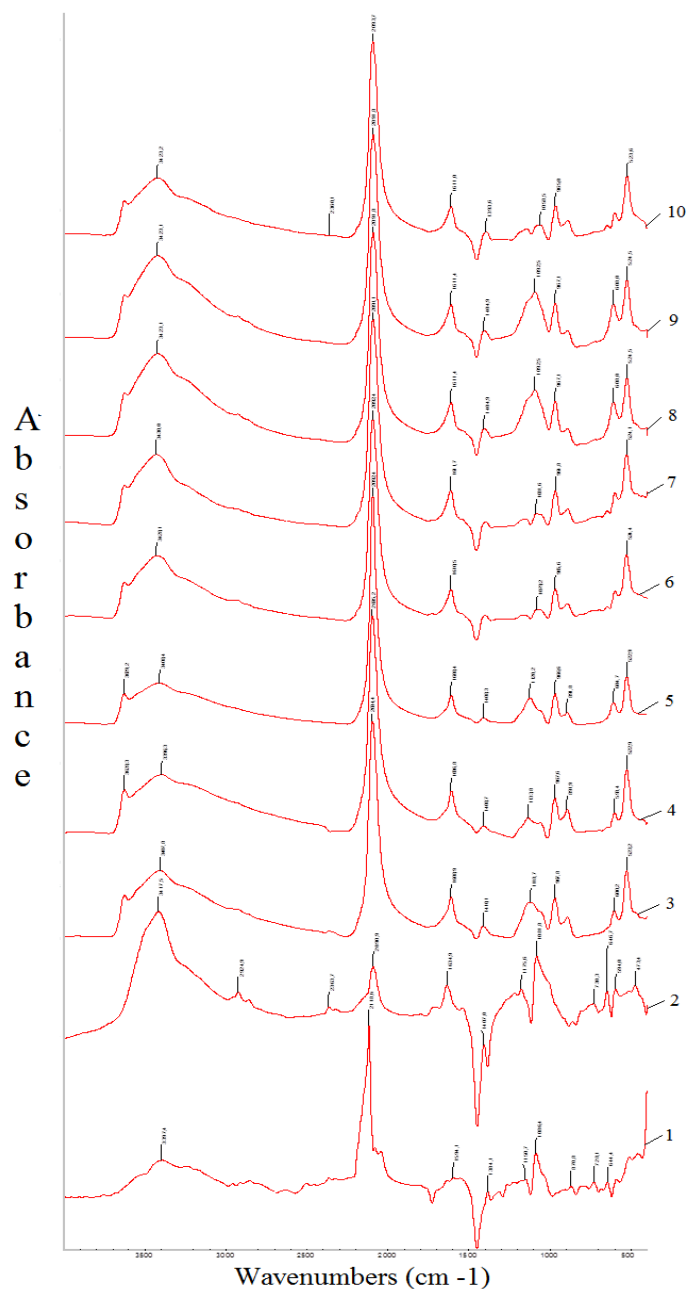
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение ИК-спектров образцов, выделенных из исследуемой системы, с ИК-спектрами индивидуальных солей $K_3[Fe(CN)_6]$ и $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ выявило значительные изменения в области валентных и деформационных колебаний воды (рисунок, кривые 1-10).

Из ИК-спектра исследуемых продуктов исчезают частоты 2924,3; 2363,7 и 2090 cm^{-1} , прописывающиеся в спектре $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ и относящиеся к валентным колебаниям воды.

В спектрах исследуемых образцов частота в области (3408,4–3430 cm^{-1}) уширяется (кривые 3–10) по сравнению с аналогичными частотами в ИК-спектрах $K_3[Fe(CN)_6]$ и $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ (кривые 1, 2). При этом ее интенсивность снижается по сравнению с аналогичной частотой в спектре $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ (кривая 2) и повышается по сравнению с частотой в ИК-спектре $K_3[Fe(CN)_6]$ (кривая 1).

В ИК-спектре исследуемых продуктов на полосе валентных колебаний H_2O в длинноволновой области появляется малоинтенсивная частота в области (3520-3628) cm^{-1} , присутствие которой указывает на образование не связанных водородной связью гидроксильных групп, что является результатом возможного процесса гидролиза [14, 15]. Причем, если в спектре 5-минутного образца прописывается частоту у 3520 cm^{-1} (кривая 3), то с увеличением времени процесса она смещается до (3629-3628) cm^{-1} (кривые 4-10) с одновременным уменьшением интенсивности (кривые 5–10). Это свидетельствует о перестройке гидратной структуры молекул воды в процессе взаимодействия исходных соединений.



ИК-спектры исходных солей и продуктов, полученных в системе $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$.

Исходные соли: 1 - $K_3[Fe(CN)_6]$, 2 - $VOSO_4 \cdot 3H_2O$. Продукты взаимодействия в системе $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$: кривые 3-10. Время, мин: 5(3); 10 (4); 15 (5); 20 (6); 90 (7); 120 (8); 150 (9); 300 (10)

Полосы деформационных колебаний воды (σ OH) в исследуемых образцах (кривые 3–10) также претерпевают изменения. Так, частота σ OH, фиксирующаяся в спектре $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ у $1634,9 \text{ см}^{-1}$, в исследуемых образцах смещается на $22,6\text{--}26,0 \text{ см}^{-1}$ в низковолновую область до $(1612,3\text{--}1608,9) \text{ см}^{-1}$. Частота деформационных колебаний воды, прописываемая в спектре исходной соли $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ у 1407 см^{-1} , в 5-минутном образце смещается в высоковолновую область до $1410,1 \text{ см}^{-1}$ (рисунок, кривая 3). С увеличением времени процесса данная частота переходит в низковолновую область, их значения снижаются до $1400\text{--}1404,9 \text{ см}^{-1}$ (рисунок, кривые 4–10). Меняется форма полос, они становятся широкими, а их интенсивность до 90 мин уменьшается (рисунок, кривые 3–7), а затем несколько возрастает (рисунок, кривые 8–10).

Указанные изменения в области валентных и деформационных колебаний воды, возможно, обусловлены присутствием гидрооксидов ванадила и железа, которые с повышением времени процесса образуются в системе. По-видимому, увеличение интенсивности частоты валентных колебаний воды (ν OH) в образцах, полученных свыше 60 мин (кривые 6–8), обусловлено образованием в системе гидрооксидов, для которых характерна та же область ν OH колебаний – 3463 см^{-1} для $\text{VO}(\text{OH})_2$ и $3300\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$ для фазы гетит-гидрогет. Следует отметить, что из раствора, содержащего гидрооксиды ванадила и железа, первым выпадает $\text{VO}(\text{OH})_2$, который менее устойчив по сравнению с гидрооксидом железа [16]. Вследствие этого в продуктах уменьшается содержание гидрооксидной фазы с преобладанием гидрооксида железа. Возможно именно за счет растворения гидрооксида ванадила на ИК-спектрах образцов свыше 180 мин интенсивность частоты у $3423,2 \text{ см}^{-1}$ уменьшается. В то время как в ИК-спектре 300-минутного образца появляется широкая и четкая полоса у 1150 см^{-1} и слабо выраженная частота у 700 см^{-1} , т.е в области где проявляются колебания связи Fe–O, относящиеся к гидрооксиду железа [17, 18].

В ИК-спектре исследуемых образцов заметные изменения претерпевает область валентных колебаний (CN) (кривые 3–10). Основная и самая интенсивная частота ν (CN) в выделенных продуктах смещается в низковолновую область ($2091\text{--}2095,2 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с исходным гесацианоферратом (III) калия ($2118,6 \text{ см}^{-1}$). Ее значения становятся близки колебаниям уже гексацианоферрата (II) иона $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ (2096 см^{-1}) [19]. Такое смещение частоты ν (CN) с одновременным усилением ее интенсивности возможно в случае перехода металла-комплексобразователя Fe(III) в Fe(II). Снижение степени окисления железа от 3 до 2 в исследуемых образцах уменьшает частоту ν (CN) на $(23,4\text{--}27,6) \text{ см}^{-1}$. Аналогичный эффект нами отмечен при исследовании системы $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{--FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}\text{--H}_2\text{O}$ [19]. Резюмируя вышеизложенное, можно сказать, что в исследуемых образцах положение частоты ν (CN) в области ($2091\text{--}2095,2 \text{ см}^{-1}$), согласно [7], соответствует значениям ν (CN) колебаниям в цианокомплексе ванадия (2095 см^{-1}).

Высказанное предположение об уменьшении степени валентности железа комплексообразователя $\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ и соответственно увеличения валентности иона $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ подтверждается также тем, что в спектре исследуемых продуктов νFeC колебания в области $(430-495) \text{ см}^{-1}$ не прописываются. А частоты в области $(598,4-608,8) \text{ см}^{-1}$, характеризующие валентные колебания Fe–C связи, смещаются на $(38,4-48,8) \text{ см}^{-1}$ в длинноволновую область с одновременным усилением их интенсивности. Выявленные изменения спектральной картины исследуемых продуктов в указанной области обусловлены изменением природы химической связи в образующихся соединениях (цианоккомплексах). Это связано с двумя факторами: перераспределением электронной плотности внутри группы CN и изменением механики колебаний систем. Согласно работе [7], изменение колебательных частот феррицианид-ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ может быть объяснено увеличением роли дативной π -компоненты $[\text{M} \leftrightarrow \text{CN}]$ за счет роста числа d-электронов центрального атома комплекса и уменьшением степени его окисления. То есть, в нашем случае имеет место переход $\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ с перестройкой гексацианоферрат (III) иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в гексацианоферрат (II) ион $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ [7]. В результате в исследуемой системе при взаимодействии $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ с $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ образуется комплексное соединение с ферроцианид-ионом $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$. Причем, не исключено, что в полученных продуктах присутствуют комплексные соединения как с гексацианоферрат (III) ионами $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, так и с гексацианоферрат (II) ионами $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Как видно из рисунка, характер ИК-спектров исследуемых образцов в области колебаний V–O-связей заметно меняется. Так, на спектрах продуктов до 15 мин (кривые 3-5) прописывается широкая и интенсивная частота в области $(1118,7-1133,8) \text{ см}^{-1}$, которая характеризует колебания связи V=O [15,20,21]. Увеличение времени процесса от 20 до 300 мин приводит к смещению частоты в низковолновую область на $76,8-36,8 \text{ см}^{-1}$ $(1057,0-1097,0) \text{ см}^{-1}$, что указывает на усиление в них кратных связей V=O [14, 15, 20, 21].

Во всех ИК-спектрах исследуемых продуктов присутствует четко выраженная частота в области $(968,8-965,0) \text{ см}^{-1}$, которую можно отнести также к колебаниям кратных связей V=O [22]. Данная частота, как и предыдущая, смещена в низковолновую область на $(114,0-118,9) \text{ см}^{-1}$ по сравнению с колебаниями связей V=O $(1081,8 \text{ см}^{-1})$ в исходной соли $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [20]. Это указывает на образование в исследуемой системе нового комплексного соединения с более усиленной кратной связью V=O. Кроме того, в 5-минутном образце (кривая 3) слабоинтенсивная четко выраженная частота у 985 см^{-1} также характеризует колебания кратных связей $\text{V}^{4+} = \text{O}$ [20, 21].

Известно, что при одинаковой валентности катиона в сложном ионе, в нашем случае V^{4+} , увеличение его координационного числа приводит к

уменьшению валентной связи, соответствующему уменьшению силовой постоянной и смещению полос поглощения в ИК-спектре к меньшим частотам [22]. Исходя из выше приведенного описания, изменения положения частот, описывающих колебания связей V=O в исследуемых образцах, можно предположить, что в системе $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O$ образуется соединение с другим координационным числом. Высказанное предположение подтверждается появлением в ИК-спектрах исследуемых продуктов новой интенсивной частоты в области (522,9-524,9) cm^{-1} , описывающей деформационные колебания связи ординарных V–O [23, 24] и V-O-V связи [15, 20].

Следует отметить, что слабые по интенсивности частоты 870,8 и 860 cm^{-1} , характеризующие соответственно колебания CN в $K_3[Fe(CN)_6]$ и V–O в $VOSO_4 \cdot 3H_2O$, в 5-минутном образце не прописываются (кривая 3). Увеличение времени процесса приводит к появлению в ИК-спектрах одной интенсивной частоты в области (890-901) cm^{-1} (кривые 4-10). По положению данной частоты в ИК –спектре ее можно отнести к валентным колебаниям связи V–O [23]. Причем, в исследуемых образцах частота в указанной области смещена по сравнению с аналогичной частотой в ИК-спектре $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ (860 cm^{-1}) в длинноволновую область и увеличивается на 30–41 cm^{-1} . Согласно [23, 24], в сложном ионе изменение валентности оказывает влияние на местоположение характеристических полос поглощения в ИК-спектре. При одинаковом координационном числе центрального атома в сложном ионе увеличение валентности катиона на единицу смещает полосы поглощения в область более высоких частот. Выше описанные изменения положения частот в ИК-спектрах полученных продуктов указывают на окислительно-восстановительные процессы, протекающие в исследуемой системе $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$. Данный процесс, по-видимому, приводит к изменению валентности катиона $V^{4+} \rightarrow V^{5+}$. При этом, вероятно, образуется неустойчивое комплексное соединение, которое с длительностью процесса распадается. Возможно именно с этим связано уменьшение интенсивность частоты в области ((890-901) cm^{-1} в ИК-спектрах продуктов, полученных в интервале от 15 до 300 мин (кривые 5–10).

Сравнительный анализ продуктов взаимодействия сульфата ванадила $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ с гексацианоферратом (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ показал, что во всех ИК-спектрах характеристические частоты, относящиеся к колебаниям сульфат-иона SO_4^{2-} , не прописываются.

Таким образом, на основании ИК-спектроскопического анализа продуктов, выделенных из системы $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$, установлено, что при взаимодействии компонентов исследуемой системы протекают процессы комплексообразования с образованием гидратированных комплексов, и окислительно-восстановительные реакции, сопровождающиеся перестройкой иона $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-} \rightarrow$ в ион $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ и переходом $V^{4+} \rightarrow V^{5+}$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] По материалам сайта: http://www.shram.kiev.ua/top/patents_xtraction/extraction_e1/extraction_134.shtml © shram.kiev.ua
- [2] Мизин В.Г., Рабинович Е.М., Сирина Т.П., Добош В.Г. и др. Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 416 с.
- [3] Саввин С.Б., Дедкова В.П., Минин В.В., Михайлова А.В., Швоева О.П. Комплексообразование ванадия (IV) с органическими реагентами на твердой фазе волокнистых ионообменников по данным спектроскопии отражения и ЭПР // ЖНХ. 2008. Т. 53, № 5. С. 830-836.
- [4] Попова Т.В., Щеглова Н.В., Петрова И.В. Комплексообразование ванадия (III) и оксованадия (IV) с пирофосфат-ионами // Изв. высших учебных заведений. Серия химия и хим. технология. 2009. Т. 52, № 3. С. 11-15.
- [5] Подвальная Н.В., Волков В.Л. Гидролитическое осаждение поливанадатов кальция в растворах ванадия (IV), (V) // ЖНХ. 2007. Т. 52, № 9. С. 1566-1571.
- [6] Якуцени С.П. Распространенность углеводородного сырья, обогащенного тяжелыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков. СПб.: Недра, 2005. 370 с.
- [7] Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я., Кузнецов В.Г., Корольков А.П. Химия ферроцианидов. М.: Наука, 1971. 320 с.
- [8] Rennert T., Mansfeldt T. Sorption of iron-cyanide complexes in soils // Soil Sci. Soc. Am. J. N 66. P. 437-444.
- [9] Naushad Mu. Inorganic and composite ion exchange materials and their applications (review) // Ion Ex. Let. 2009. Vol. 2. P. 1-14.
- [10] Suzuki N., Igarashi M., Suzuki H. [et al.] Ion-exchange reaction of Cs⁺ selective layered γ -titanium and γ -zirconium phosphate // B. Chem. Soc. Jpn. 2004. Vol. 77, N 10. P. 1829-1833.
- [11] Sharygin L., Muromskiy A., Kalyagina M. [et al.] Granular inorganic cation-exchanger selective to cesium // J. Nucl. Sci. Technol. 2007. № 5. P. 767-773.
- [12] Барановский И.Б. Цианокомплексы платиновых металлов // Журнал неорган. химии. 1978. Т. XXIII, вып. 10. С. 2579-2590.
- [13] Лапочкин О.В. Получение и изучение комплексных соединений ванадила с аминокислотами: глицин, [А]-аланин, [В]-аланин: Дис. ... канд. фарм. наук: спец. 15.00.0. Пятигорск: ГОУВПО «Пятигорская гос. фармацевт. акад.», 2008. 119 с.: по матер. сайта: dslib.net/farmakognozia/poluchenie...vanadila...a.html.
- [14] Воробьева Н.М., Федорова Е.В., Баранова Н.И. Ванадий: биологическая роль, токсикология и фармакологическое применение // Медиц. научн. и прикл. журн. «Биосфера». 2013. Т. 5, № 1. С. 77-82.
- [15] Anisimov A.V., Lesnugin A.z., Senayvin V.M., Vedorova E.V. Vanadium peroxo complexes with pyridine ligandes as sulfide oxidation catalysts // Petroleum Chemistru. 2002. Vol. 42. P. 121-123.
- [16] Рыльков А.С., Николаенко К.В. Особенности осаждения соединений ванадия и железа из раствора выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов // Вестник Криворож. нац. ун-та. 2012. № 32. С. 85-87.
- [17] По материалам сайта: igic.ras.ru/docs/dissov/dissertation/al_myasheva
- [18] Бондарь Ю.В. Синтез новых композитных волокон с осажденным слоем ферригидрита // Доповіді Національної академії наук України. 2015. № 9. С. 122-128.
- [19] Чернякова Р.М., Джусипбеков У.Ж. ИК спектроскопическое и рентгенофазовое исследование ферроцианидных соединений, полученных в системах «K₃[Fe(CN)₆]·FeSO₄·7H₂O·H₂O» и K₄[Fe(CN)₆]·FeSO₄·7H₂O·H₂O» // Хим. журн. Казахстана. 2013. № 4. С. 98-107.
- [20] Vedorova E.V., Rubakov V.D., Senayvin V.M., et. al. Sythesis and crystal Structure of sodium (2,2-bipyridyl) oxodiperoxovanadate (V) octahydrate // Russ. J. Cood. Chem. 2002. Vol. 28. P. 483-486.
- [21] Иткис Д.М. Высокодисперсные материалы на основе оксидов ванадия и марганца для литий-ионных и литий-воздушных химических источников тока: Автореф. ... к.х.н. –

спец. 02.00.21: химия твердого тела, 02.00.25: электрохимия. М.: 2010. 24 с.: по матер. сайта www.nanometer.ru.

[22] Chertihin G.V., Bare W.D., Andrews L. Reactions of laser-ablated vanadium atoms with dioxygen, infrared spectra of VO, VO₂, OVO₂, and V₂O₂ in solid argon // *J. Phys. Chem. A*. 1997. Vol. 101, N 28. P. 5090-5096.

[23] По материалам сайта: [cryst.geol.msu.ru>literature/kurs/2008_03...](http://cryst.geol.msu.ru/literature/kurs/2008_03...)

[24] По материалам сайта: [vuzlit.ru>321639/ionnoe_sostoyanie_vanadiya...](http://vuzlit.ru/321639/ionnoe_sostoyanie_vanadiya...)

REFERENCES

[1] По материалам сайта: http://www.shram.kiev.ua/top/patents_xtraction/extraction_e1/extraction_134.shtml © shram.kiev.ua

[2] Mizin V.G., Rabinovich E.M., Sirina T.P., Dobosh V.G. i dr. Kompleksnaya pererabotka vanadievogo sy'r'ya: khimiya i tekhnologiya. Ekaterinburg: UrO RAN, 2005. 416 p.

[3] Savvin S.B., Dedkova V.P., Minin V.V., Mikhajlova A.V., Shvoeva O.P. Kompleksoobrazovanie vanadiya (IV) s organicheskimi reagentami na tverdoj faze voloknisty'kh ionoobmennikov po danny'm spektroskopii otrazheniya i E'PR // *ZhNKh*. 2008. Vol. 53, N 5. P. 830-836.

[4] Popova T.V., Shheglova N.V., Petrova I.V. Kompleksoobrazovanie vanadiya (III) i oksovanadiya (IV) s pirofosfat-ionami // *Izv. vy'sshikh uchebny'kh zavedenij. Seriya khimiya i khim. tekhnologiya*. 2009. Vol. 52, N 3. P. 11-15.

[5] Podval'naya N.V., Volkov V.L. Gidroliticheskoe osazhdenie polivanadatov kal'czya v rastvorakh vanadiya (IV), (V) // *ZhNKh*. 2007. Vol. 52, N 9. P. 1566-1571.

[6] Yakuzheni S.P. Rasprostranennost' uglevodorodnogo sy'r'ya, obogashennogo tyazhely'mi e'lementami-primesyami. Otsenka e'kologicheskikh riskov. SPb.: Nedra, 2005. 370 p.

[7] Tananaev I.V., Sejfer G.B., Kharitonov Yu.Ya., Kuznecov V.G., Korol'kov A.P. Khimiya ferrocizanidov. M.: Nauka, 1971. 320 p.

[8] Rennert T., Mansfeldt T. Sorption of iron-cyanide complexes in soils // *Soil Sci. Soc. Am. J.* N 66. P. 437-444.

[9] Naushad Mu. Inorganic and composite ion exchange materials and their applications (review) // *Ion Ex. Let*. 2009. Vol. 2. P. 1-14.

[10] Suzuki N., Igarashi M., Suzuki H. [et al.] Ion-exchange reaction of Cs⁺ selective layered γ -titanium and γ -zirconium phosphate // *B. Chem. Soc. Jpn*. 2004. Vol. 77, N 10. P. 1829-1833.

[11] Sharygin L., Muromskiy A., Kalyagina M. [et al.] Granular inorganic cation-exchanger selective to cesium // *J. Nucl. Sci. Technol*. 2007. N 5. P. 767-773.

[12] Baranovskij I.B. Czianokompleksy' platinovy'kh metallov // *Zhurnal neorgan. khimii*. 1978. Vol. XXI, vy'p. 10. P. 2579-2590.

[13] Lapochkin O.V. Poluchenie i izuchenie kompleksny'kh soedinenij vanadila s aminokislotami: gliczin, [A]-alanin, [V]-alanin: Dis. ... kand. farm. nauk: Specz. 15.00.0. Pyatigorsk: GOUVPO «Pyatigorskaya gos. farmaceutv. akad.», 2008. 119 p.: po mater. sajta: [dslib.net>farmakognozja/poluchenie...vanadila...a.html](http://dslib.net/farmakognozja/poluchenie...vanadila...a.html).

[14] Vorob'eva N.M., Fedorova E.V., Baranova N.I. Vanadij: biologicheskaya rol', toksikologiya i formakologicheskoe primenenie // *Mediciz. nauchn. i prikl. zhurn. «Biosfera»*. 2013. Vol. 5, N 1. P. 77-82.

[15] Anisimov A.V., Lesnugin A.z., Senayvin V.M., Vedorova E.V. Vanadium peroxo complexes with pyridine ligandes as sulfide oxidation catalysts // *Petroleum Chemistry*. 2002. Vol. 42. P. 121-123.

[16] Ry'lkov A.S., Nikolaenko K.V. Osobennosti osazhdeniya soedinenij vanadiya i zheleza iz rastvora vy'shchelachivaniya otrabotanny'kh vanadiev'kh katalizatorov // *Vestnik Krivorozh. nacz. un-ta*. 2012. N 32. P. 85-87.

[17] По материалам сайта: [igic.ras.ru>docs/dissov/dissertation/al_myasheva](http://igic.ras.ru/docs/dissov/dissertation/al_myasheva)

[18] Bondar' Yu. V. Sintez novy'kh kompozitny'kh volokon s osazhdenny'm sloem ferrigidrita // *Dopovidi NacZIONal'noyi akademiyi nauk Ukrayini*. 2015. N 9. P. 122-128.

[19] Chernyakova R.M., Dzhusipbekov U.Zh. ИК спектроскопическое и рентгенофазовое исследование ферроцианидных соединений, полученных в системках « $K_3[Fe(CN)_6] - FeSO_4 \cdot 7N_2O - N_2O$ » и « $K_4[Fe(CN)_6] - FeSO_4 \cdot 7N_2O - N_2O$ » // *Хим. журн. Казахстана*. 2013. N 4. P. 98-107.

[20] Vedorova E.V., Rubakov V.D., Senayvin V.M. et. al. Synthesis and crystal Structure of sodium (2,2-bipyridyl) oxodiperoxovanadate (V) octahydrate // *Russ. J. Coord. Chem.* 2002. Vol. 28. P. 483-486.

[21] Itkis D.M. Высокодispersные материалы на основе оксидов ванадия и марганца для литий-ионных и литий-воздушных химических источников тока: Автореф. к.х.н. - спец. 02.00.21: химия твердого тела, 02.00.25: электрохимия. М., 2010. 24 п.: по матер. сайта www.nanometer.ru.

[22] Chertihin G.V., Bare W.D., Andrews L. Reactions of laser-ablated vanadium atoms with dioxygen, infrared spectra of VO, VO₂, OVO₂, and V₂O₂ in solid argon // *J. Phys. Chem. A*. 1997. Vol. 101, N 28. P. 5090-5096.

[23] По материалам сайта: cryst.geol.msu.ru/literature/kurs/2008_03_...

[24] По материалам сайта: vuzlit.ru/321639/ionnoe_sostoyanie_vanadiya...

Резюме

*А. А. АФАТАЕВА, Қ. Е. ЕРМЕКОВА, Р. А. ҚАЙЫҢБАЕВА,
Р. М. ЧЕРНЯКОВА, Ө. Ж. ЖҮСПЕБЕКОВ, Е. А. ТҮСПҚАЛИЕВ*

БІРҚАТАР ФАКТОРЛАРДЫҢ $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$
ЖӘНЕ $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ ЖҮЙЕЛЕРІНДЕГІ
ӨЗАРА ӘРЕКЕТТЕСУ ПРОЦЕСІНЕ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ
2-хабарлама. $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$ жүйесіндегі 5-300 мин.
аралығында алынған өзара әрекеттесу өнімдерін ИҚ-спектрлік зерттеу

$K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$ жүйесіндегі өзара әрекеттесу өнімдерінің құрамына уақыттың әсері зерттелді. Зерттеліп отырған жүйеден бөлініп алынған өнімдердің ИҚ-спектрлік талдауы негізінде жүйеде ауыспалы құрамды гидратталған комплекстер түзілетін комплекс түзілу процесі және $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-} \rightarrow$ ионының $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ ионына және $V^{4+} \rightarrow V^{5+}$ өте отырып, қайта түзілуімен қатар жүретін тотығу-тотықсыздану реакциялары жүретіні анықталды. Зерттеліп отырған жүйеде әрекеттесу процесінің уақытын 60 мин. жоғары арттырған кезде ванадий және темір гидроксидтері түзілетіні, ал одан да көп уақыт (180 мин. жоғары) бойы әрекеттескен кезде өнімдерде темір гидроксидтері артатыны анықталды.

Түйін сөздер: калий (III) гексацианоферраты, ванадил сульфаты, гексацианоферрат (II) ионы, гексацианоферрат (III) ионы, комплекс түзілу, ИҚ спектроскопия.

Summary

*A. A. AGATAYEVA, K. Ye. YERMEKOVA, R.A. KAIYNBAYEVA,
R. M. CHERNYAKOVA, U. Zh. JUSSIPBEKOV, Ye.A. TUSUPKALIYEV*

STUDY OF THE INFLUENCE OF SOME FACTORS ON THE INTERACTION
PROCESS IN THE SYSTEMS $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$
AND $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$

Message 2. IR spectroscopic study of the interaction products
in the $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$ system obtained in the range of 5–300 min.

The effect of time on the composition of the interaction products in the $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$ system was studied. On the bases of IR spectroscopic analysis of products isolated from the studied system, it was established that complex formation processes occur in it with the formation of hydrated complexes of variable composition, and redox reactions, accompanied by the reorganization of the $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ ion to the ion $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ and transition $V^{4+} \rightarrow V^{5+}$. It was revealed that with an increase in the time of the interaction process over 60 minutes in the studied system, hydroxides of vanadium and iron are formed, and with longer interaction (over 180 minutes), iron hydroxide predominates in the products.

Key words: potassium hexacyanoferrate (III), vanadyl sulfate, hexacyanoferrate (II) ion, hexacyanoferrate (III) ion, complexation, IR spectroscopy.

T. K. JUMADILOV, R. G. KONDAUROV, A. M. IMANGAZY

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

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF SORPTION PROPERTIES OF POLY-4-VINYLPYRIDINE AND POLY-2-METHYL-5-VINYLPYRIDINE IN RELATION TO RARE-EARTH ELEMENTS IONS

Abstract. The rare-earth elements (lanthanum, cerium, neodymium, and samarium) ions sorption by individual hydrogels of poly-4-vinylpyridine (gP4VP) and poly-2-methyl-5-vinylpyridine (gP2M5VP) was studied.

The maximum values of the extraction degree by gP4VP were observed after 48 hours, while the degree of extraction was 66.05%; 56.67%; 54.60%; 62.89% respectively for lanthanum, cerium, neodymium, samarium ions. The final polymer chain binding degree values by poly-4-vinylpyridine hydrogel were 55.00%; 47.00%; 45.60%; 52.10% for the La, Ce, Nd, Sm ions, respectively and was achieved after 48 hours of the starting contact of the polymer hydrogel with the nitrates solutions. The maximum effective dynamic exchange capacities were 4.95; 3.78; 3.67; 4.30 mmol/g for the La, Ce, Nd, Sm ions, respectively, and were observed at 48 hours of the interaction.

The maximum values of the extraction degree were 63.65%; 50.00%; 48.60%; 57.60% for La, Ce, Nd, Sm ions, respectively by gP2M5VP and were observed after 48 hours. The final values of the polymer chain binding degree 53.00%; 41.47%; 38.80%; 48.40% for lanthanum, cerium, neodymium, and samarium ions, respectively, were reached after 48 hours. At 24 hours of interaction, the exchange capacity was 4.47; 2.71; 2.56; 3.13 mmol/g. Further P2M5VP hydrogel ionization was very weak, which indicated the approached equilibrium state. The maximum effective dynamic exchange capacities were 4.77; 3.33; 3.07; 4.17 mmol/g were observed for the La, Ce, Nd, Sm ions, respectively at 48 hours.

The obtained results indicate the possibility of creating and improving the selective systems for lanthanum, cerium, neodymium, and samarium ions sorption technologies.

Key words: hydrogels, poly-4-vinylpyridine, poly-2-methyl-5-vinylpyridine, rare-earth elements, ions, sorption.

Introduction. Rare-earth elements are used in various industries: instrument making, radio electronics, machine building, nuclear engineering, metallurgy, chemical industry, etc. Lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium are widely used in the glass industry in the form of oxides and other compounds [1]. These elements increase the translucence of the glass. Rare-earth elements are part of special-purpose glasses that transmit infrared rays and absorb ultraviolet rays, and heat-resistant glass [2].

These rare earth elements and their compounds are widely distributed in the chemical industry, for example, in the production of pigments, varnishes and paints. In addition, these rare-earth elements being used in the production of certain explosives, special steels and alloys, as degasifiers [3]. Single-crystal compounds of rare-earth elements (and also glasses) are used to create laser and other

optically active and nonlinear elements in optoelectronics [4]. Some lanthanum compounds, for example, chlorides and oxides are components of various catalysts used in particular for oil cracking [5].

Lanthanum is a soft, silvery-white, ductile and malleable metal. It is the first member of the Lanthanoid Group (Rare Earths) of the Periodic Table and is the 28th most abundant element within the Earth's crust. It is soft enough to be cut with a knife and when exposed to air will tarnish rapidly. When ignited, it will burn easily. Lanthanum is one of the most reactive elements within this group and will react even with water to give off hydrogen gas [6]. Lanthanum metal has no commercial uses. However, its alloys have a variety of uses. A lanthanum-nickel alloy is used to store hydrogen gas for use in hydrogen-powered vehicles. Lanthanum is also found in the anode of nickel metal hydride batteries used in hybrid cars. It is an important component of mischmetal alloy (about 20%). The best-known use for this alloy is in «flints» for cigarette lighters.

«Rare earth» compounds containing lanthanum are used extensively in carbon lighting applications, such as studio lighting and cinema projection. They increase the brightness and give an emission spectrum similar to sunlight. Lanthanum (III) oxide is used in making special optical glasses, as it improves the optical properties and alkali resistance of the glass. Lanthanum salts are used in catalysts for petroleum refining. The ion La^{3+} is used as a biological tracer for Ca^{2+} , and radioactive lanthanum has been tested for use in treating cancer [7].

The goal of this work was to study the sorption ability of poly-4-vinylpyridine and poly-2-methyl-5-vinylpyridine individual hydrogels in relation to lanthanum, cerium, neodymium, samarium ions.

EXPERIMENTAL PART

Equipment. The conductivity meter Mark 603 (Russia) was used to measure conductivity, the pH of the solutions was determined by a Metrohm 827 pH – meter (Switzerland). The mass of swollen samples of hydrogels for the subsequent calculation of swelling degree (α) was determined by weighing on an electronic analytical balance SHIMADZU AY220 (Japan). The optical density of lanthanum, cerium, neodymium and samarium nitrates solutions was determined for the subsequent calculation of the concentration of lanthanum ions and cerium ions using a Jenway 6305 spectrophotometer (SC) and an ARCOS Simultaneous ICP Spectrometer atomic emission spectrometer (ICP-AES) (Germany).

Experiment. Experiments were performed at room temperature. The study of electrochemical, volume-gravimetric and sorption properties of individual polymer hydrogels was carried out as follows:

- 1) The estimated amount of each hydrogel (poly-4-vinylpyridine, poly-2-methyl-5-vinylpyridine) in dry form was placed in a glass beaker.

- 2) For 2 days, electrochemical properties (pH, conductivity) of aqueous solutions and the mass of polymer samples of hydrogels were measured. Measurement of electrical conductivity and pH was carried out in the absence of

hydrogels in an aqueous medium. The degree of swelling was calculated using the following the formula:

$$\alpha = \frac{m_2 - m_1}{m_1}, \quad (1)$$

where m_1 – the weight of the dry hydrogel, m_2 – the weight of the swollen hydrogel.

Methodology of rare-earth elements ions determination. The method for rare-earth elements determination in solution was based on the formation of a colored complex compound of the organic analytic reagent arsenazo (III) with lanthanum ions [2].

Extraction (sorption) degree (η) was calculated by the following equation:

$$\eta = \frac{C_{\text{initial}} - C_{\text{residual}}}{C_{\text{initial}}} * 100\%, \quad (2)$$

where C_{initial} is the initial concentration of rare-earth elements in solution, g/L; C_{residue} is the residual concentration of rare-earth elements in solution, g/L.

Polymer chain binding degree (θ) was determined by calculations in accordance with the following equation:

$$\theta = \frac{v_{\text{sorbed}}}{v} * 100\%, \quad (3)$$

where v_{sorbed} – the quantity of polymer links with sorbed rare-earth elements, mol; v – the total quantity of polymer links (if there are two hydrogels in solution, it is calculated as sum of each polymer hydrogel links), mol.

The effective dynamic sorption capacity (Q) was calculated by the following equation:

$$Q = \frac{v_{\text{sorb}}}{m_{\text{sorbent}(s)}}, \quad (4)$$

where v_{sorb} is the amount of sorbed metal, mole; $m_{\text{absorbent}}$ - the mass of the sorbent (if there are two hydrogels in solution, it is calculated as the sum of the two hydrogels masses), g.

RESULTS AND DISCUSSION

The study of the P4VP hydrogel sorption properties. Figure 1 represents the dependence of the ions extraction degree of lanthanum, cerium, neodymium, samarium by P4VP hydrogel on time. A sharp increase in the extraction degree was observed for 6 hours, the degree of La, Ce, Nd, Sm ions extraction was 38.43%; 30.00%; 28.30%; 36.59%, respectively. After that, there was a further increase in the degree of extraction. The maximum values of the extraction degree were observed after 48 hours, while the degree of extraction was 66.05%; 56.67%; 54.60%; 62.89% respectively for lanthanum, cerium, neodymium, samarium ions.

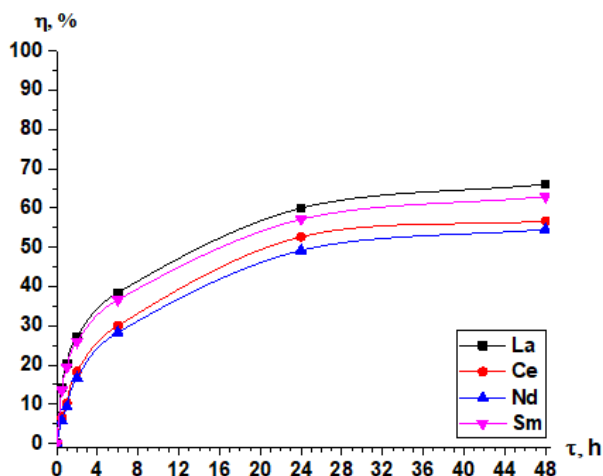


Figure 1 – The dependence of the ions extraction degrees of P4VP hydrogel with respect to lanthanum, cerium, neodymium, samarium ions on time

Figure 2 shows the dependence of the degree of the polymer chain binding (with respect to lanthanum, cerium, neodymium, samarium) of P4VP hydrogel on time. As can be seen from the figure 2, over time, the degree of binding increases. The obtained results indicate that the most intensive binding of lanthanum, cerium, neodymium, samarium with P4VP polymer hydrogel occurs within 6 hours, at which time the polymer interacts with the solutions of rare earth metal salts the degree of binding of the polymer chain reaches 32.00%; 24.88%; 22.60%; 27.50% with respect to lanthanum, cerium, neodymium, samarium ions.

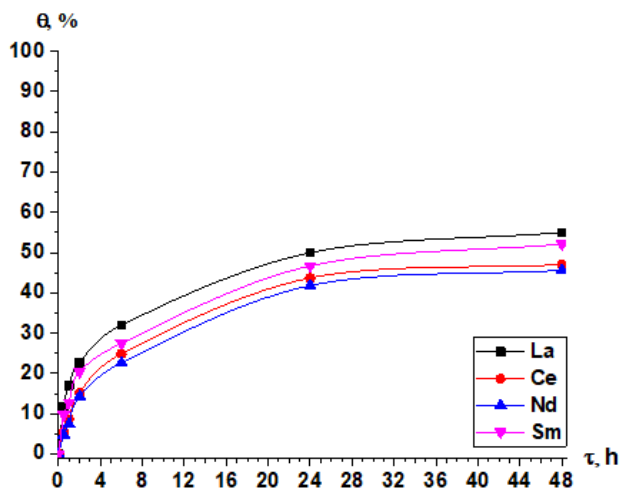


Figure 2 – Dependence of the polymer chain binding degree of P4VP hydrogel with respect to lanthanum, cerium, neodymium, samarium ions on time

After this, a further increase in binding was observed, after 24 hours 49.99% (lanthanum), 43.69% (cerium), 41.80% (neodymium), 46.70% (samarium) were bound. It should be noted that the further binding of metal ions by a polybase occurs very weakly, the final values of the polymer chain binding degree by poly-4-vinylpyridine hydrogel (55.00%; 47.00%; 45.60%; 52.10% with respect to the La, Ce, Nd, Sm ions, respectively) was achieved after 48 hours of the starting contact of the polymer hydrogel with thenitrates solutions.

Figure 3 represents the time dependence of the effective dynamic exchange capacity of P4VP hydrogel (with respect to lanthanum, cerium, neodymium, samarium) ions. The most dramatic growth of this parameter was observed within 6 hours of the starting contact of the polymer hydrogel with thenitrates solutions. After this time, the exchange capacity was 2.89; 2.00; 1.92; 2.31 mmol/g. Further weak growth (after 24 hours) was directly related to the nature of the P4VP hydrogel - since the polybase is weak, it is weakly ionized and quickly reaches equilibrium in the salt solution. The maximum values of exchange capacity (4.95; 3.78; 3.67; 4.30 mmol/g) were observed at 48 hours of the interaction.

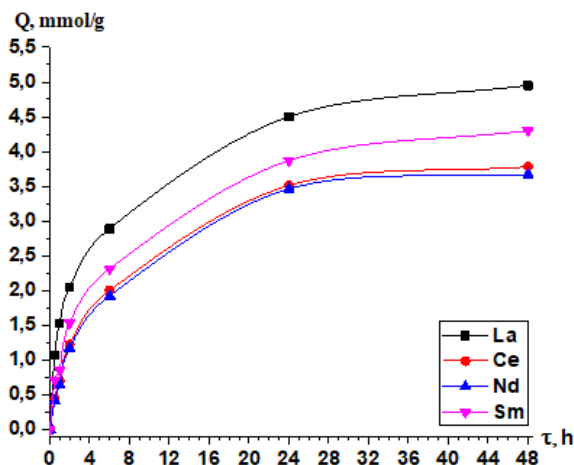


Figure 3 – Dependence of the effective dynamic exchange capacity of P4VP hydrogel with respect to lanthanum, cerium, neodymium, samarium ions on time

The study of the poly-2-methyl-5-vinylpyridine hydrogel sorption properties.

Figure 4 shows the dependence of the P2M5VP hydrogel extraction degrees of lanthanum, cerium, neodymium, samarium ions on time. From the figure 4 we can see that with time the degree of these rare-earth metals ions extraction increases. After 6 hours, the extraction degree of La, Ce, Nd, Sm ions was 36.95%; 25.33%; 22.90%; 31.40%, respectively. After this point, there was a less sharp increase in sorption. At 24 hours, the recovery rate was 59.68%; 40.67%; 37.60%; 52.90%, respectively, and the maximum values 63.65%; 50.00%; 48.60%; 57.60% were observed after 48 hours.

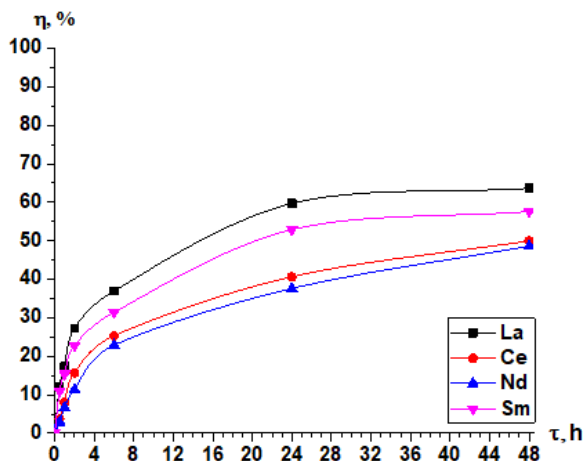


Figure 4 – The dependence of the P2M5VP extraction degrees of lanthanum, cerium, neodymium, samarium ions on time

Figure 5 represents the dependence of the polymer chain binding degree of the P2M5VP hydrogel (with respect to the ions of lanthanum, cerium, neodymium, samarium ions) on time. By analogy with the data on the degrees of lanthanum, cerium, neodymium, samarium ions extraction, (see figure 2) it can be seen that most of these metals are bound by the rarely crosslinked polymer during 6 hours, after this time, the polymer chain binding degree reaches 30.83%; 21.01%; 18.70%; 27.80% with respect to La, Ce, Nd, Sm ions. After that, a further increase in binding was observed, after 24 hours, 49.17% binds; 33.73%; 30.80%; 41.90% of these metals. Further increase in the polymer chain binding

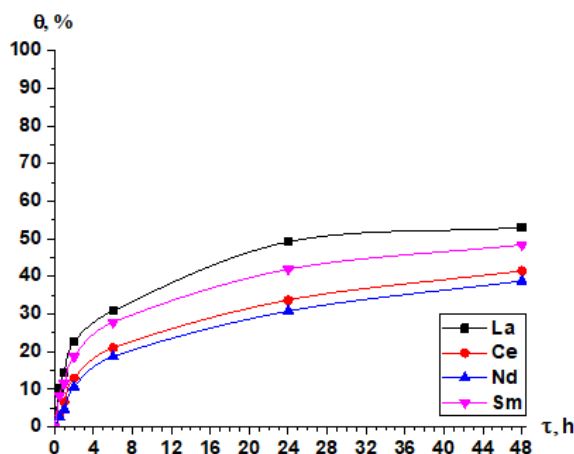


Figure 5 – Dependence of the polymer chain binding degree of P2M5VP hydrogel (with respect to lanthanum, cerium, neodymium, samarium) on time

degree of the basic hydrogel of poly-2-methyl-5-vinylpyridine was very weak, indicating an approach of an equilibrium state. The final values of the polymer chain binding degree (53.00%; 41.47%; 38.80%; 48.40%) with respect to the ions of lanthanum, cerium, neodymium, samarium ions were reached after 48 hours.

The time dependence of the effective dynamic exchange capacity (with respect to lanthanum, cerium, neodymium, samarium ions) of P2M5VP hydrogel is shown in figure 6. The highest ionization rate of polybase was observed at 6 hours of P2M5VP hydrogel interaction with lanthanum, cerium, neodymium, samarium nitrates solutions. At this interaction time, this parameter reaches 2.77; 1.69; 1.43; 2.05 mmol/g, respectively. A further increase in the effective dynamic exchange capacity was not as intense. At 24 hours of interaction, the exchange capacity was 4.47; 2.71; 2.56; 3.13 mmol/g. Further P2M5VP hydrogel ionization was very weak, which indicated the approached equilibrium state. Maximum values (4.77; 3.33; 3.07; 4.17 mmol/g) of exchange capacity were observed at 48 hours.

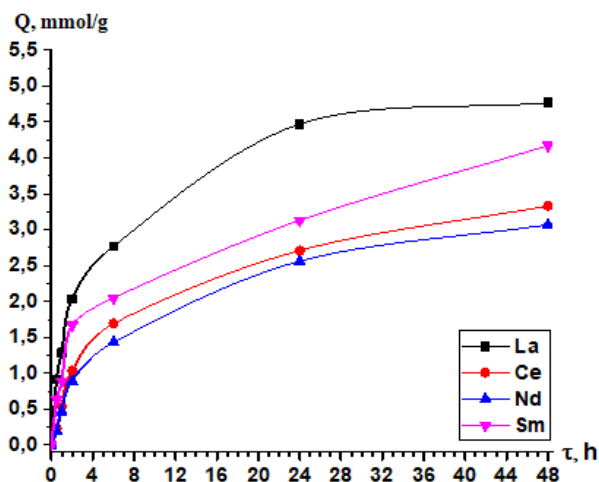


Figure 6 – Dependence of the effective dynamic exchange capacity of P2M5VP hydrogel with respect to lanthanum, cerium, neodymium, samarium ions on time

Conclusions. At the initial time, in the P4VP polybase ionization process, protons were intensively bound by nitrogen atoms, as evidenced sharp decrease in their concentration. Over time, the degree of their association decreases, as a result, a gradual increase in pH, reaching maximum values after 48 hours.

The protons formation occurred in the solution during the P4VP polymer hydrogel entire interaction time with nitrate solutions, and a significant part was formed during the first 6 hours. Lanthanum, cerium, neodymium, and samarium ions sorption occurs due to the formation of heteroatoms coordination bonds with studied rare earth metal ions. Protonization of the polybase occurred due to the addition of the formed hydrogen ions to P4VP heteroatoms, this shifted the equilibrium to the right, as a result, additional protons were released into the solution.

Then, the sorption of lanthanum, cerium, neodymium, samarium by the coordination mechanism occurred, as a result, protons were released into the solution.

During the time of P2M5VP hydrogel interaction with the nitrate solutions, hydrogen ions were released. This was due to the lanthanum, cerium, neodymium, and samarium ions sorption by polybase, as a result, the P4VP ionization occurred due to the coordination bonds formation with metal ions. As in the case of the P4VP polymer hydrogel, a substantial release of hydrogen ions was observed within 6 hours after the starting contact of the polymer with the nitrate solutions. The process of hydrogen association by nitrogen atoms of a polybase led to an additional shift (to the right) of the equilibrium towards the protons formation. After 24 hours of the P2M5VP polymer hydrogel interaction with lanthanum, cerium, neodymium, and samarium nitrate solutions, the protons realising process into the solution was so insignificant that it could be concluded that electrochemical equilibrium occurred in the system.

This work was financially supported by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan on projects AP05131302 and AP05131451 as part of grant funding for scientific research for 2018-2020.

REFERENCES

- [1] Alimbekova B., Erzhet B., Korganbayeva Zh., Himersen H., Kaldaeva S., Kondaurov R., Jumadilov T. Electrochemical and conformational properties of intergelic systems based on the crosslinked polyacrylic acid and vinylpyridines // Proceedings of VII international scientific-technical conference "Advance in petroleum and gas industry and petrochemistry" (APGIP-7), Lviv, Ukraine, May 2014. P. 64.
- [2] Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondaurov R.G., Jumadilov T.K. Features of polymethacrylic acid and poly-2-methyl-5-vinylpyridine hydrogels remote interaction in an aqueous medium // Journal of chemistry and chemical engineering. 2014. Vol. 3. P. 265-269.
- [3] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kaldayeva S.S., Himersen H., Kondaurov R.G. Ionic equilibrium and conformational state in intergelic system based on polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels // Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research. 2014. Vol. 1. P. 253-261.
- [4] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kondaurov R.G., Khimersen H., Akhylybekova M.A. Remote interaction of hydrogels in the intergel hydrogel system of polyacrylic acid - hydrogel of poly-2-methyl-5-vinylpyridine // Chemical Journal of Kazakhstan. 2015. N 2. P. 79-84 (in Rus.).
- [5] Gupta C.K., Nagaiyar Krishnamurthy. Extractive metallurgy of rare earths. CRC Press, 2004. P. 441
- [6] The Minor Metals Trade Association (MMTA) website <https://mmta.co.uk/metals/la/>
- [7] The Royal Society of Chemistry website <http://www.rsc.org/periodic-table/element/57/lanthanum>

Резюме

Т. К. Джумадилов, Р. Г. Кондауров, А. М. Имангазы

**ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИН ЖӘНЕ ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИН
ГИДРОГЕЛЬДЕРІ МЕН СИРЕК ЖЕР ЭЛЕМЕНТТЕР ИОНДАРЫНЫҢ
СОРБЦИЯЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫ**

Поли-2-метил-5-винилпиридин (П2М5ВП) және поли-4-винилпиридина (П4ВП) қышқылдарының жеке полимерлі гидрогельдерімен сирек жер металдардың, атап айтқанда лантан, церия, неодима, самария иондарының сорбциясы зерттелінді.

Лантан, церия, неодима, самария иондары мен П4ВП жеке гидрогелдерінің 48 сағат бойы араласып сорбциялық деңгейі максималды мәнге (сәйкесінше 66.05; 56.67; 54.60; 62.89 %) жеткендігі анықталынды. Сонымен қатар, лантан, церия, неодима, самария иондары мен П2М5ВП жеке гидрогельдерінің 48 сағат бойы араласып сорбциялық деңгейі мынадай максималды мәнге (сәйкесінше, 63.65; 50.00; 48.60; 57.60 %) жетті.

Түйін сөздер: гидрогельдер, поли-4-винилпиридин, поли-2-метил-5-винилпиридин, сирек жер элементтері, иондар, сорбция.

Резюме

Т. К. Джумадилов, Р. Г. Кондауров, А. М. Имангазы

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ
ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА И ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА
ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Исследовано сорбционное извлечение ионов редкоземельных металлов, а именно, лантана, церия, неодима, самария, индивидуальными полимерными гидрогелями поли-4-винилпиридина (П4ВП) и поли-2-метил-5-винилпиридина (П2М5ВП).

Установлено, что степень сорбции ионов лантана, церия, неодима, самария индивидуальным гидрогелем П4ВП достигла максимальных значений (66.05; 56.67; 54.60; 62.89 % соответственно) по истечении 48 ч взаимодействия. Тогда как степень сорбции ионов лантана, церия, неодима, самария индивидуальным гидрогелем П2М5ВП достигло максимальных значений (63.65; 50.00; 48.60; 57.60 % соответственно) по истечении 48 часов взаимодействия.

Ключевые слова: гидрогели, поли-4-винилпиридин, поли-2-метил-5-винилпиридин, редкоземельные элементы, ионы, сорбция.

*N. A. ZHUMANOVA¹, A. YE. MALMAKOVA², S. S. ZHUMAKOVA²,
ZH. A. KOSHETOVA¹, D. MAKASHEVA², K. D. PRALIYEV², V. K. YU²*

¹The Kazakh national women's teacher training university, Almaty, Republic of Kazakhstan,

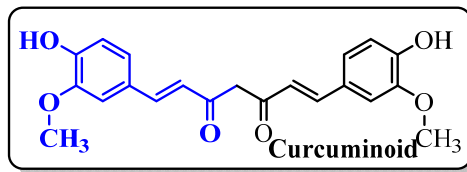
²A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty, Republic of Kazakhstan

3,5-BIS(ARYLIDENE)PIPERIDIN-4-ONES AS SYNTHETIC CURCUMIN ANALOGUES

Abstract. The synthesis of divinyl ketones based on various cyclic ketones, in particular piperid-4-ones, with aromatic aldehydes is considered. The dependence of pharmacological activity on the nature of substituents in the aromatic ring and at nitrogen of the piperidine cycle is shown. The perspective of searching for anticancer drugs in a family of substituted 3,5-bis(arylidene)piperidin-4-ones has been established.

Keywords: divinyl ketones, piperidine, aldol-crotonic condensation, synthesis, pharmacological activity.

Nitrogen-containing heterocycles play an important role in the activities of vital organisms. Many of most highly effective drugs relate to compounds of this family. There is a highly interest of α,β -unsaturated ketones due to their availability, reactivity and practical application in various fields [1]. Hydrogenated divinyl ketones possess a wide range of biological activities (antitumoral, antimicrobial, antifungal and etc.) and can be potentially used for



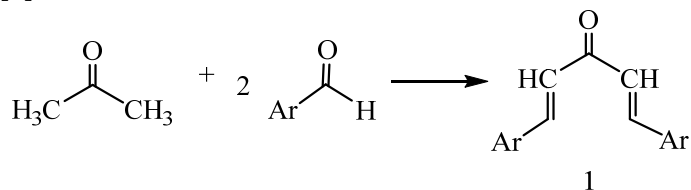
creation of pharmacological preparations. It should be noted that α,β -unsaturated ketones show the similar structure as natural curcumin [2], which is the main active ingredient in turmeric roots, also known for its biological activity such as antioxidant, antidiabetic, anti-inflammatory and η anti-cancer drugs.

This Research relates to the analysis of literature based on synthesis of aromatic divinyl ketones with piperidine fragment and pharmacological activities of diarylidene ketones and their derivatives.

A lot of publications are dedicated to the elaboration of synthesis methods of divinyl ketones in order towards more complex and high functional systems. Some ways such as aldol-crotonic condensation, acylation of olefins with carboxylic acid anhydrides and acid halides (Friedel-Crafts reaction), also methods based on vinylacetylene carbinols developed by I.N. Nazarov and others have become traditional. The large group of α,α' -conjugated dienones is make up the condensation products of acetone or other ketones with aromatic aldehydes, usually represents symmetrical dienones with same or mixed aryl radicals.

The most common way of dienone's synthesis is aldol-crotonic condensation of ketones with aldehydes that proceeds under alkaline or acidic conditions which are created by different agents. In case of condensation between acetone and

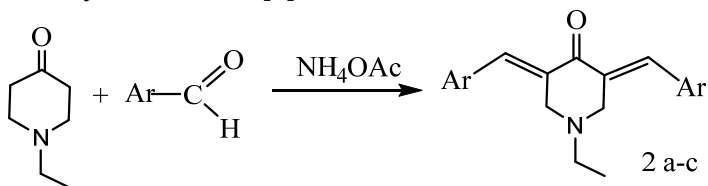
2 moles of aromatic aldehyde symmetrical dienone - diarylidene acetone are formed (1) [3]:



A detailed analysis of this reaction's mechanism describes in Becker's monograph [4].

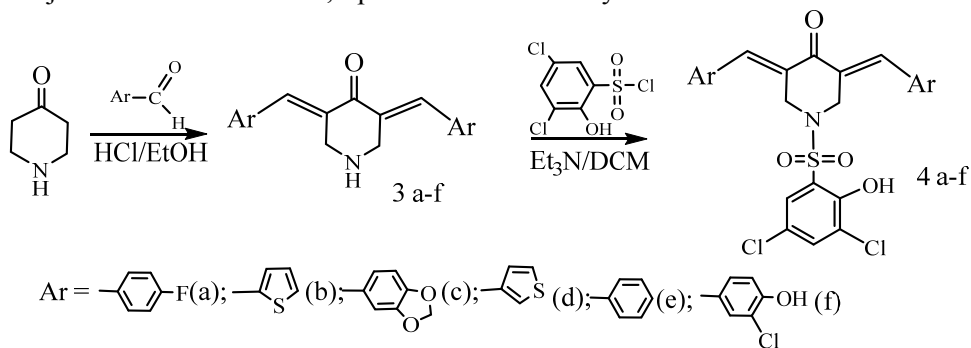
Reactions of aldol-crotonic condensation between cyclic ketones and aromatic aldehydes under alkaline conditions had known for a long time.

Attempt of increasing the number of 3,5-dialkyl substituted piperidones by using cyclic ketones as carboxylic component of Mannich reaction was made by Vatsadze S.Z. and co-authors. As it turned out, interaction between cyclohexanone, different aromatic aldehydes and ammonium acetate leads to formation of bicyclic compounds. But, for example in case of 1-ethylpiperidine-4 the final product was divinyl ketone 2a-c [5]:



Ar = Ph (a); *p*-CH₃OC₆H₄ (b); *p*-(CH₃)₂NC₆H₄ (c)

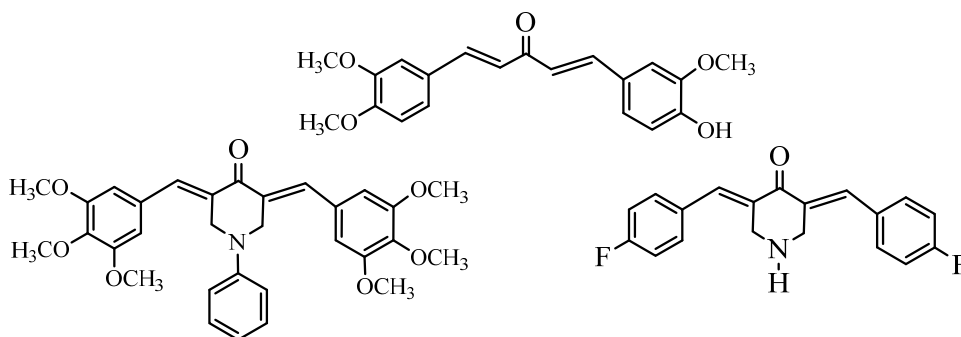
Synthesis, based on norpiperidone-4 and aromatic aldehydes made by Kulathooran Singaram and co-authors [6], are the great examples of obtaining of conjugated dienones with 1,4-pentadiene-3-one's system:



Three types of heteroaromatic analogues (twenty seven compounds) with monoketones as linkers were synthesized. After that, the antibacterial activity of synthesized compounds was studied against six strain of bacteria. Among them, 3,5-dibenzylidene-1-[(3,5-dichloro-2-hydroxyphenyl)sulfonyl]piperidine-4-one

(4e) possess the best antifungal activity against *Aspergillus niger* and *A. fumigatus*. The chemical structures of the synthesized compounds were defined by various spectroscopy techniques [6].

Twenty one novel NH- и N-methyl-3,5-bis-(arylidene)-4-piperidone's analogues of curcumin were synthesized by Matthew Gregory and co-authors [7]. Twelve of them were tested for the cytotoxicity against *B16 cells (mouse melanoma)* and *L1210 (mouse lymphoma)*. Compounds have a significant activity against *B16 cells*. It has been shown that the main role at cytotoxicity plays the position of hydroxyl group. Amino containing analogues are usually less active than their halogen and oxygen containing analogues, therefore N-substitution in the 4-piperidinone fragment increases the cytotoxicity of the compounds [7]:

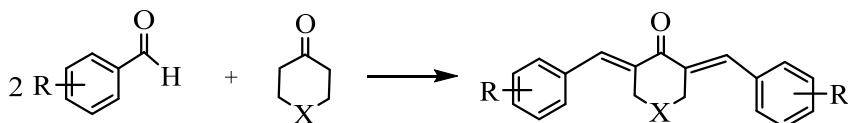


Condensation of cyclic ketone with aromatic aldehydes in the presence of ammonium acetate under ethanol media made by Natesan Sundaramurthy Karthikeyan and co-authors affords the corresponding 5-aryl-7,8,13,14-tetrahydro-dibenzo[a,i]phenanthridine with excellent yield. This mild and effective procedure also can be used in synthesis of 2,4-diaryl-6,7-belizo-3-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-one and α,α' -bis-(benzylidene substituted)cycloalkanes [8].

Indian scientists has investigated the structure of the synthesized three dibenzylidene-4-piperidone derivatives. In the *para*-fluorine-substituted dibenzylidene compound, fluorine participates in the C-H ... F interaction, resulting in a one-dimensional packing fragment. In addition, fluorine has a significant ability to form exclusive intermolecular interactions, as well as compete with oxygen as an acceptor [9].

It is known that curcumin (diferuloylmethane) and its synthetic derivatives has antioxidant [10], anti-inflammatory [11], antiviral [12], antibacterial [13] effects, and thus has potential application for the treatment of various malignant tumors, diabetes, allergies, arthritis and other chronic diseases [14-17]. Various search groups has been carried out chemical modifications of curcumin's analogues, with the aim of exploring new derivatives with increased systemic bio-availability and improved pharmacological activity [18, 19]. 3,5-bis(benzylidene)-4-piperidone exhibit cytotoxic activity, especially on leukocyte cell and colon cancer [20].

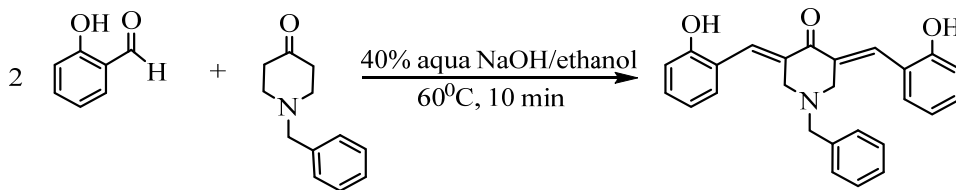
A number of novel curcumin's analogues was synthesized and screened for anti-cancer and antiangiogenic at Emory University and at the National Cancer Insitute (NCI). The majority of the analogs demonstrated a moderate degree of anti-cancer activity. Compounds ($X=CH_2$, O или NCH_3 ; $R=o-OH$) showed a high level of cytotoxicity in the NCI *in vitro* anti-cancer cell line screen. In addition, this compounds inhibit the growth of tumor cells growth with higher efficiency than the commonly used chemotherapeutic drug, cisplatin. [21].



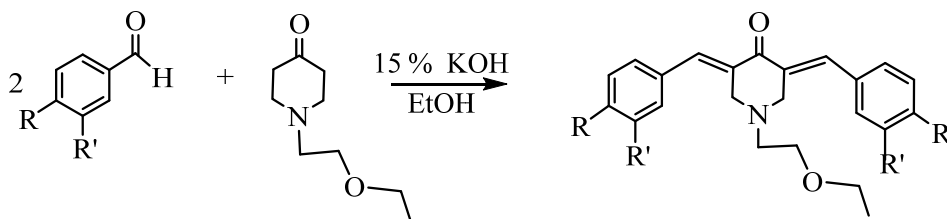
$X=CH_2$; O; NCH_3 ; $NHHOAc$

$R=o-OH$; $o-F$

With the purpose of exploring of novel curcumin's derivatives, Yum Eryanti and his team synthesized 3,4-bis(2-hydroxybenzilydene)-4-piperidone [21, 22] by the reaction of condensation between 2-hydroxybenzaldehyde and N-benzyl-4-piperidone in precence of 10% NaOH under microwave radiation:



The simplicity of the synthesis and the availability of the reagents are the most important criteria of the searching novel potential biologically active compounds. We [23-25] have synthesized α,β -unsaturated piperidine-4-ones under the conditions of Klassen-Schmidt reaction by condensation of 1-(2-ethoxyethyl)piperidone-4 with benzoic, anisic and veratric aldehydes. The reaction is carried out in ethanol in the presence of an alkaline agent:



$R, R' = H$ or OCH_3

According to various examples of 3,5-bis(arylidene)-4-oxopiperidines which are exhibit biological activity, they can be attributed to synthetic cucumin's analogues. Thus, using the example of various 3,5-bis-(arylidene)-4-oxopiperi-

dines, having biological activity, it has been shown that ones can be attributed to synthetic analogues of curcumin. The most promising in this family of chemical compounds is the search for anticancer drugs.

The work was carried out with financial support of the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan within the framework of the GF № AP05131486 and PCF № BR05234667.

REFERENCES

- [1] Vatsadze C.Z., Golikov A.G., Krivenko A.P., Zyk N.V. Chemistry of cross-conjugated dienones and their derivatives // *Usp. himii*. 2008. Vol. 77, N 8. P. 707-727.
- [2] Eryanti Y., Hendra R., Herlina T., Zamri A., and Supratman U. Synthesis of curcumin analogue, *n*-H and *n*-benzil-4-piperidone and their cytotoxic activity // *Procedia Chem*. 2015. 17. P. 224-229.
- [3] Xiao Liu, Xianxiu Xu, Ling Pan, Qian Zhang, Qun Liu. Efficient Synthesis of Trifluoromethylated Cyclopentadienes. Fulvenes. Norbornenes from Divinyl Ketones // *Electronic Supplementary Material (ESI) for Organic & Biomolecular Chemistry*. 2013. P. 81-105.
- [4] Bekker G. Introduction to the Electronic Theory of Organic Reactions. M.: Mir, 1977. P. 658.
- [5] Vatsadze S.Z., Kraynova Yu.V., Kovalkina M.A., Zyk N.V. Synthesis of polysubstituted 1,4-diazacycloheptan-5-ones // *Chemistry of heterocyclic compounds*. 2000. N 10. P. 1370-1377.
- [6] Singaram K., Marimuthu D., Baskaran S. and Ramaswamy V. Synthesis and antimicrobial activity of new 3,5-diarylidene-4-piperidone derivatives // *J. Serb. Chem. Soc*. 2016. 81(8). P. 859-870.
- [7] Gregory M., Dandavat A., Lee M., Tzou S., Savagian M., Brien K.M., Satam V., Patil P., Lee M. Synthesis, cytotoxicity, and structure-activity insight of NH- and N-methyl-3,5-bis(arylidene)-4-piperidones // *Med. Chem. Res*. 2013. 22. P. 5588-5597.
- [8] Karthikeyan N.S., Sathiyarayanan K.I., Aravindan P.G. Ammonium Acetate: An Efficient Reagent for the One-pot Synthesis of 5-Aryl-7,8,13,14-tetrahydrodibenzo[*a,i*]phenanthridines, 2,4-Diaryl-6,7-benzo-3-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-ones and α,α' -Bis(substituted benzyldene)cycloalkanones // *Bull. Korean Chem. Soc*. 2009. Vol. 30, N 11. P. 2555-2558.
- [9] Rathorea R.S., Karthikeyan N.S., Alekhya Y., Sathiyarayananb K., Aravindanc P.G. The role of weak intermolecular C–H...F interactions in supramolecular assembly. Structural investigations on 3,5-dibenzylidene-piperidin-4-one and database analysis // *J. Chem. Sci*. 2011. Vol. 123, N 4. P. 403-409.
- [10] Dandia A., Jain A.K., Sharma S. An efficient and highly selective approach for the construction of novel dispiro heterocycles in guanidine-based task-specific [TMG][Ac] ionic liquid // *Tetrahedron Lett*. 2012. 53. P. 5859-5863.
- [11] Rostom S.A., Hassan G.S., El-Subbagh H.I. Synthesis and biological evaluation of some polymethoxylated fused pyridine ring system as antitumor agents // *Arch. Pharm*. 2009. 342(10). P. 484-590.
- [12] Suzuki M., Nakamura T., Iyoki S., Fujiwara A., Watanabe Y., Mohri K., Isobe K., Ono K., Yano S. Elucidation of anti-allergic activities of curcumin-related compounds with a special reference to their anti-oxidative activities // *J. Pharm. Bull*. 2005. 28. P. 1438-1443.
- [13] Ranjith K.R., Subbu P., Palaniappan S., Perumal Y., Dharmarajan S. An atom efficient, solvent-free, green synthesis and antimycobacterial evaluation of 2-amino-6-methyl-4-aryl-8-[(E)-arylmethylidene]-5,6,7,8-tetrahydro-4H-pyrano[3,2-*c*]pyridine-3-carbonitriles // *Bioorg. Med. Chem. Lett*. 2007. 17. P. 6459-6462.
- [14] Yadav B., Taurin S., Rosengren R.J., Schumacher M., Diederich M. Somer-Edgar T.J., Larsen L. Synthesis and cytotoxic potential of heterocyclic cyclohexanone analogues of curcumin // *Bioorg. Med. Chem*. 2010. 18. P. 6701-6707.

- [15] Reddy B.V., Sundari J.S., Balamurugan E., Menon V.P. Prevention of nicotine and streptozotocin treatment induced circulatory oxidative stress by bis-1,7-(2-hydroxyphenyl)-hepta 1,6-diene-3,5-dione in diabetic rats // Mol. Cell. Biochem. 2009. 331. P. 127-331.
- [16] Aggarwal B.B., Kumar A., Bharti A.C. Anticancer potential of curcumin: Preclinical and clinical studies // Anticancer Res. 2003. 23. P. 363-398.
- [17] Insuasty B., Becerra D., Quiroga J., Abonia R., Noguera M., Cobo J. Microwave-assisted synthesis of pyrimido[4,5-b][1,6]naphthyridin-4(3H)-ones with potential antitumor activity // Eur. J. Med. Chem. 2013. 60. P. 1-9.
- [18] Wu J., Zhang Y., Cai Y., Wang J., Weng B., Tang Q., Chen X., Pan Z., Liang G., Yang S. Discovery and evaluation of piperid-4-one-containing mono-carbonyl analogs of curcumin as anti-inflammatory agents // Bioorg. Med. Chem. 2013. 21. P. 3959-3065.
- [19] Zhao C., Cai Y., He X., Li J., Zhang L., Wu J., Zhao Y., Yang S., Li X., Li W., Liang G. Synthesis and anti-inflammatory evaluation of novel mono-carbonyl analogs of curcumin in LPS-stimulated RAW 264.7 macrophages // Eur. J. Med. Chem. 2010. 45. P. 5773-5780.
- [20] Siddiqui A., Cui X., Wu R., Dong W., Zhou M., Hu M., Simms H., Wang P. The anti-inflammatory effect of curcumin in an experimental model of sepsis is mediated by up-regulation of peroxisome proliferator-activated receptor- γ // Crit. Care. Med. 2006. 34. P. 1874-1882.
- [21] Eryanti Y., Hendra R., Herlina T., Zamri A. and Supratman U. Synthesis of N-methyl-4-piperidone Curcumin Analogues and Their Cytotoxicity Activity against T47D Cell // Indones. J. Chem. 2018. 18(2). P. 362-366.
- [22] Eryanti Y., Herlina T., Zamri A., Halim S.A., Shiono Y., Syah Y.M., Awang K., Supratman U. 3,5-Bis(2-hydroxybenzylidene)piperidin-4-one // Molbank. 2014. M 825.
- [23] Praliev K.D., Yu V.K., Iskakova T.K. Molecular design of some polyazaheterocycles // Chemical journal of Kazakhstan. 2004. N 4. P. 5-31.
- [24] Praliev K.D., Pestrikova N.P., Ismagulova N.A., Lychagov A., Iskakova T.K., Yu V.K. Diaryl-substituted piperidones // Chemical science as a basis for the development of the chemical industry in Kazakhstan in the XXI century, dedicated to. 100th anniversary of the birth of Academician A. B. Bekturov: Proceedings of the international symposium. Almaty, 2001. P. 183-186.
- [25] Zhumanova N.A., Aldabergenova M.T., Zhaksybayeva Zh.M. Synthesis of new 3,5-dia-rylsubstitutedpiperidine-4-ones // Habarshy. Kazakh state women's pedagogical university. 2010. N 1. P. 121-124.

Резюме

*Н. А. Жуманова, А. Е. Малмакова, С. С. Жумакова,
Ж. А. Кошетова, Д. Макашева, К. Д. Пралиев, В. К. Ю*

КУРКУМИННЫҢ СИНТЕТИКАЛЫҚ АНАЛОГТАРЫ РЕТІНДЕГІ 3,5-БИС(АРИЛИДЕН)ПИПЕРИД-4-ОНДАРЫ

Әртүрлі циклдік кетондарға негізделген дивинил кетондардың синтезі, атап айтқанда, ароматты альдегидтермен пиперид-4-ондардың синтезі қарастырылған, фармакологиялық белсенділіктің ароматты сақинадағы және пиперидин цикліндегі азот атомындағы орынбасарлардың табиғатына тәуелділігі көрсетілген. 3,5-бис(арилиден) орыналмасқан пиперидин-4-ондардың арасында ісікке қарсы препараттарды іздеу перспективасы белгіленді.

Түйін сөздер: дивинилкетон, пиперидон, альдол-кэротонды конденсация, синтез, фармакологиялық белсенділік.

Резюме

*Н. А. Жуманова, А. Е. Малмакова, С. С. Жумакова,
Ж. А. Кошетова, Д. Макашева, К. Д. Пралиев, В. К. Ю*

**3,5-БИС(АРИЛИДЕН)ПИПЕРИДИН-4-ОНЫ
КАК СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ КУРКУМИНА**

Рассматривается синтез дивинилкетонов на основе различных циклических кетонов, в частности пиперид-4-онов, с ароматическими альдегидами. Показана зависимость фармакологической активности от природы заместителей в ароматическом кольце и у атома азота пиперидинового цикла. Установлена перспективность поиска противоопухолевых препаратов в ряду замещенных 3,5-бис(арилиден)пиперидин-4-онов.

Ключевые слова: дивинил кетоны, пиперидин, альдольно-кетоновая конденсация, синтез, фармакологическая активность.

T. P. MIKHAILOVSKAYA, P. B. VOROBYEV, R. KURMAKYZY, K. A. KADIRBEKOV

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

CATALYTIC ACTIVITY VANADIUM OXIDE CATALYSTS MODIFIED BY Ti, Sn, Cr OXIDES IN THE PARTIAL OXIDATION OF 3-METHYLPYRIDINE

Abstract. The results of catalytic activity of $V_2O_5 \cdot Me_xO_y$ (Me – Ti, Sn, Cr) binary catalysts and more complex in composition in a wider range of catalytic systems in the partial oxidation of 3-methylpyridine are discussed. It was found that the binary vanadium chromium oxide catalyst showed the greatest activity in this process. Nicotinic acid is obtained with the highest yield (80%) at 330 °C and a molar ratio of reacting substance: 3-methylpyridine: oxygen : water vapor = 1:13:25,5.

Keywords: oxidation, 3-methylpyridine, nicotinic acid, catalysts, oxide.

Introduction. Catalysis is currently the basis of production of a large number of chemical products [1], one of is nicotinic acid and its derivatives.

Nicotinic acid and its derivatives have a large variety of physiological properties, due to which they are widely used in medicine and agriculture as vitamins, drugs, plant growing regulators.

The vapor-phase oxidation of methylpyridines (MP) by air oxygen in the presence of oxide catalysts is the most cost-effective method for the preparation of pyridinecarboxylic acids. In Bekturov Institute of Chemical Sciences, with the purpose of creating a one-stage technological process for the NA (nicotinic acid) production, the research is being conducted for searching development efficient catalysts of vapor-phase oxidation 3-MP. Well known, vanadium-containing mixed oxide catalytic materials [2, 3] are active in the partial oxidation reactions. Titanium, tin and chromium oxides are widely used as components of catalytic systems [4-6]. For example, the vapor-phase oxidation of 3-picoline to nicotinic acid was studied [4] in the presence of a number mixed oxides $CrV_{1-x}P_xO_4$ ($x = 0-1.0$). The $CrV_{0,95}P_{0,05}O_4$ showed the greatest activity from the tested catalysts. Authors [5] have synthesized highly dispersed, multilayer metal oxide catalysts ($V_2O_5/MO_x/SiO_2$, M = Ti (IV), Zr (IV) or Al (III)). It was found that surface V cations mainly interact with surface particles of metal oxides (Ti, Zr or Al) on silicon dioxide. It is shown that the catalytic activity of vanadium oxide catalysts can be changed by changing and modifying the oxide support. The influence of additives on the acid-base and redox properties of catalysts in selective oxidation reactions was considered in this article [7]. The development of nicotinic acid technology is described in the work [8].

Due to practical importance of nicotinic acid, the purpose of this work was to search for new active and selective catalysts for the vapor-phase oxidation of 3-methylpyridine.

EXPERIMENTAL PART

In this work, dried and distilled 3-methylpyridine with boiling point of 140°/692 mm, $d_4^{20} = 0.9568$, $n_D^{20} = 1.5050$ was used. These characteristics corresponded to the reference data.

As initial components of the catalysts, we used vanadium pentoxide, titanium, tin, chromium dioxides of analytical grade. The initial oxides in a molar ratio of 1:4 were ground in a porcelain mortar to form a homogeneous batch, which then was compressed into tablets of 15 mm in diameter and 3-4 mm in thickness and calcined at 640 °C for 4 hours. After cooling, the tablets were crushed into grains of 3-5 mm in size. Textural characteristics of the synthesized binary catalysts were determined by low-temperature nitrogen desorption method on the NOVA 1000e gas sorption analyzer from Quantachrome (USA).

The oxidation of 3-methylpyridine was carried out in a continuous installation of reaction tube made of stainless steel with a diameter of 20 mm and a length of 150 mm into which 10 ml of a granular catalyst was loaded.

The unreacted 3-methylpyridine and reaction products were trapped in air-lift type scrubbers filled with water and analyzed by gas-liquid chromatography. Nicotinic acid was titrated with 0,035 N alkali using phenolphthalein.

The deep oxidation products were analyzed by LXM-8MD chromatograph with a thermal conductivity detector. The stainless steel columns had a length of 3,5 m and an inner diameter of 3 mm. The adsorbent for CO detection was an AG-5 activated carbon (0,25-0,50 mm), for CO₂ – polysorbent-1 (0,16-0,20 mm). The temperature of the thermostat was 40 °C.

RESULTS AND DISCUSSION

Catalysts of the composition V-Ti-O, V-Sn-O and V-Cr-O were prepared and tested for the purpose to development new active and selective catalysts for the vapor-phase oxidation of 3-methylpyridine.

We investigated the general laws of the reaction, in particular, the effect of temperature, the amount of oxygen (air) and water vapor on the yield of the main products of the reaction.

Figure 1 shows the results showing the change in the conversion of 3-methylpyridine and the yield of nicotinic acid on binary vanadium oxide catalysts depending on temperature under comparable conditions. It is shown that binary vanadium titanium and vanadium tin catalysts exhibited insufficiently high activity in 3-methylpyridine oxidation and were inferior to vanadium-chromium contact.

The vanadium chromium catalyst showed the greatest activity among the tested catalysts, on which conversion of 3-methylpyridine at temperature of 350-370 °C reached 91-93%. The degree of conversion of the initial substance to V-Sn-O in the studied temperature range was 65-82%, and on V-Ti-O - only 54-66%. In terms of catalytic activity, the tested binary systems can be arranged in the following row: V-Cr-O > V-Sn-O > V-Ti-O.

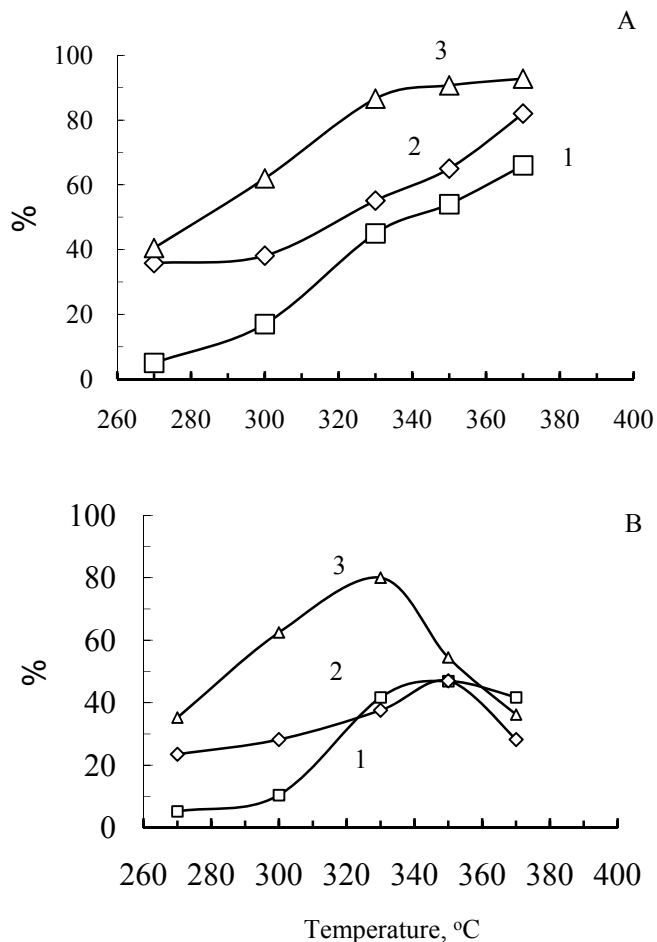


Figure 1 – Influence of temperature on the conversion of 3-methylpyridine (A) and yield of nicotinic acid (B) under oxidation conditions over the $V_2O_5 \cdot 4TiO_2$ (1), $V_2O_5 \cdot 4SnO_2$ (2), $V_2O_5 \cdot 4Cr_2O_3$ (3) catalysts.

The feed rate of 3-methylpyridine – 36 g, air 550 L, water 177,7 g per 1 L of the catalyst in hour.
Mole ratio of 3-methylpyridine:O₂:H₂O = 1:13:25.5

It is known from the literature that most of the operational (catalytic, sorption, pigment) properties of metal oxides are associated with the dispersity and characteristics of the porous materials structure. The influence of such parameters as the specific surface area (SSA), the total pore volume (VS) is decisive in the course of heterogeneous processes.

Specific surface area and textural characteristics of the synthesized binary and more complex catalysts are represented in table 1.

Table 1 – Textural characteristics of the synthesized catalysts

Catalyst's composition	SSA, m ² /g	V _Σ , sm ³ /g·10 ⁻³	D of pore, nm
V-Cr-O	1,29	0,7029	2,2
V-Sn-O	0,64	0,3523	2,1
V-Ti-O	0,31	0,1675	2,2
V-Ti-Sn-O	0,99	0,5295	2,1
V-Ti-Sn-Cr-O	1,10	0,5626	2,1

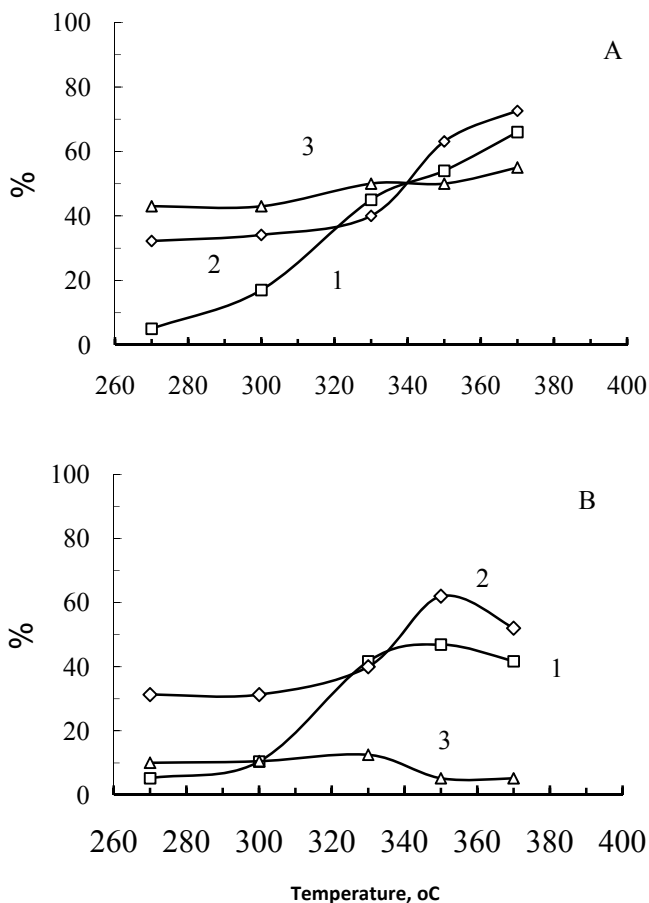


Figure 2 – Influence of temperature on the conversion of 3-methylpyridine (A) and yield of nicotinic acid (B) under oxidation conditions over the $V_2O_5 \cdot 4TiO_2$ (1), $V_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot 4SnO_2$ (2), $V_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot 4SnO_2 \cdot 4Cr_2O_3$ (3) catalysts.

The feed rate of 3-methylpyridine – 36 g, air 550 L, water 177,7 g per 1 L of the catalyst in hour.
Mole ratio of 3-methylpyridine:O₂:H₂O = 1:13:25.5

The results showed that the vanadium chromium (V-Cr-O) catalyst has a higher specific surface ($1.29 \text{ m}^2/\text{g}$) than the vanadium-tin ($0.64 \text{ m}^2/\text{g}$) and vanadium titanium catalysts ($0.31 \text{ m}^2/\text{g}$), which led to an increase in its catalytic activity.

The main product of 3-methylpyridine oxidation is nicotinic acid. Figure 1B shows that its yield on binary vanadium oxide catalysts decreases in the following row: V-Cr-O > V-Sn-O > V-Ti-O. From the presented data it is clearly seen that the oxide vanadium chromium catalyst showed the greatest selectivity in the formation of the target product. The conversion of 3-methylpyridine at temperature of $370 \text{ }^\circ\text{C}$ on this catalyst, when feeding initial reagents with a molar ratio of 3-methylpyridine:O₂:H₂O=1:13:25,5, was 92.8%, and nicotinic acid was obtained with the highest yield 78-80% at a temperature of $330 \text{ }^\circ\text{C}$. The selectivity of the nicotinic acid formation reached 92.4%.

Based on the obtained results, we prepared mixed catalytic systems: triple - V-Ti-Sn-O, containing vanadium, titanium and tin oxides, and more complex - V-Ti-Sn-Cr-O, with addition of chromium oxide to the composition, the additives of which to vanadium pentoxide had the best effect on the catalytic activity in 3-methylpyridine oxidation.

Figure 2 shows the test results of these catalysts. It is seen from the figure that in the low-temperature region of the process ($270\text{-}340 \text{ }^\circ\text{C}$) the V-Ti-Sn-Cr-O catalyst shows higher activity than the vanadium titanium tin and binary vanadium titanium contacts. In the same order, the specific surface area of the samples is also changed: $S_{\text{sp.}}(\text{V-Ti-Sn-Cr-O}) = 1.1 \text{ m}^2/\text{g}$, $S_{\text{sp.}}(\text{V-Ti-Sn-O}) = 0.99 \text{ m}^2/\text{g}$ and $S_{\text{sp.}}(\text{V-Ti-O}) = 0.31 \text{ m}^2/\text{g}$. Attention is drawn to the fact that more complex catalytic compositions are characterized by low activity in 3-methylpyridine oxidation: even at temperature of $370 \text{ }^\circ\text{C}$, the conversion of the initial material does not exceed 73%.

Conclusion. As it is seen from the obtained data, complex mixed catalysts of the studied composition turned out to be ineffective for the process of 3-methylpyridine oxidation to nicotinic acid. V₂O₅·Me_xO_y binary catalysts are more effective in the process of partial 3-methylpyridine oxidation, and the vanadium-chromium oxide catalyst showed the best catalytic properties. There is a definite correlation between the specific surface area of the samples and their catalytic activity in the process.

REFERENCES

- [1] Duprez D., Cavani F. Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis, Imperial College Press: London, UK, 2014. 1020 p.
- [2] Chiericato A., López Nieto J.M., Cavani F. Mixed-oxide catalysts with vanadium as the key element for gas-phase reactions // Coordination Chemistry Reviews. 2015. Vol. 301-302. P. 3-23.
- [3] Védrine J.C.. Heterogeneous Partial (amm) Oxidation and Oxidative Dehydrogenation Catalysis on Mixed Metal Oxides // Catalysts. 2016, 6: 22. P. 1-26. doi:10.3390/catal6020022.
- [4] Song Z., Matsushita T., Shishido T., Takehira K. Crystalline CrV_{1-x}P_xO₄ catalysts for the vapor-phase oxidation of 3-picoline // J. Catalysis. 2003. Vol. 218, N 1. P. 32-41. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00076-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00076-9).

[5] Gao X., Wachs I. E. Molecular engineering of supported vanadium oxide catalysts through support modification // Topics in Catalysis. 2002. Vol. 18, N 3-4. P. 243-250.

[6] Heinz D., F. Hoelderich W., Krill S., Boeck W., Huthmachery K. V_2O_5/TiO_2 Catalysts for the Vapor-Phase Oxidation of β -Picoline: Influence of the TiO_2 -Carrier // J. Catalysis. 2000. Vol. 192. P. 1-10.

[7] Grzybowska-Sr wierkosz B.. Effect of additives on the physicochemical and catalytic properties of oxide catalysts in selective oxidation reactions // Topics in Catalysis. 2002. Vol. 21, N. 1-3. P. 35.

[8] Chuck R. Technology development in nicotinate production // Appl. Catalysis A: General. 2005. Vol. 280. P. 75-82.

Резюме

Т. П. Михайловская, П. Б. Воробьев, Р. Курмақызы, Қ. А. Кадирбеков

3-МЕТИЛПИРИДИННІҢ ПАРЦИАЛДЫҚ ТОТЫҒУЫНДА Ti, Sn, Cr ТОТЫҚТАРЫМЕН МОДИФИЦИРЛЕНГЕН ВАНАДИЙ ТОТЫҚТЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ БЕЛСЕНДІЛІГІ

Бинарлық $V_2O_5 \cdot Me_xO_y$ (Me - Ti, Sn, Cr) және оданда күрделі катализдік жүйелердің 3-метилпиридиннің парциалды тотығуындағы катализдік белсенділігін зерттеу нәтижелері талқыланады. Бұл процесте бинарлық ванадийхром тотықты катализатордың жоғары белсенділік көрсетететіні анықталды. Ең жоғары өнімділігі (80%) никотин қышқылы 330 °C температурада және 3-метилпиридин : O_2 : H_2O = 1: 13: 25,5 қатынаста алынды.

Түйін сөздер: парциалды тотығу, 3-метилпиридин, никотин қышқылы, катализаторлар.

Резюме

Т. П. Михайловская, П. Б. Воробьев, Р. Курмақызы, Қ. А. Кадирбеков

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОКСИДНОВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ Ti, Sn, Cr, В ПАРЦИАЛЬНОМ ОКИСЛЕНИИ 3-МЕТИЛПИРИДИНА

Обсуждаются результаты исследования каталитической активности бинарных $V_2O_5 \cdot Me_xO_y$ (Me – Ti, Sn, Cr) и более сложных по составу каталитических систем в парциальном окислении 3-метилпиридина. Установлено, что бинарный оксидный ванадийхромовый катализатор проявил наибольшую активность в данном процессе. Никотиновая кислота с наибольшим выходом (80 %) получена при температуре 330 °C и мольном соотношении 3-метилпиридин : O_2 : H_2O = 1:13:25,5.

Ключевые слова: окисление, 3-метилпиридин, никотиновая кислота, катализаторы.

*I. V. MATVEYEVA^{1, 2}, O. I. PONOMARENKO¹, N. B. SOLTANGAZIYEV¹,
N. A. NURSAPINA¹, SH. N. NAZARKULOVA¹, A. N. GURIN^{1, 2}*

¹Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Republic of Kazakhstan,

²RSE Institute of Nuclear Physics, Almaty, Republic of Kazakhstan

HEAVY METALS IN SOILS OF ALMATY REGION (KAZAKHSTAN)

Abstract. The article describes the content of heavy metals in soils of Almaty region (Kazakhstan). Sampling was done at three sampling points: Almaty city, Baitirek village and Avat village. Heavy metals were analyzed in three different forms: water-soluble, mobile and total content. The total content of heavy metals characterizes the overall soil contamination, but does not show the degree of availability of elements for the plant. The content in the soils of plant-accessible mobile forms of heavy metal compounds is determined using ammonium acetate buffer solution with a pH of 4.8. It determines the exchangeable and weakly sorbed forms of metals. The concentration of metals in the aqueous extract shows the degree of mobility of elements in the soil, being the most dangerous and “aggressive” fraction. The content of zinc in all investigated areas should be controlled, especially in Almaty city and Avat village, where increased values for mobile forms were found.

Key words: heavy metals, soils, Almaty region, water-soluble forms, mobile forms, total content.

Introduction. The development of humanity resulted to strong industrialization process, which is strongly represented in mining of different raw materials. Mining-related activities produce large quantities of wastes, which can be in gas, liquid or solid forms [1]. They are dispersed by water and/or wind in the absence of control and result in severe environmental problems [2, 3]. Surveys and monitoring programs focused on heavy metal pollution near mining area in different countries showed accumulation of heavy metals in a variety of environmental media, including air, soil and water [4, 5].

Heavy metal pollution in soil is an increasingly urgent worldwide problem [6]. The soil is the main medium in which heavy metals appear, including from atmosphere and aqueous environment. It serves as a source of secondary pollution of surface air and waters precipitating from it into the oceans. Heavy metals in dust and soil can be easily transferred into human body via three routes: ingestion, inhalation and dermal contact [7-9]. Soil is an essential component of ecosystems, with a great capacity to cope with pollution, and so to protect the other components, both abiotic (air and water) and biotic ones (living organisms) [10]. There are many processes that influence on toxicity in soils over time [11]; soil properties largely control themobility, bioavailability and consequently, the potential toxicity of trace elements in the environment. In order to assess the toxicity of heavy metals it is not enough to know only concentration of heavy metals in soils,

but the mobile forms (which can easily migrate and accumulate in living organisms) should be determined. Obviously, the presence of the following heavy metals compounds in the soil should be considered:

- soluble, i.e. free ions and soluble complexes of heavy metals with inorganic anions or organic ligands of various strengths;
- exchangeable, i.e. heavy metals retained mainly by electrostatic forces on clay and other minerals, organic matter and amorphous compounds;
- specifically sorbed, i.e. heavy metals mainly retained by covalent and coordination bonds;
- heavy metals on stable organic matter, i.e. heavy metals retained by complexation and chelation on the actual organic matter or organic matter associated with iron, aluminum, calcium cations, with oxides and hydroxides of iron and aluminum, with clay minerals.

To study the mobility of heavy metals and metabolic processes occurring in the system “soil - plant”, with their participation, the soil of Almaty region was chosen.

MATERIALS AND METHODS

Object description. Three main sampling points were selected for this investigation. The soils are light chestnut.

The first sampling point was in Almaty city (AC), close to operating TPP-1. Almaty city is the largest city in Kazakhstan, with a population of 1,797,431 people, about 8% of the country's total population.

The second sampling point was in Baiterek village (BV), located in the Enbekshikazakh district of the Almaty region of Kazakhstan (20 km east of Almaty city). The administrative center of Baiterek rural district.

The third sampling point was in Avatvillage (AV), located in Enbekshikazakhsky district of Almaty region of Kazakhstan (17 km west of the city center of Esik on the right bank of the Talgar River). The administrative center and the only settlement of Avat rural district.

Sampling and sample pretreatment. The envelope method was used to collect samples from a ten-centimeter layer of soil in accordance with the generally accepted sampling technique for conducting soil monitoring. The soil was conditioned to air-dry state. Soil samples were averaged by quartering method. The soil was sieved through a sieve with $d = 2$ mm.

Determination of total content of heavy metals. The total content of heavy metals characterizes the overall soil contamination, but does not show the degree of availability of elements for the plant.

2 g of dry soil was placed in a flask; 2-3 ml of distilled water, 15 ml of concentrated hydrochloric acid, 5 ml of concentrated nitric acid and 10 ml of hydrogen peroxide were added. The resulting suspension was well shaken for 15 minutes. The resulting solution was filtered through an acid resistant filter into a 100 ml flask. The precipitate was washed several times with a small amount of

1 M nitric acid and 1 M nitric acid was added till the mark [12]. The measurement of content of heavy metals in resulting solution was done by atomic absorption spectrometry.

Determination of mobile forms of heavy metals. The content in the soils of plant-accessible mobile forms of heavy metal compounds is determined using ammonium acetate buffer solution with a pH of 4.8. This method determines the exchangeable and weakly sorbed forms of metals.

5 g of dry soil sample was placed in a flask, 50 ml of ammonium acetate buffer solution was added. The resulting suspension was well shaken for 15 minutes. The resulting solution was filtered, acidified with 1N hydrochloric acid. The measurement of content of heavy metals in resulting solution was done by atomic absorption spectrometry.

Determination of water-soluble forms of heavy metals. The concentration of metals in the aqueous extract shows the degree of mobility of elements in the soil, being the most dangerous and “aggressive” fraction.

4 g of soil was placed in a flask, 20 ml of distilled water was added. The resulting suspension was well shaken. The resulting solution was filtered, acidified with 1N hydrochloric acid. The measurement of content of heavy metals in resulting solution was done by atomic absorption spectrometry.

RESULTS AND DISCUSSION

The results of content of heavy metals in soils are presented in tables 1-4.

Table 1 – Content of lead in soil

	Total content, mg/kg	Mobile forms		Water-soluble forms	
		mg/kg	%	mg/kg	%
AC	46.5	3.9	8.39	0.15	0.31
BV	21.9	2.2	10.0	0.75	3.42
AV	12.3	1.7	13.8	–	–

Lead in all investigated samples is presented in mobile form in small amounts (8.39-13.8%), and water-soluble forms even less than 3.42%, hence it can be characterized as not available for plants and human-beings, so less dangerous.

Table 2 – Content of copper in soil

	Total content, mg/kg	Mobile forms		Water-soluble forms	
		mg/kg	%	mg/kg	%
AC	46.5	3.1	6.67	1.38	2.97
BV	40.0	2.54	6.35	1.80	4.50
AV	32.0	2.88	9.00	1.66	5.19

Copper in analyzed samples occurs in water-soluble forms from 2.97 to 5.19 % and in mobile forms – from 6.35 to 9.00%; more than 85% of copper in analyzed samples are in forms, which cannot easily migrate and accumulate in biological subjects.

Table 3 – Content of zinc in soil

	Total content, mg/kg	Mobile forms		Water-soluble forms	
		mg/kg	%	mg/kg	%
AC	328.0	33.1	10.1	3.1	0.95
BV	149.9	13.1	8.74	4.25	2.84
AV	11.9	4.83	40.6	3.08	25.9

Zinc in samples from Baiterek village and Almaty city has low mobile activity, but for soil from Avat village 25.9% are presented in water-soluble and 40.6% - in mobile forms, so in this case it can easily migrate and be accumulated in plants and hence in bodies of local population. It can be recommend to control the content of zinc in plants and food products produced here.

Table 4 – Content of manganese in soil

	Total content, mg/kg	Mobile forms		Water-soluble forms	
		mg/kg	%	mg/kg	%
AC	555.9	5.9	1.06	0.06	0.01
BV	572.8	21.1	3.68	0.11	0.02
AV	518.2	17.7	3.42	0.14	0.03

Manganese in analyzed samples is presented mostly in immobile form: water-soluble form is less than 0.03% and mobile form is only 3.68%. Therefore, it is evident, that manganese has less migration and accumulation abilities in all investigated samples.

In tables 5-7 the contents of heavy metals in investigated samples, comparing with maximum permissible concentration (MPC) for total content and mobile forms separately are presented.

Table 5 – Content of heavy metals in soils of Almaty city

Metal	Total content, mg/kg		Mobile forms, mg/kg	
	Content in sample	MPC	Content in sample	Content in sample
Lead	46.5	30.0	3.9	6.0
Copper	46.5	55.0	3.10	3.0
Zinc	328.0	100.0	33.1	23.0
Manganese	555.9	1500.0	5.9	600.0

In first sampling point (Almaty city) it was established that total content of lead and zinc was higher (1.55 and 3.28 times, correspondently) than MPC and the content of mobile forms of copper (insignificantly) and zinc was higher (1.03 and 1.44 times, correspondently) than MPC.

Table 6 – Content of heavy metals in soils of Baiterek village

Metal	Total content, mg/kg		Mobile forms, mg/kg	
	Content in sample	MPC	Content in sample	MPC
Lead	21.9	30.0	2.2	6.0
Copper	40.0	55.0	2.54	3.0
Zinc	149.9	100.0	13.1	23.0
Manganese	572.8	1500.0	21.1	600.0

In soils of Baiterek village the total content of zinc is 1.50 times higher than MPC, but in mobile forms it is less than MPC.

Table 7 – Content of heavy metals in soils of Avat village

Metal	Total content, mg/kg		Mobile forms, mg/kg	
	Content in sample	MPC	Content in sample	Content in sample
Lead	12.3	30.0	1.7	6.0
Copper	32.0	55.0	2.88	3.0
Zinc	269.7	100.0	64.9	23.0
Manganese	518.2	1500.0	17.7	600.0

In soils of Avat village also the elevated levels of zinc was found. The total content is 2.70 times higher than MPC and mobile forms are 2.82 times higher than MPC.

In general it is possible to conclude that the content of zinc in all investigated areas should be controlled, especially in Almaty city and Avat village, where elevated values for mobile forms were found.

Conclusion. Lead in all investigated samples is presented in mobile form in small amounts, so it can be characterized as not available for plants and human-beings, so less dangerous. More than 85% of copper in analyzed samples are in forms, which cannot easily migrate and accumulate in biological materials. Zinc in samples from Baiterek village and Almaty city has low mobile activity, but for soil from Avatvillage, it can easily migrate and be accumulated in plants and bodies of local population. Manganese in analyzed samples is presented mostly in immobile form.

In Almaty city it was established that total content of lead and zinc was higher (1.55 and 3.28 times, correspondently) than MPC and the content of mobile forms of copper (insignificantly) and zinc was higher (1.03 and 1.44 times,

correspondently) than MPC. In soils of Baiterekvillage, the total content of zinc is 1.50 times higher than MPC, but in mobile forms it is less than MPC. In soils of Avat village also the elevated levels of zinc was found. The total content is 2.70 times higher than MPC and mobile forms are 2.82 times higher than MPC.

The content of zinc in all investigated areas should be controlled, especially in Almaty city and Avat village, where increased values for mobile forms were found.

REFERENCES

- [1] Yong Du, Lv Chen, Ping Ding, Lulu Liu, Qichan He, Bingzhi Chen, Yanying Duan. Different exposure profile of heavy metal and health risk between residents near a Pb-Zn mine and a Mn mine in Huayuan county, South China // *Chemosphere*. 2019. Vol. 216. P. 352-364.
- [2] Rybicka E.H. Impact of mining and metallurgical industries on the environment in Poland // *Appl. Geochem*. 1996. Vol. 11. P. 3-9.
- [3] Ashraf M.A., Sarfraz M., Naureen R., Gharibreza M. Mining and Economic Development: Mining and Environmental Problems // Springer Singapore. 2015. Vol. 24. P. 17-51.
- [4] Yang Q.W., Shu W.S., Qiu J.W., Wang H.B., Lan C.Y. Lead in paddy soils and rice plants and its potential health risk around Lechang Lead/Zinc Mine, Guangdong, China // *Environ. Int.* 2004. Vol. 30. P. 883-889.
- [5] Plumlee G.S., Morman S.A. Mine wastes and human health // *Elements*. 2011. Vol. 7. P. 399-404.
- [6] Yuling Liu, Boqing Tie, Yuanxinglu Li, Ming Lei, Xiangdong Wei, Xiaoli Liu, Huihui Du. Inoculation of soil with cadmium-resistant bacterium *Delftia* sp. B9 reduces cadmium accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) grains // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2018. Vol. 163. P. 223-229.
- [7] Shahab Ahmadi Doabi, Mahin Karami, Majid Afyuni, Mojgan Yeganeh. Pollution and health risk assessment of heavy metals in agricultural soil, atmospheric dust and major food crops in Kermanshah province, Iran // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2018. Vol. 163. P. 153-164.
- [8] Qing X., Yutong Z., Shenggao L. Assessment of heavy metal pollution and human health risk in urban soils of steel industrial city (Anshan), Liaoning, Northeast China // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2015. Vol. 120. P. 377-385.
- [9] Wu S., Peng S., Zhang X., Wu D., Luo W., Zhang T., Zhou S., Yang G., Wan H., Wu L. Levels and health risk assessments of heavy metals in urban soils in Dongguan, China // *J. Geochem. Explor.* 2015. Vol. 148. P. 71-78.
- [10] García-Carmona M., García-Robles H., TurpínTorrano C., FernándezOndóño E., Lorite Moreno J., Sierra Aragón M., Martín Peinado F.J. Residual pollution and vegetation distribution in amended soils 20 years after a pyrite mine tailings spill (Aznalcóllar, Spain) // *Science of the Total Environment*. –2019. Vol. 650. P. 933-940.
- [11] Lock K., Janssen C.R. Influence of ageing on zinc bioavailability in soils // *Environ. Pollut.* 2003. Vol. 126. Is. 3. P. 371-374.
- [12] Ponomarenko O.I., Botvinkina M.A., Matveyeva I.V. Methods of control of natural objects and environmental monitoring: educational-methodological handbook. Almaty: Kazakh University, 2014. 165 p.

Резюме

*И. В. Матвеева, О. И. Пономаренко, Н. Б. Солтангазиев,
Н. А. Нурсапина, Ш. Н. Назаркулова, А. Н. Гурин*

**АЛМАТЫ ОБЛЫСЫНЫҢ ТОПЫРАҚТАРЫНДАҒЫ АУЫР МЕТАЛДАР
(ҚАЗАҚСТАН)**

Мақалада Алматы облысы (Қазақстан) топырақтарындағы ауыр металдардың мөлшері сипатталған. Зерттеу нысандарын алу үш сынама алу нүктелерінде: Алматы қаласы, Бәйтерек ауылы және Ават ауылында жүргізілді. Ауыр металдар үш түрлі формада: суда еритін, қозғалмалы және жалпы мөлшері бойынша талданды. Ауыр металдардың жалпы мөлшері топырақтың ластануын сипаттайды, алайда элементтердің өсімдіктер үшін қолжетімділік дәрежесін көрсетпейді. Топырақ құрамындағы өсімдіктер үшін қолжетімді болатын ауыр металл қосылыстарының қозғалмалы формаларын анықтау рН 4,8 тең аммоний ацетатының буферлік ерітіндісін пайдалана отырып жүргізіледі. Ол металдардың ауыспалы және әлсіз сорбцияланған формаларын сипаттайды. Металдардың концентрациясы ең қауіпті және «агрессивті» фракция болып табылатын су экстракциясы, топырақтағы элементтердің қозғалмалы фракциясын көрсетеді. Барлық зерттелген аудандардағы мырыштың мөлшері қадағалануы қажет, әсіресе, қозғалмалы формалар үшін жоғары көрсеткіштер анықталған Алматы қаласы және Ават ауылында тұрақты бақылауда ұстау ұсынылады.

Түйін сөздер: ауыр металдар, топырақ, Алматы облысы, суда еритін формалар, қозғалмалы формалар, жалпы мөлшер.

Резюме

*И. В. Матвеева, О. И. Пономаренко, Н. Б. Солтангазиев,
Н. А. Нурсапина, Ш. Н. Назаркулова, А. Н. Гурин*

**ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ
АЛМАТИНСКОЙ ОБЛАСТИ (КАЗАХСТАН)**

Описано содержание тяжелых металлов в почвах Алматинской области (Казахстан). Отбор проб производился в трех точках: г. Алматы, села Бәйтерек и Ават. Тяжелые металлы анализировали в трех различных формах: растворимые в воде, подвижные и общее содержание. Общее содержание тяжелых металлов характеризует загрязнение почвы, но не показывает степень доступности элементов для растений. Содержание в почвах доступных для растений подвижных форм соединений тяжелых металлов определяют с использованием буферного раствора ацетата аммония с рН 4,8. Он определяет обменные и слабо сорбированные формы металлов. Концентрация металлов в водном экстракте показывает степень подвижности элементов в почве, являясь наиболее опасной и «агрессивной» фракцией. Содержание цинка во всех исследованных районах следует контролировать, особенно в г. Алматы и с. Ават, где были обнаружены повышенные значения для подвижных форм.

Ключевые слова: тяжелые металлы, почвы, Алматинская область, водорастворимые формы, подвижные формы, общее содержание.

H. A. KHAYDAROVA¹, G. A. IKHTIYAROVA²,
A. A. KHAYDAROV³, A. S. MENGLIYEV²

¹Bukhara state university, Bukhara, Republic of Uzbekistan,

²Tashkent state technical university named after Islam Karimov, Tashkent, Republic of Uzbekistan,

³Bukhara engineering-technological institute, Bukhara, Republic of Uzbekistan

METHOD OF OBTAINING A CHITOSAN AMINOPOLYSACCHARIDE FROM BEHBAT *APIS MELLIFERA*

Abstract. The article presents the method of obtaining chitin and chitosan from *Apis Mellifera* bees. The optimal conditions for the laboratory production of chitin and chitosan from bees submill were investigated. The composition and molecular structures of chitin and chitosan were studied using IR spectrophotometry, elemental analysis of chitosan, and microscopic images were taken using a scanning microscope. The resulting chitosan is a polydisperse molecular weight of D-glucosamine, containing 5-15% acetamide groups, as well as up to 1% of the groups, combined with amino acids and peptides. The biopolymers chitin and chitosan were obtained and characterized on the basis of a promising new source - the dead *Apis Mellifera* bees. This local raw material is of great importance as a starting material in medicine with unique properties, especially for the treatment of burn wounds.

Key words: chitin, chitosan, amino polysaccharide, IR spectroscopy, scanning microscope.

In recent years, renewable natural resources are becoming increasingly popular, among which chitin, the second most common polymer in nature after cellulose, and its derivative chitosan, occupy a special place. The substance chitosan is a part of many supplements, with a positive effect on lowering cholesterol and strengthening the immune system. Chitosan and its derivatives are also widely used in medicine [1], as well as in the chemical and food industries.

The most accessible for the industrial development of chitin production in the Republic of Uzbekistan is the silkworm pupae and the dead honey-bees. The raw material for the production of chitin from bees can serve as a dead bees [2].

A special type of chitosan - phelozan more potent biologically active substance than chitosan obtained from crabs and shrimps. A significant reserve of raw materials for the production of chitosan in Uzbekistan is represented by the local dead *Apis Mellifera* bees (figure 1).

In this regard, it is quite expedient to obtain reproducible biopolymers of chitin and chitosan from dead *Apis Mellifera*. Mainly bees dying during the wintering period and crumbling to the bottom of the hive. In summer, the death of bees is much more significant than in winter, but less noticeable, since they usually die outside the hive. Apizan or, as it is called, in a scientific way, a low molecular weight chitosan-melanin complex is obtained from dead bees.



Figure 1 – Honeybees *Apis mellifera* (honeybee) and bee lizard

In the summer, during the period of active honey collection and in the spring after wintering, the bee family is renewed by almost 40-60%. The strength of a bee colony (the mass of working bees in a bee colony, measured in kg) is, on average, 4.5-6 kg. This makes it possible to consider the dead bees as a new promising source of chitin and chitosan along with traditional types of raw materials [3].

EXPERIMENTAL PART

We have used dead bees, collected during the spring renewal of the bee colony and containing a significant amount of chitin. Raw material is a black-brown mass with a specific smell. On closer examination, whole undisturbed bees and various parts of bees (head, chest, legs, abdomen, wings, etc.) are visible. The dead bees contain the minimum amount of mineral substances, since the insect cuticle is practically not mineralized [4]. A process of drying was carried out at a temperature of about 35 °C, laying out a thin layer. Dried raw material weight of 30 g was crushed and spent demineralization (DM), then deproteinization (DP) according to the following scheme (figure 2).

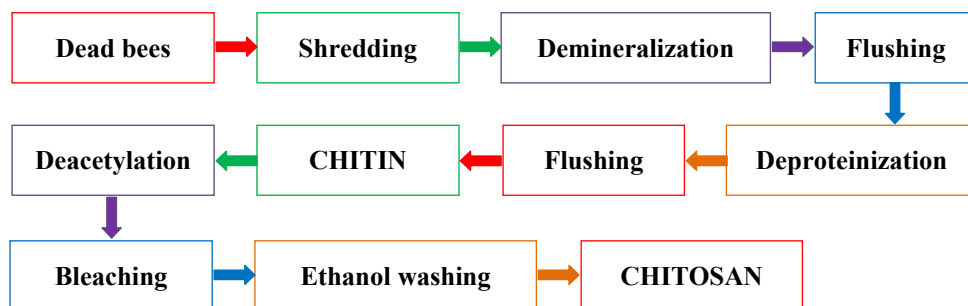


Figure 2 – The general scheme of obtaining chitosan from bee submarine

The DM was carried out according to the Hackman method [5] by treating dead bees with 2 M hydrochloric acid for 5 hours at room temperature. The DP was carried out by treating the crushed raw material with 1 N sodium hydroxide solution for 1 hour at 800 ° C. Next, the mass was filtered and dried at room temperature. Each process was accompanied by washing the raw material until neutral wash water (pH = 7).

Chitosan was obtained by deacelation (DA) of chitin with 35% aqueous solution of NaOH for 4 hours at a temperature of 850 ° C and dried at 50-55 ° C.

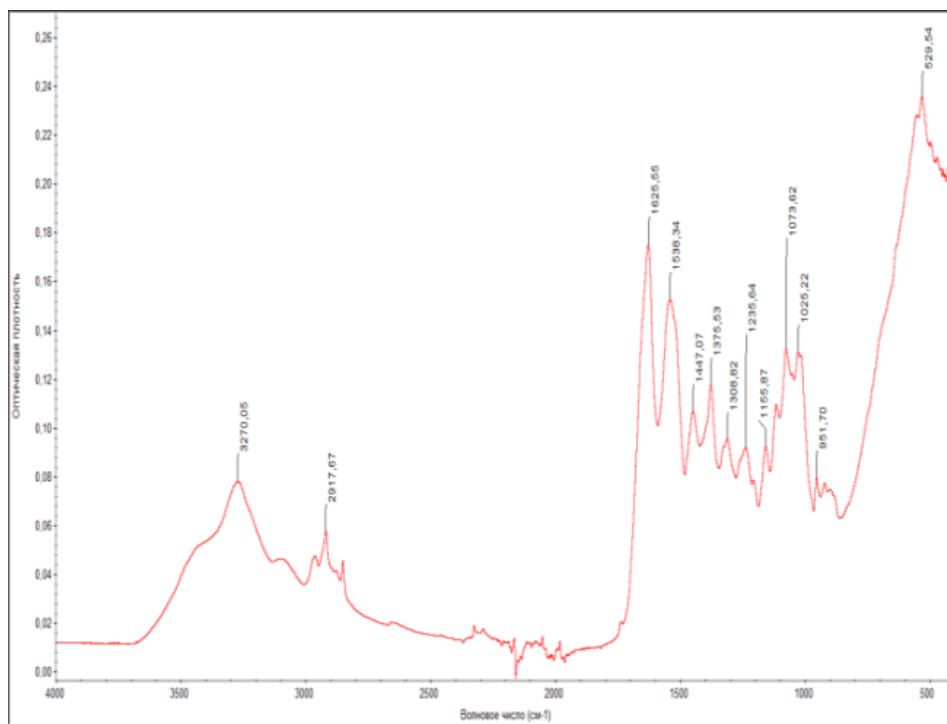
Reaction YES is accompanied by simultaneous breaking of the glycosidic bonds of the polymer. Chitosan is a polydisperse molecular weight of D-glucosamine, containing [1] 5-15% acetamide groups, as well as up to 1% of the groups associated with amino acids and peptides.

When drying at higher temperatures, chitosan condenses, darkens and loses solubility, which reduces the possibility of its use. Next, the resulting mass was decolorized with a 3% solution of hydrogen peroxide and washed with ethanol. The reaction product is a light beige mass with a specific smell.

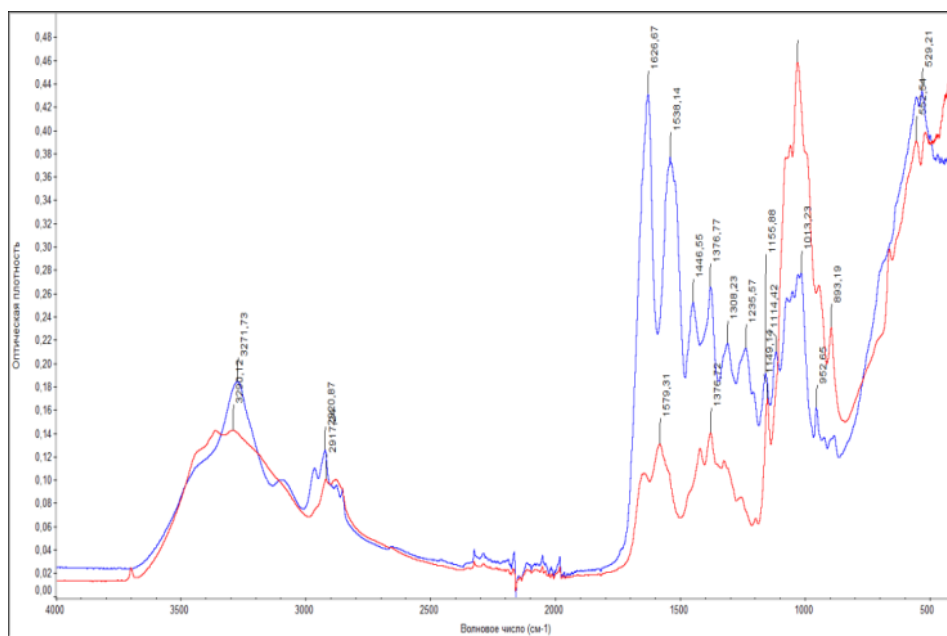
Interpretation of the obtained biopolymers was carried out by removing IR spectra on a Nicoleti S 50 FT-IR spectrometer (Thermo Fisher Scientific, USA), which are shown in figure 3 [6].

As can be seen from figure 3, in the IR spectrum of chitin (A), characteristic absorption bands are observed in the regions of 3290 cm^{-1} , the vibrations of the –N–H–bond, and also the absorption bands of 1371 cm^{-1} , which indicate the presence of the –CH₃ group. Absorption in the region of 1579 cm^{-1} is characteristic of the C=O group. The IR spectrum of chitosan shows peaks in the region of 3272 and $1377\text{--}1028\text{ cm}^{-1}$, which indicate the presence of the NH₂ group.

At this absorption, in the range of $1360\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, all types of amines appear to have absorption bands caused by the participation of the C–N bond in the skeletal vibrations of the molecule. In the sample of chitin and chitosan (B), bands with peak at 1446 cm^{-1} of the deformation vibration of the CH₂ and CH₃ groups and 1373 cm^{-1} (inflection) of the deformation vibration of the OH bond were also recorded.



A

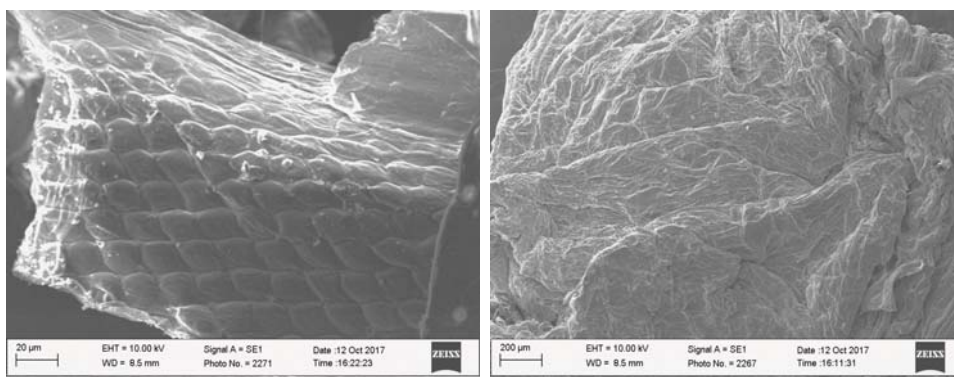


B

Figure 3 – Infrared Fourier spectra of chitin (A) and chitin-chitosan (B), obtained from bee submarine

In a sample of chitosan, a wide band of medium intensity is observed in the region of $1320\text{--}1387\text{ cm}^{-1}$, corresponding to the oscillation of the OH bond.

An elemental analysis of chitosan – (CHN), obtained on a Termo-Elektron chromatograph with program from dead bees was also carried out, and microscopic images of the structure of chitin and chitosan were taken using a scanning microscope (figure 4).



a) chitin

b) chitosan

Figure 4 – Electronic micrographs of chitin and chitosan from dead bees

The data in figure 4 shows that during the processing of chitin with a solution of alkali of its molecule, it is quick to pass into the amorphous state and then into the crystalline state, that is, amorphization occurs, the crystal lattices are gradually destroyed. It can be concluded from structural molecular and IR spectroscopic data that chitin is converted to chitosan by deacetylation, i.e., molecular structures and chitosan crystals are different from molecular structures and chitin crystals.

Thus, we can conclude that this raw material is of great practical importance as a starting material in the production of biodegradable films for the treatment of burn wounds in medicine based on phelozan and its derivatives.

REFERENCES

- [1] Chitosan Structure and Properties Use in Medicine / Yu.A. Petrovich and others // *Stomatology*. 2008. Vol. 87, N 4. P. 72-78 (in Rus.).
- [2] Ikhtiyarova G.A., Nuritdinova F.M., Muinova N.B. A new promising method for obtaining chitin, chitosan from the bee's primor and its application // *Modern Problems of Polymer Science: International Scientific and Practical. conf.* Tashkent, 2016. P. 77-80 (in Rus.).
- [3] Ikhtiyarova G.A. and others. A new technology for obtaining reproducible biopolymers of chitin and chitosan from the bee's dead man // *Journal of Chemistry and Chemical Technology*. Tashkent. 2017. N 4. P. 33-37 (in Rus.).
- [4] Ikhtiyarova G.A., Gulyamova M.B., Shakarov Kh. New Method for Obtaining Reproducible Biopolymers of Chitin and Beeloosan from the Bees' Podmora // *Journal Questions of Science and Education*. Moscow. 2017. Vol. 15, 6. P. 10-11. ISSN 2542–081X (in Rus.).

[5] Muzzarelli R.A. Chitin Oxford Pergamon Press, 1977. 309 p.

[6] Ikhtiyarova G.A., Mamatova Sh.B., Kurbanova F.N. Obtaining and characterization of chitin and chitosan from the *Apis mellifera* bee // Journal universe. 2018. Vol. 5, 50. P. 49-54 (in Rus.).

Резюме

Х. А. Хайдарова, Г. А. Ихтиярова, А. А. Хайдаров, А. С. Менглиев

APIS MELLIFERA АРАЛАРЫНАН ХИТОЗАН АЛУ ӘДІСТЕМЕСІ

Apis mellifera араларынан хитозан алу әдісі келтірілген, сонымен қатар ИК-спектрометрия әдісімен хитин мен хитозанның құрамы мен молекулалық құрылымы, хитозанның элементтік анализі зерттелді. Сканерлейтін микроскоптың көмегімен хитин мен хитозан микроқұрылымдары алынды. Алынған хитозан құрамында 5-15% ацетамидті топтар, сондай-ақ амин қышқылдары мен пептидтермен біріктірілген 1%-ға дейінгі топтар бар d-глюкозамин молекулалық массасы бойынша полидисперсті болып табылады. Құрғақ *Apis mellifera* араларының – жаңа перспективалық дерек көздері негізінде хитин мен хитозан биополимерлері алынды және сипатталды.

Түйін сөздер: алу әдісі, хитин, хитозан, аминополисахарид, ИК-спектроскопия, сканерлейтін микроскоп.

Резюме

Х. А. Хайдарова, Г. А. Ихтиярова, А. А. Хайдаров, А. С. Менглиев

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ХИТОЗАНА ИЗ ПОДМОРА ПЧЕЛ *APISMILLIFERA*

Приведен метод получения хитозана из подмора пчел *apismillifera*, а также изучен состав и молекулярные структуры хитина и хитозана методом ИК-спектрометрии, элементным анализом хитозана. С помощью сканирующего микроскопа получены фото микроструктуры хитина и хитозана. Полученный хитозан представляет собой полидисперсный по молекулярной массе D-глюкозамин, содержащий 5-15 % ацетамидных групп, а также до 1 % групп, соединенных с аминокислотами и пептидами. Получены и охарактеризованы биополимеры хитин и хитозан на основе нового перспективного источника – сухого подмора пчел *Apis mellifera*.

Ключевые слова: метод получения, хитин, хитозан, аминополисахарид, ИК-спектроскопия, сканирующий микроскоп.

*P. B. VOROBYEV, T. P. MIKHAILOVSKAYA, O. K. YUGAY,
A. P. SEREBRYANSKAYA, R. KURMAKYZY, A. M. IMANGAZY*

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

ROLE OF THEORY ACIDS AND BASES IN THE FORMING CONCEPTS OF THE MECHANISM CATALYTIC OXIDATION AND OXIDATIVE AMMONOLYSIS

Abstract. Experimental data of oxidation and oxidative ammonolysis the isomeric methylpyridines in the presence of vanadium oxide catalysts, it was found that the reactivity of substrates increases in the following sequence: 3-methylpyridine < 2-methylpyridine < 4-methylpyridine.

The obtained experimental results of relative reactivity of initial compounds were interpreted by the theory of acids and bases. It was shown that among the isomeric methylpyridines, increase of basicity which influence to adsorpting ability in the same order as the basicity and the CH-acidity of substrates calculated using non-empirical quantum-chemical methods.

Keywords: acids, bases, deprotonation enthalpy, proton affinity.

Based on the theoretical ideas about acids and bases, the interpretation results of conversion methylpyridines and mechanism of their catalytic oxidation and oxidative ammonolysis were investigated.

The problems of the methylpyridines structure and reactivity are closely related to the points of the substrates activation mechanism under catalytic reaction conditions and the nature of the C–H bond breaking in oxidized methyl substituents at the initial stages of reaction. There are three possible variants of the C–H bond splitting, one of which is associated with its homolytic breaking with the $R-CH_2\cdot$ alkyl radical formation and a hydrogen atom. The other two variants suggest a heterolytic break and lead to the carbocation $R-CH_2^+$ - hydride ion H^- pair and the carbanion $R-CH_2^-$ - proton H^+ pair formation.

At the first stages of catalytic oxidation and oxidative ammonolysis studies, it was assumed that it proceeds in the same way as homogeneous oxidation, the mechanism of which is most reliably described by peroxide theory A.N. Bach [1], and the theory of radical-chain processes with degenerate branching developed by N.N. Semenov [2]. This was facilitated by the fact that the homogeneous and heterogeneous catalytic oxidation of some hydrocarbons produced the same products. For these processes, schemes in which free radicals were considered as intermediate forms were discussed in detail. However, the EPR method did not reveal hydrocarbon or peroxide radicals on the surface of the catalysts during the oxidation process [3]. Against the hypothesis of the reaction mechanism with the homolytic cleavage of the C – H bond in the oxidized methyl substituent, there is also no correlation between the reaction rate and the energy of the homolytic

cleavage of this bond. Thus, according to reference data [4], the experimental values of the homolytic cleavage energy (E_{CH}) rise in the 2-methylpyridine – 3-methylpyridine – 4-methylpyridine series (314, 318, 322 kJ·mol⁻¹, respectively) and do not correlate with reactivity.

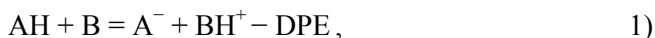
New ideas about the mechanism of heterogeneous catalysis were proposed by Dowden D.A., who considered intermediate forms not radicals, but complexes, formed by the interaction of organic compounds with atoms or metal ions that make up the catalyst, having unfilled d-orbitals [5]. At the same time, to consider the mechanism of catalytic reactions, the theory of the crystal field and its modification, the theory of the field of ligands developed for complex compounds are used [6]. The coordination approach has become widely used while considering the mechanisms of heterogeneous catalysis processes [7].

The transformation of views on the mechanism of the initial stages of catalytic oxidation and oxidative ammonolysis took place with the development of ideas about organic CH-acids [8]. And also with the creation of the theory of adsorption and catalysis on the transition metal oxides surface [9] and the development of physical methods for experimental study of intermediate surface compounds during catalytic reactions [10, 11]. Numerous studies have shown the important role of acid-base and redox properties of the oxide catalysts surface, in particular, the role of various forms of oxygen and its bond energy with the surface of the catalyst in the formation of activity and selectivity of the catalyst [12, 13].

For the correct formation of the correlation equations connecting the structure and reactivity of organic compounds, the rate constants of the stages are necessary. Therefore, for mathematical processing of the kinetic experiments results on the computer and solving the so-called inverse problems of chemical kinetics, software consisting of programs written in the FORTRAN algorithmic language in the laboratory of petroleum chemistry and petrochemical synthesis was developed [14]. The resulting rate constants for the formation stage of the target products (acids, nitriles) could be compared with the properties of the substrates molecules to build the corresponding correlations. Since there are no experimental data on the acid – base characteristics in the gas phase for most of the initial materials, we obtained their calculated analogs (*ab initio*) using quantum chemical methods [15, 16]. The chemisorption of the initial substances on the surface of vanadium oxide catalysts was simulated using the cluster approximation, which is currently widely used to study the mechanism of heterogeneous catalytic reactions [17]. Calculations of clusters and their complexes with substrates were performed by the density functional method (DFT, Density Functional Theory) [18].

The basis of modern theories of acids and bases are the concepts of J. Brønsted and T.M. Lowry [19, 20], G. Lewis [21]. There have been successful attempts to create generalized theories (M. Usanovich [22]), but they have not found wide application.

It is known that methylpyridines are weak CH-acids [23–25] and under the action of a strong base are able to cleave a proton from the methyl group, for example, in a liquid-phase deuterium exchange [26]. This reaction proceeds with the carbanion formation. The coincidence of the sequence of changes in the reactivity of methylpyridines during deuterium exchange and in oxidation and oxidative ammonolysis suggests that the activation of the methyl groups of picolines under conditions of a heterogeneous catalytic reaction proceeds by a similar mechanism. In a catalytic reaction, nucleophilic anions of surface oxygen can play the role of proton acceptors [3]. Obviously, the enthalpy of deprotonation of methyl substituents that turn into carboxy- or cyano- groups should influence the reaction rate. Information on the experimental values of the CH acidity of methyl aromatic compounds is not fully represented in the literature; therefore, using the *ab initio* quantum chemical method [Pople basis 6–311G (2d, 2p)], we obtained the calculated values of the deprotonation of methyl groups (DPE, table 1) as analogs of CH-acidity of methylpyridine molecules. The equation for the reaction of CH-acid with a proton acceptor:



$$\text{DPE} = E_{\text{tot.}}(\text{A}^-) + E_{\text{tot.}}(\text{BH}^+) - E_{\text{tot.}}(\text{AH}) - E_{\text{tot.}}(\text{B}), \quad (2)$$

where E_{tot} - the total energy of the corresponding compound; B - the main center, proton acceptor.

For the same proton acceptor, the difference $E_{\text{tot.}}(\text{BH}^+) - E_{\text{tot.}}(\text{B})$ in equation (2), equal to the proton binding energy, can be considered constant. Therefore, to calculate the enthalpy of deprotonation, which characterizes the relative strength of CH-acids, you can use the equation that includes the total energies of the carbanions and initial molecules with optimized geometry:

$$\text{DPE} = E_{\text{tot.}}(\text{A}^-) - E_{\text{tot.}}(\text{AH}). \quad (3)$$

According to the quantum chemical calculations results (Table 1), the CH acidity of isomeric methylpyridines increases as the enthalpy of deprotonation of methyl groups (DPE, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) decreases in the series: 3-methylpyridine (1670.8) – 2-methylpyridine (1654.9) – 4-methylpyridine (1626.0).

While discussing the relationship between the structure and reactivity of methylpyridines, it is necessary to take into account the fact that, due to the peculiarities of their structure, they are bifunctional compounds. On the one hand, as mentioned before, methylpyridines are the weak CH-acids and able to split a proton from the methyl group. On the other hand, the presence in the cycle of an electron-withdrawing nitrogen atom provides the qualitative difference between pyridine derivatives and methylbenzenes, giving them a higher basicity [27]. This feature must be correlated with the surface properties of vanadium-containing oxide catalysts, which contains Brønsted and Lewis acid sites [3]. The first are the surface proton donor hydroxyl groups, and the second are the electron-withdrawing valence unsaturated metal cations.

Table 1 – The total energies of the methylpyridines molecules and their anions (E_{total}), the enthalpies of compounds deprotonation (DPE - Deprotonation Enthalpy) calculated by the *ab initio* method [basis 6-311G (2d, 2p)]

#	CH-acids	$-E_{\text{tot.}}$, a.u.		DPE ¹ , kJmol ⁻¹
		Molecules (A)	Anions (A ⁻)	
1	3-Methylpyridine	285.8130054	285.1766156	1670.8
2	2-Methylpyridine	285.8171276	285.1867816	1654.9
3	4-Methylpyridine	285.8151743	285.1958472	1626.0
<i>Note.</i> 1 – DPE = $[E_{\text{tot.}}(\text{A}^-) - E_{\text{tot.}}(\text{AH})] \cdot 2625.46$.				

The basicity of the initial methylpyridines (B) was calculated as affinity for the proton (PA, Proton Affinity) by the *ab initio* [HF basis/6-311G (2d, 2p)], based on the total energies of the initial molecules and their rings protonated by nitrogen geometry optimized forms:



$$\text{PA} = E_{\text{tot.}}(\text{B}) - E_{\text{tot.}}(\text{H}^+) - E_{\text{tot.}}(\text{BH}^+). \quad (5)$$

The total proton energy is constant, and to compare the relative basicity of the initial compounds, we can use the following equation:

$$\text{PA} = E_{\text{tot.}}(\text{B}) - E_{\text{tot.}}(\text{BH}^+). \quad (6)$$

The adsorption interaction by nitrogen atom of methylpyridines with acid sites of the catalyst makes a significant contribution to the methyl groups' activation, which entails the transfer of the reaction center from the nitrogen atom of the cycle to the methyl group. Despite the existing experimental methods for determining the basicity of organic compounds in the gas phase (high-pressure mass spectrometry, ion cyclotron resonance spectroscopy) [18], the information on this subject is far from complete. Therefore, we calculated the basicity values of the isomeric methylpyridines as the affinity for the proton (PA in equation 6).

The basic values of proton affinity characterizing the basicity are given in table 2. It was established that the basicity of substrates in the gas phase (PA, kJ/mol⁻¹) increases in the series: 3-methylpyridine (995.9) – 2-methylpyridine (1002.4) – 4-methylpyridine (1003.2). In the same series, the reactivity of methylpyridines in the process of catalytic oxidation increases, estimated by the degree of conversion and the yield of partial oxidation products (figure 1). In the case of 2-methylpyridine, the low yield of picolinic acid is explained by its tendency to decarboxylate under vapor-phase catalytic oxidation conditions.

We have carried out a quantum-chemical simulation of the isomeric methylpyridines (MP) chemisorption on the surface of a vanadium oxide catalyst with the transfer of a proton of the methyl group to vanadyl oxygen (table 3). The active center of the catalyst was modelled by a dual-core cluster containing the

Table 2 – The total energies of methylpyridines, their nitrogen-ring protonated forms (Etot.), affinity to the proton (PA, Proton Affinity) in the gas phase, calculated by a non-empirical method [basis 6-311G (2d, 2p)]

#	Compound	– E _{tot.} , u.		PA ¹ , kJ·mol ⁻¹
		isolated molecules (B)	nitrogen protonated forms (BH ⁺)	
1	3-Methylpyridine	285.8130054	286.1923298	995.9
2	2-Methylpyridine	285.8171276	286.1989115	1002.4
3	4-Methylpyridine	285.8151743	286.1972614	1003.2

Note. ¹ PA = [E_{tot.}(B) – E_{tot.}(BH⁺)]·2625.46.

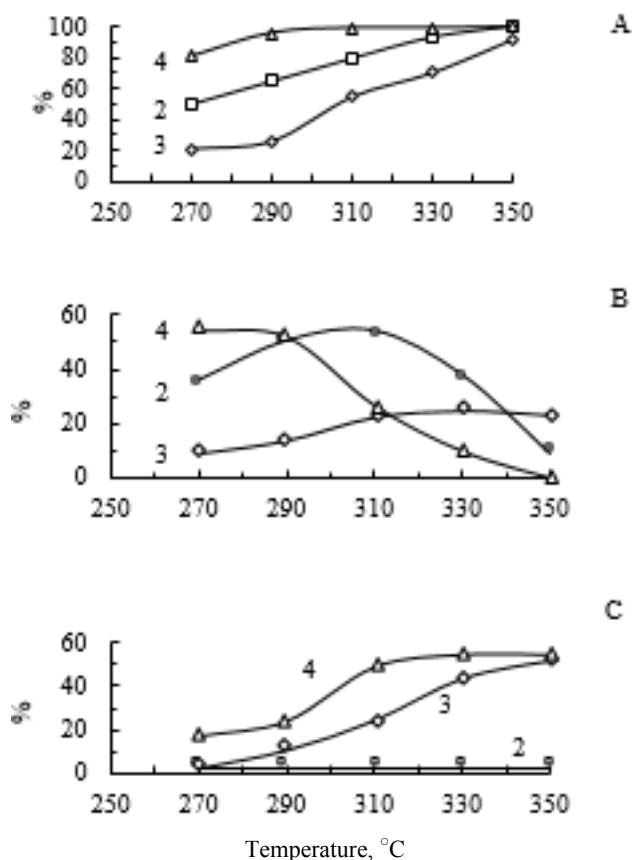
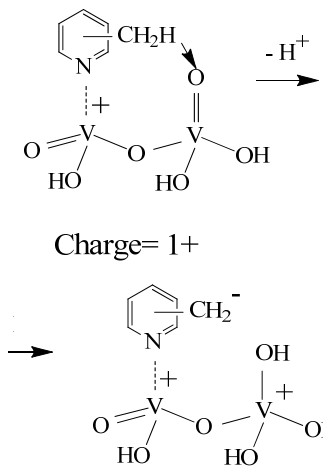


Figure 1 – The effect of temperature on the conversion of (A) methylpyridines, (B) yield of pyridinaldehydes and (C) yield of pyridinecarboxylic acids under oxidation conditions.

The methylpyridine feed rate is 36 g·L⁻¹·h⁻¹, the initial mole ratio substance: O₂: H₂O = 1:15:113. V-Ti-Al-O catalyst. Curves designation (substance): 2 – 2-picoline, 3 – 3-picoline, 4 – 4-picoline

Table 3 – Total energies of methylpyridines and their carbanions (E_{total}) associated with a dual-core cluster, deprotonation energies of «chemisorbed» substrates [DPE(ads.)] calculated by the DFT method (B3LYP/LanL2DZ). Proton acceptor - vanadyl oxygen

Reaction	$-E_{\text{total}}$, a.u.		DPE (ads.) ¹ , kJ·mol ⁻¹
	molecule/cluster	anion/cluster	
 <p>Charge= 1+</p>	883.4948748 (3)	883.4040280 (3)	238.5 (3)
	883.4968877 (2)	883.4297404 (2)	176.3 (2)
	883.4974720 (4)	883.4381860 (4)	155.7 (4)
<p>Note. ¹ DPE (ads.) = [$E_{\text{tot.}}(\text{anion/cluster}) - E_{\text{tot.}}(\text{molecule/cluster})$]-2625,46.</p>			

Lewis acid center (ion V4) and vanadyl oxygen. Calculations showed that, as in the gas phase, the enthalpy of deprotonation of the methyl group [DPE (ads.), kJ·mol⁻¹] decreases in the series 3-MP/cluster (238.5) – 2-MP/cluster (176.3) – 4-MP/cluster (155.7). According to the experimental results, under the conditions of catalytic oxidation, the conversion of the initial methylpyridines and the yield of the partial oxidation products naturally increase in the same row as the enthalpy of deprotonation of methyl groups decreases (figure 1).

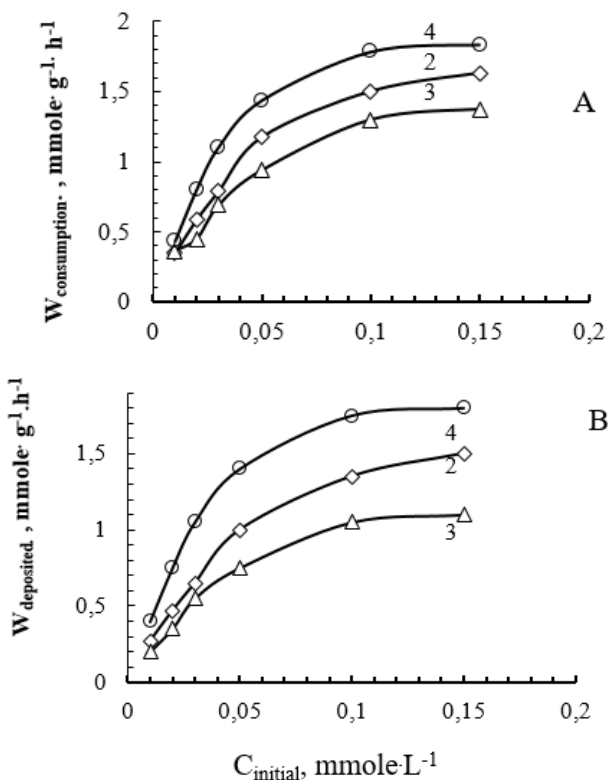
The sequence in reactivity changes in the series of isomeric methylpyridines is also maintained under oxidative ammonolysis conditions. As shown in Figure 2, in the studied range of stationary concentrations of methylpyridines, the rates of their consumption and accumulation of cyanopyridines increase in the series: 3-methylpyridine – 2-methylpyridine – 4-methylpyridine.

Table 4 shows the rate constants of the cyanopyridines formation stage (k_j) at 390°C, obtained by mathematical processing of the experimental kinetic data shown in figure 2. As can be seen from Table 4, the rate constants increase in the following sequence 3-methylpyridine < 2-methylpyridine < 4-methylpyridine, as the basicity of substrates (PA) increases and the enthalpy of deprotonation of their methyl groups decreases in the gas phase [DPE (gas)] and under conditions simulating chemisorption on the surface of the catalyst [DPE (ads)].

Table 4 – The proton affinity of methylpyridine in the gas phase (PA), the enthalpy of deprotonation of methyl substituents in the gas phase [DPE (gas)] and under conditions simulating chemisorption [DPE (ads)], the rate constants of the cyanpyridine formation stage under oxidative ammonolysis conditions on vanadium oxide catalyst at 390°C (k_i)

#	Compound	PA, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	DPE (gas), $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	DPE (ads.), $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	k_i (390°C), $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
1	3-Methylpyridine	995.9	1670.8	238.5	0.9883
2	2-Methylpyridine	1002.4	1654.9	176.3	6.0746
3	4-Methylpyridine	1003.2	1626.0	155.7	12.438

Thus, the presence of a correlation between the basicity and acidity of isomeric methylpyridines and their relative reactivity under gas-phase catalytic oxidation and oxidative ammonolysis conditions supports the stepwise mechanism of these reactions with heterolytic cleavage of the C–H bond in oxidizing methyl groups and the intermediate formation of carbanions.



Volumetric speed is 6000 h^{-1} . The initial oxygen concentration is 4.2, ammonia $1.7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Curve designations (starting material and products): 2 – 2-methylpyridine and picolinonitrile, 3 – 3-methylpyridine and nicotinonitrile, 4 – 4-methylpyridine and isonicotinonitrile.

Figure 2 – The effect of the methylpyridines stationary concentration (S_{initial}) on the rates of their (A) consumption and (B) accumulation of nitriles under oxidative ammonolysis conditions on a V_2O_5 catalyst at 390°C

REFERENCES

- [1] Bach A.N. Peroxide oxidation theory // Problems of kinetics and catalysis. Col. 4. Conference proceeding, devoted to the 40th anniversary of the Bach-Engler peroxide theory. L.- M.: GNTIHL, 1940. p. 18-27.
- [2] Semenov N.N. On some problems of chemical kinetics and reactivity. M.: Academy of Sciences of the USSR, 1958. 686 p.
- [3] Margolis L.Ya. Oxidation of hydrocarbons on heterogeneous catalysts. M.: Chemistry, 1977. 328 p.
- [4] Vedenev V.I., Gurvich L.V., Kondratiev V.N., Medvedev V.A., Frankevich E.L. Energy gap chemical bonds. Ionization potentials and electron affinity. (Directory). M.: Academy of Sciences of the USSR, 1962. 215 p.
- [5] Dowden D.A. Heterogeneous Catalysis. Part I. Theoretical Basis // J. Chem. Soc. 1950. P. 242-265.
- [6] Orgel L. Introduction to the chemistry of transition metals. (Ligands field Theory). M.: Mir, 1964. 210 p.
- [7] Bersuker I.B. Electronic structure and properties of coordination compounds: Introduction to the Theory. L.: Chemistry, 1986. 288 p.
- [8] Kabachnik M.I. New in the theory of acids and bases // Successes of Chemistry. 1979. Vol. 49, N 9. P. 1523-1547.
- [9] Krylov O.V., Kiselev V.F. Adsorption and catalysis on transition metals and their oxides. M.: Chemistry, 1981. 288 p.
- [10] Krylov O.V., Berman A.D. Physical methods for *in situ* catalysis research. // Successes of chemistry. 1986. Vol. 55, N 3. P. 371-386.
- [11] Ivanov I.I. *In situ* NMR spectroscopy in heterogeneous catalysis: achievements and prospects // Russian Chem. J. 1998. Vol. 42, N 1-2. P. 67-85.
- [12] Spiridonov K.N., Krylov O.V. Forms of adsorbed oxygen on the surface of oxide catalysts. // Problems of kinetics and catalysis. M.: Science, 1975. Vol. 16. P. 7-49.
- [13] Golodets G.I. Redox and acid-base stages of the reactions of heterogeneous-catalytic oxidation // Book Chapter: The mechanism of catalysis. Part 1. The nature of the catalytic action. Novosibirsk: Science, 1984. P. 142-159.
- [14] FORTRAN EU computer / W.S. Brich, D.V. Kapilevich, S.Yu. Kotik, V.I. Tsagelsky. 2nd ed., Re-edited and add. M.: Finance and Statistics, 1985. 287 p.
- [15] Clark T. Computer chemistry. M.: Mir, 1990. 383 p.
- [16] Zhidomirov G.M., Chuvylkin N.D. Quantum-chemical methods in catalysis // Advances in Chemistry. 1986. Vol. 55, N. 3. P. 353-370.
- [17] Zhidomirov G.M., Mikheikin I.D. Cluster approximation in quantum-chemical studies of chemisorption and surface structures // Results of science and technology Ser.: The structure of molecules and chemical bonds. M.: VINITI, 1984. Vol. 9. 162 p.
- [18] Kohn W., Holthausen M.C. Chemist's Guide to Density Functional Theory. Ed. 2. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. 293 p.
- [19] Brönsted J.N. Einige Bemerkungen über den Begriff der Säuren und Basen [Some comments on the concept of acids and bases] // Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas. 1923. Vol. 42, Issue 8. P. 718-728. doi: 10.1002 / recl.19230420815.
- [20] Lowry T. M. The uniqueness of hydrogen. // Journal of the Society of Chemical Industry. 1923. Vol. 42, Issue 3. P. 43-47. doi: 10.1002 / jctb.5000420302.
- [21] Biographies of the Great Chemists. Translation from Deutsch. by ed. Bykova G.V. M.: Mir, 1981. 320 p.
- [22] Usanovich M., Sumarokova T., Udovenko V. Acta Physicochim. 1939. Vol. 11. P. 505.
- [23] Cram D. J. Fundamentals of Carbanion Chemistry. New York – London: Academic Press, 1965. 290 p.
- [24] Reutov O.A., Beletskaya I.P., Butin K.P. CH Acids. M.: Science, 1980. 247 p.
- [25] Bates R., Ogle K. Chemistry of Carbanions. L.: Chemistry, 1987. 112 p.

[26] Zatsepina N.N., Kirov A.V., Tupitsyn I.F. Study of the CH-acidity of methyl-substituted heteroaromatic compounds by the method of deuterio-exchange // In Proceedings: Reac. capable of organic compounds. Tartu. 1968. Vol. 5, N. 1. P. 70-87.

[27] Pozharsky A.F. Theoretical foundations of the chemistry of heterocycles. M.: Chemistry, 1985. 280 p.

Резюме

*П. Б. Воробьев, Т. П. Михайловская, О. К. Югай,
А. П. Серебрянская, Р. Курмақызы, А. М. Имангазы*

ҚЫШҚЫЛДАР МЕН НЕГІЗДЕР ТЕОРИЯСЫ НЕГІЗІНДЕ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ТОТЫҒУ ЖӘНЕ ТОТЫҚТЫРУ АММОНОЛИЗИ МЕХАНИЗМІ ТУРАЛЫ ТҮСІНІКТЕРДІ ҚАЛЫПТАСТЫРУ

Ванадий оксидті катализаторлар қатысында тотығу және тотықтыру аммонолизі барысында изомерлі метилпиридиндер салыстырмалы тұрғыда реакциялық қабілеті келтірілгендей қатарға орналасатындағы тәжірибе жүзінде анықталынды: 3-метилпиридин < 2-метилпиридин < 4-метилпиридин. Алынған нәтижелер қышқылдар мен негіздер теориясының негізінде түсіндірілді. Эмпирикалық емес кванттық-химиялық есептер сол қатарда изомерлі метилпиридиндердің субстраттардың адсорбциялық қабілетіне әсер ететін ұлғаюын және процестің бастапқы сатыларында тотықтырушы метилді орынбасарлардың депротондауының жеңілдігін анықтайтын СН-қышқылдығын көрсетті.

Түйін сөздер: қышқылдар, негіздер, депротондау энтальпиясы, протонға ұқсастық.

Резюме

*П. Б. Воробьев, Т. П. Михайловская, О. К. Югай,
А. П. Серебрянская, Р. Курмақызы, А. М. Имангазы*

РОЛЬ ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ В ФОРМИРОВАНИИ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОНОЛИЗА

Экспериментально установлено, что по относительной реакционной способности в условиях окисления и окислительного аммонолиза на ванадийоксидных катализаторах изомерные метилпиридины располагаются в следующей последовательности: 3-метилпиридин < 2-метилпиридин < 4-метилпиридин. Полученные результаты интерпретированы на основании теории кислот и оснований. Неэмпирические квантово-химические расчеты показали, что в том же ряду изомерных метилпиридинов увеличивается основность, влияющая на адсорбционную способность субстратов, и СН-кислотность, определяющая легкость депротонирования окисляющихся метильных заместителей на начальных стадиях процесса.

Ключевые слова: кислоты, основания, энтальпия депротонирования, средство к протону.

ZH. K. KAIRBEKOV, E. A. AUBAKIROV, I. M. JELDYBAYEVA, E. T. YERMOLDINA

Al-Farabi Kazakh National University Republican State Enterprise
Research Institute of New Chemical Technologies and Materials Affiliated State Enterprise,
Almaty, Republic of Kazakhstan.

THERMOLYSIS OF PETROLEUM PRODUCTS IN THE PRESENCE OF SHALE AND ZEOLITE

Abstract. This work presents the results of the process of thermolysis of straight-run fuel oil of the Pavlodar Oil Refinery using the Kendyrylk shale and zeolite of the Semey-tau deposit as an activating additive. By spectral analysis has been shown that there is a significant amount of elements which manifest catalytic properties ($\text{Mo} = 6 \cdot 10^{-4} \%$, $\text{Ni} = 2 \cdot 10^{-3} \%$, $\text{Ti} = 1.8 \cdot 10^{-1} \%$, $\text{Zn} = 50 \cdot 10^{-3} \%$) in zeolite treated at 400°C . The thermally treated zeolite was examined using thermogravimetric (DGA) and infrared spectroscopic analysis methods. It has been demonstrated that, the increase concentration of zeolite in the system from 1 to 5%, the yield of light petroleum products in the fractions increase and reach the values obtained in the use of combustible shale. Based on the obtained data the effect of zeolites on the process of thermolysis of HOR (heavy oil residues), it can be said that the reaction of catalytic cracking of molecules of heavy materials occurs via the carbonium-ion mechanism both in the presence of an organo-mineral activator and of zeolite.

Key words: catalytic thermal treatment, activating additives, shale, fuel oil, zeolite.

Introduction. On the world market of raw materials, there are relatively high prices for the main energy carriers and mostly for oil. Economically developed countries, as well as countries such as China and Singapore, are forced to invest hundreds of millions of dollars in developing technologies for obtaining energy carriers from alternative renewable sources, the production of which is profitable only against expensive oil and gas.

In this regard, the problem of improving existing promising technologies for advanced oil processing and of developing the new ones is still a major concern for the domestic petroleum industry [1].

Together with "Institute of Fossil Fuels" FSUE we have developed an original process of thermochemical processing of heavy oil residues of native and destructive origin (fuel oil, tar, heavy tars of pyrolysis, cracked residues, used oils, etc.) in the presence of activating additives, which has no analogues abroad and is carried out in the range of pressure of 0.5-2 MPa, and temperature of $400\text{-}430^\circ\text{C}$ without hydrogen [2, 3].

Natural substances of sapropelite origin (combustible shales, peat, sapropelites, liptobiolites, bogheads, etc.) are used as activating additives. Their effect on oil residues has been studied by the example of the use of combustible shales.

Combustible shales actively promote the occurrence of hydrogenation reactions of unsaturated compounds formed during the cracking of oil residues and prevent intensive coke formation. On the other hand, the mineral part of

shales containing aluminosilicates, oxides of iron, molybdenum, cobalt, nickel and other catalytically active metals, also contributes to the intensification of the reaction of cracking and hydrogenation [4-5].

The process of thermal destruction of oil residues in the presence of organo-mineral activators (combustible shales) occurs via the carbonium-ion mechanism, and the mineral part of the shale plays the role of a coke pusher and to a certain extent has a catalytic effect, so we decided to intensify the process by using zeolites, which are acids of the Bronsted and Lewis.

EXPERIMENT

This work presents the results of the process of thermolysis of straight-run fuel oil of the Pavlodar Oil Refinery using the Kendyrlyk shale and zeolite of the Semey-tau deposit as an activating additive. The experiments were carried out in a steel intensively agitated rotating reactor with a volume of 0.3 liters. The fractional composition of the raw materials and of reaction products was determined in accordance with GOST 2177. IR spectra of zeolites were recorded on a Perkin-Elmer-557 spectrophotometer. Samples of zeolites were ground, the powder was compressed in the form of tablets weighing 6-8 mg, which were placed in a special vacuum container, which allowed performing heat treatment of the sample and adsorption of various molecules from the gas phase. The vacuum system made it possible to reach a vacuum of 10^{-6} Torr. The thermogravimetric studies were carried out with a MOM 1200 instrument. The linear temperature rise was carried out at a rate of 10 deg/min (± 1 deg/min) from room temperature to 900 °C. Spectral analysis of the samples was recorded on Eplison X-ray fluorescence spectrometer.

Straight-run fuel oil of Pavlodar Oil Refinery with the following physical and chemical characteristics was used as raw material: density of 937 kg/m³, viscosity at 80°C 10.5 °E, content of asphaltenes 1.9 and of sulfur 2.2% wt.

Zeolite of the Semey-tau deposit was chosen as a catalyst. Physical and chemical characteristics of the zeolite of the Semey-tau deposit are as follows: color - reddish, gray; chemical composition: SiO₂ - 72.80%; Al₂O₃ - 10.61%; Fe₂O₃ - 1.50%; K₂O - 5.04% and other metal oxides in small quantities. Ordinary shale of Kendyrlyk (W^a - 0.8%, A^d - 46.5%, CO₂ - 14%, H^{daf} - 9.43%, S^f - 1.51%, N^{daf} - 0.26%) with particle size < 200 μm was used as an organo-mineral activator.

RESULTS AND DISCUSSION

In order to optimize the thermolysis conditions, a study has been performed using shale and zeolite as an activating additive (table 1).

As is seen from table 1, when using zeolite of Semey-tau deposit as an additive in the amount of 5.0 % wt, the yield of light distillate fractions reaches the values obtained with 10.0% of combustible shale additive.

Table 1 – Catalytic processing of fuel oil in the presence of activating additives (688 K, processing time 60 minutes)

Additive	Additive quantity, % wt	Product yield, % wt				
		gas	up to 180 °C	180 to 360 °C	higher than 360 °C	coke
–	–	8.1	15.2	14.2	57.4	5.1
Shale	10	5.8	14.2	42.0	34.5	3.5
Shale-Semey-tau	5	3.0	12.3	33.4	51.5	1.8

Natural zeolite of Semey-tau deposit is classified as the type of minerals of clinoptilolite with the ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6.84$. Such properties of natural zeolite as sorption, catalytic and molecular stability are observed only in its dehydrated state. Therefore, natural zeolite was heated at various temperatures at an interval of 473-1073 K.

Catalytic thermal treatment of fuel oil was studied on zeolites heated at various temperatures. The results are represented in table 2.

Table 2 – Influence of heat treatment on the catalytic properties zeolite and its concentrations at the thermolysis of fuel oil (688 K, processing time 60 min)

Temperature of heat treatment, °C	BET surface area, m^2/g	Additive quantity, % wt	Product yield, % wt				
			gas	up to 80 °C	180 to 360 °C	>360°C	Σ_{IRR}
200	40.2	1	3.0	13.8	30.1	53.1	43.9
		3	3.5	15.0	37.5	44.0	52.5
		5	4.2	16.2	39.5	40.1	55.7
400	62.5	1	4.0	12.1	34.5	49.4	46.6
		3	3.5	15.6	36.1	44.8	51.7
		5	2.5	18.2	40.5	38.8	58.7
600	56.1	1	4.1	11.3	30.1	54.5	41.4
		3	3.9	11.6	32.3	52.2	43.9
		5	3.6	13.2	34.6	48.6	47.8
800	28.5	1	4.5	10.6	29.6	55.3	40.2
		3	4.2	11.0	31.8	53.0	42.8
		5	4.0	12.8	35.1	48.1	47.9

As is seen from the table, the yield of products has increased by 12 % wt with the use of zeolite treated at 400 °C. The yield of the gasoline fraction has increased to 6 % wt, and the yield of the third fraction and of gas has decreased. This can be explained by the changes observed in zeolite treated at 400 °C. The processed zeolite is also characterized by a large specific surface (table 2). Based

on this, a zeolite treated at $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ was used to determine the optimal conditions for the hydrogenation of coal.

By spectral analysis, it has been demonstrated that there is a significant amount of elements that are hydrogenation catalysts ($\text{Mo} = 6 \cdot 10^{-4}\%$, $\text{Ni} = 2 \cdot 10^{-3}\%$, $\text{Ti} = 1.8 \cdot 10^{-1}\%$, $\text{Zn} = 50 \cdot 10^{-3}\%$) in zeolite treated at $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. These elements contribute to increasing the catalytic activity of the natural zeolite in the process of coal hydrogenation.

The thermally treated zeolite was examined using thermogravimetric (DGA) and infrared spectroscopic analysis methods. The results of DGA have shown that the process of dehydration of zeolite begins at the lowest temperatures, from about $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, and proceeds continuously over a wide temperature range up to $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, at the same time, the effect reaches its maximum between 150 and $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. The water is discharged continuously and smoothly, which does not correspond to the character of the weight loss curve. This distinguishes clinoptilolite from other zeolites, in which the process of dehydration occurs in stages. Within the range of 400 - $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, the observed low endoeffects are caused by an addition of clay mineral, and the higher-temperature endoeffect at 780 - $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ is caused by an addition of carbonate substance, the dissociation of which is recorded on the curves of DTA, DTG and TG.

In the IR spectra of zeolite, there are absorption bands in the wavelength range of 3691 - 3264 cm^{-1} corresponding to OH-groups in the range of 1645 cm^{-1} , corresponding to hydroxonium ions $[\text{H}_3\text{O}]^+$, oscillations in the range of 1219 - 1043 cm^{-1} corresponding to the frame of Al, SiO_4 (TO_4). In zeolite treated at 673 K , in the wavelength range of 1423 cm^{-1} , OH-groups were found, which were not observed at other temperatures and are associated with Lewis aprotic centers. These changes can be explained by the restructuring of the zeolite frame due to the dehydration reaction.

It is shown (table 2) that, with the increase in the concentration of zeolite from 1 to 5%, the yield of light petroleum products fractions increases and reaches the values obtained in the use of combustible shale. The process occurs without pellet formation.

Table 3 – Effect of the shall: zeolite ratio on the thermolysis of fuel oil ($415\text{ }^{\circ}\text{C}$, 60 min)

Zeolite	Additive concentration, % wt.		Product yield, % wt					Σ_{IRR}	coke
	shale	zeolite	gas	up to 180°C	180 to 360°C	$>360^{\circ}\text{C}$			
400 °C	9	1	5.7	15.2	38.6	38.3	53.8	2.2	
	5	3	5.4	13.1	38.6	39.8	51.7	3.1	
	3	3	5.2	14.2	38.8	39.3	53.0	2.5	
	1	3	4.8	15.1	38.6	38.8	53.7	2.7	
	5	5	5.0	13.8	41.5	37.1	55.3	2.6	
	3	5	4.9	14.3	42.2	36.4	56.5	2.2	
	1	5	5.5	17.6	45.2	27.9	62.8	3.8	

Cracking capability of zeolites, which are characterized by Lewis acidity, makes it possible to conduct thermolysis of fuel oil with the replacement of most of the combustible shale (table 3). With the ratio of shale: zeolite 1 : 3 (i.e., the total number of activators is 4%), the yield of light petroleum products during thermolysis of fuel oil reaches 57-59% with low coke formation (3 to 5 % wt). At the same time, the whole coke is deposited on the zeolite and is taken out with it from the reactor.

Conclusion. Based on the obtained data on the effect of zeolites on the process of thermolysis of HOR (heavy oil residues), it can be said that the reaction of catalytic cracking of molecules of heavy materials occurs via the carbonium-ion mechanism both in the presence of an organo-mineral activator and of zeolite.

Activating additives play the role of both a catalyst and a reservoir of coke deposits. Rich with coke solid phase of zeolite particles or of the mineral part of the combustible shale together with the unreacted residue can be used to obtain high-quality road bitumen. Thus, the results obtained indirectly indicate that combustible shales and, in particular, their mineral part are a catalyst for cracking fuel oil the same as natural and artificial zeolites.

REFERENCES

- [1] Kairbekov Zh.K., Emelyanova V.S., Zhubanov K.A., Myltykbaeva Zh.K., Bay-zhomartov B.B. Theory and practice of coal processing. Almaty: Publishing house "Bilim", 2013. 496 p.
- [2] Krichko A.A., Maloletnev A.S. // Fuel Proc. Techn. 1991. Vol. 31. P. 33.
- [3] Kairbekov Zh.K., Karabalin U.S., Yakupova E.N., Emelyanova V.S., Shakiyeva T.V., Myltykbaeva Zh.K. Oil shale – an alternative raw material for chemistry and energy (review) // KazNU Bulletin. Ser. chemical. 2011. N 1(61). P. 531.
- [4] Strizhakova Yu.A., Usova T.V. Modern areas of pyrolysis of oil shale (review) // Chemistry of solid fuels. 2008. N 4. P. 7-12.
- [5] Kairbekov Zh.K., Maloletnev A.S., Emelyanova V.S., Myltykbaeva Zh.K., Shakiyeva T.V., Baizhomartov B.B. Joint thermocatalytic destruction of Kenderlyk shale and fuel oil // Alternative sources of raw materials and fuel // Abstracts IV - International Scientific and Technical Conference. Minsk, May 28-30, 2013. P. 51.

Резюме

Ж. Қ. Қайырбеков, Е. А. Әубәкіров, И. М. Джелдыбаева, Э. Т. Ермолдина

МҰНАЙ ӨНІМДЕРІН ТЕРМИЯЛЫҚ ӨҢДЕУ КЕЗІНДЕ ТАҚТАТАС ПЕН ЦЕОЛИТТИ ПАЙДАЛАНУ

Берілген жұмыста Павлодар МӨЗ тура айдап алынған мазутқа белсендіруші қоспа ретінде Кендерлік кен орны тақтатасы мен «Семей-тау» кен орны цеолитін қосу арқылы термоөңдеу үрдісі жүргізілген және оның нәтижелері көрсетілген. Спектральді талдау әдісі көмегімен 400°C дейін өңделген цеолит құрамында каталлизаторлық қасиет таниатын элементтер бар екендігі анықталды ($Mo = 6 \cdot 10^{-4} \%$, $Ni = 2 \cdot 10^{-3} \%$, $Ti = 1.8 \cdot 10^{-1} \%$, $Zn = 50 \cdot 10^{-3} \%$). Термиялық өңделген цеолит термо-

гравиметриялық (ДНА) және ИҚ-спектрлік талдау әдістерімен зерттелінді. Цеолит концентрациясының 1-ден 5%-ға дейін артырғанды мұнай өнімдерінің жеңіл фракцияларының өнімділігі артып, жанғыш тақтатас көмегімен алынған мәндерге жетеді. Цеолиттердің мұнайдың ауыр қалдықтарын термоөңдеу үрдісіне әсер етуі туралы алынған деректер негізінде, органико-минералды активатор мен цеолиттің қатысуында ауыр шикізаттың молекулаларының каталитикалық крекинг реакциясы карбоний-иондық механизмі арқылы жүзеге асырылады деп айтуға болады.

Түйін сөздер: термокаталитикалық өңдеу, белсендіруші қоспалар, тақтатас, мазут, цеолит.

Резюме

Ж. К. Каирбеков, Е. А. Аубакиров, И. М. Джелдыбаева, Э. Т. Ермолдина

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЛАНЦА И ЦЕОЛИТА ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Приведены результаты процесса термолиза прямогонного мазута Павлодарского НПЗ с использованием в качестве активирующей добавки кендырлыкского сланца и цеолита месторождения «Семей-тау». С помощью спектрального метода анализа было показано, что в цеолите, обработанном при 400 °С, присутствует значительное количество элементов, являющихся катализаторами различных процессов ($Mo = 6 \cdot 10^{-4} \%$, $Ni = 2 \cdot 10^{-3} \%$, $Ti = 1,8 \cdot 10^{-1} \%$, $Zn = 50 \cdot 10^{-3} \%$). Термически обработанный цеолит был исследован с помощью термогравиметрического (ДГА) и ИК-спектрального методов анализа. Показано, что с увеличением концентрации цеолита от 1 до 5 % выход фракций светлых нефтепродуктов растет и достигает значений, получаемых при использовании горючего сланца. На основании полученных данных по влиянию цеолитов на процесс термолиза ТНО можно утверждать, что в присутствии как органикоминерального активатора, так и цеолита протекает реакция каталитического крекинга молекул тяжелого сырья по карбоний-ионному механизму.

Ключевые слова: термокаталитическая переработка, активирующие добавки, сланец, мазут, цеолит.

V. N. AKHMEDOV¹, L. N. NIYAZOV², F. F. RAKHIMOV¹, N. SH. PANOEV¹

¹Bukhara Engineering – Technological Institute, Bukhara, Republic of Uzbekistan,

²Bukhara State Medical Institute, Bukhara, Republic of Uzbekistan

THE METHOD OF PRODUCING HYDROPHOBIC ORGANOSILICON POLYMERS BASED ON HYDROLYZED POLYACRYLONITRILE

Abstract. The article discusses the possibilities of obtaining hydrophobizers based on hydrolyzed polyacrylonitrile and tetraethoxysilane. Studies have shown that the properties of the resulting composition depend on the temperature and the ratio of selected substances. The optimum temperature for obtaining the desired composition is the temperature range 10-50 °C. Samples were investigated by methods of differential thermal analysis, IR spectrometry. The resulting composition is not inferior to existing analogues in terms of its hydrophobic properties, and the cost of the materials developed is 10–15% lower compared to alkyl silicates.

Key words: polymer, hydrolyzed polyacrylonitrile, organosilicon compounds, viscosity, hydrophobization, solution.

Introduction. Hydrolyzed Polyacrylonitrile (HPAN), like other acrylic polymers, forms with clay particles strong polymer clay structures due to chelate bonds and polymer membranes, which partially prevent the hydration of rocks. Additive HPAN in fresh solutions at 30 °C is up to 0.15% (dry) or 1.0-1.5% of liquid, at 100-120 °C to 0.75%, at 150 °C to 2%. When using low-mineralized solutions, the consumption of HPAN increases several times, and the heat resistance is no more than 100 °C. HPAN exhibits an optimal protective effect at pH = 10-11, at larger and smaller values of which coagulation of clay particles occurs, especially in fresh solutions at elevated temperatures.

An aqueous solution with a concentration of 33% with a density of 1.2409 g/ml of yellowish color, is a viscous liquid mass that dissolves in water in any ratios [1].

HPAN is an interesting object from the point of view of theoretical and practical study as a crosslinking agent for the production of hydrophobic polymers. Because, organosilicon compounds have a peculiar property, i.e. Processed materials with these substances do not allow moisture and water to pass, forming a thin film, while the air permeability of the material is preserved. Such a film is resistant to temperature changes, chemically stable and has mechanical strength. In this regard, in recent years there has been an intense increase in interest in obtaining and researching the use of organosilicon compounds in various fields.

From the analysis of the known scientific literature, in our opinion, a convenient method for producing organosilicon compounds can be considered the method of crosslinking [2].

EXPERIMENTAL PART

Synthesis of HPAN.

Reagents: polyacrylonitrile 10 g, sodium hydroxide 8% solution 110 ml, methanol 250 ml.

Equipment: Round bottom flask, reflux refrigerator, glass, oil bath, capillary viscometers of the Ubbelohde type, NETZSCH STA-409 PG TG-DSC analyzer, IR-spectrometer, REM 250 adhesiometer.

In a 300 ml round-bottom flask, equipped with a reflux condenser, 110 ml (0.22 mol) of 8% sodium hydroxide solution are poured in and 10 g (0.2 mol) of finely ground polyacrylonitrile are poured. The mixture is heated on an oil bath to a boil (bath temperature is about 100-110 °C) and held for about 13 hours. When the solution becomes colorless and transparent, the heating is stopped, the solution is cooled and poured into a 500 ml beaker, neutralized with 0–5 N hydrochloric acid to pH 8–8.2 according to a universal indicator.

Sodium polyacrylate is precipitated from the solution by adding 150 ml of methanol. The precipitate obtained is filtered on a Buchner funnel and washed with methanol until all the chlorides in the solution disappear. The purified sodium polyacrylate is air dried for 48 hours. The polymer yield is 15.6 g

Crosslinking of organosilicon compounds. In a flask equipped with a stirrer, a thermometer and a separating funnel, 10 ml of HPAN were placed and, keeping the temperature at about 15-60 °C with vigorous stirring, slowly, dropwise, was added (with emulsifier) tetraethoxysilane (TEOS). Then the solution was stirred for several hours at room temperature, after which a viscous polymer with a silicon content was obtained.

Reactions were carried out in the ratios of HPAN:TEOS 50: 1; 50: 2; 50: 3; 50: 4; 50: 5 moles and different temperatures by constant mixing.

DISCUSSION OF THE RESULTS

It was determined that even at low degrees of conversion, the polymer yield depends on the initial ratio of components and temperature. It was found that with initial conversions, the yield of the product increases linearly in accordance with the duration of the reaction.

In order to influence the temperature on the kinetics, the reaction was carried out at a temperature range of 10-50 °C with different ratios of the initial reagents (with an increase in the HPAN ratio from 10:1, a solid mass was obtained that did not dissolve in solvents, this is apparently due to the complete crosslinking of the substances). An increase in temperature led to an increase in the rate of the process, and to an increase in the yield of the polymer. An increase in temperature from 50 °C and further resulted in complete crosslinking and the formation of a solid mass. Note that at the same time the resulting product had a higher characteristic viscosity, which is clearly seen from figure 1.

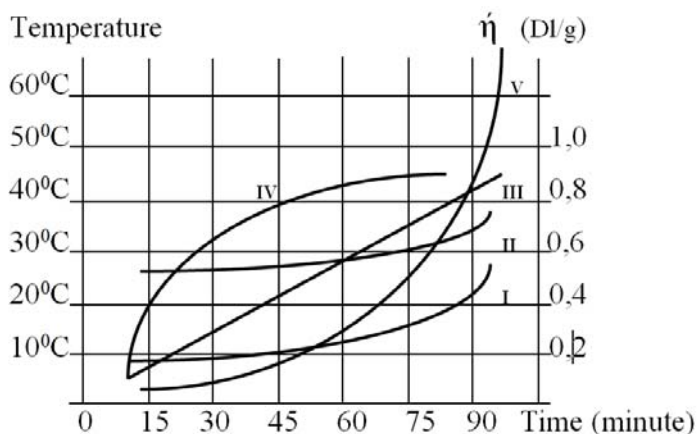


Figure 1 – Change in viscosity relative to time and temperature

The viscosity of (oligo)polymers in organic solvents was measured in capillary viscometers of the Ubbelohde type, which allow sequential dilutions of the sample under study in the viscometer itself. Viscosity was determined at 50 ± 0.1 °C by a known method.

As can be seen from the figure 1, with an increase in the ratio of TEOS reagent and temperature, an increase in viscosity is observed, which can be attributed to an increase in the degree of crosslinking. As the amount of TEOS and temperature increases, HPAN hardens. The obtained sample was studied by the method of IR-spectroscopy, and also, the differential thermal analysis (DTA) indices, which indicate crosslinking by carboxyl bonds, were investigated.

Thermoanalytical studies were conducted on a NETZSCH STA-409 PG TG-DSC analyzer, equipped with a K-type (Low RG Silver) thermocouple and using aluminum crucibles. The amount of sample was taken in the range of 5-6 mg.

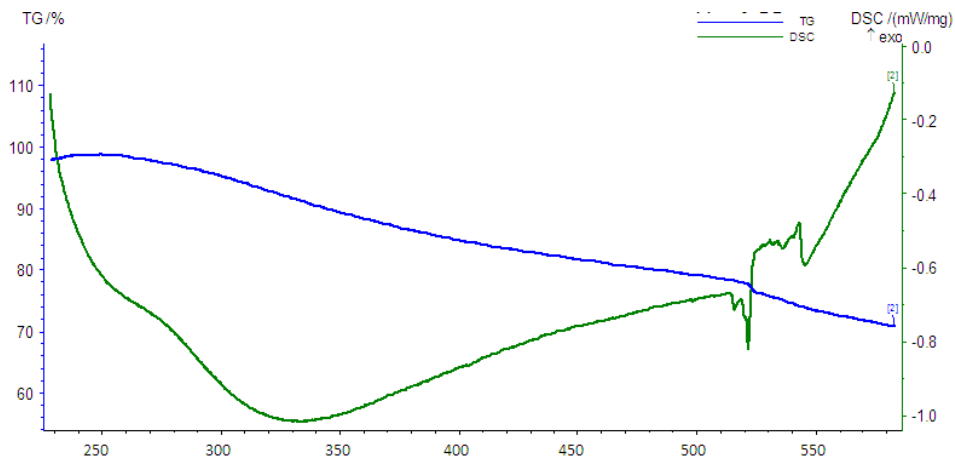


Figure 2 – Thermal examination of the sample

All measurements were carried out in an inert atmosphere of nitrogen with a purge rate of 50 ml/min. The temperature range of measurements was 20-600 °C at a heating rate of 10 K/min. The measuring system was calibrated using standard substances – indium, bismuth, tin, zinc, and cesium chloride.

From the data obtained, it can be concluded that thermal stability increases with an increase in the silicone bridges in the HPAN molecule. The decomposition temperature of HPAN 350 °C is known from the scientific literature.

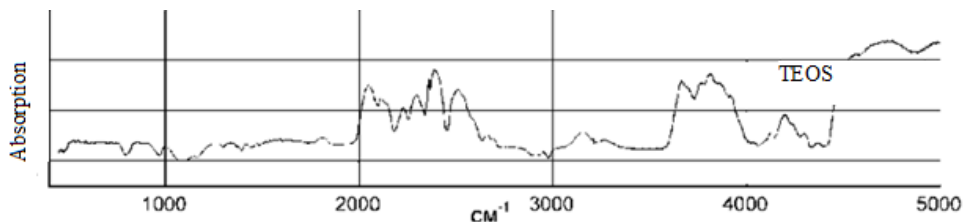


Figure 3 – Spectrum of TEOS

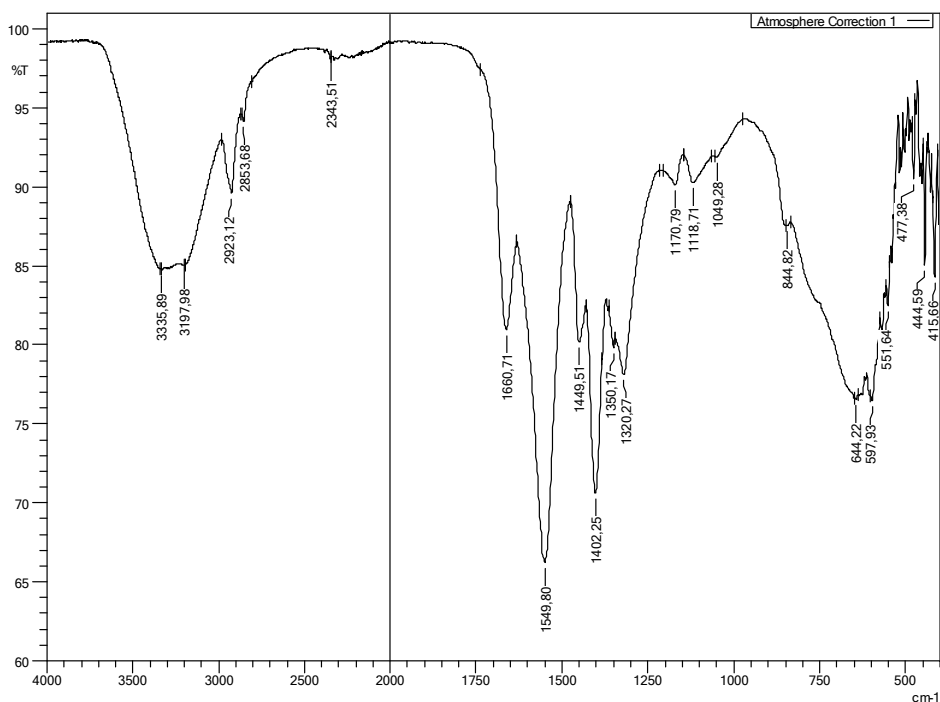


Figure 4 – IR spectrum of a polymer film crosslinked with TEOS

In figure 4 the absorption bands of the average intensity in the region of 1400, 1465, 1250 cm^{-1} , characterizing the stretching vibrations of a single C – C bond, are noted. The absorption bands of about 1025 and 1095 cm^{-1} of vibration frequencies indicate, respectively, the presence of Si-OH and Si-C bonds.

The characteristic bands of the valence vibrations of the multiple bond for the ethylene group (ν (C = C)) are found to be 1795, 1740, 1680 cm^{-1} . Such characteristic absorption band is also present in the spectra of a compound.

Based on the spectra shown in Figures 3,4 it can be concluded that the carboxyl groups in the composition of HPAN entered into the esterification reaction with the $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ -groups in TEOS.

On the basis of the obtained crosslinked TEOS polymer, compositions with different makeup were created and their hydrophobic properties were studied.

The study of the effect of hydrophobization was carried out on standard samples. Water repellency was carried out by immersing the samples for two minutes in a 5% solution of the studied polymer composition and their subsequent exposure to air for 28 days.

One of the conditions for long-term preservation of the beneficial properties of water-repellent coatings is the presence of sufficient adhesion between the protective polymer film and the building material. However, it is extremely difficult to determine the adhesion characteristics directly on the hydrophobic sample due to the fact that the cement material has a porous structure and, moreover, there is no continuous polymer film.

For the formation of a continuous film of sufficient thickness, a solution of a water-repellent agent with a higher concentration was used. Adhesive characteristics were determined on an REM 250 adhesiometer. The hydrophobic composition in the form of a 15% solution in alcohol was applied to the substrate using a pneumatic spray. After drying the material for 72 hours, steel bar were glued to the coating with acrylate glue and tests were carried out to determine the tensile strength at detachment.

This circumstance is apparently related to the porosity of the structure of these materials, which probably led to overestimated results in determining the tensile strength at separation. But, despite this, the tensile strength for separation for a solid substrate reaches a significant value - 3.8 MPa, and the control value is relatively smaller and amounts to - 2.9 MPa, but on the whole is at a fairly high level.

The dependence of the tensile strength at separation, regardless of the material of the substrate, is extreme. The maximum values of the tensile strength at separation are achieved at a TEOS concentration of 8–10%. To study the weather resistance of the hydrophobic coating, accelerated tests were carried out in a climatic chamber for 30 days of both the hydrophobised samples and coatings in the form of a film obtained similarly as in the case of determining the adhesive characteristics.

It is usually accepted that testing samples for 15 days in a climate chamber corresponds to one year of their stay in actual atmospheric conditions. Adding to the composition already 10% of TEOS increases the material's resistance to adverse technological conditions, and the modified coatings withstand the test without damage. The loss of the hydrophobic effect for compositions containing TEOS is extremely insignificant and, according to the test results, it can be

assumed that the life expectancy of satisfactory hydrophobic properties during operation of structures treated with these compositions in real conditions will be at least five years. This is comparable with such commonly used water repellents as sodium silicates. According to preliminary calculations, the cost of the developed materials will be 10–15% lower compared to alkyl silicates, which, under the conditions of their mass use, can lead to a significant economic effect.

Use for the preparation of a hydrophobic composition based on HPAN as an adhesive – hydrophobic agent does not cause technological difficulties in its dosing and mixing with other components. High miscibility and aggregative stability of the composition in the form of a mixture, in an environment of organic solvents, and not stratified during storage indicates the effectiveness of the developed composition.

Hydrophobization of polymers leads to a long synthesis time, a decrease in the yield of the target product (especially in the workshop conditions) and complicates the transition to a continuous process. The filtering stage is particularly laborious, leading in particular to a more than one and a half time increase in the amount of solvent used. Large losses of volatile solvents at the stage of selection of the target product in the workshop conditions lead to environmental pollution.

The hydrophobic processing developed by the compositions was carried out using a laboratory unit according to the following procedure.

The installation was poured, the calculated amount of the developed hydrophobic composition was thoroughly mixed. The concentration of the resulting product depended on the type of material being processed, for cement it was 6 g/l, in all other cases - 4.0 g/l. The samples were impregnated for 8-10 min of cement rotation.

Then the sample was lightly dried between sheets of filter paper using a pad and dried at a temperature of 50-60 °C for 40-50 min in a drying cabinet. The consumption of the water-repellent composition in all cases did not exceed 5.3 g/kg of the material being processed.

The use of this composition provides an improvement in the quality of materials, by increasing the indicators of water-repellent properties, without deterioration as a result of the hydrophobization of their other indicators.

Conclusion. Thus, as a result of the research conducted, it was shown that it is possible in principle to use the composition under study as a water-repellent material for the surface treatment of building materials, and a trend has been revealed to develop new water-repellent agents with an unconventional chemical structure.

REFERENCES

[1] Morrisette J.M., Carroll P.J., Bayer I.S., Qin J., Waldroup D., Megaridis C.M. A methodology to produce eco-friendly superhydrophobic coatings produced from all-water-processed plant-based filler materials *Green Chemistry*. 2018. Vol. (22). P. 5169-5178.

[2] Akhmedov V.N. Technology, production and properties of organosilicon polymeric hydrophobizators for leather refinement: Abstract of candidate of science dissertation 05.17.06 – “Technology and processing of plastic masses and fiberglass”. Tashkent, 2011. 20 p. (in Rus.).

[3] Kasyanova A.A., Dobrynya L.E. Laboratory Workshop on the Physics and Chemistry of Macromolecular Compounds. M.: Light Industry, 1979. 97 p. (in Rus.).

[4] Akhmedov V.N., Niyazov L.N., Rakhimov F.F., Ruzieva K.E., Panoev N.Sh. Hydrophobization in construction: Monograph. Bukhara Durdona Publishing House, 2018. 160 p. (in Rus.).

Резюме

В. Н. Ахмедов, Л. Н. Ниязов, Ф. Ф. Рахимов, Н. Ш. Паноев

ГИДРОЛИЗДЕНГЕН ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛДІҢ НЕГІЗІНДЕГІ ГИДРОФОБТЫ КРЕМНИЙОРГАНИКАЛЫҚ ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ АЛЫНУ ӘДІСІ

Мақалада гидролизденген полиакрилонитрил мен тетраэтоксисиланның негізіндегі гидрофобизаторды алудың мүмкіншіліктері қарастырылған. Зерттеулерде көрсетілгендей, алынған композицияның қасиеттері температура мен таңдалып алынған заттың қатынасына байланысты. Таңдалып алынған композицияның оптималды температура мәні 10-50°C аралығы болып табылады. Үлгілер ИҚ-спектрометрия, дифференциалды термиялық анализ әдістерімен зерттелінді. Алынған композиция берілген аналогтан гидрофобты қасиеттері бойынша төмендемейді, ал өңделген материалдардың бағасы алкилсиликонаттармен салыстырғанда 10-15%-ға төмен.

Түйін сөздер: полимер, гидролизденген полиакрилонитрил, кремнийорганикалық қосылыс, тұтқырлық, гидрофобизация, ерітінді.

Резюме

В. Н. Ахмедов, Л. Н. Ниязов, Ф. Ф. Рахимов, Н. Ш. Паноев

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОФОБНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

В статье рассмотрены возможности получения гидрофобизаторов на основе гидролизованного полиакрилонитрила и тетраэтоксисиланана. Как показали исследования, свойства получаемой композиции зависят от температуры и соотношения выбранных веществ. Оптимальной температурой получения желаемой композиции является интервал температуры 10-50 °С. Образцы были исследованы методами дифференциально термического анализа, ИК-спектрометрии. Полученная композиция по гидрофобизирующим свойствам не уступает существующим аналогам, а стоимость разработанных материалов на 10–15 % ниже по сравнению с алкилсиликонатами.

Ключевые слова: полимер, гидролизованный полиакрилонитрил, кремнийорганические соединения, вязкость, гидрофобизация, раствор.

УДК 542.94.943.7:547.821.412.7:(543.421/424+543.429.23)

А. П. СЕРЕБРЯНСКАЯ, Т. М. СЕЙЛХАНОВ, П. Б. ВОРОБЬЕВ

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

СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ 3-МЕТИЛ-4-ЦИАНПИРИДИНА И ИМИДА ПИРИДИН-3,4-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Аннотация. Разработаны высокоэффективные ванадийоксидные катализаторы окислительного аммонолиза 3,4-диметилпиридина получения с высоким выходом 3-метил-4-цианпиридина и имида пиридин-3,4-дикарбонической кислоты. Проведена наработка и идентификация синтезированных соединений различными физико-химическими методами. Строение и идентификация полученных соединений подтверждено данными ИК-, ЯМР ^1H - и ^{13}C -спектроскопии.

Ключевые слова: 3,4-диметилпиридин, окислительный аммонолиз, катализаторы, 3-метил-4-цианпиридин, имид пиридин-3,4-дикарбонической кислоты, спектроскопия.

3,4-Диметилпиридин до недавнего времени являлся одним из малоизученных соединений в ряду изомерных лутидинов. Из 3,4-лутидина получают препарат, активный против бактерий и простейших, применяемый в рыбоводстве [1]. Кроме того, из него можно получить кислород- и азот-содержащие производные, которые могут быть использованы в медицине. Нами разработаны катализаторы окислительного аммонолиза 3,4-диметилпиридина, обеспечивающие высокий выход 3-метил-4-цианпиридина или имида пиридин-3,4-дикарбонической кислоты, которые могут найти применение для получения высокотермостойких полимеров [2].

Из литературы известно, что в условиях окислительного аммонолиза на оксидных ванадий-алюминиевых катализаторах при низкой температуре у лутидинов несимметричного строения окисляется только одна метильная группа в положении 2 или 4 [3, 4]. На примере 3,4-лутидина показано, что при высоких температурах в реакцию вступает и вторая метильная группа в 3-положении, в результате чего образуется продукт внутримолекулярной циклизации – имид пиридин-3,4-дикарбонической кислоты, и предложен механизм его формирования [5].

Продолжая наши работы [5-11, 14], цель данного исследования – идентификация основных продуктов реакции окислительного аммонолиза 3,4-диметилпиридина методом ИК- и ЯМР-спектроскопии и обобщение результатов исследования реакции окислительного аммонолиза 3,4-диметилпиридина как метода получения ценных производных пиридина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный 3,4-диметилпиридин марки «ч.» после сушки и перегонки имел характеристики, отвечающие индивидуальному веществу: т. кип. 163,5–164,5°/760 мм, $d_4^{25}=0,9537$, $n_D^{25}=1,5099$ [12]. Установка с проточным

лабораторным реактором и методика проведения опытов описаны ранее [13]. Условия приготовления катализаторов и проведения реакции окислительного аммонолиза 3,4-диметилпиридина приведены в патентах [6-11].

Продукты реакции улавливали в скрубберах типа эрлифта, орошаемых водой. Условия анализа продуктов окислительного аммонолиза 3,4-лутидина описаны в работах [5, 14]. Продукты глубокого окисления анализировали на хроматографе «ЛХМ-8МД» с детектором по теплопроводности. Колонки из нержавеющей стали имели длину 3,5 м и внутренний диаметр 3 мм. Адсорбентом для определения СО служил активированный уголь марки «АГ-5» (0,25–0,50 мм), для СО₂ – полисорб-1 (0,16–0,20 мм). Температура термостата колонок 40 °С. Во всех опытах баланс по определяемым веществам составлял 95–100 %.

ИК-спектроскопический анализ синтезированных соединений проводили на ИК-спектрометре «Nicolet 5700» Корпорации «Thermo Electron Corporation» (США) в области 400–4000 см⁻¹. Полученный нами 3-метил-4-цианпиридин перекристаллизовывали из хлороформа. Выделившийся продукт в виде белых игл имел температуру плавления 46 °С. Элементный анализ дал следующие результаты: найдено С=71,4 % Н=5,7 % N=23,87 % вычислено: С=71,2 % Н=5,1 % N=23,7 %.

Имид пиридин-3,4-дикарбоновой кислоты перекристаллизовывали из этилового спирта и получили белые мелкие кристаллы с температурой плавления 224 °С (возгоняется). Элементный анализ этого соединения дал следующие результаты: найдено С=56,75 % Н=2,2 % N=18,4 % вычислено: С=56,76 % Н=2,7 % N=18,9 %.

Спектры ЯМР ¹Н и ¹³С снимали на спектрометре JNM-ECA Jeol 400 (частота 399.78 и 100.53 МГц соответственно) с использованием растворителя ДМСО-d₆. Химические сдвиги измерены относительно сигналов остаточных протонов или атомов углерода дейтерированного диметилсульфоксида.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наши исследования позволили подобрать бинарные ванадийоксидные катализаторы, промотированные добавками оксидов олова (IV), хрома (III) и циркония (IV), на которых в зависимости от температуры реакции с высоким выходом синтезированы либо 3-метил-4-цианпиридин (3-М-4-ЦП) [6-8], либо имид пиридин-3,4-дикарбоновой кислоты [9-11] (рисунок 1).

Влияние модификаторов на выход продуктов окислительного аммонолиза 3,4-лутидина представлено на рисунке 1.

Ценным аналитическим методом для исследования строения различных веществ в органической химии является инфракрасная спектроскопия.

Используя этот метод анализа, были выявлены отличия в строении основных продуктов реакции окислительного аммонолиза 3,4-лутидина, полученных при различных температурах. Так, ИК-спектр 3-метил-4-

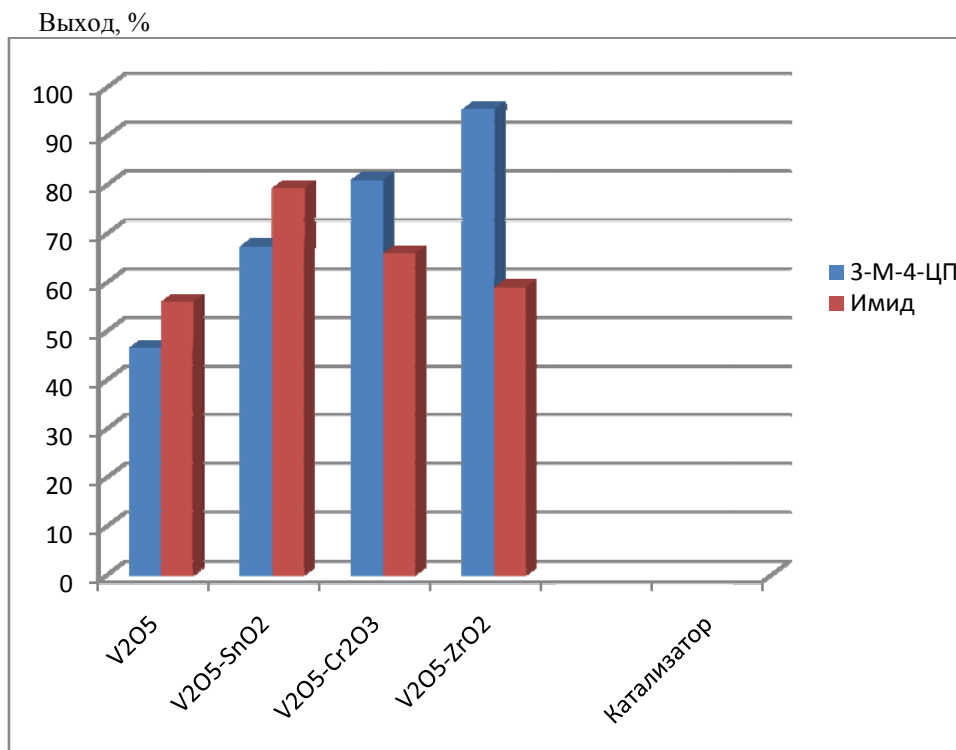


Рисунок 1 – Влияние модификаторов на выход продуктов окислительного аммонолиза 3,4-лутидина

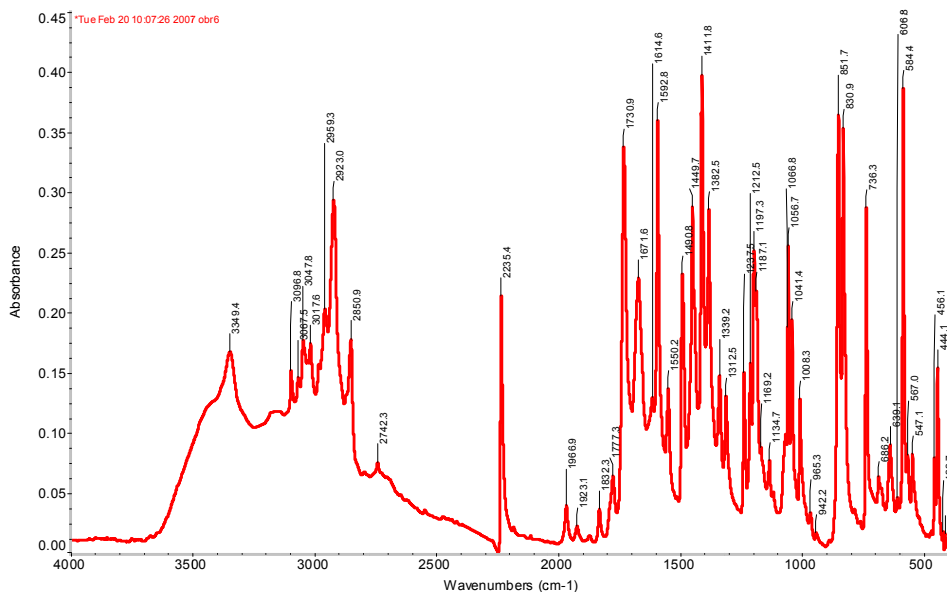


Рисунок 2 – ИК-спектр 3-метил-4-цианпиридина

цианпиридина, полученный в области температур до 330 °С (рисунок 2) содержит полосу поглощения 2232 см⁻¹, характерную для нитрильной группы [15].

Тогда как при температуре 350–380 °С среди продуктов реакции преобладал имид пиридин-3,4-дикарбоновой кислоты. В ИК-спектрах данного соединения (рисунок 3) полоса поглощения 2232 см⁻¹, характерная для нитрильной группы, исчезает, а фиксируются полосы поглощения 1777,7 и 1727,7 см⁻¹ (асимметричное и симметричное ν C=O, более низкочастотная полоса сильнее и шире), а также полоса 3015,4 см⁻¹, соответствующая группе NH [15].

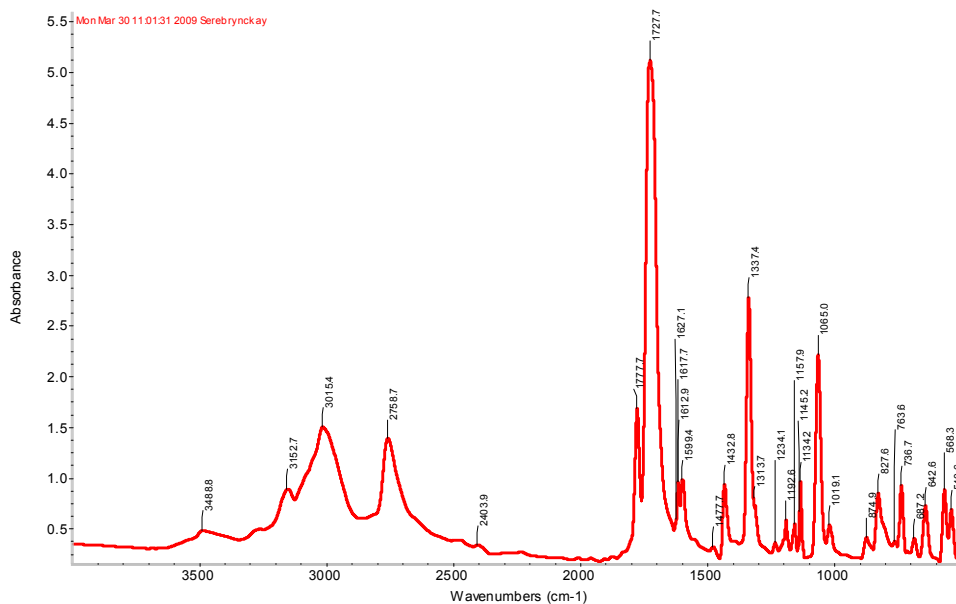
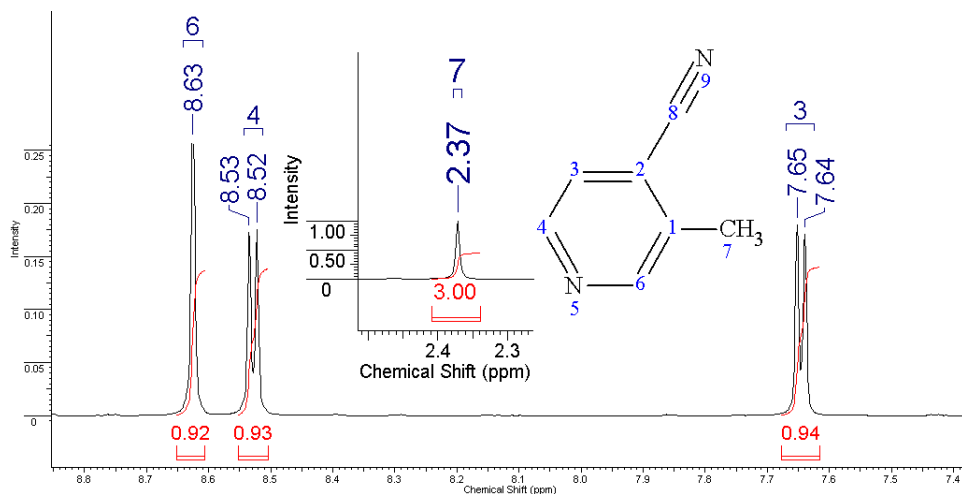


Рисунок 3 – ИК-спектр имида пиридин-3,4-дикарбоновой кислоты

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса является наиболее мощным инструментом выяснения структуры органического вещества.

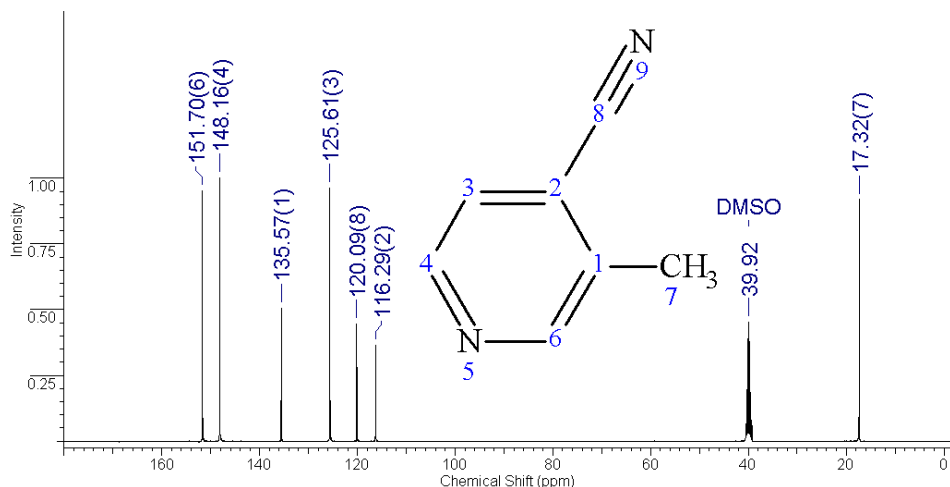
Подобно инфракрасной спектроскопии, ЯМР дает информацию о молекулярном строении химических веществ. Однако, она обеспечивает более полную информацию, чем ИК-спектроскопия, позволяя изучать динамические процессы в образце – определять константы скорости химических реакций, величину энергетических барьеров внутримолекулярного вращения. Также ЯМР-спектроскопия позволяет записывать спектры промежуточных частиц химических реакций.

Спектр ЯМР ¹H (рисунок 4) 3-метил-4-цианпиридина характеризуется присутствием в сильнополюной области при 2.37 м.д. трехпротонного синглетного сигнала метиленовых протонов Н-7, 7, 7. Находящиеся по соседству ароматические протоны пиридинового ядра Н-3 и Н-4 резонировали

Рисунок 4 – Спектр ЯМР ^1H 3-метил-4-цианпиридина in DMSO

ожидаемыми однопротонными дублетами с одинаковыми КССВ (3J 5.2 Гц) при 7.65 и 8.53 м.д. соответственно. Не имеющий по соседству других водородных ядер протон Н-6 резонировал однопротонным синглетом при 8.63 м.д.

В спектре ЯМР ^{13}C (рисунок 5) 3-метил-4-цианпиридина сигналы метильного (С-7) и нитрильного (С-8) углеродных атомов наблюдаются при 17.32 и 120.06 м.д. соответственно. Углеродные атомы пиридинового ядра резонировали при 116.29 (С-2), 125.61 (С-3), 135.57 (С-1), 148.16 (С-4) и 151.70 (С-6) м.д.

Рисунок 5 – Спектр ЯМР ^{13}C 3-метил-4-цианпиридина in DMSO

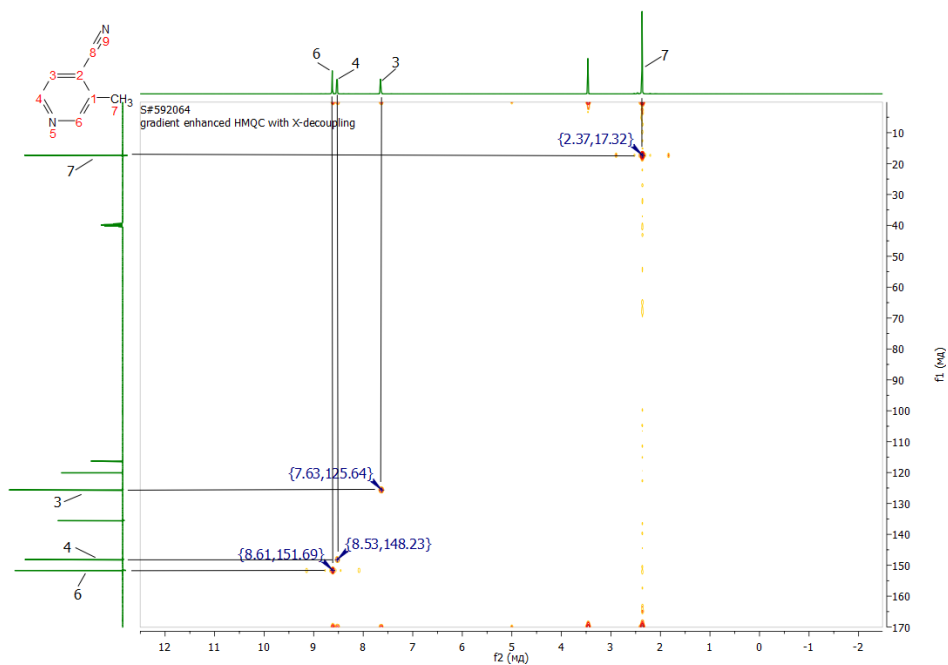


Рисунок 6 – Двумерный НМQC спектр 3-метил-4-цианпиридина in DMSO

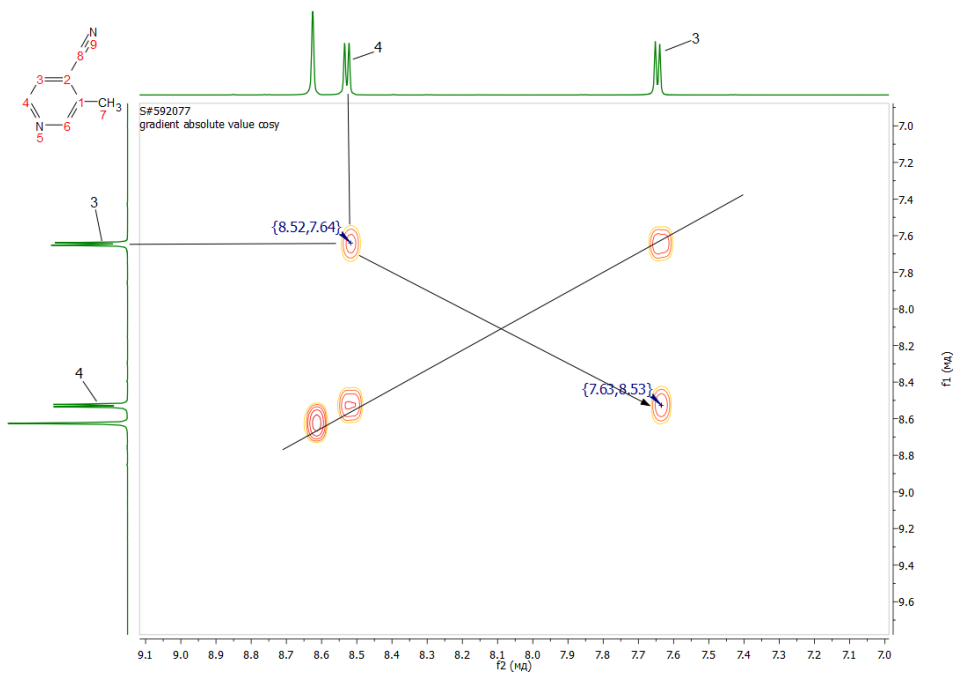


Рисунок 7 – Двумерный COSY спектр 3-метил-4-цианпиридина in DMSO

Строение 3-метил-4-цианпиридина подтверждено также методами двумерной спектроскопии ЯМР COSY (^1H - ^1H) и HMQC (^1H - ^{13}C), позволяющей установить спин-спиновые взаимодействия гомо- и гетероядерной природы (рисунки 6, 7). Наблюдаемые корреляции в молекуле представлены на схемах. В спектрах ^1H - ^1H COSY 3-метил-4-цианпиридина наблюдаются спин-спиновые корреляции через три связи протонов соседних метиновых групп H^3 - H^4 пиридинового кольца кросс-пиками с координатами при 7.63, 8.53 и 7.64, 8.52. Гетероядерные взаимодействия протонов с атомами углерода через одну связь были установлены с помощью спектроскопии ^1H - ^{13}C HMQC для всех присутствующих в соединении пар: H^7 - C^7 (2.37, 17.32), H^3 - C^3 (7.63, 125.64), H^4 - C^4 (8.53, 148.23) и H^6 - C^6 (8.61, 151.69).

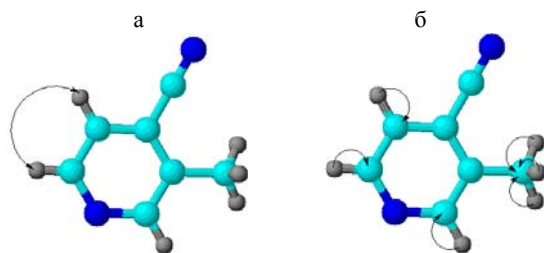


Схема корреляций в спектрах COSY (а) и HMQC (б)

На рисунке 8 представлен спектр ЯМР ^1H имида пиридин-3,4-дикарбоновой кислоты, который характеризуется присутствием в ароматической области двух дублетных сигналов при 7.75 (1H, ^3J 4.8 Гц) и 9.00 (1H, ^3J 5.2 Гц) м.д., принадлежащих пиридиновым протонам H-8 и H-9 соответственно. Ароматический протон H-2 проявился синглетным сигналом при

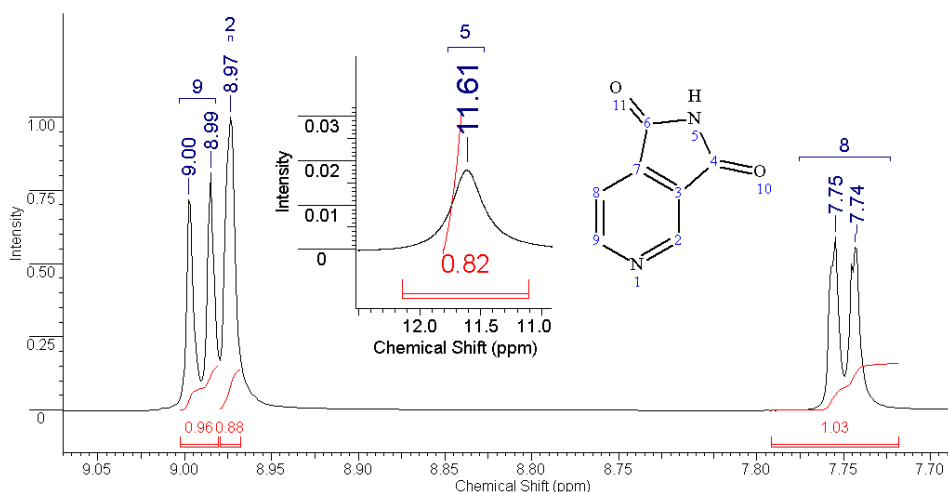


Рисунок 8 – Съемка ^1H спектра имида пиридин-3,4-дикарбоновой кислоты in DMSO

8.97 м.д. с интегральной интенсивностью 1H. В наиболее слабopольной области при 11.61 м.д. уширенным синглетом с интегральной интенсивностью 1H проявился имидный протон H-5.

В спектре ЯМР ^{13}C (рисунок 9) имида пиридин-3,4-дикарбоновой кислоты сигналы пиридиновых углеродных атомов наблюдаются при 117.30 (C-8), 127.24 (C-3), 140.70 (C-7), 144.47 (C-2) и 156.06 (C-9) м.д. Углеродные атомы имидной группы резонировали при 168.66 (C-4) и 169.11 (C-6) м.д.

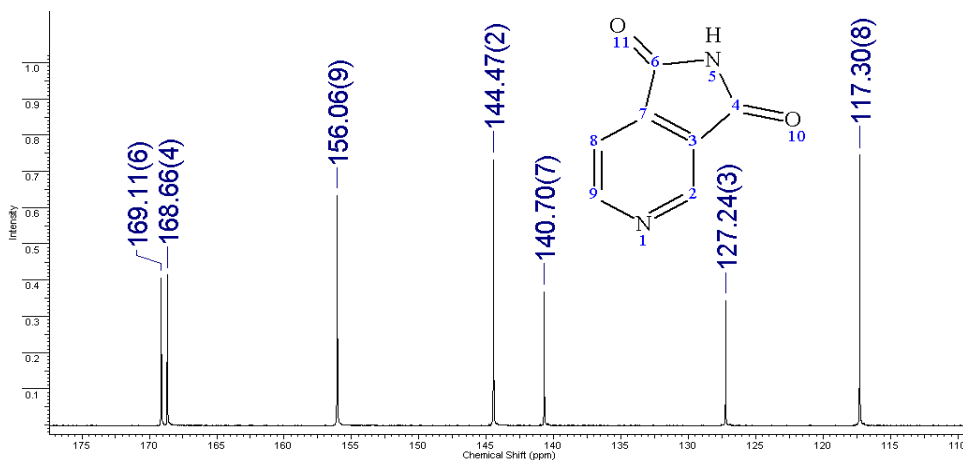


Рисунок 9 – Съемка ^{13}C спектра имида пиридин-3,4-дикарбоновой кислоты in DMSO

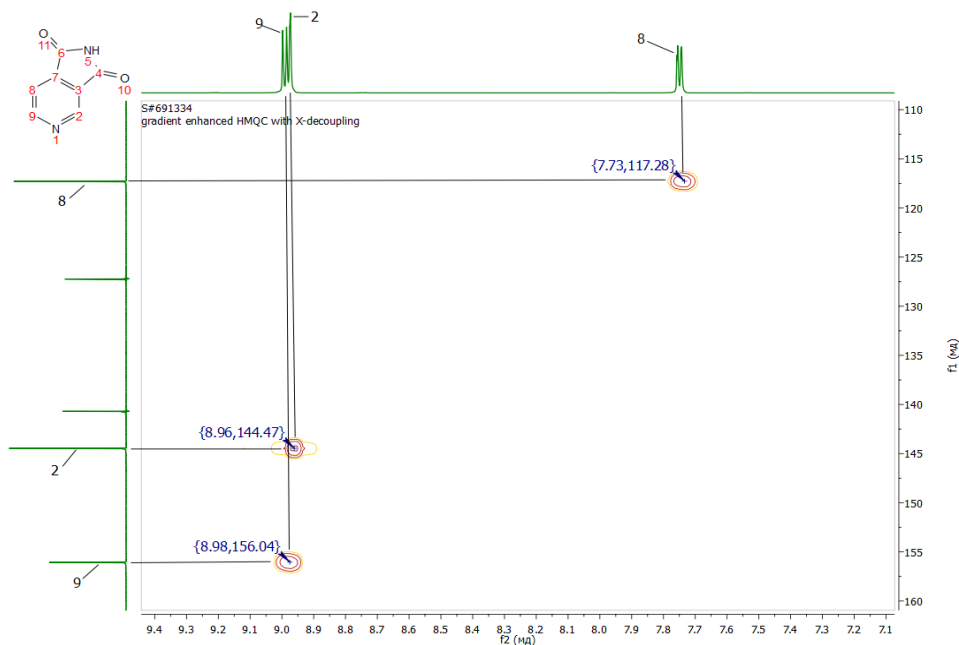


Рисунок 10 – Съемка HMQC спектра имида пиридин-3,4-дикарбоновой кислоты in DMSO

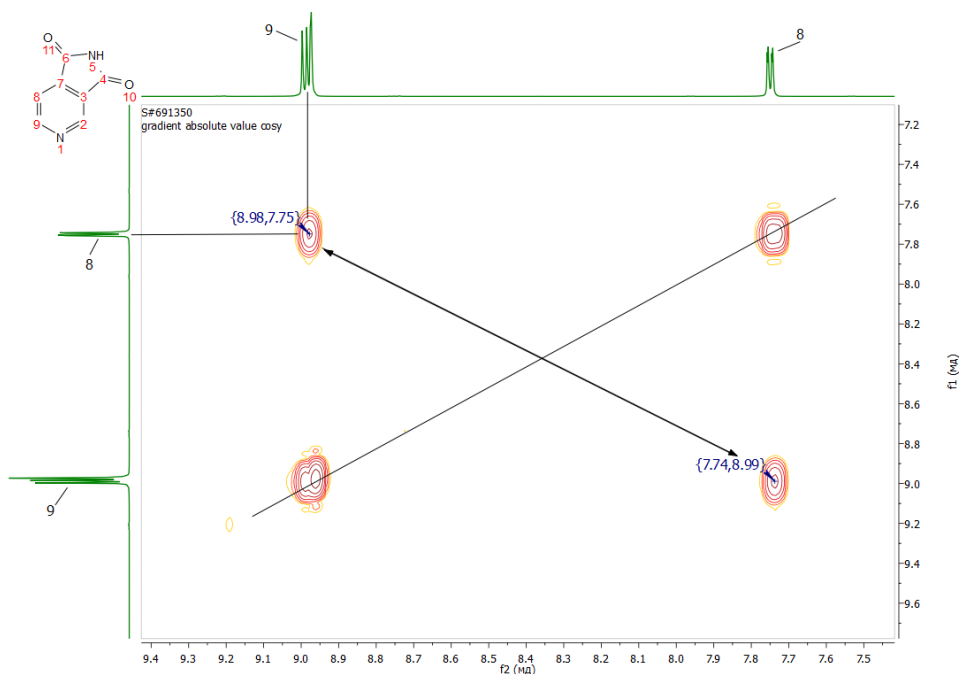
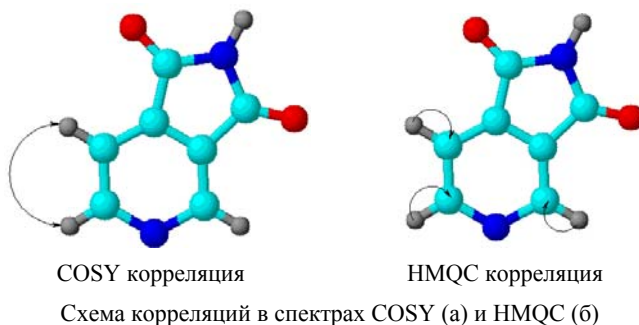


Рисунок 11 – Съемка COSY спектра имида пиридин-3,4-дикарбоновой кислоты in DMSO

Строение имида пиридин-3,4-дикарбоновой кислоты было подтверждено также методами двумерной спектроскопии ЯМР COSY (^1H - ^1H) и HMQC (^1H - ^{13}C) (рисунки 10, 11), позволяющей установить спин-спиновые взаимодействия гомо- и гетероядерной природы. Наблюдаемые корреляции в молекуле представлены на схемах. В спектрах ^1H - ^1H COSY имида пиридин-3,4-дикарбоновой кислоты наблюдаются спин-спиновые корреляции через три связи протонов соседних метиновых групп H^8 - H^9 пиридинового кольца кросс-пиками с координатами при 7.74, 8.99 и 8.98, 7.75. Гетероядерные взаимодействия протонов с атомами углерода через одну связь были установлены с помощью спектроскопии ^1H - ^{13}C HMQC для всех присутствующих в соединении пар: H^8 - C^8 (7.73, 117.28), H^2 - C^2 (8.96, 144.47) и H^9 - C^9 (8.98, 156.04).



Таким образом, в результате проведенного исследования нами разработаны эффективные модифицированные ванадийоксидные катализаторы окислительного аммонолиза 3,4-диметилпиридина, наработаны и идентифицированы с помощью элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии основные продукты, которые были представлены 3-метил-4-цианпиридином и имидом пиридин-3,4-дикарбоновой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кубота Сабуро, Симидзу Масанао, Такасэ Йосиюки. Япон. патент № 1287,1969, РЖХим. 1970 6Н902П.
- [2] Кагарлицкий А.Д., Суворов Б.В. Синтез пиридинкарбоновых кислот как исходных продуктов для полимеров // В сб.: Химия и физ. химия полимеров. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1979. – Т. 49. – С. 3-20.
- [3] Кухарчик Н., Жвакова А. Идентификация продуктов каталитического окисления некоторых пиридиновых оснований воздухом в присутствии аммиака // Coll. Czech. Sl. Chem. Commun. – 1963. – Vol. 28, N 1. – P. 55-60. – <https://doi.org/10.1135/cccc19630055>.
- [4] Okada J., Morita S., Miwa Y. Studies on the Ammoxidation of the N-Heterocyclic Compounds. IV. Vapor-Phase Ammoxidation of Lutidine Isomers // Chem. & Pharmaceutical. Bull. – 1974. – Vol. 22, N 10. – P. 2402-2406. – <https://doi.org/10.1248/cpb.22.2402>.
- [5] Vorobyev P.B., Serebryanskaya A.P. Oxidative Ammonolysis of 3(4)-Methyl- and 3,4-Dimethylpyridines using vanadium oxide catalysts // Russian Journal of General Chemistry. – 2012. – Vol. 82, N 12. – P. 1987-1993. doi: 10.1134/S1070363212120146.
- [6] Инновационный патент № 20535 РК. Способ получения 3-метил-4-цианпиридина / Сембаев Д.Х., Серебрянская А.П., Воробьев П.Б. опубл. 15.12.2008, бюл. № 12.
- [7] Инновационный патент № 22746 РК. Катализатор для получения 3-метил-4-цианпиридина / Сембаев Д.Х., Воробьев П.Б., Серебрянская А.П., Никитина А.И. опубл. 16.08.2010, бюл. № 8.
- [8] Инновационный патент № 24851 РК. Катализатор для получения 3-метил-4-цианпиридина / Серебрянская А.П., Воробьев П.Б. опубл. 15.11.2011, бюл. № 11.
- [9] Инновационный патент РК № 29613 РК. Способ получения имида пиридин-3,4-дикарбоновой кислоты / Воробьев П.Б., Серебрянская А.П. опубл. 16.03.2015, бюл. № 3.
- [10] Инновационный патент РК № 30771 РК. Катализатор получения имида пиридин-3,4-дикарбоновой кислоты / Воробьев П.Б., Серебрянская А.П. опубл. 25.12.2015, бюл. № 12.
- [11] Патент на полезную модель № 2858 РК. Катализатор получения имида пиридин-3,4-дикарбоновой кислоты / Серебрянская А.П., Воробьев П.Б. опубл. 11.06.2018, бюл. № 21.
- [12] Справочник химика. – Т. II. – Л.-М.: Химия, 1964. – 1168 с.
- [13] Кагарлицкий А.Д., Кудинова В.С., Рафиков С.Р., Сембаев Д.Х., Суворов Б.В. О роли доноров водорода в реакциях каталитического парофазного окисления органических соединений // Изв. АН КазССР. Сер. хим. – 1966. – № 2. – С. 23-29.
- [14] Воробьев П.Б., Серебрянская А.П., Курмакызы Р., Сембаев Д.Х. Относительная реакционная способность 3- и 4-пиколинов и 3,4-лутидина в условиях окислительного аммонолиза на V-Sn-оксидном катализаторе // Хим. журн. Казахстана. – 2007. – № 4. – С. 190-197.
- [15] Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 216 с.

REFERENCES

- [1] Kubota Saburo, Simidzu Masanao, Takasje Josijuki. Japon. patent № 1287, 1969, RZhHim. 1970 6N902P.
- [2] Kagarlickij A.D., Suvorov B.V. Sintez piridinkarbonovyh kislot kak ishodnyh produktov dlja polimerov // V sb.: Himija i fiz. himija polimerov. Alma-Ata: Nauka KazSSR, 1979. Vol. 49. P. 3-20.

- [3] Kuharchik N., Zhvakova A. Identifikacija produktov kataliticheskogo okislenija nekotoryh piridinovyh osnovanij vozduhom v prisutstvii ammiaka // Soll. Czech. Sl. Chem. Commun. 1963. Vol. 28, N 1. P. 55-60. <https://doi.org/10.1135/ccccc19630055>.
- [4] Okada J., Morita S., Miwa Y. Studies on the Ammoxidation of the N-Heterocyclic Compounds. IV. Vapor-Phase Ammoxidation of Lutidine Isomers // Chem. & Pharmaceutical. Bull. 1974. Vol.22, N 10. P. 2402-2406. <https://doi.org/10.1248/cpb.22.2402>.
- [5] Vorobyev P.B., Serebryanskaya A.P. Oxidative Ammonolysis of 3(4)-Methyl- and 3,4-Dimethylpyridines using vanadium oxide catalysts // Russian Journal of General Chemistry. 2012. Vol. 82, N 12. P. 1987-1993. doi: 10.1134/S1070363212120146.
- [6] Innovacionnyj patent № 20535 RK. Sposob poluchenija 3-metil-4-cianpiridina / Sembaev D.H., Serebrjanskaja A.P., Vorob'ev P.B. opubl. 15.12.2008, bjul. № 12.
- [7] Innovacionnyj patent № 22746 RK. Katalizator dlja poluchenija 3-metil-4-cianpiridina / Sembaev D.H., Vorob'ev P.B., Serebrjanskaja A.P., Nikitina A.I. opubl. 16.08.2010, bjul. № 8.
- [8] Innovacionnyj patent № 24851 RK. Katalizator dlja poluchenija 3-metil-4-cianpiridina / Serebrjanskaja A.P., Vorob'ev P.B. opubl. 15.11.2011, bjul. № 11.
- [9] Innovacionnyj patent RK № 29613 RK. Sposob poluchenija imida piridin-3,4-dikarbonovoj kisloty / Vorob'ev P.B., Serebrjanskaja A.P. opubl. 16.03.2015, bjul. № 3.
- [10] Innovacionnyj patent RK № 30771 RK. Katalizator poluchenija imida piridin-3,4-dikarbonovoj kisloty / Vorob'ev P.B., Serebrjanskaja A.P. opubl. 25.12.2015, bjul. № 12.
- [11] Patent na poleznuju model' № 2858 RK. Katalizator poluchenija imida piridin-3,4-dikarbonovoj kisloty / Serebrjanskaja A.P., Vorob'ev P.B. opubl. 11.06.2018, bjul. № 21.
- [12] Spravochnik himika. Vol. II. L.-M.: Himija, 1964. 1168 p.
- [13] Kagarlickij A.D., Kudinova V.S., Rafikov S.R., Sembaev D.H., Suvorov B.V. O roli donorov vodoroda v reakcijah kataliticheskogo parofaznogo okislenija organicheskikh soedinenij // Izv. AN KazSSR. Ser. him. 1966. N 2. P. 23-29.
- [14] Vorob'ev P.B., Serebrjanskaja A.P., Kurmakyzy R., Sembaev D.H. Otnositel'naja reakcionnaja sposobnost' 3- i 4-pikolinov i 3,4-lutidina v uslovijah okislitel'nogo ammonoliza na V-Sn-oksidnom katalizatore // Him. zhurn. Kazahstana. 2007. N 4. P. 190-197.
- [15] Nakanisi K. Infrazrasnye spektry i stroenie organicheskikh soedinenij. M.: Mir, 1965. 216 p.

Резюме

А. П. Сereбрянская, Т. М. Сейлханов, П. Б. Воробьев

3-МЕТИЛ-4-ЦИАНПИРИДИН ЖӘНЕ ПИРИДИН-3,4-ДИКАРБОН ҚЫШҚЫЛЫ ИМИДІНІҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ИДЕНТИФИКАЦИЯСЫ

3,4-Диметилпиридин тотығаты аммолизі үшін жоғары тиімді ванадий оксиді катализаторлары 3-метил-4-цианопиридин және пиридин-3,4-дикарбон қышқылы имидін алу үшін жоғары өнімділікке ие болды. Синтезделген қосылыстарды әртүрлі физика-химиялық әдістермен дайындау және идентификациялау жүргізілді. Алынған қосылыстардың құрылымы мен идентификациясы IR-, NMR 1H- және 13C-спектроскопия мәліметтері бойынша расталды.

Түйін сөздер: 3,4-диметилпиридин, тотықтыра аммолиздеу, катализаторлар, 3-метил-4-цианопиридин, пиридин-3,4-дикарбон қышқылының имиді, спектроскопия.

Summary

A. P. Serebryanskaya, T. M. Sailkhanov, P. B. Vorobyev

**SYNTHESIS AND IDENTIFICATION OF 3-METHYL-4-CIANPYRIDINE
AND IMIDE OF PYRIDINE-3,4-DICARBOXYLIC ACID**

Highly effective vanadium oxide catalysts for the 3,4-dimethylpyridine ammoxidation for the obtaining of 3-methyl-4-cyanopyridine and the imide pyridine-3,4-dicarboxylic acid have been developed. The accumulation and identification of the synthesized compounds by various physicochemical methods was carried out. The structure and identification of the obtained compounds were confirmed by the data of IR-, NMR ¹H- and ¹³C-spectroscopy.

Key words: 3,4-dimethylpyridine, ammoxidation, catalysts, 3-methyl-4-cyanopyridine, imide of pyridine-3,4-dicarboxylic acid, spectroscopy.

М. Б. УМЕРЗАКОВА, В. Д. КРАВЦОВА, Р. Б. САРИЕВА, Ж. Н. КАЙНАРБАЕВА

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

ТРОЙНАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА С ПОЛИМЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ

Аннотация. Приведены результаты исследований по получению тройных композиций на основе алициклического полиимида с пластифицирующими добавками полиакриламида и полиэтиленгликоля, показаны особенности их получения. Получены двойные полимерные смеси при различных исходных соотношениях полиакриламида и полиэтиленгликоля методом механического смешения. На основании данных ИК-спектроскопии были найдены оптимальные соотношения вводимых компонентов (ПАА = 1,4 и ПЭГ = 1,0 мас.%). Только для этих концентраций полимеров, добавляемых в тройную композицию с алициклическим полиимидом, получены прозрачные пленки, для полисмесей с большим содержанием ПЭГ (2–3 мас.%) в композиционном материале наблюдалось расслоение.

Ключевые слова: алициклический полиимид, полиакриламид, полиэтиленгликоль, Н-комплекс, совместимость.

В настоящее время полимерные смеси являются не только одним из направлений в модификации полимеров для расширения ассортимента марок уже существующих полимеров и областей их применения. Полимер-полимерные композиции могут рассматриваться как новые полимеры, которые образуют собственный класс и разнообразный ассортимент материалов, используемых в различных областях [1-3].

Многочисленные материалы на основе термостойких полиимидов, а именно пленки, волокна и пластмассы, используемые в электротехнической отрасли, в том числе энергосберегающих технологиях, постоянно требуют модификации их свойств применительно к конкретно поставленным задачам потребления [4].

В последние годы разработаны новые полиимидные материалы, обладающие высокой гидролитической стойкостью, устойчивые к действию агрессивных сред, паров воды с высоким уровнем электрофизических характеристик на основе полигетероциклов алициклического строения из диангирида трициклодецентетракарбоновой кислоты и ароматического диамина [5-8]. Однако эти полимеры характеризуются недостаточной термической стойкостью, которую можно улучшить введением в алициклический полиимид полифункциональных полимеров, способных взаимодействовать с амидокислотными группами, содержащимися в полиимиде. При термической обработке таких материалов могут произойти частичные сшивки полимер-полимерных композиций по реакционноспособным группам. Это сопровождается улучшением деформационно-прочностных и термических свойств материала [9, 10].

Цель работы – получение тройных композиционных материалов на основе алициклического полиимида с добавками полиакриламида и полиэтиленгликоля, а также исследование взаимодействий компонентов в композиционной смеси, обуславливающих их совместимость в материале.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиимид (ПИ) синтезировали одностадийной поликонденсацией диангирида трициклодеценттетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифениловым эфиром в N-метил-2-пирролидоне (МП, 40 мас.% раствор) в присутствии пиридина (6 мас.%) в качестве катализатора, процесс проводили при постепенном подъеме температуры от 80–90 до 140 °С в течение 5 ч.

Полиэтиленгликоль ММ=2000 (ПЭГ) и полиакриламид ММ = 210 000 (ПАА) фирмы Aldrich (США) марки «х.ч.», использовали без дополнительной очистки.

Тройные композиции на основе ПИ получали следующим образом: предварительно готовили гомогенные растворы ПАА+ПЭГ из 1% раствора ПЭГ в МП с добавками расчетного количества сухого ПАА, чтобы получить их необходимое соотношение. Смесь перемешивали в течение 1 ч при 50 °С, затем ее в определенных пропорциях добавляли в 30% растворы полиимида (с сохранением соотношения ПЭГ: ПАА = 1:1,0; 1:1,4; 1:2,0; 1:2,5 и 1:3,0 мас.% в расчете на 100 мас.% ПИ) и перемешивали в течение часа при 50 °С.

Композиционные пленки формировали методом полива растворов полиимида и композиций на его основе на стеклянные поверхности. С целью удаления растворителя пленки предварительно высушивали нагреванием в сушильном шкафу при температуре 90 °С в течение 0,3 ч, затем проводили дополнительную термообработку ступенчатым подъемом температуры от 140 до 225 °С на воздухе в течение 1,5 ч.

ИК-Фурье спектры растворов полисмесей, полиимидных пленок и композиционных пленок на его основе снимали на спектрометре «Nicolet 5700» производство Thermo Electron Corporation.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [9, 10] были получены положительные результаты по получению композиционных пленок на основе алициклического полиимида с полифункциональными полимерами, такими как ПЭГ и ПАА, проявляющие хорошую совместимость с ПИ в двойных системах. Пленки на их основе обладают улучшенными термическими свойствами по сравнению с исходным ПИ. В данной работе представляло интерес получение тройной композиции на основе алициклического ПИ, включающие оба этих полимера с различной функциональностью. ПАА и ПЭГ относятся к неионо-

генным поверхностно-активным веществам, в которых амидные и полиоксиэтиленовые блоки в соответствующих полимерах могут образовывать Н-комплексы с фрагментами остатков незациклизованной в имидный цикл амидокислотных групп в полиимиде. Благодаря этому, проявляется совместимость в композиционном материале, определяющая прочностные свойства композита [9].

Каким образом будет проявляться активность вводимых полимеров, а также для определения их оптимальных концентраций в композиционной смеси с ПИ были получены двойные полимерные смеси при различных исходных соотношениях на основе ПЭГ:ПАА = 1:0,25-1,5 мас.% методом механического смешения при $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч (для устранения возможной сшивки полифункциональных полимеров и утрате в данном случае растворимости).

Композиционные смеси ПЭГ+ПАА анализировали методом ИК- спектроскопии (рисунки 1, 2). Как видно из спектров исходных полимеров, характеристические полосы для ПЭГ (рисунок 1, кривая 1) прописываются острым пиком в области $1683,7\text{ см}^{-1}$ и соответствуют валентным колебаниям С-О связи [11]. В спектрах ПАА (рисунок 1, кривая 2) характеристическая полоса, ответственная за деформационные колебания амидных групп, прописывается дублетом. Такое проявление характеристических полос ПАА, по-видимому, связано с образованием самоассоциатов между амидными группами в сегментах полимера [11-13].

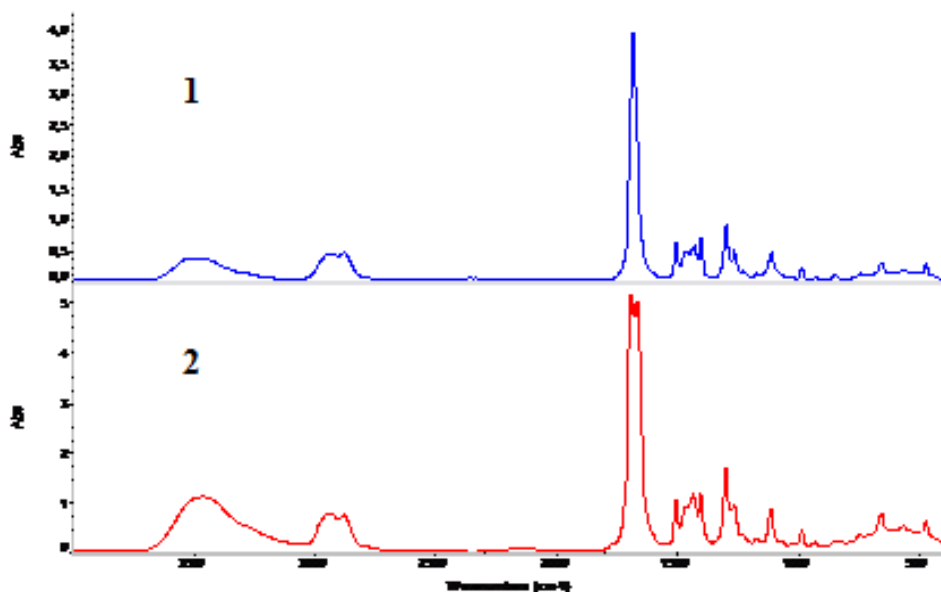


Рисунок 1 – ИК-спектры растворов полимеров на стеклах КВг:
1 – ПЭГ, 2 – ПАА

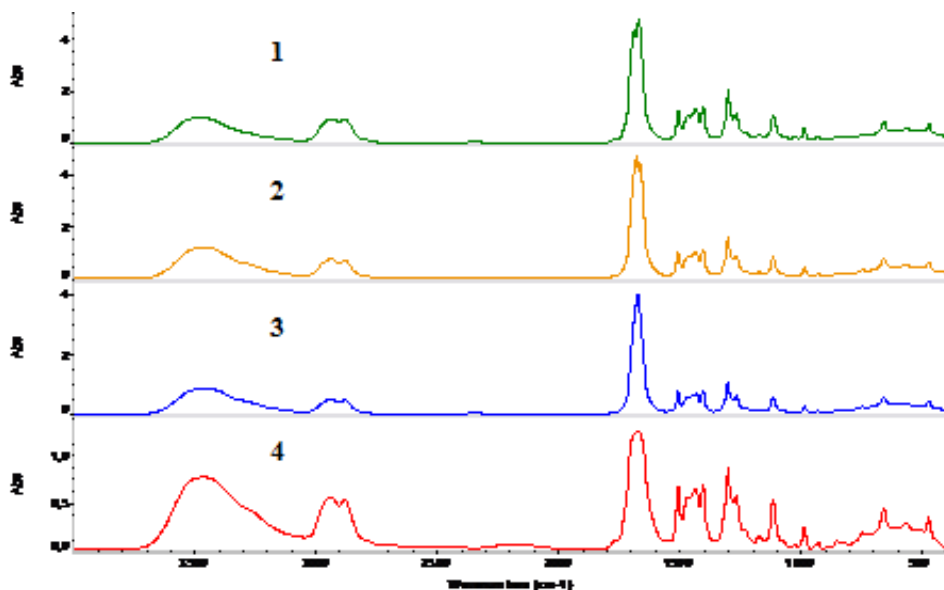


Рисунок 2 – ИК-спектры растворов полимерных смесей на стеклах КВг при соотношении ПЭГ:ПАА = 1:0,25 (1), 1:0,5 (2), 1:1 (3), 1:1,5 мас.% (4)

На спектрах смеси ПЭГ+ПАА различного состава (рисунок 2) по мере увеличения содержания ПАА от 0,5 до 1,5 мас.% наблюдается уширение характеристической полосы валентных колебаний в области 1672 см^{-1} , соответствующие как карбонильным группам ПЭГ, так амидным группам ПАА (рисунок 2, кривые 3, 4). Это происходит в результате образования водородных связей между функциональными группами полимеров, что способствует увеличению совместимости компонентов композиционной смеси [12, 13], т. е. соотношение полимеров ПЭГ:ПАА = 1:1,5 мас.% можно считать оптимальным для введения в ПИ для получения материала с хорошей совместимостью.

В работе были получены тройные композиции с различным исходным соотношением полимеров ПЭГ:ПАА = 1:1,0; 1:1,4 или 2,2; 2,5; 3,0 мас.% в расчете на 100 мас.% ПИ. Композиции на основе тройной смеси из ПИ+ПАА+ПЭГ получали механическим смешением при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Более высокая температура способствует гелеобразованию, в результате сшивок полифункциональных полимеров, образующих композиционную смесь [14].

На рисунках 3, 4 представлены ИК-спектры растворов исходного ПИ (рисунок 3) и композиций ПИ+ПАА+ПЭГ различного состава (рисунок 4).

Как видно из рисунка 4, при оптимальном соотношении в спектрах композиции ПИ+1,4мас.%ПАА+1мас.%ПЭГ происходит уширение и сдвиг на 10 см^{-1} полосы валентных колебаний при $1677,1\text{ см}^{-1}$, относящийся к амидокислотным группам ПИ, в сравнении со спектрами исходного ПИ, где эта полоса валентных колебаний кислотных групп прописывается при

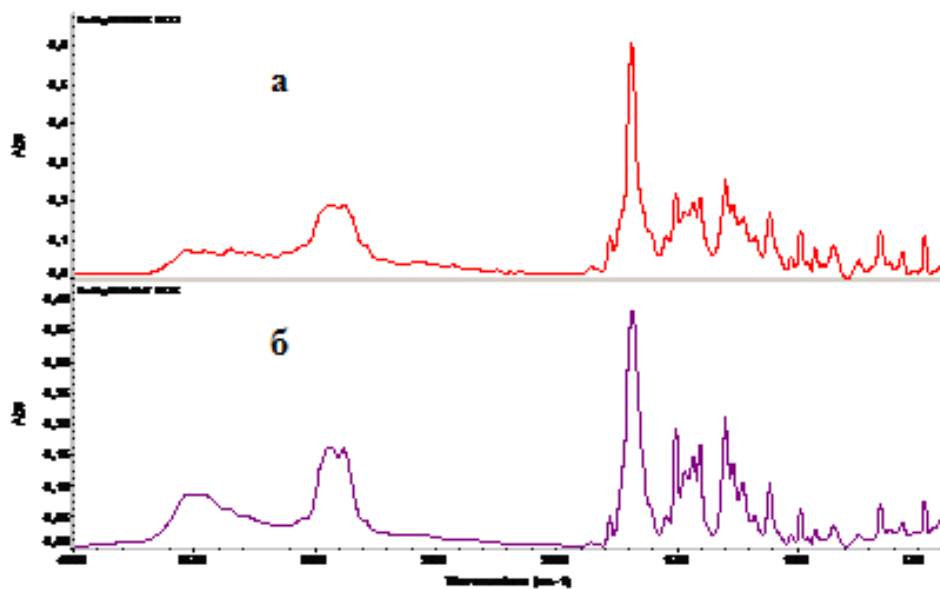


Рисунок 3 – ИК-спектры исходного ПИ (30-35 %) в растворе диметилацетамида (а) и метилпирролидона (б) на стеклах КВг

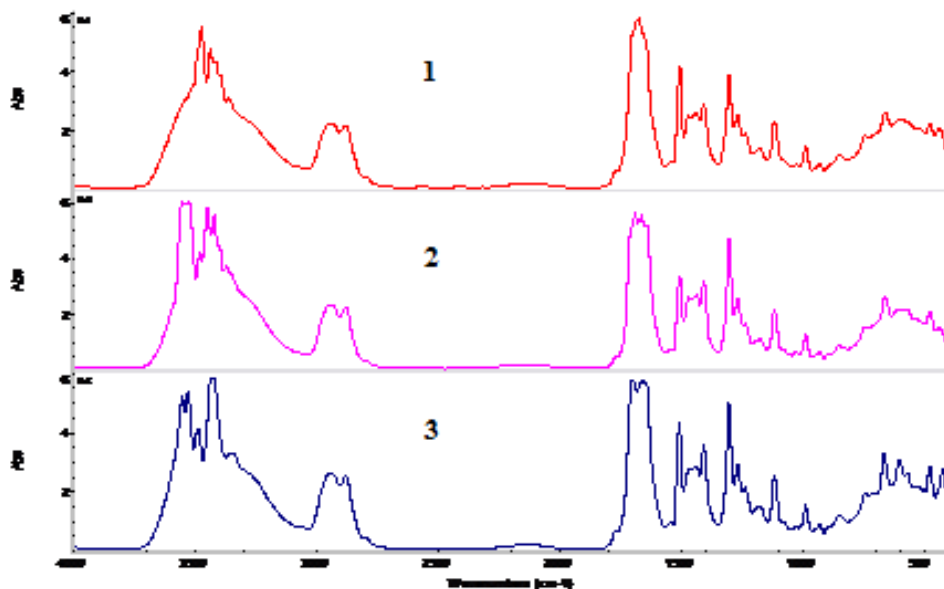


Рисунок 4 – ИК спектры тройных композиций на основе ПИ+1,4мас.% ПАА+1мас.%ПЭГ (1), ПИ+1,4мас.% ПАА+2мас.%ПЭГ (2), ПИ+1,4мас.% ПАА+2,5мас.% ПЭГ (3)

1667,7 см^{-1} (рисунок 3). Это свидетельствует об образовании водородных связей [11-13] в полимерной смеси между амидокислотными группами ПИ с функциональными группами ПАА. Можно также заметить, что в высокочастотной области, где прописываются валентные колебания, помимо ОН-групп амидокислоты ПИ и остатков H_2O (выделившейся в процессе поликонденсации), полосы валентных колебаний для концевых гидроксильных групп ПЭГ в области 2885,1–2935,1 и 3366,7–3475,5 см^{-1} подвергаются некоторой деформации. И по мере увеличения содержания ПЭГ до 2,5–3 мас.% на спектрах наблюдается деформация характеристической полосы амидокислотных групп при 1639,3–1687,9 см^{-1} (рисунок 4, кривая 2); 1647,1–1699,7 см^{-1} (рисунок 4, кривая 3). Это, возможно, происходит в результате поверхностных явлений [15], проявляющихся у полиэтиленгликоля по отношению к ПИ, так как ПЭГ относится к неионогенным поверхностно-активным веществам [16]. В частности, поверхностно-активные вещества способны изменять молекулярные свойства поверхности раздела и характер межфазных молекулярных взаимодействий [15]. А именно: ориентация адсорбированных молекул наружу полярными группами приводит к гидрофилизации поверхности и сближению ее свойств с водной фазой (присутствующая в данном случае в реакционном растворе ПИ в результате дегидратации H_2O в процессе равновесной поликонденсации). Ориентация наружу углеродными цепями вызывает гидрофобизацию поверхности. В данном случае ПЭГ в результате этих явлений, по-видимому, концентрируется на поверхности раздела фаз, вследствие чего и происходит деформация валентных колебаний характеристических полос на спектрах.

Из образующихся смесей были получены композиционные пленки. Как показал эксперимент, только для оптимальной концентрации компонентов тройной композиции ПИ+1,4мас.%ПАА+1мас.%ПЭГ были получены прозрачные пленки, т. е. термодинамически совместимые композиционные пленки. Для полисмесей с большим содержанием ПЭГ от 2 до 3 мас.% наблюдалось расслоение в композиционном материале (пленка мутнеет), что также свидетельствует об уменьшении совместимости компонентов в композиционном материале и что совпадает с данными ИК-спектроскопии. Расслоение в пленках происходит, по-видимому, вследствие образования агрегативных структур ПЭГ на поверхности ПИ.

Таким образом, нами получены тройные композиции на основе алициклического полиимида, полиэтиленгликоля и полиакриламида с хорошей совместимостью компонентов в материале.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кравченко Т.П., Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Косягина В.А. Научно-технические проблемы получения композиционных материалов на основе конструкционных термопластов // Пластические массы. – 2010. – № 10. – С. 32-36.

- [2] Баранов А.О., Котова А.В., Прут Э.В. Влияние характера химической реакции на структуру и свойства смесей при реакционном смешении полимеров // *Успехи химии*. – 1997. – Т. 66, № 10. – С. 972-984.
- [3] Мелешко Т.К. Электропроводящие пленкообразующие композиции на основе смеси полианилина и полиимида // *Высокомолек. соед.* 2009. Сер. А. – Т. 51, № 3. – С. 447-450.
- [4] Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. Перспективные пути создания новых термостойких материалов на основе полиимидов // *Химия и технология органических веществ, материалов и изделий*. – 2013. – № 4. – С. 145-149.
- [5] Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Бекмагаметова К.Х., Ахметтаев Д.Д. Электрические свойства алициклических полиимидов. – Алматы: Научное издание ТОО «Print-S», 2010. – 225 с.
- [6] Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Iskakov R.M., Korobova N. Electrical properties of fluorocontaining alicyclic polyimides // *J. Chem. and Chem. Engineer.* – 2015. – Vol. 9, N 1. – P. 31-37.
- [7] Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Korobova N.Ye., Sariyeva R.B. Obtaining and investigation of new metal-containing polymer compositions based on acyclic polyimide // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2017. – Vol. 90, N 11. – P. 1833-1839.
- [8] Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Коробова Н.Е., Вертянов Д.В. Медьсодержащие композиции на основе алициклического полиимида для микроэлектроники // *Изв. вузов. Электроника*. – 2017. – № 6. – С. 509-517.
- [9] Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Iskakov R.M., Sariyeva R.B. Polymeric composites based on alicyclic polyimide and Poly(ethylene glycol) // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2013. – Vol. 86, N 10. – P. 1605-1609.
- [10] Инновационный патент РК №20266. Полимерная композиция для получения пленки на основе алициклического полиимида и полиакриламида / Жубанов Б.А., Умерзакова М. Б., Кравцова В.Д., Исаков Р.М., Сариева Р.Б.; опубл. 15.12.2014; Б. № 12.
- [11] Гордон А., Форд Р. *Спутник химика*. – М.: Мир, 1976. – С. 202, 208.
- [12] Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. *Комплексно-радикальная полимеризация*. – М.: Мир, 1987. – 256 с.
- [13] Пимментел Дж., Мак-Клеллан О. *Водородная связь*. – М.: Мир, 1964. – 462 с.
- [14] Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А. *Основы химии высокомолекулярных соединений*. – М.: Химия, 1975. – С. 219.
- [15] *Краткая химическая энциклопедия*. – М.: Сов. Энциклопедия, 1965. – Т. 4. – С. 96, 102.
- [16] *Энциклопедия полимеров*. – М.: Сов. Энциклопедия, 1974. – Т. 2. – С. 430; – 1972. – Т. 1. – С. 30.

REFERENCES

- [1] Kravchenko T.P., Ermakov S.N., Kerber M.L., Kosgjagina V.A. Nauchno-tehnicheskie problemy poluchenija kompozicionnyh materialov na osnove konstrukcionnyh termoplastov // *Plasticheskie massy*. 2010. N 10. P. 32-36.
- [2] Baranov A.O., Kotova A.V., Prut Je.V. Vlijanie haraktera himicheskoj reakcii na strukturu i svojstva smesej pri reakcionnom smeshenii polimerov // *Uspehi himii*. 1997. Vol. 66, N 10. P. 972-984.
- [3] Meleshko T.K. Elektroprovodyashchie plenkoobrazuyushchie kompozicii na osnove smesi polianilina i poliimida // *Vysokomol. soed.* Ser. A. 2009. Vol. 51, N 3. P. 447-450.
- [4] Krut'ko Je.T., Prokopchuk N.R. Perspektivnyye puti sozdaniya novykh termostojkih materialov na osnove poliimidov // *Himija i tehnologija organicheskikh veshhestv, materialov i izdelij*. 2013. N 4. P. 145-149.
- [5] Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Bekmagametova K.H., Ahmettaev D.D. *Jelektricheskie svojstva aliciklicheskih poliimidov*. Almaty: Nauchnoe izdanie TОО «Print-S», 2010. 225 p.

- [6] Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Iskakov R.M., Korobova N. Electrical properties of fluorocontaining alicyclic polyimides // J. Chem. and Chem. Engineer. 2015. Vol. 9, N 1. P. 31-37.
- [7] Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Korobova N.Ye., Sarieva R.B. Obtaining and investigation of new metal-containing polymer compositions based on acyclic polyimide // Russ. J. Appl. Chem. 2017. Vol. 90, N 11. P. 1833-1839.
- [8] Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Korobova N.E., Vertyanov D.V. Medsoderzhashch kompozitsii na osnove alitsiklicheskogo poliimida dlya mikroelektroniki // Izv. vuzov. Elektronika. 2017. N 6. P. 509-517.
- [9] Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Iskakov R.M., Sarieva R.B. Polymeric composites based on alicyclic polyimide and Poly(ethylene glycol) // Russ. J. Appl. Chem. 2013. Vol. 86, N 10. P. 1605-1609.
- [10] Innovacionnyj patent RK №20266. Polimernaja kompozicija dlja poluchenija plenki na osnove alitsiklicheskogo poliimida i poliakrilamida / Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Iskakov R.M., Sarieva R.B.; opubl. 15.12.2014. B. # 12.
- [11] Gordon A., Ford R. Sputnik himika. M.: Mir, 1976. P. 202,208.
- [12] Kabanov V.A., Zubov V.P., Semchikov Ju.D. Kompleksno-radikal'naja polimerizacija. M.: Mir, 1987. 256 p.
- [13] Pimmentel Dzh., Mak-Klellan O. Vodorodnaja svjaz'. M.: Mir, 1964. 462 p.
- [14] Strepheev A.A., Derevickaja V.A. Osnovy himii vysokomolekuljarnyh soedinenij. M.: Himija, 1975. P. 219.
- [15] Kratkaja himicheskaja jenciklopedija. M.: Sov. Jenciklopedija, 1965. Vol. 4. P. 96, 102.
- [16] Jenciklopedija polimerov. M.: Sov. Jenciklopedija. 1974. Vol. 2. P. 430; 1972. Vol. 1. P. 30.

Резюме

*М. Б. Өмірзақова, В. Д. Кравцова,
Р. Б. Сариева, Ж. Н. Қайнарбаева*

ПОЛИМЕРЛІК ҚОСПАЛАРЫ БАР АЛИЦИКЛДІ ПОЛИИМИД НЕГІЗІНДЕГІ ҮШТІК КОМПОЗИЦИЯЛАР

Жұмыста полиакриламид кен полиэтиленгликольдің классификациялы қоспаларынан алициклді полиимид негізінде үштік композициялар алу бойынша зерттеулер нәтижелері келтірілген. Олардың алыну ерекшеліктері көрсетілген механикалық араластыру әдісімен полиакриламид пен полиэтиленгликольдің әртүрлі қатынастарда қос полимерлі қоспалар алынды. ИҚ-спектроскопия мәліметтері негізінде енгізілетін компоненттердің оптималды қатынастары (ПАА = 1,4 мен ПЭГ = 1,0 мас.%) табылды.

Түйін сөздер: алициклді полиимид, полиакриламид, полиэтиленгликоль, Н-кешені, үйлесімділік.

Summary

*M. B. Umerzakova, V. D. Kravtsova,
R. B. Sarieva, J. N. Kaynarbayeva*

TRIPLE COMPOSITION ON THE BASIS OF ALICYCLIC POLYIMIDE WITH POLYMERIC ADDITIVES

The paper studies the production of triple compositions based on polycyclic polyimide with plasticizing additives of polyacrylamide and polyethylene glycol. The features received, and it was obtained the double polymer mixture at different initial ratios of polyacrylamide and polyethylene glycol by the method of mechanical mixing. On the basis of data of IR spectroscopy of the studied polismata has been found the optimum ratio of the input components, PAA=1,4 wt.% and PEG=1wt.%. Only for these concentrations of added polymers in a triple composition with polycyclic polyimide were obtained transparent films for mixtures with a high content of PEG from 2 to 3 wt.% stratification in the composite material was observed.

Key words: polycyclic polyimide, polyacrylamide, polyethylene glycol, H-complex, compatibility.

*I. V. MATVEYEVA^{1, 2}, O. I. PONOMARENKO¹, A. E. DIYAROV¹,
N. A. NURSAPINA¹, SH. N. NAZARKULOVA¹, A. N. GURIN^{1, 2}, V. I. KIM¹*

¹Al-Farabi Kazakh national university, Almaty, Republic of Kazakhstan,
²RSE Institute of Nuclear Physics, Almaty, Republic of Kazakhstan

ESTIMATION OF HEALTH RISK INDEX DUE TO PRESENCE OF HEAVY METALS IN FOOD OF KYZYLORDA CITY (KAZAKHSTAN)

Abstract. This article presents the estimation of health risk index due to presence of heavy metals in food of Kyzylorda city. The main heavy metals (zinc, copper, cadmium, lead and manganese) were analyzed in some most commonly used locally produced food products of Kyzylorda city by atomic absorption spectrometry. The decomposition of food samples was done by mixture of sulfuric and nitric acids in a ratio of 1:1 without boiling to complete oxidation. The obtained data were used for the health risk index calculation.

The results showed the highest content of zinc in rice (93.8 mg/kg); lead – in cabbage (61.2 mg/kg); cadmium – in peels of onion (14.7 mg/kg); manganese – in peels of carrot (38.7 mg/kg); copper – in peels of onion (33.2 mg/kg).

Health risk index due to content of zinc and lead in potato and zinc in rice is high. Consumption of carrots, onions, cabbages and apples produced in Kyzylorda region has insufficient influence on health of local people, but the content of heavy metals in potato and rice is recommended to be controlled.

Keywords: heavy metals, food, Kyzylorda city, health risk index, estimation, atomic absorption spectrometry.

Introduction. The main problem of heavy metals in comparison with organic pollutants is their disability to be easily decomposed because of their non-degradable characteristics. As a result, heavy metals are accumulated into the food chain, resulting to health of the local population [1]. Heavy metals are regarded as the most dangerous pollutant to food security [2]. Serious systemic health problems would develop in human body as a result of excessive dietary intake of heavy metals such as Cd and Pb into human body [3]. Exposure to high concentration of Cd had been linked to human lung, prostate and renal cancer [4]. Pb was also deemed to have carcinogenic potential in humans, and do some adverse effects on human health such as cardiovascular, nervous system, blood and bone diseases [5, 6].

Although Cu is an essential trace element, its excessive concentration can threaten human health [7, 8]. Previous studies also showed that Cu toxicity could induce changes in cellular activities, such as regulation of lipid metabolism, neuronal activity, gene expression and resistance of tumor cells to chemotherapeutic drugs [9].

This study included investigation of content of main heavy metals (zinc, lead, cadmium, manganese and copper) in main food products of Kyzylorda city market. The most commonly used food products by local population for this

investigation were chosen. Among them are potato, carrot, onion, cabbage and apple. As in [10-12] high concentrations of heavy metals, especially cadmium and lead in rice were reported, rice from Kyzylorda city market was also included in this research.

MATERIALS AND METHODS

Object description. Kyzylorda region is characterized by a number of features, among which are socioeconomic conditions, low level of life quality in rural areas, lack of drinking water quality, and poor environmental situation due to Aral Sea issues (the processes of desertification, soil salinity over large areas, pesticide and herbicide pollution, heavy metal contamination) [13, 14].

At the territory of Kyzylorda region significant amount of mineral resources, such as zinc, lead, uranium, vanadium, gas and petroleum are located [15]. These mining activities have certainly increased the dispersal of toxic elements in Kyzylorda region. The presence of elements such as cadmium, copper, lead and zinc in soil and water samples obtained from Kyzylorda region was reported in [15].

Samples and sample pre-treatment description. The food samples were purchased at the local market of Kyzylorda city. The samples were washed with tap and distilled water. Peels of potato, carrot and onion were removed and were analyzed separately as individual samples. From apples, cores were removed and analyzed separately. The wetmaterial was dried in an oven at 30-40 °C and grinded.

Determination of heavy metals. The weighed mass was decomposed by wetashingina Kjeldahl flask of 300 ml. For this purpose tothe test samplea mixture of sulfuricand nitricacidsin a ratio of1:1 was added and gentlyheated without boiling to complete oxidation (i.e.cessation of the releaseof colored vapors of nitrogen oxides).The contents of the flask quantitatively was transferred toa 25 ml flask, diluted with distilled water. The obtained solution was filtered. The measurements of content of heavy metals wasdoneby atomic absorptions pectrometry [16].

Health risk index. The health risk index (HRI) was calculated by following formula (1):

$$HRI = DIM/R_{fd}, \quad (1)$$

where DIM is daily intake of heavy metals, mg/person/day; R_{fd} is the oral reference dose, $mg\ kg^{-1}\ body\ weight\ d^{-1}$. R_{fd} value for Zn, Pb, Cd, Mn and Cu is 1,5; 0,004; 0,001; 0,033; 0,04, respectively [17]. The health risk index values greater than one for human health were not considered safe [1].

The DIM was calculated by following equation (2):

$$DIM = C_m * C_f * D_{FI} / \text{body weight}, \quad (2)$$

where C_m is concentration of heavy metal in plants, mg/kg; C_f is conversion factor, which convert the fresh vegetable weight to dry weight; D_{FI} is daily intake of vegetables/food, kg/d. According to the food basket of Kazakhstan, each

citizen of Kazakhstan eat the following amounts: apple – 0.07 kg d⁻¹; onion – 0.05 kg d⁻¹; carrot – 0.05 kg d⁻¹; cabbage – 0.07 kg d⁻¹; potato – 0.26 kg d⁻¹; rice – 0.02 kg d⁻¹ [18]. Average adult weight for Kazakhstan was considered as 60 kg.

RESULTS AND DISCUSSION

The content of heavy metals in foodare presented in figure 1–5.

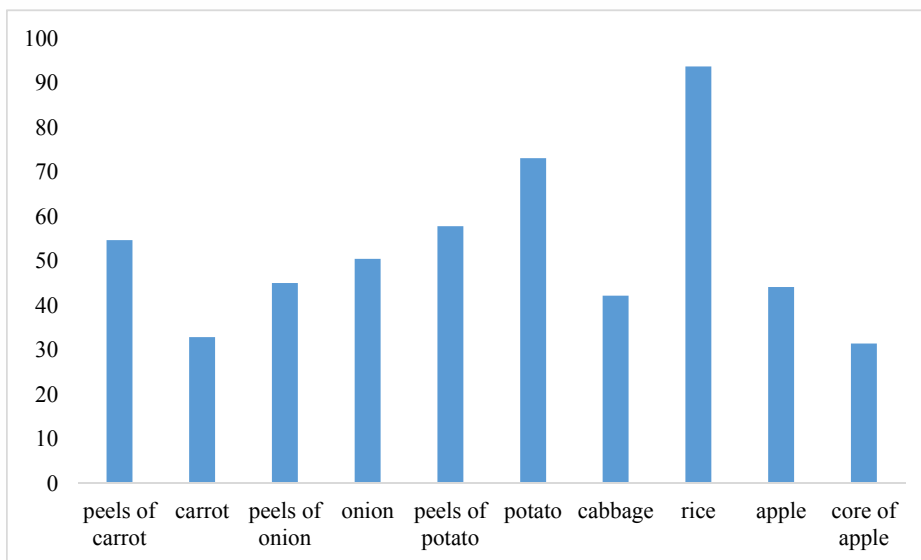


Figure 1 – The content of zinc in food, mg/kg

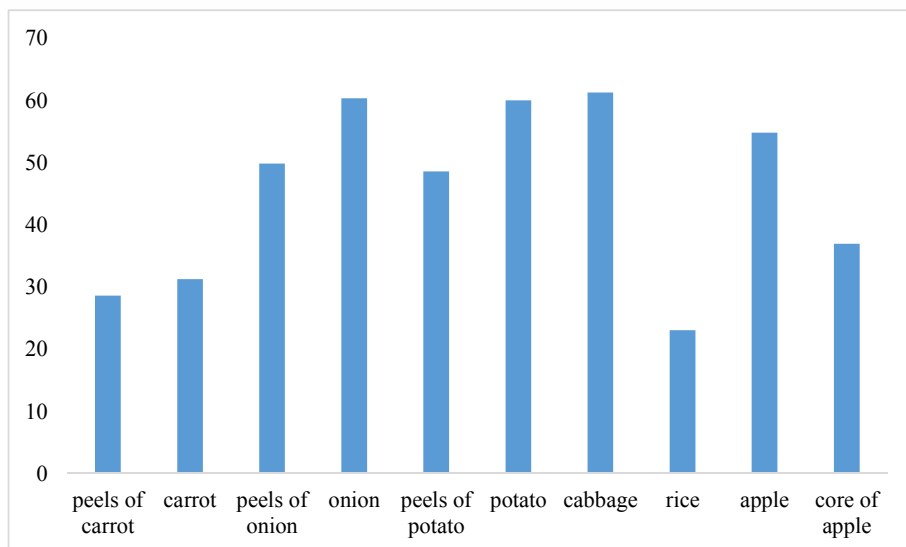


Figure 2 – The content of lead in food, mg/kg



Figure 3 – The content of cadmium in food, mg/kg

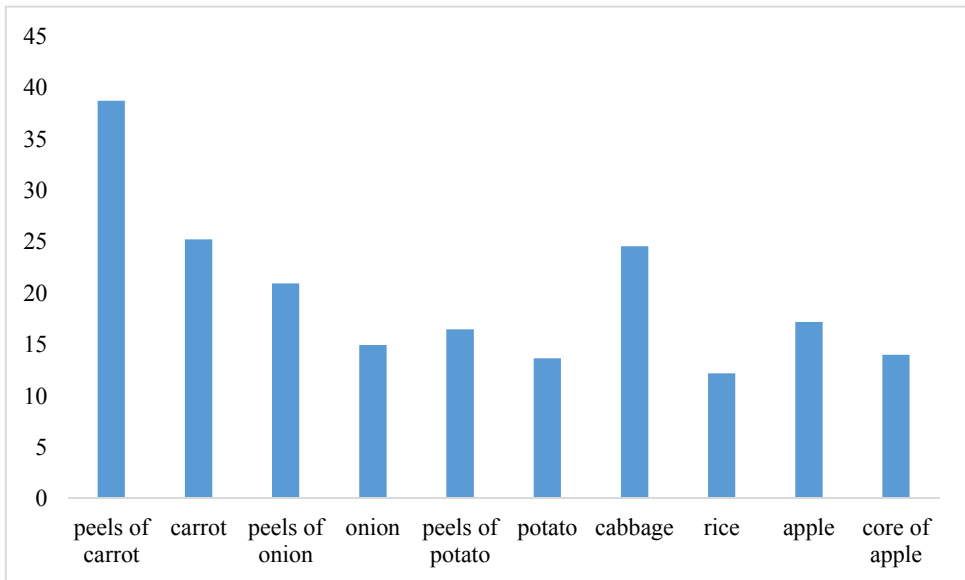


Figure 4 – The content of manganese in food, mg/kg

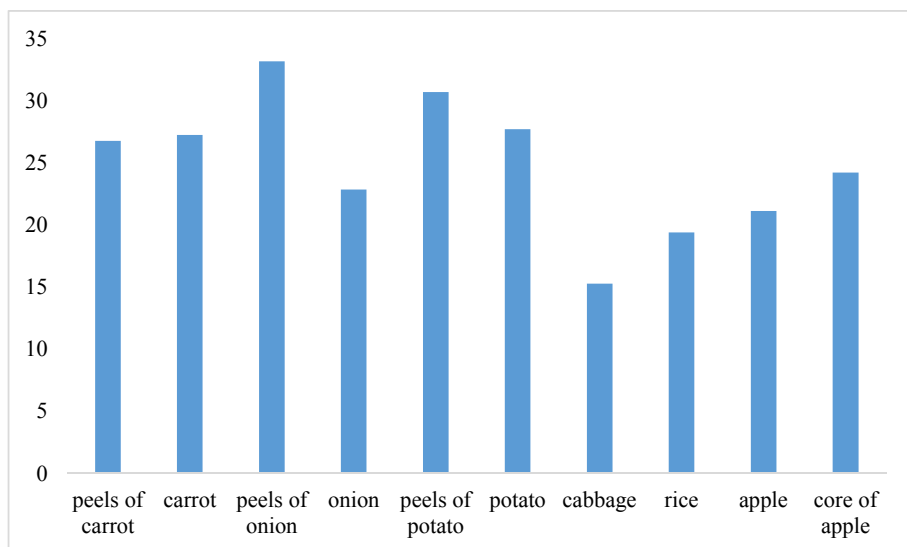
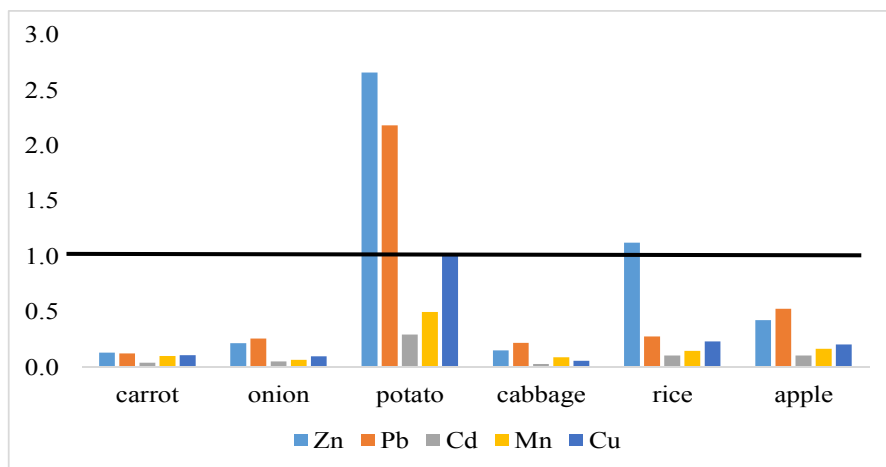


Figure 5 – The content of copper in food, mg/kg

The results showed the highest content of zinc in rice (93.8 mg/kg); lead – in cabbage (61.2 mg/kg); cadmium – in peels of onion (14.7 mg/kg); manganese – in peels of carrot (38.7 mg/kg); copper – in peels of onion (33.2 mg/kg). The content of heavy metals in peels of carrot is higher than in carrot. The content of heavy metals in peels of onion is similar to the values in onion. The content of zinc and lead in peels of potato is lower than in potato, but for cadmium, manganese and copper is verse situation. The content of cadmium and copper in core of apple was higher than in apple, but for zinc, lead and manganese is verse situation.

Based on the obtained experimental data the health risk index was calculated and the obtained data are presented in figure 6.



Health risk index

According to [1] index values greater than one for human health are not considered safe. Figure 6 shows that the health risk index due to content of zinc and lead in potato and zinc in rice are high, so it is not recommended to use them.

Although the content of zinc in all investigated food products is high, the health risk index showed the influence only in case of potato and rice. The content of lead is also high, but the health risk index showed the hazard only for potato.

So, it can be concluded that usage of carrot, onion, cabbage and apple produced in Kyzylorda city has insufficient influence on health of local people, but the content of heavy metals in potato and rice is recommended to be controlled.

Conclusion. The results showed the highest content of zinc in rice; lead – in cabbage; cadmium – in peels of onion; manganese – in peels of carrot; copper – in peels of onion. The content of heavy metals in peels of carrot is higher than in carrot. The content of heavy metals in peels of onion is similar to the values in onion. The content of zinc and lead in peels of potato is lower than in potato, but for cadmium, manganese and copper is verse situation. The content of cadmium and copper in core of apple was higher than in apple, but for zinc, lead and manganese is verse situation.

Health risk index due to content of zinc and lead in potato and zinc in rice are high. Usage of carrot, onion, cabbage and apple produced in Kyzylorda city has insufficient influence on health of local people, but the content of heavy metals in potato and rice is recommended to be controlled.

REFERENCES

- [1] Andleeb Mehmood, Muhammad Aslam Mirza, Muhammad Aziz Choudhary, Ki-Hyun Kim, Waseem Raza, Nadeem Raza, Sang Soo Lee, Ming Zhang, Jin-Hong Lee, Muhammad Sarfraz. Spatial distribution of heavy metals in crops in a wastewater irrigated zone and health risk assessment // *Environmental Research*. 2019. Vol.168. P. 382-388.
- [2] Mingjiang He, Haoran Shen, Zhangtao Li, Lu Wang, Fan Wang, Keli Zhao, Xingmei Liu, Ole Wendroth, Jianming Xu. Ten-year regional monitoring of soil-rice grain contamination by heavy metals with implications for target remediation and food safety // *Environmental Pollution*. 2019. Vol. 244. P. 431-439.
- [3] Yong Du, Lv Chen, Ping Ding, Lulu Liu, Qichan He, Bingzhi Chen, Yanying Duan. Different exposure profile of heavy metal and health risk between residents near a Pb-Zn mine and a Mn mine in Huayuan county, South China // *Chemosphere*. 2019. Vol. 216. P. 352-364
- [4] Waalkes, M.P. Cadmium carcinogenesis // *Mutat. Res. Fund Mol. Mech. Mutagen*. 2003. Vol. 533. P. 107-120.
- [5] Valko M., Morris H., Cronin M.T.D. Metals, toxicity and oxidative stress // *Curr. Med. Chem*. 2005. Vol. 12. P. 1161-1208.
- [6] Hannah Gardener, Jaelyn Bowen, Sean P. Callan. Lead and cadmium contamination in a large sample of United States infant formulas and baby foods // *Science of the Total Environment*. 2019. Vol. 651. P. 822-827.
- [7] Li-Mei Cai, Qiu-Shuang Wang, Jie Luo, Lai-Guo Chen, Run-Liang Zhu, Shuo Wang, Cui-Hua Tang. Heavy metal contamination and health risk assessment for children near a large Cu-smelter in central China // *Science of the Total Environment*. 2019. Vol. 650. P. 725-733.
- [8] Zhou J., Liang J.N., Hu Y.M., et al. Exposure risk of local residents to copper near the largest flash copper smelter in China // *Sci. Total Environ*. 2018. Vol. 630. P. 453-461.

[9] Gaetke M.L., Chow-Johnson S.H., Chow K.C. Copper: toxicological relevance and mechanisms // Arch. Toxicol. 2014. Vol. 88. P. 1929-1938.

[10] Kiomars Sharafi, Ramin Nabizadeh Nodehi, Masud Yunesian, Amir Hossein Mahvi, Meghdad Pirsahab, Shahrokh Nazmara. Human health risk assessment for some toxic metals in widely consumed rice brands (domestic and imported) in Tehran, Iran: Uncertainty and sensitivity analysis // Food Chemistry. 2019. Vol. 277. P. 145-155.

[11] Pirsahab M., Fattahi N., Sharafi K., Khamotian R., Atafar Z. Essential and toxic heavy metals in cereals and agricultural products marketed in Kermanshah, Iran, and human health risk assessment // Food Additives & Contaminants. 2016. Vol. 9. P. 15-20.

[12] Rezaiyan A.F., Hesari J. A study on contamination of white rice by cadmium, lead and arsenic in Tabriz // Journal of food research. 2014. Vol. 23. Is. 4. P. 581-594.

[13] Mazhitova Z.H. Environmentally sensitive diseases in children (clinic, pathomorphogenesis, diagnosis, treatment, rehabilitation): monograph. Almaty: edited by Professor Z. H. Mazhitova, 2007. P. 400.

[14] Toleutay U., Reznik V., Kalmatayeva Zh., Smigelskas K. Risk Factors of Breast Cancer in Kyzylorda Oblast of Kazakhstan: a Case-Control Study // Asian Pac J Cancer Prev. 2013. Vol. 14. Is.10. P. 5961-5964.

[15] Tattibayeva D., Nebot C., Miranda J.M., Cepeda A., Mateyev A., Erkebaev M., Franco C.M. A study on toxic and essential elements in rice from the Republic of Kazakhstan: comparing the level of contamination in rice from the European Community // Environ Geochem Health. 2016. Vol. 38. P. 85-98.

[16] Ponomarenko O.I., Botvinkina M.A., Matveyeva I.V. Methods of control of natural objects and environmental monitoring: educational-methodological handbook. Almaty: Kazakh University, 2014. 165 p.

[17] US-EPA IRIS // Database. <https://www.epa.gov/iris>.

[18] Минимальная потребительская корзина: определение и состав // интернет-страница.–2018. https://mojazarplata.kz/dohodyminimum/Prozhitochnyj_minimum/minimalnaja-potrebitelskaja-korzina.

Резюме

*И. В. Матвеева, О. И. Пономаренко, А. Е. Дияров, Н. А. Нурсапина,
Ш. Н. Назаркулова, А. Н. Гурин, В. И. Ким*

ҚЫЗЫЛОРДА ҚАЛАСЫНЫҢ (ҚАЗАҚСТАН) АЗЫҚ-ТҮЛІК ӨНІМДЕРІНДЕГІ АУЫР МЕТАЛДАРДЫҢ БОЛУЫНА БАЙЛАНЫСТЫ ДЕНСАУЛЫҚ ТӘУЕКЕЛІ ИНДЕКСІН БАҒАЛАУ

Мақалада Қызылорда қаласының азық-түлік өнімдеріндегі ауыр металдардың болуына байланысты денсаулық тәуекелі индексі бағалау нәтижелері ұсынылған. Негізгі ауыр металдар (мырыш, мыс, кадмий, қорғасын және марганец) Қызылорда қаласының ең жиі қолданылатын жергілікті азық-түлік өнімдері құрамында атомдық-абсорбциялық спектрометрия әдісін қолдану арқылы талданды. Азық-түлік өнімдері үлгілерін ыдырату 1:1 қатынастағы күкірт және азот қышқылдарының қоспасымен қайнатусыз, толық тотығуға дейін жүзеге асырылды. Алынған нәтижелер денсаулық тәуекелі индексі есептеу үшін пайдаланылды.

Нәтижелер күріш құрамындағы мырыштың ең жоғары мөлшерін (93,8 мг/кг) көрсетті; қорғасын - қырыққабатта (61,2 мг/кг); кадмий - пияз қабығында (14,7 мг/кг); марганец - сәбіз қабығында (38,7 мг/кг); мыс - пияз қабығында (33,2 мг/кг).

Картоп құрамындағы мырыш пен қорғасынның, күріш құрамындағы мырыштың болуына байланысты жоғары денсаулық тәуекелі индексі анықталды. Қызылорда қаласында өндірілген сәбіз, пияз, қырыққабат және алма өнімдерін қолдану жергілікті халықтың денсаулығына айтарлықтай әсер етпейді, алайда картоп пен күріштің құрамындағы ауыр металдардың мөлшерін бақылауда ұстау ұсынылады.

Түйін сөздер: ауыр металдар, азық-түлік өнімдері, Қызылорда қаласы, денсаулық тәуекелі индексі, бағалау, атомды-абсорбциялық спектрометрия.

Резюме

*И. В. Матвеева, О. И. Пономаренко, А. Е. Дияров, Н. А. Нурсатина,
Ш. Н. Назаркулова, А. Н. Гурин, В. И. Ким*

ОЦЕНКА ИНДЕКСА РИСКА ЗДОРОВЬЯ, ОБУСЛОВЛЕННОГО ПРИСУТСТВИЕМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ ГОРОДА КЫЗЫЛОРДА (КАЗАХСТАН)

В статье представлена оценка индекса риска здоровья, обусловленного присутствием тяжелых металлов в продуктах питания города Кызылорда. Основные тяжелые металлы (цинк, медь, кадмий, свинец и марганец) были проанализированы в нескольких наиболее часто используемых местных продуктах питания города Кызылорда методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Разложение образцов продуктов питания проводили смесью серной и азотной кислот в соотношении 1:1 без кипячения до полного окисления. Полученные данные были использованы для расчета индекса риска здоровья.

Результаты показали самое высокое содержание цинка в рисе (93,8 мг/кг); свинца - в капусте (61,2 мг/кг); кадмия - в кожуре лука (14,7 мг/кг); марганца - в кожуре моркови (38,7 мг/кг); меди - в кожуре лука (33,2 мг/кг).

Был установлен высокий индекс риска здоровья, обусловленного присутствием цинка и свинца в картофеле и цинка в рисе. Использование моркови, лука, капусты и яблок, произведенных в городе Кызылорда, оказывает незначительное влияние на здоровье местного населения, но содержание тяжелых металлов в картофеле и рисе рекомендуется контролировать.

Ключевые слова: тяжелые металлы, продукты питания, город Кызылорда, индекса риска здоровья, оценка, атомно-абсорбционная спектрометрия.

*U. JUSSIPBEKOV¹, M. OSHAKBAEV¹,
A. UTELBAYEVA², K. SHEKEYEVA³, O. TOREBEKOV¹*

¹A. Bekturov Institute of Chemical Science, Almaty, Republic of Kazakhstan,
²M. Ayezov, South-Kazakhstan state university, Shymkent, Republic of Kazakhstan,
³Central Asia university, Almaty, Republic of Kazakhstan

US PURIFIED SOIL FROM SLUDGE AS A CATALYST CARRIER

Abstract. In this article is considered using purified clay from oil sludge and utilize it as carrier of catalyst. Purified clay was converted to pillar structural form by polyhydro-complexes of aluminum chloride and was used to obtain rhodium catalyst containing nickel. Storage the hydrogen in the form of methylcyclohexane was carried out by hydrogenation of toluene in liquid phase at presence of rhodium support catalyst where as carrier is used pillar structural purified clay. The degree of using an internal surface of porous system is depended of the size particles.

Keywords: hydrogen, toluene, methylcyclohexane, rhodium, nickel catalyst, polyhydro-complexes, pillar structure, purified clay.

Introduction. When oil is produced, strong contamination of soil and water with drill cuttings containing hydrocarbons, and oil spills during its extraction are associated with a number of negative phenomena leading to "oiled" and degradation of the soil of huge areas. Naturally, after such an impact, the useful properties of the land are disturbed and require restoration, that is, remediation. Reclamation is a complex of measures aimed at restoring the former fertile qualities of the land, its biological and economic value, as well as improving the environmental conditions. The creation of a high-performance technology for processing oil-contaminated soils will solve the problem of their complete elimination with the return of land to the user, reduce environmental pollution and enable rational use of purification clay from waste [1, 2]. One of the way utilize the purification clay from oil sludge using them as carrier of catalyst at hydrogenation for storage hydrogen in the form as organic compound. Well known hydrogen is used in the production of various organic substances, in various industries [3]. Hydrogen is one of the environmentally friendly universal energy carrier in the transformation of energy with its participation. The technology of hydrogen production is simple and have an almost unlimited resource base. When introducing technologies of electrocatalytic production of hydrogen from water and the parallel formation of oxygen in the long term will open up the possibility of obtaining thermal energy from a cheap source. However, the low temperature of its liquefaction, the explosion hazard of gaseous hydrogen in case of non-compliance with safety regulations bring to the fore the problems of developing efficient and safe hydrogen storage systems. In our opinion, precisely these problems hinder the development of hydrogen energy and technology.

In accordance with the classification of the US Department of Energy, hydrogen fuel storage that use physical processes belong to the first group, and the use of 127torag-chemical processes are chemical methods, where hydrogen is in the form of a chemical compound or in special combinations with the medium of the material. The first group includes the conversion of gaseous hydrogen to a compact state in liquid form in cryogenic containers. Physico-chemical methods use storage by adsorbents (zeolites, activated carbon, hydrocarbon nanocomposites, etc.) and in the form of chemical compounds (alicates, organic and inorganic hydrides, etc.). At the same time, the development of economically viable catalysts for the decomposition of hydrogen-containing compounds, such as water, ammonia, methane, cyclohexane or polyethylene into hydrogen and into the corresponding compounds are promising in hydrogen energy. The main focus of [4] was the investigation of hydrogenation of aromatic hydrocarbons on bimetallic Pt-Pd putting on USY zeolite catalyst. In [5-7] are considered ways of obtaining sulphur resistant catalysts where metal atoms of support catalysts are modified by alloying, changing the metal particle size, or, changing the acid-base properties of the carrier. The researchers have focused their attention on the high sulphur tolerance of Pt, Pd or bimetallic PtPd on oxide aluminum, dioxide titanium and dioxide silica. Evidently, interest on bimetallic systems are increasing, because they show high selectivity and resistance at poisoning as well as improved activity and stability as confirmed by certain industrial processes [8]. Besides, the patent literature show that the combination of platinum and palladium, putting on alumina and zeolites, is effective for the hydrogenation of aromatic hydrocarbons in petroleum feedstocks containing sulfur compounds [9]. Also, here pointed out that the coexistence of the Pt and Pd in USY zeolite strongly enhances tetralin hydrogenation and improves sulfur tolerance, which depends on the Pd/Pt ratio and reaches a maximum value at a Pd:Pt molar ratio of 4:1 [10]. Bimetallic Pt-Pd putting on a silica-alumina substrate were studied to determine whether the sulfur tolerance of Pt improves when a second noble metal- Pd- is added to a carrier [11]. This silica-alumina substrate selected instead of zeolites in order to minimize the effect of coking on catalyst deactivation.

There are researches about catalytic hydrogenation with platinum metals such as Pt, Pd, Ru, Rh and their bimetallic systems but noble metals easily poisoned by a small amount of sulfur [12-17]. Recent studies have dealt with how to improve the activity of these catalysts and there sulfur resistance by adding another transition metal or using different support material. In the past few years native clays have been developed to prepare various porous pillared adsorbents and support systems for hydrogenation aromatic compounds [14, 16-21]. However, natural clay, bentonite, loses their porosity at heating above the 373K and has a little surface area. One of the possible way of preserving the porosity at heating of clay, is acidity treatment or giving for them pillar structural form. It is possible including supports between layer spaces of clay and named "Layered silicates with support" [18-21]. This material with pillar structural form have significant potential for application in industry, particularly, in petrochemistry, but there are

few studies of these types of materials. It was an incitement to develop the methods of their synthesis and research catalytic properties of modified clays. For obtaining pillar structural clays often used to polyhydrocomplexes of aluminum, transitive metals or organometallic compounds [19-21]. Analyzed having materials we decided to modify purification clay by polyhydrocomplexes of aluminum and use it as carrier for preparation support catalysts. The present work focuses using the intercalated purification clay as carrier of Rh-Ni and studying it as catalyst at the hydrogenation of aromatic compounds for storage hydrogen.

EXPERIMENTAL PART

The purified clay was collected from the "OzenmunaiGas" region Western Kazakhstan. The chemical composition was measured in weight %: (SiO₂) 54.0-56.0, (Al₂O₃) 18.0-24.0, (Fe₂O₃) 6.0-7.0, (MgO) 1.0-2.0, (Na₂O) 1.0-2.0, (H₂O) 9.0-10.0, and other organic ingredients 1.0. Cation-exchange is 64 mmol/100.0g clay. Aluminum (III) chloride, sodium hydroxide were of analytical grade, and used without further purification to prepare molybdenum polyhydrocomplexes. Other chemical reagents RhCl₃·2H₂O and NiCl₂·2H₂O were of analytical grade. Acidity of environment supervised by means of digital pH meter OP-208/1. Concentration of acids is varied from 0.5 mol/L to 3.0 mol/L.

X-ray diffraction samples were measured using a Rigaku D/Max 2200 VPC powder diffractometer with CuK_α radiation, accelerating voltage of 40 kV, emission current of 30mA, and scanning speed of 10⁰/min was used to determine the crystal phase composition of the prepared carrier at 20⁰C.

The textural properties of the support catalysts were evaluated from the N₂ adsorption-desorption isotherms obtained at 77K over the whole range of relative pressures, using a Micromeritics ASAP-2000 apparatus. Specific surfaces of catalysts calculated from these isotherms using the BET method in the 0.005-0.25 P/P₀ range. Temperature – programmed study catalysts were carried out in a semiautomatic Micromeritics TPD/TPR 2900 apparatus interfaced to a computer. Amount of Rh and Ni on support catalysts were determined using a Perkin-Elmer 3030 atomic absorption spectrophotometer. The analysis of reaction products were spent by chromatograph Chrom-4. Length of a column is 3 m, diameter – 3 mm filled by firm carrier « Chromaton-N » processed with liquid phase « Polyethylenglycoladipate » (15 wt.% of the carrier). Temperature of a column 373K, temperature of the evaporator 423K. Carrier gas – argon, velocity of the carrier gas – 50 cm³/min.

Preparation of pillared clays carried out as in [20, 21]. Suspension of purified clay prepared in water and mixed up during 6 h, pH-water extract of clay makes ~ 8-9. The polyhydroxocomplex was obtained by adding gradually the solution of sodium hydroxide to aqueous solution of aluminum (III) chloride. Concentration of aluminum (III) chloride change from 5.0 to 30.0 mmole Al³⁺ per gram clay. For prevent from coagulation of the solution polyhydroxocomplexes of aluminum it slowly added to suspension of clay. After endurance this system

during the 24 h, a deposit was washed by water and condensed. The paste after separating from a liquid phase undergoes to dry at the room temperature (48h), then at 110⁰C for 2h with the subsequently rising the temperature up to 160⁰C (4h). After cool off it to the room temperature a firm mass was pounded to a powder and sifted to different fractions with the certain sizes of particles. Fractions of pillar structural bentonite with particles of the size less 2.0 mm was impregnated by aqueous solutions of RhCl₃·2H₂O, then NiCl₂·2H₂O at room temperature. Subsequently, from suspension was evaporated water at mixing, then obtained paste was dried at 120⁰C in air for 6 h and finally calcinated in air at 300⁰C for 4 h. The amount of Rh and Ni containing on the pillar structural clay were changed from 0.1 to 1.0 wt. %. A molar ratio Rh:Ni is varied from 1:1 up to 9:1. Before experience the pattern of the catalyst about 0.1g was reduced in the stream of hydrogen (50 cm³/min) at a heating rate 4⁰C/min up to a final temperature 350⁰C and kept at this condition for 2 h. After reduction the catalyst was cooled to room temperature in the same flow of hydrogen and under a layer of n-hexane was transferred to a steel autoclave (working capacity 100 cm³) which supplied by mixer and interfaced to a computer. For hydrogenation had taken 50cm³ mixture of aromatic hydrocarbon and n-hexane [V(arom.):V(n-hexane) = 1:1]. Dilution by n-hexane made for dispersion of heat allocated at hydrogenation and aspiration process to spend in conditions of ideal mixture. In order to determine resistance of developing Rh-Ni/Carrier at hydrogenation used toluene containing sulfur compounds such as thiophene – 0.04 wt.%. The range of the applied process parameters – temperature, pressure and amount of catalyst based on the results of preliminary experiments.

Initial rate of hydrogenation was defined from the change concentration of aromatic hydrocarbon due to of time. The hydrogenation of aromatic hydrocarbons carried out on the 0.1-1.0wt.%RhNi/Carrier at temperatures in the range of 100–180⁰C, and H₂ inlet partial pressures of 0.4-4.0 MPa.

RESULTS AND DISCUSSION

Modifying purified clay by polyhydroxocomplexes Al(III) leads to growth of a specific surface from 66 up to 260 m²/g, total volume of porous from 0,18 cm³/g up to 0.54 cm³/g, interlaminar distances from 0.90 up to 2.04 nm.

Table 1 – Some parameters of pillar structural montmorillonite modified by aluminium

The maintenance of ions, mmole/g.clay	S _v , m ² /g	d ₀₀₁ , nm	Total volume of porous, cm ³ /g	Loss of thermostability	
				T, °C	S _{SP} , m ² /g
–	66	0.94	0.16	140	20
5	130	1.24	0.44	360	80
10	160	1.58	0.48	440	110
15	240	2.02	0.54	500	220
20	260	2.04	0.56	560	240
30	240	1.90	0.53	500	230

The maximal distance 2,00-2,04 nanometers corresponds to concentration of aluminium about 15-20 mmole per gram of clay where between the layers settle down polyhydroxocomplex ions. Increase the concentration of aluminium above 20 mmole per gram of clay does not lead to the further growth of distance. It is probably connected by that in a solution there are not forms of aluminium chloride which do not influence formation pillar structures. At first defined influence of an internal surface of the catalysts to the hydrogenation rate of aromatics. For it a criterion Tyle – Zeldovich “ φ ” was calculated, which described by following formula [19]:

$$\varphi = R_0 \sqrt{\frac{k}{D}},$$

where R_0 is the resulted radius of particles of the catalyst (for spherical particle $R_0 = R/3$, R - radius of sphere), k is a constant of rate of reaction; D is an effective factor of diffusion of reacting molecules on a surface inside of porous. For gases the factor of diffusion has the order of $0.1 \text{ cm}^2/\text{sec.}$, and for liquid molecular diffusion $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec.}$ [22]. On their datum, the factor of diffusion for gas dissolved in a liquid has the same order, as for the liquid of $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec.}$ At 120°C saturated vapor pressure of toluene, is 2 bar. Fugacity (f) of toluene vapor in this condition is $\sim 0.80 \text{ atm}$. Activity coefficient of liquid toluene at 393K and 40 bar is equal 0.95. At common pressure of system 40 bar fugacity of toluene is equal $\sim 38 \text{ atm}$. It also related to derivatives of toluene, which have high boiling temperature. Constant of rate hydrogenation of aromatic hydrocarbons were defined at presence of a powder support catalyst with the average size of particles about 0.05- 0.2 mm. The factor of efficiency – a degree of use of an internal surface is calculated from the relation $\text{th}\varphi/\varphi$, and the value of $\text{th}\varphi$ calculated by equality:

$$\text{th}\varphi = [\exp\varphi) - \exp(-\varphi)] / [\exp(\varphi) + \exp(-\varphi)].$$

The calculated values of parameters for hydrogenation of benzene at presence of porous catalysts are shown in table 2.

Table 2 – Change the factor of efficiency from the size of particles on the 0,5 % Rh/carrier.
Condition: $m(\text{kt}) = 0,1 \text{ g}$; $t = 120^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 40 \text{ bar.}$, $C(\text{toluene}) = 2.8 \text{ mol/L}$

The average size of diameter of particles of the catalyst, mm	φ	$\text{th}\varphi$	$\text{th}\varphi/\varphi$
0,2	0,13	0,14	0,99
0,4	0,31	0,30	0,98
0,6	0,47	0,44	0,94
0,8	0,62	0,55	0,90
1,0	0,75	0,64	0,86
2,0	1,56	0,97	0,63

Data of table 2 shows, that using the catalysts with average diameter of particles about 1 mm the factor of efficiency is 0.86 and at 2 mm - 0,63. On the basis of these data, it is possible to conclude that the internal surface of system is used effectively, at the size of particles of catalysts less than 0.8 mm.

The main objective of the present work was to determine whether the sulfur tolerance of Rh improves when a second transition metal Ni is added to a pillar structural bentonite containing compounds of aluminium. Experimental data confirmed that the coexistence of Rh and Ni on "Carrier" strongly enhances benzene hydrogenation and improves sulfur tolerance, which depends on the Rh:Ni ratio and reaches a maximum value at a Rh:Ni molar ratio of 1:1 in the range of hydrogen pressure 1.0-4.0 MPa and temperature 100-180 °C. Conversion of toluene to methylcyclohexane (80.0 wt.%) is achieved at hydrogen pressure 0.5-1.0 MPa and 120-140 °C. Using one of the same sample of catalyst consecutive ten times for the hydrogenation of benzene its value of conversion not decreased at the containing sulfur about 0.04 wt.% in the origin benzene. It shows that hydrogen can be storage in the toluene as methylcyclohexane. At the same time the conversion of mesitylene is about 58 wt.% accordingly. This value for p-xylene, o-xylene and m-xylene are 36; 28 and 27 wt.% accordingly. All these results show that developed RhNi support catalyst is stability against to poisonous sulfur compounds and may be used for storage hydrogen in toluene as methylcyclohexane. Apparently, the sulfur tolerance of this system was attributed to structural and electronic effects. Studies [23] revealed that PtPd catalyst form alloyed clusters, as well as the dispersion of metals strongly affect the activity as well as the sulfur tolerance of bimetallic catalysts. In contrast, the ability of metals to form bulk alloys is not a necessary condition for their use as catalysts [24-27]. The high sulfur resistance of the Pt-Pd was attributed to structural and electronic effects rather than to the degree of metal dispersion[7]. However, the authors in future carry out experimental evidence of the structural and electronic modifications.

Conclusion. It is shown using purified oily soil as catalyst carrier at hydrogenation aromatic hydrocarbons for storage hydrogen in the form organic compounds. The range of the applied concentration of RhNi based on the results of preliminary experiments had shown increasing their activity from 0.1 to 1.0wt%. The further increase of RhNi above 1.0wt% insignificantly influence on activity of catalyst. It indirectly shows that catalytic activity dependent on of metal dispersion and its oxidation number. Therefore, the combination of Rh and Ni metals with pillar structural clay intercalated by Al compounds gave possibility to display them both properties- catalytic activity for hydrogenation of aromatic hydrocarbons and resistance to sulfur compounds.

REFERENCES

[1] Problems of Ecological Safety of the Republic of Kazakhstan. <https://articlekz.com>> Jurisprudence

- [2] Djusipbekov U.Zh., Oshakbaev M.T., Utelbayev B.T. Oil sludge and their utilization // Science and World. 2017. Vol. 1, N 12(52).
- [3] <https://scienceland.info/chemistry8/hydrogen3>
- [4] Varga, D. Kallo, J. Hancsok // Hungarian Journal of Industrial Chemistry Veszprem. 37 (2009). P. 69-75.
- [5] Barbier J., Lamy-Pitara E., Marecot P., Boitiaux J.P., Cosyns J., Verna F. // Adv. Catal. 37(1990). P. 279-286.
- [6] Gallezot P. "Catalysis by Zeolites" (B. Imelik, C. Naccache, Y. Ben Taarit, J. C. Vedrine, G. Coudurier, H. Praliaud, Eds.), 5 Elsevier Science, Amsterdam, (1980) 227.
- [7] Koussathana M., Vamvouka D., Tsapatsis M., Verykios X. // Appl. Catal. 80, (1992). P. 99-104.
- [8] Lin D., Song C. // Catal. Today. 31 (1996). P. 93-98.
- [9] Kovach S.M., Wilson G.D., U.S. Patent 3943053 (1974), to Ashland Oil, Inc.
- [10] Yosuda H., Yoshimura Y. // Catal. Lett. 46, (1997). P. 43-47.
- [11] Navarro R.M., Pawelec B., Trejo J.M., Mariscal F.R., Fierro J.L.G. // J. Catal. 189 (2000). P. 184-191.
- [12] Abu I.I., Smith K.J. // Applied Catalysis A. 328(2007). P. 58-67.
- [13] Olivas A., Galvan D.H., Alonso G., Fuentes S. // Applied Catalysis A. 352 (2009). P. 10-16.
- [14] Kalpesh B. Sidhpuria, Hasmukh A. Patel, Parimal A. Parikh, Pratap Bahadur, Hari C. Bajaj, Raksh V. Jasra // Applied Clay Science. 42(2009). 386-390.
- [15] Sanati M., Harryson B., Faghini M., Gevert B., Jaras S. // J. Catalysis. 16(2002). P. 1-43.
- [16] Kabe T., Qian W.H., Hirai Y., Li L., Ishihara A. // J. Catalysis. 190, 191(2000).
- [17] Boricha A.B., Mody H.M., Bajaj H.C., Raksh V. // Applied Clay Science. 31(2006). P. 120-129.
- [18] Yamanaka S., Brindley G.W. // Clays and Clay Minerals. 27 (1979). P. 119-144.
- [19] Krylov O.V. Heterogeneous catalysis. M.: IKS Academbook, 2004. P. 679.
- [20] Komarov V.S., Panasjugin A.S., Trofimenko N.E. // Collodial magazine. 57 (1975). P. 51-56.
- [21] Korili S.A., Gill A., Korili A., Trujillano R., Vicente M.A. // Pillared clays and related catalysts. Springer, 2010. 522 p.
- [22] Magaryl R.Z. Theoretical basics of chemical processes in oil refining. M.: Chemistry, 1976. 312 p.
- [23] Cooper B.H., Donnis B.B. // Appl. Catal. A137.1996. 203 p.
- [24] Sinfelt J.H. // J. Catal. 29(1973). 308 p.
- [25] Charles P. Rader, Hilton A. Smith J. // Am. Chem. Soc. 84 (1962). P. 1443-1449.
- [26] Utelbayeva A.B. Chemistry of oil and gas: Nadyrov reading. Almaty, 2010. P. 254-257.
- [27] Zhanabaev B.Zh., Zanozina P.P., Utelbayev B.T. // J. Kinetics and Catalysis. 32 (1991). P. 213-215.

Резюме

У. Жусипбеков, М. Ошакбаев, А. Утелбаева, К. Шекеева, О. Торбеков

МҰНАЙ ҚАЛДЫҚТАРЫНАН ТАЗАРТЫЛҒАН САЗДЫ КАТАЛИЗАТОР ТАСЫМАЛДАУЫШЫ РЕТІНДЕ ПАЙДАЛАНУ

Аннотация. Келтірілген мақалада мұнай қалдықтарынан тазартылған саз топырақты катализатор тасымалдағышы ретінде қолдану қарастырылған. Тазартылған саз топырақ кеуектікұрылымға алюминий полигидрокомплексі көмегімен түрлендірілді. Алынған тасымалдауышқа родий және никель қосылыстары отырғызылып, толуолдың құрамында сутегіні метилциклогексан түрінде сақтау ұсынылды.

Гидрлеу реакциясы сұйық фазада жүргізілді. Катализатордың ішкі кеуек қуысын пайдалану оның түйірлерінің ірілі ұсақтығына тәуелді.

Түйін сөздер: сутек, толуол, метилциклогексан, родий, никель, катализатор, полигидрокомплекс, кеуекті құрылым, тазартылған саз топырақ.

Резюме

У. Жусипбеков, М. Ошакбаев, А. Утелбаева, К. Шекеева, О. Торбеков

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОЧИЩЕННОГО ГРУНТА ОТ НЕФТЕШЛАМА В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРА

Рассматривается использование очищенной глины от нефтешлама и использование ее в качестве носителя катализатора. Очищенная глина была преобразована в столбчато-структурную форму с помощью полигидрокомплексов хлорида алюминия и использовалась для получения родиевого катализатора, содержащего никель. Хранение водорода в форме метилциклогексана осуществляли гидрированием толуола в жидкой фазе в присутствии родиевого катализатора, где в качестве носителя использовали столбчато-структурную очищенную глину. Степень использования внутренней поверхности пористой структуры родиевого катализатора, содержащего никель, зависит от размера частиц.

Ключевые слова: водород, толуол, метилциклогексан, родий, никель, катализатор, полигидрокомплекс, столбчатая структура, очищенная глина.

Г. Ж. ЖАКСЫЛЫКОВА¹, Н. О. АППАЗОВ²,
Н. Ж. КУДАЙБЕРГЕНОВ¹, Н. Е. АСАН¹

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан,
Кызылординский государственный университет им. Коркыт Ата,
Кызылорда, Республика Казахстан

КАРБОНИЛИРОВАНИЕ α -ОЛЕФИНОВ МОНОКСИДОМ УГЛЕРОДА И СПИРТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ФОСФИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

Аннотация. Приведены данные о применении гомогенных металлокомплексных катализаторов в органическом синтезе, металлокомплексных катализаторов с фосфорсодержащими лигандами в каталитическом гидроалкоксикарбонилировании олефинов моноксидом углерода и моно(поли)атомными спиртами в присутствии фосфиновых комплексов палладия. Разработаны новые, эффективные и экологически чистые способы получения практически ценных сложных эфиров карбоновых кислот реакцией гидроалкоксикарбонилирования ряда олефинов нормального и разветвленного строения при низких давлениях монооксида углерода (≤ 20 атм) в присутствии двух- и трехкомпонентных систем на основе PdCl_2 и комплексов $\text{Pd}(\text{Acac})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, содержащие свободный лиганд (PPh_3) и стабилизатор (TsOH) в качестве промотора. Найдено, что наиболее высокой каталитической активностью в изученных реакциях обладают лишь трехкомпонентные системы $\text{PdCl}_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$, $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$ и $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$. Исследовано влияние различных условий проведения реакции на процесс и на выход целевых продуктов.

Ключевые слова: карбонилирование, олефины, фосфиновые комплексы палладия, спирты, сложные эфиры.

Анализ достижений каталитического химического синтеза за последние годы позволяет с большой уверенностью утверждать, что будущее лабораторного и промышленного органического синтеза во многом будет определяться успехами развития гомогенного катализа, более точно – успехами в разработке гомогенных металлокомплексных катализаторов. На последние возлагаются большие надежды в решении важных проблем, касающихся экономии сырья и энергии при осуществлении промышленных процессов органического синтеза [1, 2].

Гомогенные металлокомплексные катализаторы отличаются более высокой активностью, чем традиционные гетерогенные катализаторы, и работают при низких температурах и давлениях с высокой регио-, энантио- и диастерео-селективностями. При этом активность и селективность действия гомогенного металлокомплексного катализатора можно оптимизировать, варьируя лиганды, растворитель, температуру и давление. Такие общеизвестные недостатки растворимых металлокомплексных катализаторов, как трудность их отделения от продуктов реакции и их относительно невысокая термическая устойчивость, в ряде случаев могут быть преодолены специальными приемами, например гетерогенизацией катализаторов

путем иммобилизации на инертных неорганических и полимерных подложках [3-5].

Соединения фосфора являются важными лигандами во многих каталитических системах на основе комплексов металлов [5]. Мощным стимулом интенсивного развития химии координационных соединений металлов с фосфорсодержащими лигандами явилось открытие высокой каталитической активности трис(трифенилфосфин)хлорродия (I) $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (катализатор Уилкинсона) в реакции гидрирования алкенов и алкинов в исключительно мягких условиях (при комнатной температуре и атмосферном давлении). С тех пор интерес к металлокомплексным катализаторам с фосфорсодержащими лигандами (МКФЛ) со стороны химиков-исследователей и химиков практиков не спадает. Это обусловлено, во-первых, успехами в разработке эффективных катализаторов лабораторного и промышленного синтеза самых различных органических соединений среди МКФЛ и, во-вторых, широкой возможностью варьирования структур и свойств фосфорсодержащих лигандов, что обусловлено, в свою очередь разработанностью и широким развитием химии органических соединений фосфора. МКФЛ проявляют каталитические свойства в самых различных химических процессах, таких как реакции восстановления, окисления, карбонилирования, замещения, присоединения, изомеризация, олигомеризация и др. Многие из этих изученных процессов перспективны в плане их практического осуществления. На сегодняшний день среди реально применяемых в промышленности металлокомплексных катализаторов МКФЛ принадлежит одна из ведущих позиций.

α -Олефины, являющиеся одним из крупнотоннажных продуктов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, находят применение для производства поверхностно-активных веществ, синтетических смазок, спиртов-пластификаторов, жирных кислот и их производных и мономеров для получения полимерных материалов. Одним из ценных производных жирных кислот, получаемых на основе терминальных олефинов, являются сложные эфиры. Существует ряд широкоизвестных методов синтеза сложных эфиров. Наиболее важными из них являются этерификация, ацилирование спиртов и фенолов, алкоголиз и ацилирование сложных эфиров и переэтерификация сложных эфиров и алкоголиз нитрилов [6-9].

Развитие гомогенного металлокомплексного катализа делает перспективным другой путь синтеза сложных эфиров – гидроалкоксикарбонилирование алкенов (алкинов) монооксидом углерода и спиртами в присутствии металлокомплексных катализаторов. Преимуществом этого метода синтеза сложных эфиров является одностадийность процесса, доступность исходных реагентов и возможность влияния на ход протекания реакции варьированием условий проведения процесса и природы металлокомплексного катализатора. В качестве последних часто и весьма успешно используется МКФЛ [5].

Наибольшую каталитическую активность в реакции гидроалкокси-карбонилирования олефинов проявляют катализаторы на основе комплексов металлов VIII группы периодической системы. Каталитическая активность, стабильность и селективность последних зависит от типа комплексообразователя, состава координационной сферы, условий проведения синтеза, а также применения внешних стабилизаторов и промоторов. На настоящий момент наиболее перспективными являются катализаторы на основе фосфиновых комплексов палладия, благодаря благоприятным сочетаниям в его нуль- и двухвалентных формах донорных и акцепторных свойств [10-12]. В качестве стабилизаторов каталитических систем на основе фосфиновых комплексов палладия чаще всего используют трифенилфосфин. Его стабилизирующую функцию связывают со стабилизацией состава основного комплекса, предотвращающей возможную дезактивацию активных комплексов каталитического цикла реакции за счет реакции лигандного обмена. В качестве внешних промоторов широко используются различные кислоты Бренстеда, облегчающие генерирование промежуточных гидридных комплексов палладия, играющих ключевую роль в каталитическом цикле реакции. Намного меньше исследовано в качестве промотора этих реакции кислоты Льюиса [13, 14]. Наиболее эффективны сильные Бренстедовские кислоты, такие как *p*-толуолсульфокислота или метансульфокислота ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$), которые образуют сопряженные слабокоординирующие анионы. Сильнокоординирующие анионы снижает скорость кинетически важной стадии введения реагентов (CO , олефин) во внутреннюю сферу металла-комплексообразователя, в то время как слабокоординирующие анионы делают Pd-центр каталитических систем более доступным, что облегчает его взаимодействие с реагентами в каталитическом цикле.

С целью разработки новых, эффективных и экологически чистых способов получения практически ценных сложных эфиров карбоновых кислот исследованы реакции гидроалкоксикарбонилирования ряда терминальных олефинов нормального строения (гексен-1, гептен-1, октен-1, нонен-1) и разветвленного строения (изобутилен) монооксидом углерода и моно- и полиатомными спиртами в присутствии металлокомплексных катализаторов на основе фосфиновых комплексов палладия при низких давлениях монооксида углерода (≤ 20 атм). В качестве катализаторов изучены двух- и трехкомпонентные системы на основе PdCl_2 и комплексов $\text{Pd}(\text{Acac})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, содержащие свободный лиганд (PPh_3) в качестве стабилизатора и бренстедовскую кислоту (TsOH) в качестве промотора. Показано, что наиболее высокой каталитической активностью в изученных реакциях обладают лишь трехкомпонентные системы $\text{PdCl}_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$, $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$ и $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$. Найдено, что реакция гидроалкоксикарбонилирования α -олефинов нормального строения протекает с образованием смеси продуктов линейного и разветвленного строения, а в случае олефина разветвленного строения (изобу-

тилен) протекает региоселективно с образованием продукта линейного строения. Исследовано влияние различных условий проведения реакции (соотношение исходных реагентов и компонентов каталитических систем, температура, давление CO, продолжительность) на ход процесса и на выход целевых продуктов. Найдены оптимальные параметры проведения изученных реакции [15-18]. Исследована реакция гидроалкоксикарбонилирования изобутилена монооксидом углерода и полиатомными спиртами (этиленгликоль, глицерин) в присутствии системы Pd(Асac)₂-PPh₃-TsOH при низких давлениях монооксида углерода (≤ 20 атм). Установлено, что гидроалкоксикарбонилирование изобутилена монооксидом углерода и этиленгликолем протекает региоселективно по крайнему атому углерода с образованием (независимо от соотношения исходных реагентов) продуктов линейного строения – моно- и дигликолидов изовалериановой кислоты, а в случае глицерина реакция также протекает региоселективно по крайнему атому углерода с образованием в зависимости от соотношения исходных реагентов моно- и ди-, ди- и три- или моно-, ди- и триглицеридов изовалериановой кислоты [19, 20].

Результаты исследований легли в основу разработки новых, эффективных и экологически чистых способов получения широкоупотребляемых лекарственных препаратов «Нововалидол», «Этиловый эфир α -бромизовалериановой кислоты» и «Корвалол-К».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Roper M. (2006). Selectivity, activity and durability: Homogenic catalysis in the chemical industry // Chem. Unserer ZEIT. – 2006. – Vol. 40. – P. 126-135. – DOI: 10.1002/ciuz.200600373.
- [2] Behr A., Neubert P. Applied Homogeneous Catalysis. – Wiley-VCH, 2012. – 716 p.
- [3] He Z.H., Hou Z., Zhang Y., Wang T., Dilixiati Y., Eli W. Hydrocarboxylation of olefins by supported aqueous-phase catalysis // Catalysis today. – 2015. – DOI: 10.1016/j.cattod.2014.08.033.
- [4] Pardey A.J., Suarez J.D., Gascon G., Ortega M.C., Longo C., Moya S.A. Carbonylation of Naphtha by a Rhodium Complex Immobilized on Poly(4-vinylpyridine) // Cat Lett. – 2008. – Vol. 126. – P. 112-118. – DOI: 10.1007/s10562-008-9589-z.
- [5] Суербаев Х.А. Металлокомплексные катализаторы с фосфорсодержащими лигандами. Применение в органическом синтезе. – LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. – 320 p.
- [6] Бардик Д.Л., Леффлер У.Л. Нефтехимия. – М.: Олимп-Бизнес, 2001. – 416 с.
- [7] Аппазов Н.О., Абызбекова Г.М., Артамонов А.Ф., Джиембаев Б.Ж., Суербаев Х.А. Гликолиды и глицериды изовалериановой кислоты // Химический журнал Казахстана. – 2007. – № 2. – С. 13-17.
- [8] Suerbaev Kh.A., Kudaibergenov N.Zh., Appazov N.O., Zhaksylykova G.Zh. Synthesis of l-menthyl isovalerate by esterification of isovaleric acid with l-menthol under microwave irradiation // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2016. – Vol. 52, N 4. – P. 585-586. – DOI: 10.1134/S1070428016040205.
- [9] Yespanova I.D., Zhusupova L.A., Tapalova A.S., Appazov N.O. Microwave activation of addition of 1-hexeno and butanoic acid reaction // News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology. – 2018. – N 1(427). – P. 63-69.

- [10] Tshabalala T.A., Ojwach S.O., Akerman M.A. Palladium Complexes of (Benzoimidazol-2-ylmethyl)amine Ligands as Catalysts for Methoxycarbonylation of Olefins // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2015. – DOI:10.1016/j.molcata.2015.05.012.
- [11] Abarca G., Brown K., Moya S.A., Bayon J.C., Aguirre P.A. Methoxycarbonylation of Styrene Using a New Type of Palladium Complexes Bearing P,N-donor Ligands as Catalysts // *Catal Lett*. – 2015. – DOI: 10.1007/s10562-015-1502-y.
- [12] Fini F., Beltrani M., Mancuso R., Gabriele B., Carfagna C. Selective Aryl alpha-Diimine/Palladium-Catalyzed Bis-alkoxycarbonylation of Olefine for the Synthesis of Substituted Succinic Diesters // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2014. – DOI: 10.1002/adsc.201400501.
- [13] 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. – DOI: 10.1007/s10562-009-0007-y.
- [14] Suerbaev Kh.A., Kudaibergenov N.Zh., Kurmansitova A.K. Catalytic Hydroethoxycarbonylation of octene-1 in the presence of the system $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2016. – Vol. 86, N 9. – P. 2124-2125. – DOI: 10.1134/S1070363216090243.
- [15] Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Zhaksylykova G.Zh., Kanybetov K.S., Turkbenov T.K., Abyzbekova G.M. Hydroxycarbonylation of isobutylene in the presence of the palladium acetylacetonate-triphenylphosphine-p-toluenesulfonic acid catalyst system // *Petroleum chemistry*. – 2008. – Vol. 48, N 3. – P. 206-209. – DOI: 10.1134/S0965544108030067.
- [16] Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Zhaksylykova G.Zh. Hydromethoxycarbonylation of isobutylene in the presence of Tetrakis(triphenylphosphine)palladium-based catalyst systems // *Petroleum chemistry*. – 2012. – Vol. 52, N 6. – P. 422-425. – DOI: 10.1134/S0965544112060126.
- [17] Suerbaev Kh.A., Zhaksylykova G.Zh., Appazov N.O. Biological Active Esters of the Isovaleric Acid // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2014. – Vol. 16, N 4. – P. 299-302.
- [18] Appazov N.O., Seitzhanov S.S., Zhunisov A.T., Narmanova R.A. Synthesis of cyclohexyl isovalerate by carbonylation of isobutylene with carbon monoxide and cyclohexanol in the presence of $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$ and its antimicrobial activity // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – Vol. 53, N 10. – P. 1596-1597. – DOI: 10.1134/S1070428017100189.
- [19] Suerbaev H.A., Chepaikin E.G., Dzhiembaev B.Zh., Appazov N.O., Abyzbekova G.M.. Catalytic hydroxycarbonylation of isobutylene with carbon monoxide and polyhydric alcohols in the presence of the $\text{Pd}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$ // *Petroleum chemistry*. – 2007. – Vol. 47, N 5. – P. 345-347. – DOI: 10.1134/S0965544107050064.
- [20] Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Appazov N.O., Dzhiembaev B.Zh. Hydroalkoxycarbonylation of isobutylene with polyhydric alcohols in the presence of catalytic systems based on palladium compounds and tertiary phosphines // *Petroleum chemistry*. – 2012. – Vol. 52, N 3. – P. 189-193. – DOI: 10.1134/S0965544112030127.

REFERENCES

- [1] Roper M. (2006). Selectivity, activity and durability: Homogenic catalysis in the chemical industry // *Chem. Unserer ZEIT*. 2006. Vol. 40. P. 126-135. DOI: 10.1002/ciuz.200600373.
- [2] Behr A., Neubert P. *Applied Homogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, 2012. 716 p.
- [3] He Z.H., Hou Z., Zhang Y., Wang T., Dilixiati Y., Eli W. Hydrocarboxylation of olefins by supported aqueous-phase catalysis // *Catalysis today*. 2015. DOI: 10.1016/j.cattod.2014.08.033.
- [4] Pardey A.J., Suarez J.D., Gascon G., Ortega M.C., Longo C., Moya S.A. Carbonylation of Naphtha by a Rhodium Complex Immobilized on Poly(4-vinylpyridine) // *Cat Lett*. 2008. Vol. 126. P. 112-118. DOI: 10.1007/s10562-008-9589-z.
- [5] Suerbaev H.A. *Metallokompleksnyye katalizatory s fosforsoderzhashhimi ligandami. Primenenie v organicheskom sinteze*. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. 320 p.
- [6] Bardik D.L., Leffler U.L. *Neftehimija*. M.: Olimp-Biznes, 2001. 416 p.
- [7] Appazov N.O., Abyzbekova G.M., Artamonov A.F., Dzhiembaev B.Zh., Suerbaev H.A. Glikolidy i gliceridy izovalerianovoy kisloty // *Himicheskij zhurnal Kazahstana*. 2007. N 2. P. 13-17.

[8] Suerbaev Kh.A., Kudaibergenov N.Zh., Appazov N.O., Zhaksylykova G.Zh. Synthesis of l-menthyl isovalerate by esterification of isovaleric acid with l-menthol under microwave irradiation // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2016. Vol. 52, N 4. P. 585-586. DOI: 10.1134/S1070428016040205.

[9] 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. N 1(427). P. 63-69.

[10] Tshabalala T.A., Ojwach S.O., Akerman M.A. Palladium Complexes of (Benzoimidazol-2-ylmethyl)amine Ligands as Catalysts for Methoxycarbonylation of Olefins // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2015. DOI:10.1016/j.molcata.2015.05.012.

[11] Abarca G., Brown K., Moya S.A., Bayon J.C., Aguirre P.A. Methoxycarbonylation of Styrene Using a New Type of Palladium Complexes Bearing P,N-donor Ligands as Catalysts // *Catal Lett*. 2015. DOI: 10.1007/s10562-015-1502-y.

[12] Fini F., Beltrani M., Mancuso R., Gabriele B., Carfagna C. Selective Aryl alpha-Diimine/Palladium-Catalyzed Bis-alkoxycarbonylation of Olefine for the Synthesis of Substituted Succinic Diesters // *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2014. DOI: 10.1002/adsc.201400501.

[13] 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. DOI: 10.1007/s10562-009-0007-y.

[14] Suerbaev Kh.A., Kudaibergenov N.Zh., Kurmansitova A.K. Catalytic Hydroethoxycarbonylation of octene-1 in the presence of the system PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ // *Russian Journal of General Chemistry*. 2016. Vol. 86, N 9. P. 2124-2125. DOI: 10.1134/S1070363216090243.

[15] Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Zhaksylykova G.Zh., Kanybetov K.S., Turkbenov T.K., Abyzbekova G.M. Hydroxycarbonylation of isobutylene in the presence of the palladium acetylacetonate-triphenylphosphine-p-toluenesulfonic acid catalyst system // *Petroleum chemistry*. 2008. Vol. 48, N 3. P. 206-209. DOI: 10.1134/S0965544108030067.

[16] 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, N 6. P. 422-425. DOI: 10.1134/S0965544112060126.

[17] Suerbaev Kh.A., Zhaksylykova G.Zh., Appazov N.O. Biological Active Esters of the Isovaleric Acid // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2014. Vol. 16, N 4. P. 299-302.

[18] Appazov N.O., Seitzhanov S.S., Zhunisov A.T., Narmanova R.A. Synthesis of cyclohexyl isovalerate by carbonylation of isobutylene with carbon monoxide and cyclohexanol in the presence of Pd(PPh₃)₄-PPh₃-TsOH and its antimicrobial activity // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2017. Vol. 53, N 10. P. 1596-1597. DOI: 10.1134/S1070428017100189.

[19] Suerbaev H.A., Chepaikin E.G., Dzhiembraev B.Zh., Appazov N.O., Abyzbekova G.M.. Catalytic hydroxycarbonylation of isobutylene with carbon monoxide and polyhydric alcohols in the presence of the Pd(acac)₂-PPh₃-TsOH // *Petroleum chemistry*. 2007. Vol. 47, N 5. P. 345-347. DOI: 10.1134/S0965544107050064.

[20] Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Appazov N.O., Dzhiembraev B.Zh. Hydroalkoxycarbonylation of isobutylene with polyhydric alcohols in the presence of catalytic systems based on palladium compounds and tertiary phosphines // *Petroleum chemistry*. 2012. Vol. 52, N 3. P. 189-193. DOI: 10.1134/S0965544112030127.

Резюме

Г. Ж. Жақсылықова, Н. О. Аппазов, Н. Ж. Құдайбергенов, Н. Е. Асан

α -ОЛЕФИНДЕРДІ КӨМІРТЕК МОНОКСИДІ ЖӘНЕ
СПИРТТЕРМЕН ПАЛЛАДИЙДІҢ ФОСФИНДІ КОМПЛЕКСТЕРІ
ҚАТЫСЫНДА КАРБОНИЛДЕУ

Органикалық синтезде гомогенді металкомплекті катализаторларды қолдану, палладийдің фосфинді комплекстері қатысында олефиндерді көміртек моноксиді және моно(поли)атомды спирттермен каталитикалық гидроалкоксихарбонилдеуде фосфорқұрамды лигандалары бар металкомплекті катализаторларды пайдалану жайлы мәліметтер келтірілген. Көміртек моноксидінің төмен қысымында (≤ 20 атм) PdCl_2 негізінде бос лигандасы (PPh_3) мен промотор ретінде (TsOH) тұрақтандырғышы бар екі және үш компонентті $\text{Pd}(\text{Acac})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ комплекстері қатысында қалыпты және тармақталған құрылымды олефиндер қатарын гидроалкоксихарбонилдеу реакциясында тәжірибелік маңызды карбон қышқылдарының күрделі эфирлерін алудың жана, тиімді, экологиялық таза әдістері жасалды. Зерттеу нәтижелері бойынша зерттелген реакцияларда тек үш компонентті $\text{PdCl}_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$, $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$ және $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$ жүйелері жоғары каталитикалық белсенділік көрсетті. Реакция жүргізудің әртүрлі жағдайларының үрдісті жүргізуге және мақсатты өнімдер шығымына әсері зерттелді.

Түйін сөздер: карбонилдеу, олефиндер, палладийдің фосфинді кешендері, спирттер, күрделі эфирлер.

Summary

G. Zh. Zhaksylykova, N. O. Appazov, N. Zh. Kudaibergenov, N. E. Asan

CARBONYLATION OF α -OLEFINS WITH CARBON MONOXIDE AND
ALCOHOLS IN THE PRESENCE OF PALLADIUM PHOSPHINE COMPLEXES

The data on the use of homogeneous metal complex catalysts in organic synthesis, the use of metal complex catalysts with phosphorus-containing ligands in the catalytic hydroalkoxycarbonylation of carbon monoxide olefins and mono(poly)atomic alcohols in free phosphine complexes of palladium. Developed new, effective and environmentally friendly ways to obtain almost any valuable carboxylic acids. Oxygen reactions are associated with the release of normal and heterogeneous structures with low carbon monoxide pressure (≤ 20 atm) in two- and three-component systems based on PdCl_2 and $\text{Pd}(\text{Acac})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, free PdCl_2 systems, and free ligand (PPh_3) and stabilizer (TsOH) as promoter. According to the research results, the most effective catalytic activity in the studied reactions is only three-component systems $\text{PdCl}_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$, $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$ and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$. The effect of various reaction conditions on the course of the process and on the yield of the target products was studied.

Key words: carbonylation, olefins, palladium, phosphine complexes, alcohols, esters.

ZH. K. KAIRBEKOV, I. M. JELDYBAYEVA, E. T. YERMOLDINA

SSE Research Institute of New Chemical Technologies and Materials,
RSE Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan

DEVELOPMENT OF NANOSIZED IRON AND IRON-MOLYBDENUM CATALYST BASED ON MAGNETIC COMPOSITES FOR THE HYDROGENATION OF COAL

Abstract. In this paper present the results of catalytic hydrogenation coal from the Kenderlyk deposit contenting various amount of active phase for the process. The methods have been developed giving the ratio Fe (III): Fe (II) to two, which corresponds to magnetite. The dependence of the porous structure of catalysts on the composition and concentration active phase were studied. As a result, it became clear that the activity of the catalysts increases with increase the concentration of Fe_2O_3 on the carrier from 4.0 to 10.0 wt. %, while the yield liquid product increases from 36.0 to 53.1%, at the adding a molybdenum compound (0.5-5%) into the catalyst composition leads to increase the liquid yield to 69.5%, and the yield of the gasoline fraction increases to 20.8% by chromatographic method. Hydrocarbon composition of the gasoline fractions of synthetic oil was determined. The gasoline fraction obtained at the presence of magnetized catalysts, the amount of paraffin hydrocarbons decrease from 32.5 to 13.4% and olefins from 4.2 to 3.2% and in isoparaffin hydrocarbons increase from 22.2 to 28.7% and aromatic hydrocarbons from 25.0 to 36.2% accordingly. Therefore, the optimal catalyst for coal hydrogenation process from Kenderlyk deposit was 10% Fe_2O_3 +5% MoO.

Key words: hydrogenation, coal, Kenderlyk, catalyst, magnetic fluids, magnetism, active phase, liquid yield, hydrocarbon composition.

Introduction. From the literature review, coal macromolecules consist of groups of condensed aromatic rings; on average, each group contains about three rings for coal of the middle stage of metamorphism [1-3]. These groups are connected by hydroaromatic and heteroaromatic structures, which determine the spatial three-dimensional arrangement of the macromolecule. The volume of open pores in the studied coal is distributed as follows: the volume (cm^3/g) with a diameter of < 1.2 nm (micropores) is 0.02-0.07; with a diameter of 1.2-3 nm (mesopores) is 0.04-0.1, over 30 nm (macropores) is 0.009-0.09. The total pore volume is 0.07-0.2 cm^3/g . By impregnating coal crushed to 5-10 μm by magnetic fluids prepared in advance according to the method of magnetite synthesis by chemical precipitation, using dispersion medium and hydrocarbon stabilizer with a boiling point of 350-380°C, a magnetic composite was obtained, which is characterized by a uniform distribution of the magnetic material over the surface of the sorbent with particle size from 20 to 100 nm [4, 5].

Herewith, the works on the preparation of the nanosized iron-molybdenum catalyst for coal hydrogenation on the basis of magnetic composites are relevant.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

A vibration magnetometer with a working temperature range from 298 to 710 K was used for magnetic measurements, allowing phase analysis of Ni-Cu systems with copper contents from 0 to 56%. The measurement is based on the determination of current magnitude in the measuring coils of a magnetometer, being proportional to the magnetic moment of the sample under study. The nature of the dependence on the magnetization of the sample from the field is expressed by the equation:

$$I(H) = I_{Ni}^S \frac{I}{I_{max}} \frac{V_{Ni}}{V_{sample}}, \quad (1)$$

where I_{Ni}^S is Ni calibration sample magnetization; V_{Ni} is Ni calibration sample bulk volume; I_{max} is the magnitude of the current arising in the coils of a magnetometer in the field of N 6 kErst when placing the calibration sample.

Saturation magnetization of the samples under study was determined in a field of 6 kErst at room temperature. The relationship between the current in mA and the magnetization in G is expressed by the equation:

$$I^S[G] = 0,2515 \frac{G}{mA} I[mA] \quad (2)$$

Since magnetization of the powders depends on their bulk density, a further recalculation was carried out through the specific saturation magnetization σ :

$$\sigma = \frac{I^S}{\rho} \quad (3)$$

The dependences on the saturation magnetization of the samples on temperature were taken in order to carry out a magnetic phase analysis. The analysis is based on data indicating that Ni and Cu form a continuous series of solid solutions, the Curie temperatures of which fit well into a straight line when the ratio of Ni and Cu varies.

Available data allow calculating the percentage of copper in Ni-Cu systems from experimentally determined values of Curie temperatures.

The sensitivity of a magnetometer for nickel is not less than 0.1 mg, and the measurement error is 5%.

For testing, samples in the following ratio of components: 0.09 mol of Fe^{3+} to 0.06 mol of Fe^{2+} with 50 ml of 28% NH_4OH , 50 ml of fuel oil and 5 ml of oleic acid were prepared.

A nanosized magnetic composite was obtained by co-precipitation of ferrous iron or molybdenum and ferric salts according to the scheme ($Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 8OH^- = Fe_3O_4 + 4H_2O$), the fuel oil with a small amount of sodium oleate (3-5 wt.%) was used as the dispersed phase. The prepared high dispersion sample of coal was impregnated with the obtained magnetic fluid.

We have shown that the nanosized iron or iron-molybdenum catalyst is formed on the basis of magnetic composites. The optimal size of the active partic-

les of the catalyst are 40-50 nm. The specific surface of the catalyst, calculated from the total isotherms of low-temperature nitrogen adsorption by the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method, is 24.0-51.7 m²/g.

RESULTS AND DISCUSSIONS

In this research work, we synthesized 9 samples of the catalysts differing in the content of active components and the method of their deposition. Characteristics of the catalysts are shown in table 1.

Table 1 – Characteristics of magnetite catalysts

Catalyst No.	Composition of the active phase, % in terms of		Pore volume, cm ³ /g		
	MoO	Fe ₂ O ₃	V _Σ	V _{mi} ^{MF}	V _{ma}
1	–	10.0	0.257	0.091	0.166
2	–	8.0	0.276	0.105	0.171
3	–	6.0	0.297	0.120	0.177
4	–	4.0	0.325	0.138	0.187
5	0.5	–	0.440	0.192	0.248
6	1.0	–	0.433	0.197	0.236
7	3.0	–	0.418	0.188	0.230
8	5.0	–	0.385	0.160	0.225
9	5.0	10.0	0.227	0.115	0.112

Note. V_{mi}^{MF} is micropore volume during magnetic fluid (MF) adsorption; V_{ma} is macropore volume.

The catalysts No. 1-4 were used to study the effect of Fe₃O₄ concentration on their catalytic activity. In the presence of samples No. 5-8, the effects of Mo concentration on the catalytic properties of catalysts on carbon carriers were studied. The catalyst No. 9 was synthesized to study the effect of the sequence of deposition of the active phase.

The dependence of the porous structure of the catalysts on the composition and concentration of the active phase was studied. As shown by the experimental data, the active phase of the catalyst is evenly distributed in all the pores of the carrier; the volume of micropores and macropores decreased in proportion to the increase in the concentration of the active phase of the catalyst. Micropores with a radius of less than 0.5-0.7 nm had a significant proportion of the total pore volume in the structure in both the initial catalyst carrier and the catalysts. Almost the same contribution to the porous structure for all catalysts was made by macropores, the volume of which changed slightly with varying content of the active phase. The catalysts were characterized by a change in the distribution of pores in a wide range: V_{mi}^{MF} from 0.091 to 0.197 cm³/g; V_{ma} – from 0.112 to 0.248 cm³/g.

The developed catalysts are tested in the process of coal hydrogenation. The results of the experiments on coal hydrogenation using magnetic catalysts on a carbon carrier are shown in table 2.

Table 2 – Results of coal hydrogenation in the presence of catalysts with different content of the active phase in the atmosphere of synthesis gas. The ratio of coal : paste-forming agent is 1 : 1,5; Pressure is 5.0 MPa; Temperature is 410 °C

Catalyst No.	Composition of the active phase, %		Magnetization μ_S , experim.	V_{gas} , %	The yield of liquid products, wt. %				Residue, %	Losses, %
	Fe ₂ O ₃	MoO			80-180 °C	180-250 °C	250-320 °C	Σ L.P.		
–	–	–	–							
4	4.0	–	42.3	12.2	7.2	7.8	21.0	36.0	46.8	5.0
3	6.0	–	43.4	12.1	10.2	9.5	25.0	44.7	38.4	4.8
1	10.0	–	44.8	12.8	12.5	11.5	29.1	53.1	29.2	4.9
8	–	5.0	43.7	12.3	10.4	9.6	29.5	49.5	33.0	5.2
9	10.0	5.0	69.3	10.1	20.8	22.6	26.1	69.5	15.8	4.6

Table 2 shows that the activity of the catalysts increases with increasing concentration of Fe₂O₃ on the carrier from 4.0 to 10.0 wt. %, while the liquid yield is increased from 36.0 to 53.1%. Introduction of Mo compound to the catalyst composition leads to an increase in the liquid yield to 69.5%. This increases the yield of the gasoline fraction to 20.8%.

The effect of increasing the total porosity of the carrier on the activity of the catalyst during hydrogenation can probably be primarily explained by the simultaneous growth of not only the volume, but also the size of all pores in the structure, which makes the active phase of the catalyst more accessible to reagent molecules (table 1). However, such a change in the structure of the carrier (respectively, the catalyst) causes an increase in desorption time of the reaction products adsorbed on the catalyst, which contributes to an increase in the depth of destruction of the coal substance and, consequently, an increase in the liquid yield.

In addition to the porous structure, the content of active components, such as Fe and Mo oxides, has a great effect on the activity of heterogeneous catalysts in coal hydrogenation. It was found that for deep conversion of organic coal mass, the content of Fe oxide in the wide-porous catalyst may not exceed 4-10%, and the total content of active components – 5-10.0%. A higher content of active components leads to a decrease in the activity of wide-porous Mo-Fe catalysts during coal hydrogenation.

The results obtained by us during hydrogenation of coal from the Kenderlyk deposit in the presence of molybdenum-iron catalysts allow us concluding that, like in the case of industrial Al-Mo-Co catalysts, samples with large pores in the amount of 0.227 cm³/g contain 10% Fe₂O₃ and 5.0% Mo oxide in their composition.

It should be noted according to table 2 that, apart from porosity, the magnitude of the magnetic composites used is of great importance to the activity of the studied catalysts, and the higher the magnetic properties of the catalyst, the more active they are in the process of coal hydrogenation.

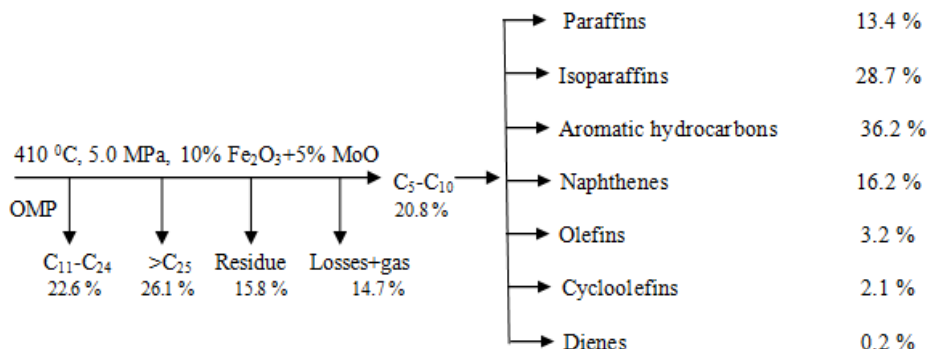
Further a chromatographic study of the products obtained was carried out (table 3).

Table 3 – Hydrocarbon composition of the gasoline fractions, obtained by hydrogenation of coal from Kenderlyk deposit

Hydrocarbons	Hydrocarbon composition, %			
	Initial	Fe ₂ O ₃	MoO	10 % Fe ₂ O ₃ + 5 % MoO
Paraffins	32.5	23.2	14.7	13.4
Isoparaffins	22.2	27.6	26.0	28.7
Aromatic hydrocarbons	25.0	22.7	34.1	36.2
Naphthenes	14.2	17.2	17.8	16.2
Olefins	4.2	3.8	3.8	3.2
Cycloolefins	1.9	5.2	3.5	2.1
Dienes	–	0.3	0.1	0.2

According to the obtained data of chromatographic analysis, it can be seen that in the composition of the initial gasoline fractions obtained by hydrogenation of coal from the Kenderlyk deposit compared with the gasoline fractions obtained in the presence of magnetized catalysts, the amount of paraffin hydrocarbons decreases from 32.5 to 13.4% and olefins from 4.2 to 3.2%, and an increase in isoparaffin hydrocarbons from 22.2 to 28.7% and aromatic hydrocarbons from 25.0 to 36.2% is observed, which has a positive effect on the performance of motor fuels.

A scheme was drawn for the transformation of the organic mass of coal paste in the hydrogenation process (figure) based on the results obtained (tables 2, 3).



Scheme of transformation of the organic mass of paste during hydrogenation of distillates of coal liquefaction

Thus, in the process of performing the work, it was established that the advantage of magnetic adsorbents and catalysts compared to ordinary (non-magnetic one) is that possessing high sorption and catalytic capacity, they can be controlled using a magnetic field, which greatly simplifies the processes and increases the completeness of adsorbent development, eliminates time-consuming stages of separation of the spent adsorbent from the solution and catalyst regeneration, replacing them with magnetic separation.

REFERENCES

- [1] Kairbekov Zh.K., Emelyanova V.S., Zhubanov K.A., Myltykbaeva Zh.K., Bayzhomartov B.B. Theory and practice of coal processing. Almaty: Publishing house "Bilim", 2013. 496 p.
- [2] Kairbekov Zh.K., Toktamysov M.T., Zhalgasuly N., Eshova Zh.T. Complex processing of brown coal in Central Kazakhstan. Almaty: Kazak University, 2014. 278 p.
- [3] Kairbekov Zh.K., Yermoldina E.T., Kairbekov A.Zh., Jeldybayeva I.M. Complex processing of brown coal of South Kazakhstan: Monograph. Almaty: Kazakh University, 2018. 454 p. ISBN 978-601-04-3090-7.
- [4] Emelyanova V.S., Aybasov E.Zh., Kairbekov Zh.K., Shakiyeva T.V., Dosumova B.T., Dzhatkambaeva U.N., Baizhomartov B.B., Shakiev E.M. Study of surface phenomena and adsorption at the interphase boundaries of colloidal magnetic fluids with the surface of coal // Abstracts IV Int. scientific conf. "Colloids and surfaces - 2015", Almaty, June, 3-5, 2015. P. 43.
- [5] Emelyanova V.S., Aybasov E.Zh., Kairbekov Zh.K., Shakiyeva T.V., Dosumova, B.T., Dzhatkambaeva, U.N., Baizhomartov, B.B., Shakiev, E.M. Interaction of magnetic colloidal liquids with humic acids and the use of the obtained composites as sorbents and catalysts // Abstracts IV Int. scientific conf. "Colloids and surfaces - 2015", Almaty, June, 3-5, 2015. P. 62.

Резюме

Ж. К. Каирбеков, И. М. Джелдыбаева, Э. Т. Ермолдина

КӨМІРДІ ГИДРОГЕНДЕУ ҮШІН МАГНИТТІ КОМПОЗИТТЕР НЕГІЗІНДЕ НАНОӨЛШЕМДІ ТЕМІР ЖӘНЕ ТЕМІРМОЛИБДЕНДІ КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫ АЛУ

Бұл мақалада үрдістің катализаторы ретінде әртүрлі құрамды белсенді фазаның қатсында Кендірлік кен орнынан алынған көмірді гидрогенизациялау нәтижелері келтірілген. Магнетитке сәйкес келетін Fe (III) мен Fe (II) арасындағы сәйкестікті екіге дейін келтіру әдістері әзірленді. Катализаторлардың кеуекті құрылымының белсенді фазасының құрамы мен концентрациясына тәуелділігі зерттелінді. Нәтижесінде, Fe₂O₃ концентрациясының 4-ден 10,0% - өзгеруі катализаторлардың белсенділігі арттырады, сұйық өнімдердің шығымы 36,0-ден 53,1% -ға дейін артады. Ал катализаторлық композицияға молибден қосылысын (0,5-5%) енгізу, сұйық өнімдердің шығымын 69,5%-дейін арттырады. Бұл бензиннің үлесін 20,8%-ға дейін арттырады. Хроматографиялық әдіс арқылы синтетикалық мұнайдан алынған бензин фракцияларының көмірсутектік құрамы анықталынды. Магнетиттелген катализаторлардың қатысуымен алынған бензин фракциясында парафинді көмірсутектердің мөлшері 32,5-тен 13,4%-ға және олефиндер 4,2-ден 3,2%-ға дейін төмендеуі байқалады, сондай-ақ изопарафин көмірсутектерінің 22,2-ден 28,7-ге дейін және аромат-

ты көмірсутектер 25,0% -дан 36,2% -ға дейін артуы байқалады. Демен Кендерлік кен орны көмірін гидрогендеу үрдісінің оңтайлы катализаторы ретінде 10% Fe₂O₃ + 5% MoO ұсынылады

Түйін сөздер: гидрогендеу, көмір, Кендірлік, катализатор, магнитті сұйықтықтар, магнетизм, белсенді фаза, сұйық өнімдер шығымы, көмірсутектік құрамы.

Резюме

Ж. К. Каирбеков, И. М. Джелдыбаева, Э. Т. Ермолдина

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ И ЖЕЛЕЗО-МОЛИБДЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЙ УГЛЯ НА ОСНОВЕ МАГНИТНЫХ КОМПОЗИТОВ

В данной статье приведены результаты гидрогенизации угля месторождения Кендерлык с различным содержанием активной фазы в качестве катализаторов процесса. Разработаны способы доведения соотношения Fe(III) к Fe(II) до двух, что соответствует магнетиту. Была изучена зависимость пористой структуры катализаторов от состава и концентрации активной фазы. В результате выяснилось, что активность катализаторов возрастает с увеличением концентрации Fe₂O₃ на носителе с 4,0 до 10,0 масс. %, при этом выход жидких продуктов увеличивается с 36,0 до 53,1 %, а введение в состав катализатора соединения молибдена (0,5-5 %) приводит к увеличению выхода жидких продуктов до 69,5 %. При этом увеличивается выход бензиновой фракции до 20,8 %. Хроматографическим методом определен углеводородный состав бензиновых фракций синтетической нефти. В бензиновых фракциях, полученных в присутствии намагниченных катализаторов, наблюдается уменьшение количества парафиновых углеводородов с 32,5 до 13,4 % и олефинов с 4,2 до 3,2 %, а также наблюдается увеличение изопарафиновых углеводородов с 22,2 до 28,7 % и ароматических углеводородов с 25,0 до 36,2 %. Поэтому оптимальным катализатором для процесса гидрогенизаций угля месторождения Кендерлык был выбран 10% Fe₂O₃+5% MoO.

Ключевые слова: гидрогенизация, уголь, Кендерлык, катализатор, магнитные жидкости, магнетизм, активная фаза, выход жидких продуктов, углеводородный состав.

М. Б. УМЕРЗАКОВА, В. Д. КРАВЦОВА, Р. Б. САРИЕВА

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

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРОЙНОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА С ПОЛИМЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ

Аннотация. Методами ТГА и ДСК анализа были определены основные физико-химические свойства новых тройных композиций на основе алициклического полиимида с добавками полиакриламида и полиэтиленгликоля. Установлено, что при оптимальных соотношениях пластифицирующих добавок в полиимиде проявляется хорошая совместимость компонентов смеси. При этом наблюдается улучшение термических и увеличение прочностных свойств, а эластичность композиционного материала не ухудшается.

Ключевые слова: алициклический полиимид, полиакриламид, полиэтиленгликоль, термические свойства, ТГА и ДСК анализ.

Одним из перспективных направлений в химии полимеров является разработка смесевых композиций на основе термопластов для получения новых конструкционных полимерных материалов, используемых в машиностроении, сельском хозяйстве, пищевой промышленности, приборостроении, электротехники, электроники и других отраслях [1, 2]. Для конструкционных материалов также широко применяются различные термостойкие полиимиды. В начале 90-х годов в США (NASA) разработаны полиимидные композиты для гиперзвуковых авиационных конструкций. Для этой цели использованы частично кристаллические полиимиды [3]. Позитивными свойствами, которые позволяют применение полиимидов в качестве основы или так называемой матрицы с целью получения композиционных материалов, является то, что кроме растворимости они обладают способностью к течению или образованию расплава при температурах, превышающих температуру размягчения полимера.

В лаборатории синтеза и физико-химии полимеров АО ИХН им. А.Б. Бектурова ведутся систематические исследования по созданию полиимидных смесей с регулируемыми механическими и диэлектрическими свойствами [4, 5]. Нами разработаны полимерные пленки из тройных композиций на основе алициклического полиимида с добавками полиакриламида и полиэтиленгликоля. В настоящей работе приведены результаты по изучению их термических и механических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиимид (ПИ) синтезировали одностадийной поликонденсацией диангирида трициклодецентетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифениловым эфиром в N-метил-2-пирролидоне (40 мас.%) в присутствии

пиридина (6 мас.%) в качестве катализатора, процесс проводили при постепенном подъеме температуры от 80–90 до 140 °С в течение 5 ч.

Полиэтиленгликоль (ПЭГ) молекулярной массы (ММ) 2000 и полиакриламид (ПАА) ММ = 210000 фирмы Aldrich (США) марки «х.ч.» использовали без дополнительной очистки.

Тройные композиции на основе ПИ получали следующим образом: предварительно готовили гомогенные растворы ПАА+ПЭГ из 1% раствора ПЭГ в МП с добавками различных количеств сухого ПАА, чтобы их соотношение в полученном растворе составляло 1:1,0; 1:1,4; 1:2,0; 1:2,5 и 1:3,0 мас.%. Затем его перемешивали в течение 1 ч при 50 °С и образовавшиеся смеси в определенных пропорциях добавляли в 30 % растворы полиимида, чтобы указанные соотношения добавок сохранить в тройной композиции с полиимидной матрицей, и далее перемешивали в течение 1 ч при 50 °С.

Композиционные пленки формировали методом полива растворов полиимида и композиций на его основе на стеклянные поверхности. С целью удаления растворителя пленки предварительно высушивали нагреванием в сушильном шкафу при температуре 90 °С в течение 0,3 ч, затем проводили дополнительную термообработку при ступенчатом подъеме температуры от 140 до 225 °С на воздухе в течение 1,5 ч.

Термические свойства полиимидных и композиционных пленок на основе полиимида исследованы методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе «Mettler Toledo» TGA/SDTA 851° и FP85 TA Cell при постоянной скорости нагрева 4 и 8 °С/мин.

Механические свойства пленок – прочность на разрыв (σ_{ps}) и относительное удлинение (I), для образцов размером 10x10 мм², толщиной 0,45–0,55 мкм, изучали на разрывной машине Com-Tem Testing Equipment (USA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разработка новых композитов введением в полимерную матрицу модифицирующего компонента, способствующего изменению физико-химических характеристик полимерной основы в определенно заданных направлениях, улучшению термических свойств матрицы и др., на протяжении последних десятилетий остается одним из актуальных областей исследований в материаловедении [1, 6, 7]. При модификации полимеров различными добавками других высокомолекулярных соединений возможна корректировка в зависимости от количества модификатора таких свойств конструкционных термопластов, как ударная теплостойкость, хемостойкость и стабильность размеров, технологичность и др. [8]. Использование в качестве модификаторов небольших количеств поверхностно- активных и полифункциональных полимеров приводит к проявлению в композиции их пластифицирующего действия, в частности изменению эластичных свойств. К числу

важнейших пластификаторов относятся эфиры ароматических и алифатических карбоновых кислот, эфиры гликолей и монокарбоновых кислот, полиамиды и др. [9]. Наряду с расширением ассортимента и повышением качества изделий из полимерных материалов целью исследователей является стремление к улучшению потребительских свойств. В зависимости от назначения и условий эксплуатации полимерные материалы должны отвечать предъявляемым к ним требованиям, например, по механическим (прочности и эластичности) и термическим свойствам.

Нами ранее проведены работы по получению двойных композиций на основе алициклического полиимида, полифункциональных полимеров ПЭГ и ПАА, проявляющие хорошую совместимость с ПИ [10, 11]. Пленки на их основе обладают улучшенными термическими свойствами по сравнению с исходным ПИ. Поэтому представляло интерес получение тройной композиции на основе алициклического ПИ и двух данных полимеров, имеющих различную функциональность и относящихся к неионогенным поверхностно-активным веществам, при их одновременном присутствии.

На данном этапе исследованы основные физико-механические и термические свойства полученных пленок на основе тройных композиций из ПИ, ПАА и ПЭГ.

На рисунке 1 приведены кривые ТГА, отражающие термодеструкцию композиционных пленок на основе полиимида. Известно, что началом разложения полиимидных материалов является деструкция имидных циклов [13, 14]. Термодеструкция полиимидных циклов происходит в пределах 370–400 °С. Для исходного ПИ на кривой ТГА этот скачок наблюдается при 380 °С, что соответствует началу его разложения. Добавление в полиимид 1,4 мас.% ПАА и различное количество ПЭГ (от 1 до 3 мас.%) сдвигает этот скачок температуры начала разложения от 416 до 400 °С в зависимости от концентрации ПЭГ соответственно.

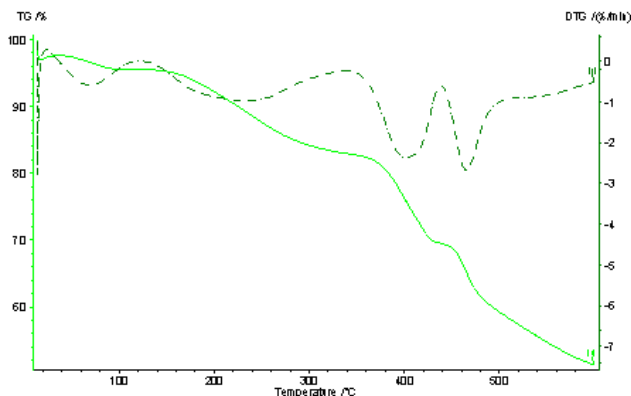


Рисунок 1 – Термогравиметрический анализ композиционной пленки на основе ПИ+1,4мас.%ПАА+1мас.%ПЭГ (ТГА). Кривая изменения массы образца от температуры (—), производная термогравиметрическая диаграмма (---)

На термогравиметрической кривой, на начальном участке до 100 °С, где изменение веса незначительно, происходит выделение из образца остатков воды. Второй участок со скачком на кривой ТГА в области свыше 200° до 300 °С [11] соответствует выделению остатков растворителя и воды, выделяющейся при циклизации оставшихся амидокислотных групп, а также фрагментов ПАА. Дальнейшее воздействие температуры на образец до 350 °С соответствует, по-видимому, разложению агрегативных структур ПЭГ, а последующий подъем температуры приводит к распаду имидного цикла с образованием малеимидные фрагментов и бензола. Хотя весь процесс имеет более сложный характер, который при температурах более 500 °С связан с рекомбинацией радикалов, обусловленных участием дифенилоксидного звена в радикальных процессах и распадом шарнирной связи в ароматической компоненте [14].

Известно, что в продуктах разложения присутствуют малеимидные, сукцинимидные фрагменты, а также продукты, связанные с термоллизом ароматического фрагмента. Поэтому процесс разложения алициклического полиимида можно рассматривать как процесс термического распада сшитых полибисмалеимидов, одновременно с процессом распада алициклической составляющей и имидного цикла.

По диаграммам изменения теплоемкости образцов от температуры (рисунок 2, 3) определены температуры стеклования (T_g), полученных композиционных пленок на основе тройных композиций ПИ+ПАА+ПЭГ различного состава.

Как видно из рисунка 2, плавный характер (без скачков) диаграммы изменения теплоемкости от температуры соответствует единой температуре стеклования ($T_g=315$) и свидетельствует о совместимости компонентов в композиционной смеси при соотношении ПИ+1,4мас.%ПАА+1мас.% ПЭГ [15]. При увеличении содержания ПЭГ от 2 до 3 мас.% в композиционной смеси ПИ+1,4мас.%ПАА диаграмма теплоемкости прописывается с двумя

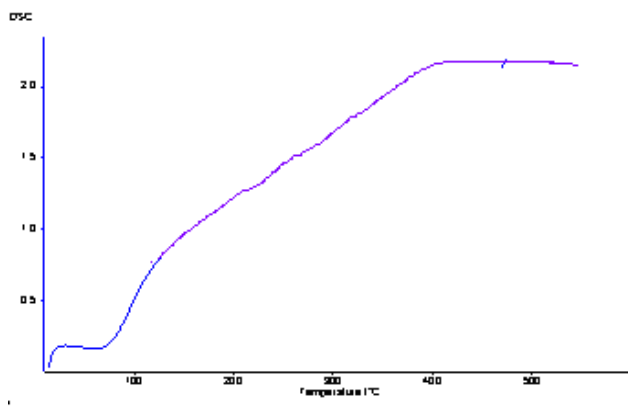


Рисунок 2 – Изменение теплоемкости композиционной пленки на основе ПИ+ 1,4 мас.%ПАА+1мас.%ПЭГ от температуры

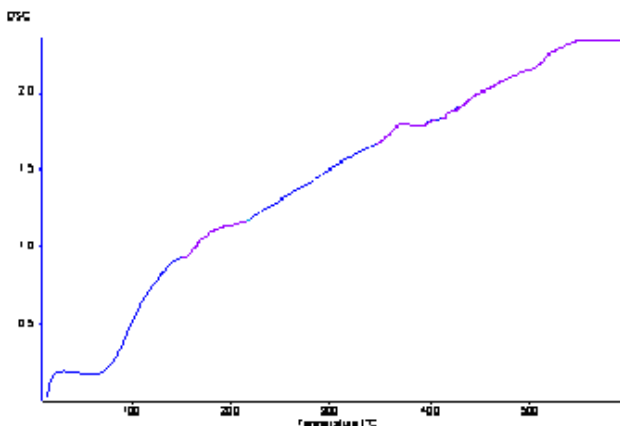


Рисунок 3 – Изменение теплоемкости композиционной пленки на основе ПИ+1,4 ПАА+2мас.% ПЭГ от температуры

пологими скачками в области температур от 85 до 150 и от 170 до 230 °С, и более резким скачком при температуре 365-375 °С (рисунок 3). Пологий вид изменения теплоемкости от температуры свидетельствует об аморфных участках в композиционных пленках с двумя скачками теплоемкости, соответствующими двум температурам стеклования (рисунок 3). Резкий скачок на диаграмме теплоемкости относится к температуре плавления (T_m) и говорит о наличии кристаллических участков в композиционных пленках.

На основании данных термогравиметрического анализа были определены основные термические и механические характеристики исследуемых композиционных пленок (таблица). Как видно, только для одного соотношения ПИ+1,4мас.%ПАА+1мас.%ПЭГ проявляется единая температура стеклования $T_g=315^{\circ}\text{C}$, а также наблюдаются максимальные значения как термических ($T_{н.р}=416^{\circ}\text{C}$), так и механических свойств композиционного

Термические и механические свойства композиционных пленок на основе ПИ, ПАА и ПЭГ

Пленка	$T_g, T_m, ^{\circ}\text{C}$	$T_{н.р}, ^{\circ}\text{C}$	$\sigma_{рз}, \text{МПа}$	$l, \%$
ПИ+1,4 мас.%ПАА+1мас.% ПЭГ	$T_g=315$	416	166	25
ПИ+1,4 мас.%ПАА+2 мас.% ПЭГ	$T_{g1}=114$ $T_{g2}=205$ $T_m=369$	410	155	23
ПИ+1,4 мас.% ПАА+2,5 мас.% ПЭГ	$T_{g1}=115$ $T_{g2}=207$ $T_m=375$	408	149	20
ПИ+1,4 мас.%ПАА+3 мас.% ПЭГ	$T_{g1}=115$ $T_{g2}=203$ $T_m=373$	400	144	20
Исходный ПИ	$T_g=114$	380	71	30

материала ($\sigma_{p3}=166$ МПа и $l=25$ %). Это хорошо совпадает с данными ИК- спектроскопии, на основании которых выявлено, что только для оптимального соотношения ПИ+1,4мас.%ПАА+1мас.%ПЭГ имеет место совместимость в материале, обусловленная Н-комплексобразованием [13]. При увеличении содержания ПЭГ в тройной композиции ПИ+ПАА+ПЭГ полиэтиленгликоль проявляет поверхностную активность к полиимидной матрице с образованием агрегативных структур [17,18]. Это приводит к расслоению композиционной пленки, в результате чего, в пленках появляются как аморфные, так и кристаллические участки, характерные для исходных ПАА и ПЭГ соответственно [19].

Таким образом, показано, что улучшенные на 36 °С термические и в 2,4 раза прочностные свойства тройных композиций на основе полиимида с пластифицирующими наблюдаются при оптимальном соотношении вводимых компонентов, а именно ПАА=1,4 мас.% и ПЭГ=1мас.%, при котором имеет место хорошая совместимость компонентов смеси, при этом эластичность пленки не ухудшается.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кравченко Т.П., Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Косягина В.А. Научно-технические проблемы получения композиционных материалов на основе конструкционных термопластов // Пластические массы. – 2010. – № 10. – С. 32-36.
- [2] Мелешко Т.К. Электропроводящие пленкообразующие композиции на основе смеси полианилина и полиимида // Высокомолек. соед. – 2009. – Сер. А. – Т. 51, № 3. – С. 447-450.
- [3] Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. Перспективные пути создания новых термостойких материалов на основе полиимидов // Химия и технология органических веществ, материалов и изделий. – 2013. – № 4. – С. 145-149.
- [4] Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Бекмагаметова К.Х., Ахметтаев Д.Д. Электрические свойства алициклических полиимидов. – Алматы: Научное издание ТОО «Print-S», 2010. – 225 с.
- [5] Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Iskakov R.M., Korobova N. Electrical properties of fluorocontaining alicyclic polyimides // J. Chem. and Chem. Engineer. – 2015. – Vol. 9, N 1. – P. 31-37.
- [6] Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Новый подход к созданию нанокмозитов с полимерной матрицей // Высокомолек. соед. – 2011. – Т. 53, № 7. – С. 1203-1216.
- [7] Chvalun S.N. Polymer nanocomposites // Nature. – 2000. – N 7. – P. 1-13.
- [8] Мэнсон Дж. Полимерные смеси и композиты. – М.: Химия, 1989. – 258 с.
- [9] Богданов В.В., Торнер Р.В. Смешение полимеров. – М.: Химия, 1990. – 198 с.
- [10] Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Iskakov R.M., Sariyeva R.B. Polymeric composites based on alicyclic polyimide and Poly(ethylene glycol) // Russ. J. Appl. Chem. – 2013. – Vol. 86, N 10. – P. 1605-1609.
- [11] Инновационный патент РК № 20266. Полимерная композиция для получения пленки на основе алициклического полиимида и полиакриламида / Жубанов Б.А., Умерзакова М. Б., Кравцова В. Д., Исакаев Р. М., Сариева Р.Б.; опубл. 15.12.2014, Б. № 12.
- [12] Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., О.А. Алмабеков, Бекмагамбетова К.Х. Галогенсо-держачие полиимиды. – Алматы: ТОО «Эверо», 2004. – С. 218.
- [13] Жубанов Б.А., Архипова И.А., Алмабеков О.А. Новые термостойкие гетероциклические полимеры. – Алма-Ата: Наука, 1979. – 252 с.
- [14] Жубанов Б.А., Кожабеков С.С., Алмабеков О.А., Кравцова В.Д., Кожабекова Т.К. Термическая и термоокислительная деструкция полиимидов арилалициклического строения

// Исследования высокомолекулярных соединений // Труды ИХН АН КазССР. – Алма-Ата, 1990. – С. 37-62.

[15] Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. – М.: Мир, 1983. – Т. 1. – 381 с. – Т. 2. – 479 с.

[16] Пол Д., Ньюмен С. Полимерные смеси. – М.: Мир, 1981. – Т. 1. – 549 с. – Т. 2. – 450 с.

[17] Краткая химическая энциклопедия. – М.: Сов. Энциклопедия, 1965. – Т. 4. – С. 96, 102.

[18] Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. – Алма-Ата: Наука, 1977. – 263 с.

[19] Энциклопедия полимеров. – Т. 1. – М.: Сов. Энциклопедия, 1972. – С. 30. – Т. 2. – 1974. – С. 430.

REFERENCES

[1] Kravchenko T.P., Ermakov S.N., Kerber M.L., Kosgyagina V.A. Nauchno-tehnicheskie problemy polucheniya kompozicionnyh materialov na osnove konstrukcionnyh termoplastov // *Plasticheskie massy*. 2010. N 10. P. 32-36.

[2] Meleshko T.K. Elektroprovodyashchie plenkoobrazuyushchie kompozicii na osnove smesi polianilina i poliimida // *Vysokomolek. soed. Ser. A*. 2009. Vol. 51, N 3. P. 447-450.

[3] Krut'ko E.H.T., Prokopchuk N.R. Perspektivnye puti sozdaniya novyh termostojkih materialov na osnove poliimidov // *Himiya i tekhnologiya organicheskikh veshchestv, materialov i izdelij*. 2013. N 4. P. 145-149.

[4] Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Bekmagametova K.H., Ahmettaev D.D. Elektricheskie svoystva aliciklicheskih poliimidov. *Almaty: Nauchnoe izdanie, TOO «Print-S»*, 2010. 225 p.

[5] Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Iskakov R.M., Korobova N. Electrical properties of fluorocontaining alicyclic polyimides // *J. Chem. and Chem. Engineer*. 2015. Vol. 9, N 1. P. 31-37.

[6] Volynskiy A.L., Bakeev N.F. Novyy podkhod k sozdaniyu nanokompozitov s polimernoyi matritseyi // *Vysokomolek. soed.* 2011. Vol. 53, N 7. P. 1203-1216.

[7] Chvalun S.N. Polymer nanocomposites // *Nature*. 2000. N 7. P. 1-13.

[8] Mehnson Dzh., Spering L. Polimernye smesi i kompozity. M.: Himiya, 1979. 439 p.

[9] Bogdanov V.V., Torner R.V. Smeshenie polimerov. M.: Himiya, 1990. 198 p.

[10] Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Iskakov R.M., Sarieva R.B. Polymeric composites based on alicyclic polyimide and Poly(ethylene glycol) // *Russ. J. Appl. Chem.* 2013. Vol. 86, N 10. P. 1605-1609.

[11] Innovacionnyy patent RK № 20266. Polimernaya kompoziciya dlya polucheniya plenki na osnove aliciklicheskogo poliimida i poliakrilamida / Zhubanov B.A., Umerzakova M. B., Kravtsova V. D., Iskakov R. M., Sarieva R.B.; opubl. 15.12.2014, B. № 12.

[12] Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Almabekov O.A., Bekmagambetova K.H. Galogensoderzhashchie poliimidy. *Almaty: TOO «Evero»*, 2004. P. 218.

[13] Zhubanov B.A., Arhipova I.A., Almabekov O.A. Novye termostojkie geterociklicheskie polimery. *Alma-Ata: Nauka*, 1979. 252 p.

[14] Zhubanov B.A., Kozhabekov S.S., Almabekov O.A., Kravtsova V.D., Kozhabekova T.K. Termicheskaya i termookislitel'naya destrukciya poliimidov arilaliciklicheskogo stroeniya // *Studies of Macromolecular Compounds: Works IKhN AN KazSSR. Alma-Ata*, 1990. P. 37-62.

[15] Rabek YA. Eksperimental'nye metody v himii polimerov. M.: Mir, 1983. Vol. 1. 381 p.; Vol. 2. 479 p.

[16] Pol D., N'yumen S. Polimernye smesi. M.: Mir, 1981. Vol. 1. 549 p.; Vol. 2. 450 p.

[17] Kratkaya himicheskaya enciklopediya. Vol. 4. M.: Sov. enciklopediya, 1965. P. 96, 102.

[18] Bekturov E.A., Bimendina L.A. Interpolimernye komplekсы. *Alma-Ata: Nauka*, 1977. 263 p.

[19] Enciklopediya polimerov. Vol. 1. M.: Sov. enciklopediya, 1972. P. 30; Vol. 2. 1974. P. 430.

Резюме

М. Б. Өмірзақова, В. Д. Кравцова, Р. Б. Сариева

**АЛИЦИКЛДІ ПОЛИИМИДТІҢ ПОЛИМЕР ҚОСЫНДЫЛАР НЕГІЗІНДЕГІ
ҮШТІК КОМПОЗИЦИЯЛАРДЫҢ ТЕРМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ**

Полиакриламид пен полиэтилен гликоль қосындылары бар алициклді полиимид негізіндегі жаңа үштік композициялардың басты физико-химиялық қасиеттері ТГА мен ДСК сараптама әдістерімен анықталды. Полиимидтегі пластифицирлеуші қосындылардың оптимальді қатынасы кезінде қоспа компоненттерінің жақсы үйлесімділігі байқалатындығы көрсетілді. Осы кезде термиялық қасиеттер жақсарып, беріктік артқанмен, композициялық материалдың иілгіштігі өзгермейді.

Түйін сөздер: алициклді полиимид, полиакриламид, полиэтиленгликоль, термиялық қасиеттер, ТГА және ДСК сараптама.

Summary

M. B. Umerzakova, V. D. Kravtsova, R. B. Sarijeva

**THE THERMAL PROPERTIES OF TRIPLE COMPOSITIONS BASED
ON ALICYCLIC POLYIMIDE POLYMER ADDITIVES**

The basic physical and chemical properties of new triple compositions based on polycyclic polyimide with additives of polyacrylamide and polyethylene glycol were determined by TGA and DSC analysis. It was found that for the optimal ratio of plasticizing additives in polyimide there is a good compatibility of the mixture components and there is an improvement of 36°C thermal and 2.4 times increase in strength properties, while the elasticity of the composite material as a whole does not deteriorate.

Key words: polycyclic polyimide, polyacrylamide, polyethylene glycol, thermal properties, TGA and DSC analysis.

С. С. САТАЕВА

Западно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жангир хана,
Уральск, Республика Казахстан

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ Тi-ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПЛАСТОВЫХ ВОДАХ

Аннотация. Предложены способы электрохимического модифицирования поверхности электрода из металлического титана (Ti). Немодифицированные и модифицированные Ti-электроды исследованы в растворах электролитов. Определены их электроаналитические характеристики (крутизна электродной функции, рабочий интервал, время отклика, воспроизводимость). Показано, что модифицированные Ti-электроды обладают улучшенными электроаналитическими характеристиками в вариантах прямой потенциометрии и потенциометрического титрования.

Ключевые слова: потенциометрическое титрование, электрохимически модифицированные Ti-электроды, катионы меди, цинка, кадмия.

В условиях растущего антропогенного пресса на окружающую среду происходит постоянное расширение числа загрязнителей, подлежащих контролю их допустимого присутствия в воде, в почве и продуктах питания. Усложнение химического анализа по числу контролируемых показателей и их минимально определяемым содержаниям диктуют необходимость поисков всё более надежных и эффективных средств для эколого-аналитического контроля природных объектов. Особенно резко возросла роль анализа технологических и природных объектов в связи с наращиванием производства углеводородного сырья в Западном Казахстане (месторождения Карачаганак, Тенгизское, строительство нефтеперерабатывающего завода в Атырауской области и др.).

Для решения этих вопросов существенную роль играют электрохимические методы анализа (ЭМА), которые основаны на исследовании процессов, протекающих на поверхности электрода. Среди ЭМА, потенциометрия – один из наиболее доступных, чувствительных и легко автоматизируемых методов химического анализа. Достоинствами потенциометрии являются: простота аппаратного оформления, экспрессность, более низкий предел обнаружения, высокая точность результатов анализа и универсальность по отношению к определяемым объектам. Значительно расширяется область практического применения потенциометрического титрования при использовании неводных растворителей.

Для аналитических целей разработано и изучено огромное количество электродов различных типов и назначений, это направление и в настоящее время интенсивно развивается.

Так, в работе [1] исследована возможность применения ионселективного электрода на основе 1,2-диоксиантрахинона для прямых определений,

основанных на реакции комплексообразования в непрерывном проточном анализе. Методика позволяет определять алюминий в потоке с производительностью до 180 проб/ч при удовлетворительной воспроизводимости и правильности определения ($s_r = 0,0084$).

Не менее интересна работа [2], где изучен барийселективный электрод для потенциометрического определения серы в органических соединениях. Разработана методика определения серы в органических соединениях, содержащих гетероэлементы. Серосодержащие соединения были оттитрованы раствором $Ba(NO_3)_2$ в водно-ацетоновой среде, при этом относительная погрешность определения $<3\%$.

Синтезированы и изучены кадмийселективные электроды на основе ниобатов стронция-кадмия [3]. Определены основные электрохимические характеристики: область линейности, крутизна электродной функции, рабочая область pH и время отклика электродов. Изучена их селективность по отношению к некоторым двухзарядным ионам. Проведено сравнение новых кадмийселективных электродов с ранее изученными электродами на основе ниобатов $Cd_2Nb_2O_7$ и $CdNb_2O_6$. Электрод использован в качестве индикаторного в вариантах потенциометрического титрования.

Одним из перспективных направлений современной аналитической химии является развитие потенциометрических методов анализа с использованием модифицированных химических сенсоров. Разработка модифицированных сенсоров, а также изучение их свойств позволяют внести значительный вклад в практику электрохимического анализа. В результате целенаправленного воздействия на поверхность электродов путем механической, химической, электрохимической обработки удается изменять их электродные свойства и улучшать электроаналитические характеристики. Важным преимуществом модифицирования поверхности является принципиальная возможность на базе одного электрода получить ряд мембран с оптимально подобранными свойствами, чувствительных к различным веществам, для решения конкретных аналитических задач. Модифицирование поверхности электрода приводит к снижению предела обнаружения, повышению селективности определения, упрощению анализа, уменьшению времени отклика.

В настоящей работе исследованы электроаналитические свойства титановых электродов в растворах меди, цинка, кадмия и показана возможность их применения для потенциометрического определения указанных ионов в пластовых водах, что является актуальной и практически важной задачей.

Для изготовления электродов использован металлический титан квалификации «ос.ч.», из которого вырезали диски толщиной 1 мм, диаметром 6 мм. Их помещали в корпус из инертного полимерного материала, в качестве токоотвода использована медная проволока. Непосредственно перед экспериментом поверхность электродов, зачищали оксидом алюминия, нанесенного на мягкую губку, и тщательно промывали дистиллированной водой. Наряду с металлическими титановыми электродами в

качестве индикаторного исследован ранее описанный в литературе платиновый электрод (PtСЭ) [4].

Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод ЭВЛ 1МЗ, заполненный насыщенным раствором хлорида калия. Модифицирование поверхности металлических титановых электродов проводили методом электрохимической обработки в 0,1М растворе Na_2S и в 5%-ном растворе H_2SO_4 , время обработки варьировали. Модифицирование выполняли в режиме $U = 20\text{-}25\text{В}$, $I = 0,05\text{А}$, с использованием выпрямителя ВУП-2М. Потенциометрические измерения проводили с помощью иономера Анион-4100 с точностью 0,02 мВ.

Объектами исследования служили нитраты меди, цинка и кадмия; фоновый электролит – нитрат калия. В качестве титранта использовали комплексон III.

Проведено сравнение электроаналитических характеристик титанового и платинового электродов. Для изучения влияния ионной силы на значения потенциала и крутизну электродной функции были измерены потенциалы фоновых растворов исследуемых солей. Приготовление растворов на фоне 1М нитрата калия позволяет проводить определение при постоянной ионной силе ($I=1$). Кроме того, экспериментально доказано, что потенциал титанового электрода практически не зависит от концентрации выбранного фона. На рисунке 1 представлены электродные функции титанового электрода в растворах солей меди.

Как видно из рисунка 1 (кривая 1), электродная функция титанового электрода в растворах ионов меди линейна в диапазоне концентраций $1,0 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-1}$, при этом наклон к оси рС составляет $39 \pm 1 \text{ мВ/рС}$, что

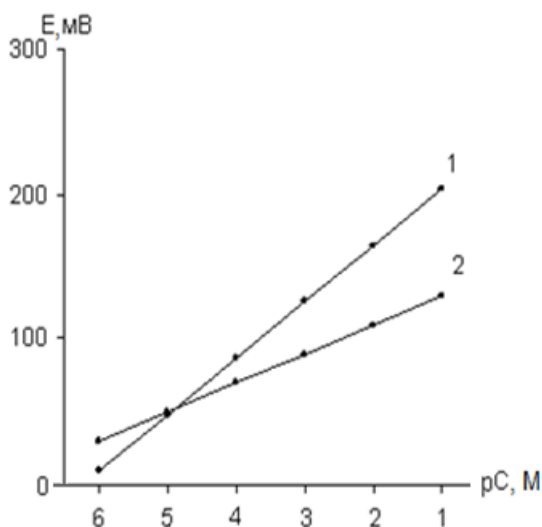


Рисунок 1 – Зависимости потенциала титанового (1) и платинового (2) электродов в растворах нитратов меди (1, 2). Фон – 1М KNO_3

значительно выше, чем для платинового электрода, для которого угловой коэффициент равен 20 ± 2 мВ/рС (рисунок 1, кривая 2). Электродный потенциал достигает стационарного значения в течение 30-40 с, результаты измерений достаточно воспроизводимы (± 2 мВ/рС).

Электродная функция титанового электрода выполняется в $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ М растворах нитрата цинка (рисунок 2, кривая 1); угловой коэффициент равен 25 ± 2 мВ/рС; время отклика составляет 30-40 с (для платинового электрода $\tau = 1-1,5$ мин).

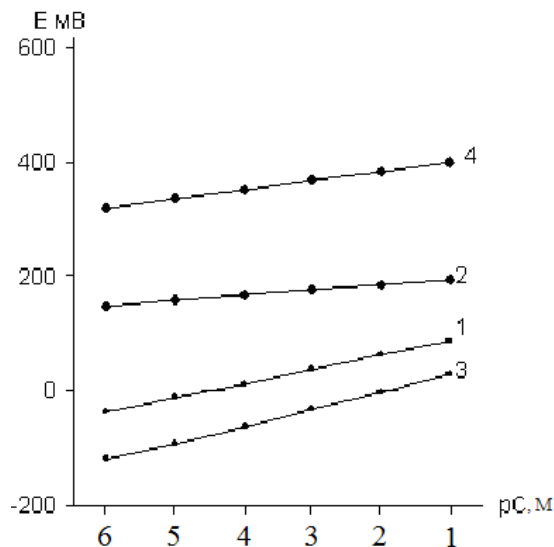


Рисунок 2 – Зависимости потенциала титанового (1, 3) и платинового (2, 4) электродов в растворах нитратов цинка (1, 2) и кадмия (3, 4). Фон – 1М KNO_3

В растворах ионов кадмия для титанового электрода получена электродная функция в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л (рисунок 2, кривая 3), при этом крутизна угла наклона составляет 29 ± 2 мВ/рС, что совпадает с теоретическим значением.

Чувствительность металлического титанового электрода в растворах солей металлов можно объяснить протеканием на поверхности электрода окислительно-восстановительных реакций, приводящих к образованию поверхностного слоя и специфической сорбцией ионов окислителей, т.е. на поверхности электрода, вероятно, происходит восстановление сорбированных ионов до металлического состояния.

Обнаруженный отклик титанового электрода к ионам меди, цинка и кадмия позволил использовать его в качестве индикаторного для потенциометрического титрования указанных ионов раствором комплексона III (ЭДТА). На рисунке 3 представлены кривые потенциометрического титрования растворов солей меди, цинка и кадмия с немодифицированными и модифицированными титановыми электродами.

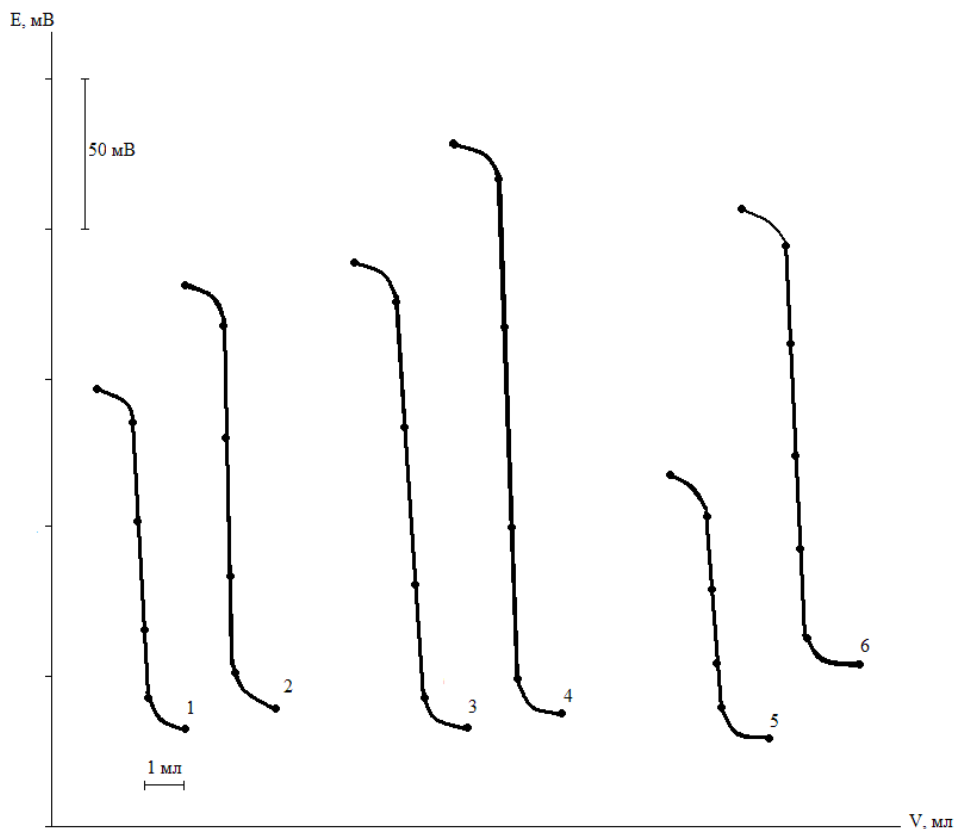


Рисунок 3 – Кривые титрования нитратов: меди (1, 2), цинка (3, 4), кадмия (5, 6) с немодифицированными (1, 3, 5) и с модифицированными (2, 4, 6) титановыми электродами; титрант ЭДТА

Во всех случаях проявляется общая закономерность, заключающаяся в том, что с модифицированным титановым электродом скачок потенциала возрастает (рисунок 3, кривые 2, 4, 6). Время установления стационарного потенциала составляет 8-10 с. В конечной точке титрования (КТТ) равновесный потенциал устанавливается мгновенно.

Результаты прямой потенциометрии и потенциометрического титрования дали возможность применения титановых электродов в качестве индикаторных для определения меди, цинка и кадмия в пластовых водах методом потенциометрического титрования. В таблице в качестве примера представлены результаты потенциометрического определения ионов меди, цинка и кадмия в одной из проб пластовой воды Карачаганакского нефтегазоконденсатного месторождения Западно-Казахстанской области. Контроль правильности потенциометрической методики проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Сравнения результатов двух методов по F-критерию показало отсутствие систематической погрешности.

Результаты определения меди, цинка и кадмия в пластовых водах
Карачаганакского нефтегазоконденсатного месторождения (n = 5; P = 0,95)

Определяемый компонент	Атомно-абсорбционная		Потенциометрическая	
	C ± δ, мг/л	S _r	C±δ, мг/л	S _r
Cu ²⁺	0,13 ± 0,02	0,002	0,12 ± 0,03	0,004
Zn ²⁺	0,12 ± 0,01	0,001	0,10 ± 0,01	0,011
Cd ²⁺	0,21 ± 0,03	0,004	0,19 ± 0,02	0,013

Методика определения. 50 см пробы переносят в фарфоровую чашку, добавляют 1 см³ концентрированной азотной кислоты и упаривают раствор до влажных солей на электроплитке со слабым нагревом, для отделения органической части пробы. Минерализация считается законченной, если остаток осветлился. Если остаток остается темный, кислотную обработку повторяют до его осветления (3-5 раз), затем охлаждают до комнатной температуры, добавляют 1 см³ 1М HNO₃ и 5 мл фонового раствора KNO₃ тщательно перемешивают и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³. Доводят объем раствора до метки фоновым раствором. В отдельных аликвотных частях проводят определение Zn²⁺ (рН 4,5), Cd²⁺ (рН 5,0), Cu²⁺ (рН 6,0).

Таким образом, показано принципиальная возможность использования металлического Ti-электрода для потенциометрического определения ионов Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ в модельных растворах и пластовых водах.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Евсевлева Л.Г., Добрынина Н.Н., Корчевин Н.А. Алюминийселективный электрод в непрерывном проточном анализе // Журн. аналит. химии. – 2006. – Т. 61, № 5. – С. 532-535.
- [2] Фадеева В.П., Вершинин В.И., Кузьмина Е.А. Определение серы в органических соединениях с применением барийселективного электрода // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63, № 8. – С. 848-851.
- [3] Юровская Н.Л., Якимов Е.В., Подкорытов А.Л. Кадмийселективные электроды на основе ниобатов стронция-кадмия // Тез. докл. XX Российской молодежной науч. конф., посвящ. 90-летию Уральского государственного университета им. М. А. Горького. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, 2010. – С. 126-127.
- [4] Кимстач В. А. Исследования в области применения твердых металлических электродов для потенциометрического титрования галогенидов: Дис. ... канд. хим. наук. – Ростов-на-Дону, 1970. – 252 с.

REFERENCES

- [1] Evsevlveeva L.G., Dobryнина N.N., Korchevin N.A. Aluminum Selective Electrode in Continuous Flow Analysis // Zh. analyte chemistry. 2006. Vol. 61, N 5. P. 532-535.
- [2] Fadeeva V.P., Vershinin V.I., Kuzmina E.A. Determination of Sulfur in Organic Compounds Using a Bari-selective Electrode // Zh. analyte chemistry. 2008. Vol. 63, N 8. P. 848-851.
- [3] Yurovskaya N.L., Yakimov E.V., Podkorytov A.L. Cadmium selective electrodes based on strontium-cadmium niobates // Tez. dokl. XX Russian youth scientific. Conf., dedicated to the

90th anniversary of the Ural State University. M. Gorky. "Problems of theoretical and experimental chemistry". Ekaterinburg, 2010. P. 126-127.

[4] Kimstach V. A. Research on the application of solid metal electrodes for potentiometric titration of halides: Dis. ... cand. chemical sciences. Rostov-on-Don, 1970. 252 p.

Резюме

C. C. Сатаева

АҒЫН СУЛАРДАҒЫ АУЫР МЕТАЛДАР ИОНДАРЫН АНЫҚТАУДА Ti-ЭЛЕКТРОДЫН ҚОЛДАНУ

Металды титан (Ti) электродтының бетін электрохимиялық түрлендірудің (модифицирлеудің) тәсілдері ұсынылған. Модифицирленбеген және модифицирленген Ti-электродтары электролит ерітінділерінде зерттелген. Олардың электроаналитикалық сипаттамалары анықталған (электрод функциясының тіктігі, жұмыс интервалы, жауап беру уақыты, іске қосылуы). Модифицирленген Ti-электродтар тура потенциометрия және потенциометрлік титрлеу нұсқаларында жақсартылған электроаналитикалық сипаттамаларға ие екені көрсетілген.

Түйін сөздер: потенциометрлік титрлеу, электрохимиялық әдіспен модифицирленген Ti-электродтары, мыс, мырыш, кадмий катиондары.

Summary

S. S. Satayeva

THE USE OF TI-ELECTRODE FOR DETERMINATION OF HEAVY METALS IONS IN PRODUCED WATER

Methods are proposed for electrochemical modification of the surface of an electrode of metallic titanium (Ti). Unmodified and modified Ti-electrodes were studied in electrolyte solutions. Their electroanalytical characteristics were determined (slope of the electrode function, working interval, response time, reproducibility). It has been shown that modified Ti electrodes have improved electroanalytical characteristics in direct potentiometry and potentiometric titration.

Key words: potentiometric titration, electrochemically modified Ti-electrodes, copper, zinc, cadmium cations.

ZH. K. YELEMESOVA^{1,*}, Z. A. MANSUROV^{1,2}, B. T. LESBAYEV^{1,2}, R. SHEN³

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan,

²Institute of Combustion Problems, Almaty, Republic of Kazakhstan,

³Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, China

LASER IGNITION OF ENERGETIC MATERIALS BASED ON CARBON CONTAINING METAL OXIDE PROPELLANT

Abstract. An experimental study to investigate the laser ignition using a diode laser for carbon containing energetic compositions based on metal oxide propellant in order to develop more reliable and greener laser ignitors for direct initiation of the propellant was conducted. Samples of the propellant were ignited using a 974 nm near-infrared diode laser. Laser beam parameters including laser energy, beam width and pulse width were investigated to determine their effects on the ignition performance in terms of delay time, rise time and burn time of the propellant which was arranged in several different configurations. The results have shown that the smaller beam widths, longer pulse widths and shorter laser energy resulted in shorter ignition delay times and overall burn times, however, which increasing the amount of laser energy transferred to the material resulted in no significant reduction in either delay time or overall burn time. The tested propellant well responded to laser ignition, an expansion that supports continued research into the development of laser-based propellant ignitors.

Key words: laser ignition, ignition delay, combustion, energy materials, activated carbon, metal oxide.

Introduction. In recent years efforts have been made to eliminate primary explosives from ignition mechanisms, primarily because of the associated safety and environmental hazards. Historically, several accidents have resulted from the use of high explosive materials, which can become unpredictable if they are not carefully stored and monitored. For example, high temperatures experienced during storage are known in affecting the energetic materials service life and, in extreme cases, lead to potentially fatal occasions. Governments around the world have introduced measures to discourage the use of heavy metals in ignitors and other explosive devices with the introduction of new legislation, such as REACH. This has meant that the search for alternative solutions has become not only desirable, but necessary. Direct ignition of energetic materials using laser technology could eliminate the problems associated with traditional ignitors, by removing the primary explosives and heavy metals [1-3].

Laser ignition offers several advantages over electrical ignition mechanisms, including immunity to electromagnetic interference, no metal component insertion, the reliability and reproducibility inherent of laser systems and the ease with which the optical fibers could be utilized to install multipoint initiation. It has become an important and interesting topic not only to researchers, but for manufacturers of explosive ignitors, due to the modern advancements in the development of lasers which are more compact, more cost effective, and more efficient in

comparison to those lasers used during the first laser ignition attempts in the 1960's [4-7]. Despite the extensive research which has been carried out into the laser ignition of energetic materials including propellants [13-15], few laser-based ignitors have been developed for real world use to date and the details of these systems are not currently available in the open literature.

Many energetic materials that are typically used in low energy electro-explosive devices (EED's) can be ignited when heated by a laser of sufficient power density. In the past decade, high-power solid-state laser diode technology has matured to the point that it is a viable candidate for replacement of EED's in applications where reliability and safety are concerns [8]. Historically, the development of optical initiators has been based on off-the-shelf laser diodes and solid state lasers. In order to reverse this trend and optimize the laser source specifically for ignition of energetic materials, the fundamental process of ignition must be better understood. In this work we analyze the thermal-radiative transport in energetic materials that are being heated by a laser beam, and investigate the effects of material properties and laser beam shape on the minimum energy threshold for ignition.

Since the laser was first introduced as an ignition source for energetic materials numerous studies involving laser ignition of both deflagration and detonation have been carried out and published. However, none or only a few studies have been devoted to diode laser ignition of unconfined secondary explosives by means of an optical fiber. There are at least two possible reasons for this apparently weak interest. The first possibility is that studies of the ignition of confined explosives are more useful when constructing laser ignition systems. The second possibility originates from the earlier shown strong pressure dependence in the threshold ignition energy. The energy needed to ignite a secondary explosive at atmospheric pressure is therefore high [9-11].

Ignition by a laser beam is an external ignition method which offers a number of advantages when compared to other ignition methods. A non-exhaustive list includes: high temporal and spatial precision and accuracy, minimal ignition delay, no need for premixing, simultaneous ignition of multiple combustion chambers via optical fiber coupling, an increased ignition probability for a wide range of mixture ratios and initial chamber conditions (from vacuum to high pressure), as well as an electromagnetic interference (EMI) which is well below permissible levels for space flight. Studies comparing laser and electric spark ignition for fuel rich mixtures has shown that laser ignition ensures a higher ignition probability for lower pressures and this is independent of the initial chamber pressure [12]. Laser ignition can be performed in a number of different ways, by direct means, where by the laser energy is absorbed by the propellants directly upon impingement of the laser beam, or indirectly, whereby the laser energy is transmitted from the laser beam to the propellants via another medium, such as metal particles.

Due to the potential to increase both the safety and performance of initiation systems, the use of laser radiation to initiate energetic materials remains a topic of

interest. Once the fundamental details of the interactions of laser energy and energetic materials are understood, the laser source and delivery hardware can be designed specifically for this purpose.

EXPERIMENTAL

Materials and Samples. Activated carbon was obtained in the Laboratory of Functional Nanomaterials of the Institute of Combustion Problems (Almaty, Kazakhstan). Mechanical treatment (15 min) of ammonium nitrate (purity 99%) powder was carried out in a planetary mill. Ammonium nitrate was used as an oxidizer in the condensed mixture with a diameter of 212–250 μm . Magnesium (Mg) was used as a fuel, and its diameter was 200 μm . The diameter of the metal oxide particles was 30–40 μm , and it acted as a catalyst. Nitrate cellulose was used as a binder. The diameter and length of the compositions were 3 and 10 mm, respectively.

Measurement of Laser Ignition Characteristics. The schematic diagram illustrated in figure 1 shows the set up used for laser ignition of a sample. A fibre-coupled laser diode operating at a wavelength of 974 nm was used as the igniting source, a laser diode controller was used to set pulse width of 300 ms and laser power (up to 40 W with ~ 6 mW resolution), and an external pulse generator (RS Components 610–629) was used for triggering the laser. The laser beam output was focused with a focusing lens (50 mm diameter and 50 mm focal length) onto the surface of a sample material. The beam diameter incident on the lens was ~ 50 mm. The spot sizes on sample surfaces varied from 0.7 to 3.5 mm in diameters (± 0.05 mm error). A glass block was used for a strand propellant to sit on for ignition. For laser initiation, 30 samples were prepared and burned in with each composite.

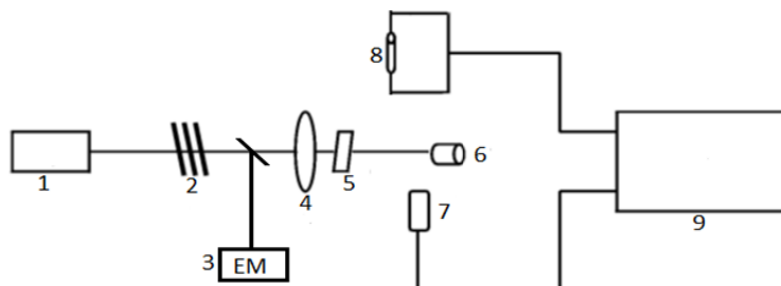
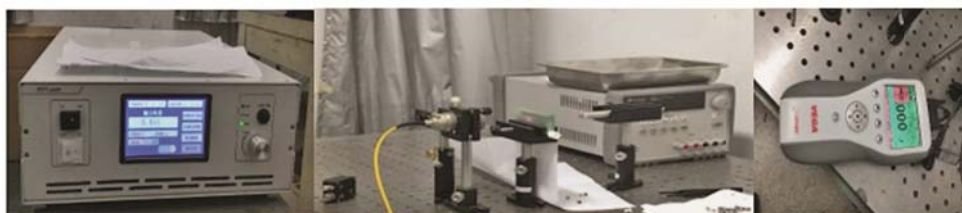


Figure 1 – Experimental set up for laser ignition: 1 – laser diode; 2 – attenuator split; 3 – energy meter; 4 – focusing lens; 5 – glass plate; 6 – sample; 7 – optic detector; 8 – sampling resistance; 9 – data analysis system

Upon correct set up of the equipment, a sample holder containing the propellant material was placed on a height adjustable stage below the focusing lens and the sample surface was positioned at the laser focus. Following exposure to the laser beam, the sample material would be heated up and ignited with sufficient laser power. The ignition characteristics of the propellant were studied by examining changes in delay time, rise time and burn time across a range of beam widths, laser powers and pulse durations.

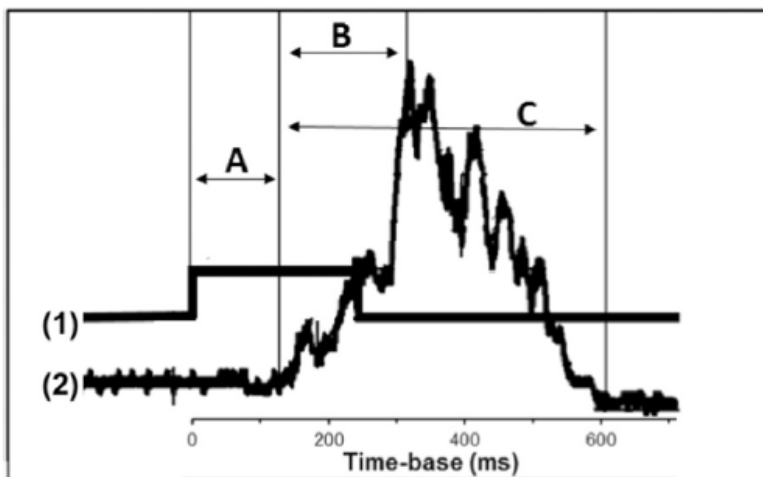


Figure 2 – Oscilloscope traces of (1) laser pulse and (2) the ignited flame with measures: (A) delay time, (B) rise time and (C) burn time

Figure 2 shows graphically the delay time, rise time and burn time measurement definitions. Delay time (A) is taken to be the time between the start of the laser pulse and onset of deflagration of propellant, rise time (B) is taken to be the time between deflagration onset and ignition and burn time (C) is taken to be the time between onset and end of deflagration.

RESULTS AND DISCUSSION

Finding the ignition energy threshold of the propellant was important as this benchmarked the minimum energy requirements for subsequent testing. In each case, a «Go/No-Go» result was recorded for whether or not the ignition took place. Table shows the results of the spent laser energy and ignition delay to initiate for each composition.

According to the results, we can see that the energy spent on laser initiation of the composition decreases (figure 3). As seen for the initiation of the basic composition (AN/Mg) which does not contain activated carbon with metal oxide was spent 25.97 J of energy. And for the initiation of the composition AN/Mg/C-CuO used 4.35 J of energy, almost four times less energy was spent.

The results of the spent laser energy and ignition delay to initiate for each composition

№	Compositions	Ignition energy, J	Ignition delay, ms
1	AN/Mg	25.97	902
2	AN/Mg/Carbon	9.31	810
3	AN/Mg/C-NiO	6.88	688
4	AN/Mg/C-CuO	4.35	506

*AN – ammonium nitrate.

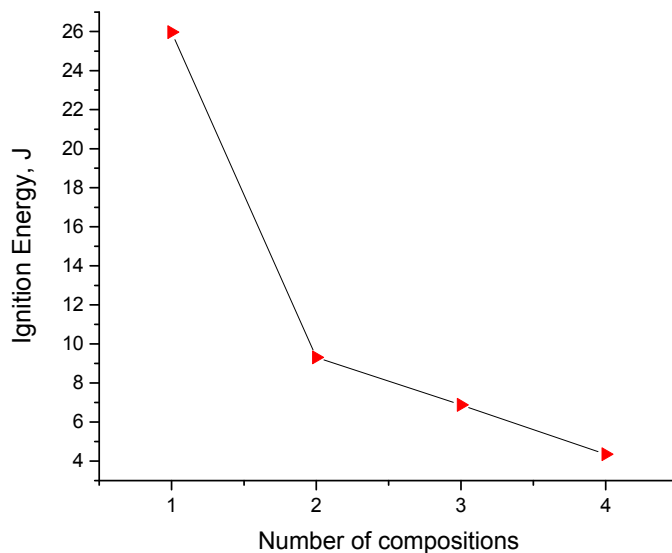


Figure 3 – Ignition energy Dependencies on the compositions

The thermal properties of the energetic material play an important part in addition to the laser energy. This is due to the fact that the activated carbon itself in the form of as a fuel contains a large amount of energy. Metal oxides (CuO/NiO) can be the catalyst for our AN-based propellant system. Ignition by a low-medium laser energy of continuous wave is a complicated process, which includes transfer and dissipation of the heat generated by laser and also the energetic material decomposition in a long-time scale.

The delay time is of particular interest as it can affect both system safety and system response times. Figure 4 presents the dependencies of the ignition delay time on the compositions. As shown, to initiate the compositions with a decrease in energy expended, the delay of the ignition time was also reduced. Ignition delay of basic AN/Mg composition was 902 ms and for the AN/Mg/C/CuO composition reduced to 506 ms. It could be said that the composition with activated carbon based on metal oxides reacts quickly to inflammation and is sensitive to initiation.

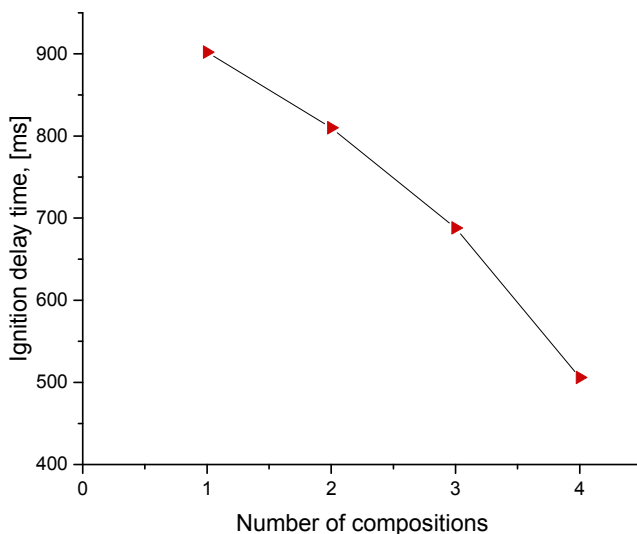


Figure 4 – Dependencies of the ignition delay time on the compositions

Conclusion. This study shows that laser ignition limit for the propellant depends on laser energy and ignition delay and demonstrates that AN/Mg/C/MeO propellant is a good candidate for laser ignition for several reasons. Firstly, the propellant does not require the addition of any optical sensitizers in order to achieve reliable and sustainable ignition, meaning that chemical properties are retained. Secondly, the propellant burned sustainably at a laser energy of ≥ 4.35 J, providing that ignition delay was 506 ms. The findings of this study support the development of a laser-diode propellant ignitor based on direct ignition of the propellant charge without the need for sensitive pyrotechnics or primary explosives.

REFERENCES

- [1] Bowden M.D., Cheeseman M., Knowles S.L., Drake R.C. Laser initiation of energetic materials: a historical overview. *Proc. SPIE* 6662. 2007. P. 208-212.
- [2] Fang X., McLuckie W.G. Laser ignitability of insensitive secondary explosive 1,1-diamino-2,2-dinitroethane (FOX-7) // *J. Hazard. Mater.* 2015. Vol. 285. P. 375-382.
- [3] Klapotke M. Laser initiation of tris(carbohydrazide) metal (II) perchlorates and bis(carbohydrazide) diperchlorato-copper (II) // *Propellants, Explos., Pyrotech.* 2015. Vol. 40. P. 246-252.
- [4] Damm D., Maiorov M. Thermal and radiative transport analysis of laser ignition of energetic materials // *Proc. SPIE*. 2010. Vol. 7795. P. 502-512.
- [5] Ahmad S.R., Contini A.E., Fang X. Laser ignition of PolyPZ-Q (an optically sensitised polyphosphazene) and its formulations with HNS // *Proceedings of the 43th International Conference of Fraunhofer ICT*. Karlsruhe, Germany, 2012.
- [6] Abdulazem M.S., Alhasan A.M., Abdulrahman S. Initiation of solid explosives by laser // *Int. J. Therm. Sci.* 2011. Vol. 50. P. 2117-2121.

[7] Aluker E.D., Krechetov A.G., Mitrofanov A.Y., Nurmukhametov D.R. Laser ignition of PETN containing light-scattering additives // *Tech. Phys. Lett.* 2010. Vol. 36. P. 285-287.

[8] Maiorov M., Damm D., Trofimov I., Zeidel V., Sellers R. Reliability assessment of GaAs- and In Pb ased diode lasers for high-energy single-pulse operation // *Proc. SPIE Optical Technologies for Arming, Safing, Fuzing, and Firing.* 2009.

[9] Nilsson H., Östmark H. Laser Ignition of Explosives: Raman Spectroscopy of The Ignition Zone // *Proceedings of the Ninth Symposium (International) on Detonation, Portland, Oregon, August 27 – September 1, 1989.* Vol. 1151.

[10] Östmark H., Bergman H., Ekwall K. Laser Pyrolysis of Explosives combined with Mass Spectral Studies of The Ignition Zone // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 1992. Vol. 24. P. 163.

[11] Östmark H., Ekwall K., Carlsson M., Bergman H., Pettersson A. Laser Ignition of Explosives: A LIF Study of The RDX Ignition Zone // *Proceedings of the Tenth Symposium (International) on Detonation, Boston Massachusetts, July 12–16, 1993.* P. 555.

[12] McIntyre D. A Laser Spark Plug Ignition System for a Stationary Lean-Burn Natural Gas Reciprocating Engine. Ph.D. thesis. West Virginia University, 2007.

Резюме

Ж. К. Елемесова, З. А. Мансуров, Б. Т. Лесбаев, Р. Шен

МЕТАЛ ОКСИД НЕГІЗІНДЕГІ КӨМІРТЕКҚҰРАМДЫ ЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ ПРОПЕЛЛАНТТЫҢ ЛАЗЕРЛІК ТҰТАНУЫ

Тікелей тұтануды тиімді ету мақсатында метал оксиді негізіндегі құрамында көміртек бар энергетикалық композициялық пропеллантқа диод лазерін қолдану арқылы тәжірибелік зерттеу жүргізілді. Отын үлгілеріне 974 нм-лік жақын инфрақызыл диодтың лазері пайдаланылды. Лазерлік сәуле параметрлері, соның ішінде лазерлік энергия, сәулесінің ені және серпін ені, әртүрлі конфигурацияда орналасқан кідірту уақытын көтеру мен отынның жағу уақытында тұтану сипаттамаларына әсерін анықтау үшін зерттелді. Алынған нәтижелер бойынша сәуленің кішірек ені, импульстің үлкен ені және қысқа лазерлік энергиясы қысқа тұтанудың кешігу уақытына және толық жану уақытына әкелетінін көрсетті, алайда лазерлік энергияның көбеюі тұтанудың уақытын азайтпайды. Зерттелінген отын лазерлік тұтануға оң әсер етті және ол лазерлік отын тұтатқыштарын игеруде жүргізіліп жатқан зерттеулерді қолдайды.

Түйін сөздер: лазерлік тұтану, тұтану кешігуі, жану, энергетикалық материалдар, белсендірілген көмір, металл оксиді.

Резюме

Ж. К. Елемесова, З. А. Мансуров, Б. Т. Лесбаев, Р. Шен

ЛАЗЕРНОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ
НА ОСНОВЕ МЕТАЛОКСИДНОГО ПРОПЕЛЛАНТА

Экспериментальное исследование было проведено для изучения лазерного воспламенения с использованием диодного лазера для углеродсодержащих энергетических композиций на основе металлоксидного пропелланта с целью разработки более надежных и более зеленых лазерных воспламенителей для прямого инициирования пропелланта. Образцы топлива зажигались с использованием 974 нм ближнего инфракрасного диодного лазера. Параметры лазерного луча, включая энергию лазера, ширину луча и ширину импульса, были исследованы для определения их влияния на характеристики зажигания с точки зрения времени задержки, времени нарастания и времени горения топлива, которое было расположено в нескольких различных конфигурациях. Результаты показали, что меньшая ширина луча, большая ширина импульса и более короткая энергия лазера приводят к более коротким временам задержки зажигания и полному времени горения, однако увеличение количества лазерной энергии, передаваемой материалу, не приводит к значительному сокращению времени задержки или общее время записи. Испытанный пропеллانت хорошо реагировал на лазерное воспламенение, расширение, которое поддерживает продолжающиеся исследования в разработке лазерных воспламенителей топлива.

Ключевые слова: лазерное инициирование, задержка зажигания, горение, энергетические материалы, активированный уголь, оксид металла.

М. Ә. ДӘУРЕНБЕК¹, А. К. МАЖИБАЕВ², Р. К. НАДИРОВ³

¹Таразский государственный университет им. М. Х. Дулати, Тараз, Республика Казахстан,

²Таразский государственный педагогический университет, Тараз, Республика Казахстан,

³Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И МИКРОМОРФОЛОГИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С СЕРОСОДЕРЖАЩИМ ПРЕКУРСОРОМ КАК БАЗИС ВЫБОРА ОПТИМАЛЬНЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аннотация. Исследование микроструктуры и микроморфологии комплексных сульфидных соединений металлов на сегодняшний день имеет важное прикладное значение, в частности, для поиска материалов альтернативных источников энергии.

Приведены снимки микроструктуры и микроморфологии комплексных соединений металлов с серосодержащим прекурсором, полученных на растровом электронном микроскопе (РЭМ). Установлено, что в процессе термического разложения прекурсорсодержащих комплексов металлов происходят весьма различные изменения в структуре материалов образцов по сравнению с первоначальными соединениями. В частности, снимки отражают ламинарную микроструктуру (для серосодержащего комплекса меди), свойственную аморфным телам, матричную структуру (для первоначального прекурсорсодержащего состава комплекса серебра), характерную для менее плотных соединений и т.д. Микроморфология в структуре образцов позволяет утверждать, что внешние физико-химические факторы оказывают влияние на структурообразование материалов и их поверхностей, что, в свою очередь, приводит к возникновению и улучшению их физико-химических (в частности, полупроводниковых) свойств.

Ключевые слова: термолиз, микроструктура, микроморфология, серосодержащий прекурсор, физико-химические свойства

Введение. Процесс термического разложения серосодержащих комплексов тесно связан с изменением и перестройкой поверхности вещества. В процессе термолиза преимущественно происходят процессы образования новых фаз с совершенно иной морфологией, чем исходные комплексы [1-4]. В связи с этим получены растровые электронно-микроскопические изображения (РЭМ) исходных серосодержащих комплексов в твердом состоянии и продуктов их термолиза на стадии деструкции координированных молекул лиганда.

Следует отметить, что метод РЭМ дает ценную информацию о количественной оценке шероховатости поверхности образцов с помощью специальных профилограмм, основанных на измерении тока отраженных электронов. Кроме этого, РЭМ позволяет изучать влияние фазовых выделений

на механизмы разрушения образцов, исследовать связь микротопографии изломов образцов с исходной структурой для выявления мест предпочтительного зарождения новых фаз, изучать морфологию фазовых составляющих и их объемную конфигурацию. Наконец, изучение микроструктуры продуктов термоллиза позволяет получить дополнительную информацию для объяснения полупроводниковых свойств образующихся сульфидов и оксидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллический 2,3-димеркаптопропансульфонат натрия одноводный $C_3H_7S_3O_3Na \cdot H_2O$ марки «х.ч.», а также кристаллические соли металлов: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $AgNO_3$ марки «х.ч.». Все вещества использовались без предварительной очистки.

Синтез твердых комплексных соединений осуществляется различными методами, которые обычно подбираются для каждого конкретного случая. Сульфоновая группа серосодержащего соединения сообщает его комплексам с металлами хорошую растворимость в воде, однако металлопроизводные серосодержащего соединения значительно хуже растворяются в некоторых органических растворителях, в частности в этиловом спирте. Выделение комплексных соединений осуществлялось путем добавления спирта к водным растворам комплексов, полученных при смешивании исходных компонентов.

Предпринята попытка выделить серосодержащие комплексы металлов по аналогичной методике. При выборе соотношения исходных компонентов руководствовались литературными данными о составе образующихся комплексов [5, 6]. Оптимальные условия выделения каждого из указанных комплексов, методика синтеза применительно к каждому случаю приводятся ниже.

Серосодержащий комплекс меди (II). 8,351 г серосодержащего соединения $C_3H_7S_3O_3Na \cdot H_2O$ марки «х.ч.» растворяли в 30 мл дистиллированной воды. Затем 5,485 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворили в небольшом количестве воды, раствор сульфата меди добавили к водному раствору прекурсорсодержащего соединения. Раствор подкислили прибавлением нескольких капель 2 Н соляной кислоты до $pH \approx 6$, затем приливали к 150 мл 96 % раствора этилового спирта. Сразу же выпадал осадок грязно-зеленого цвета, который отфильтровывали, промывали этанолом, эфиром и сушили сначала при комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу при 80 °С до постоянной массы. Полученное соединение растворяется в воде, нерастворимо в спирте, бензоле, ацетоне. При нагревании разлагается, не плавясь, при температуре около 140 °С.

Общая схема формирования серосодержащего комплексного соединения меди с последующим термическим разложением и получением устойчивого вещества сульфида меди представлена на рисунках 1–3.

Исходный раствор

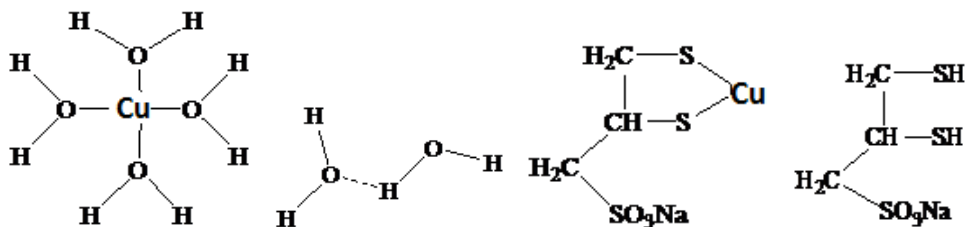


Рисунок 1 – Формирование серосодержащего координационного соединения меди



Структурная формула серосодержащего комплекса меди, образованного в ходе синтеза, представлена на рисунке 2.

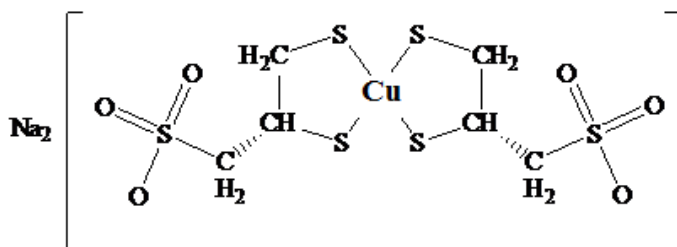
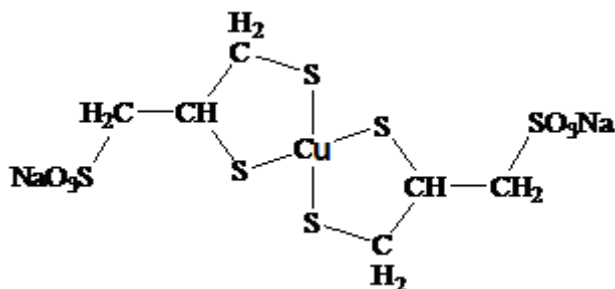


Рисунок 2 – Комплексное соединение меди



На рисунке 3 показана схема термического разложения серосодержащего комплекса меди с образованием устойчивого вещества сульфида меди.

Испарение растворителя



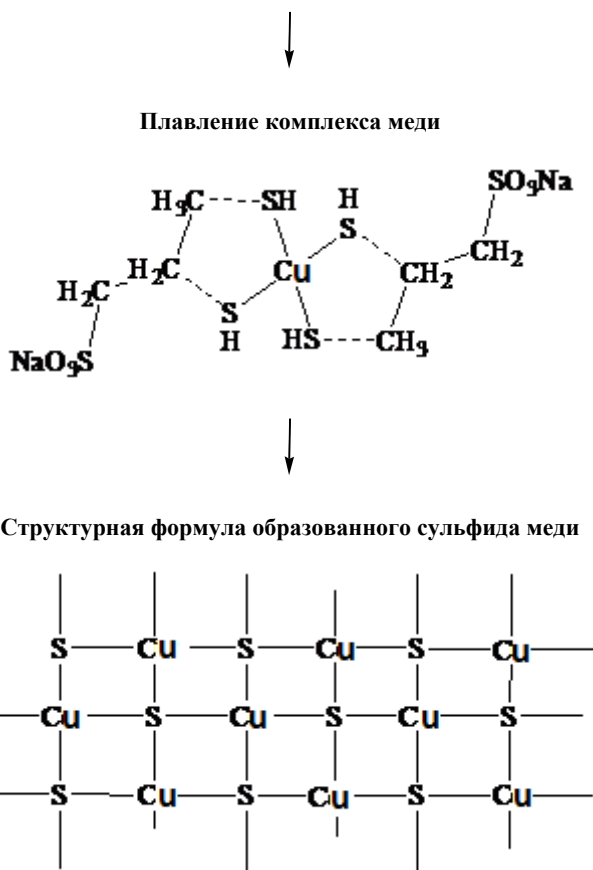


Рисунок 3 – Термическое разложение серосодержащего комплекса меди с образованием сульфида меди

Образование серосодержащих комплексных соединений свинца, никеля и серебра, а также механизм их термического разложения с получением устойчивых соединений сульфидов металлов происходит по аналогичной схеме.

Считается, что термодеструкция прекурсорсодержащих комплексов металлов происходит за счет термического возбуждения связи C-S в координированной молекуле серосодержащего соединения [7].

Для исходного серосодержащего комплекса меди наблюдается высокоориентированная ламинарная микроструктура, характерная для аморфных тел и связанная с близким расположением волнообразных микроагрегатов (рисунок 4). Материалы с такой микроструктурой обладают большой плотностью и высокой прочностью, что обусловлено присутствием в них весьма прочных фазовых контактов кристаллизационной природы.

На электронно-микроскопической фотографии визуализированы неоднородности с характерными агрегатами размером 5-10 мкм. Следует отметить, что электронно-микроскопические изображения аморфных структур имеют слабый контраст и на них сложно выделить какие-либо объекты, так как между неоднородностями отсутствуют резкие границы. Поэтому для всех исходных комплексов их микроструктуры имеют свилеобразный характер.

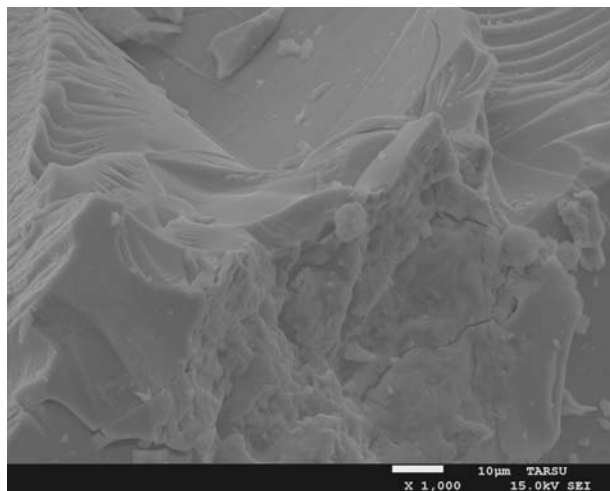


Рисунок 4 – Электронная микрофотография первоначального комплексного соединения меди

Данные электронной микроскопии для серосодержащего комплекса меди, выдержанного при 710 К, свидетельствуют о том, что изменение химического состава образцов в результате термолиза сопровождается существенным изменением микроморфологии (рисунок 5). Для образца наблюдается только уменьшение индивидуальных частиц и образование более плотных агрегатов по сравнению с исходным порошком, а также заметное число достаточно крупных агрегатов пластинчатой формы размером до 1-2 мкм. Особенностью микроморфологии образца является равномерное распределение округленных и сильно анизотропных частиц пластинчатой формы. Близость характерных диаметров частиц и их структура позволяют сделать вывод о том, что образующиеся в течение первых 3-5 мин синтеза полусферы выступают в роли первичных частиц, из которых затем растут более крупные частицы сульфидов меди [8].

Серосодержащий комплекс свинца (II). 5,49 г серосодержащего соединения $C_3H_7S_3O_3Na \cdot H_2O$ растворяли в небольшом количестве воды (30 мл). Затем 9,131 г $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ растворяли в 20 мл дистиллированной воды. После этого водный раствор ацетата свинца приливали к раствору прекурсора серосодержащего соединения. К раствору добавляли несколько капель

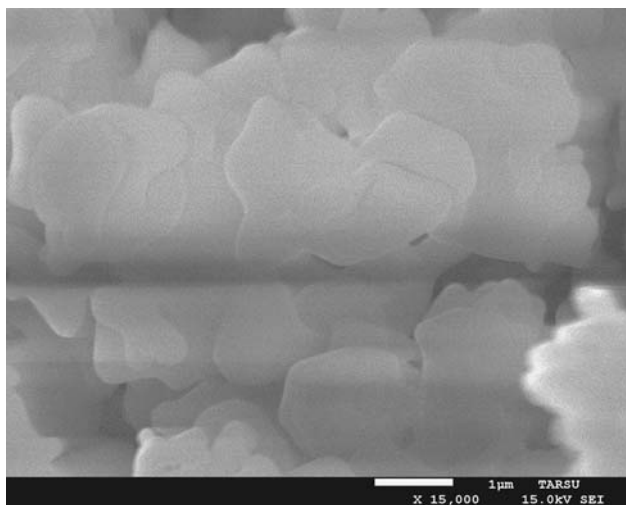


Рисунок 5 – Электронная микрофотография комплексного соединения меди, прокалённого при 710 К

едкого натра до щелочной реакции ($\text{pH} \approx 8$). Полученный раствор добавили к 150 мл 96 % раствора этилового спирта. Сразу образовывался объемистый осадок желтого цвета, который отфильтровывали, промывали этанолом, эфиром и сушили первоначально в эксикаторе над хлористым кальцием, затем в сушильном шкафу при температуре 100 °С до постоянной массы.

Электронная микрофотография исходного прекурсорсодержащего комплекса свинца представлена на рисунке 6.

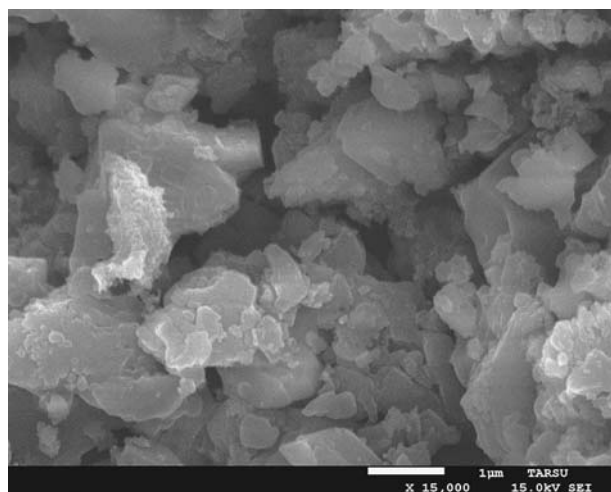


Рисунок 6 – Электронная микрофотография первоначального комплексного соединения свинца

Исходный комплекс свинца представляет собой однородный материал. Однако частицы отдельных фаз не удалось распознать на мембране. Размер отдельных агрегатов достигает 3-4 мкм. Из рисунка 6 видно, что в исходном комплексе свинца содержатся отдельные микровключения пластинчатой формы, что может быть обусловлено присутствием небольшого количества исходной соли ацетата свинца, использованного при синтезе.

На рисунке 7 представлена электронная микрофотография прекурсорсодержащего соединения свинца, при температуре 710 К. Зерна сульфида свинца на начальной стадии процесса осаждения состоят из кристаллитов с более или менее четкой кубической огранкой, размером около 10 мкм. Преимущественной текстуры пленок не обнаружено. Как показывает анализ микрофотографии, для данного образца отсутствуют микровключения.

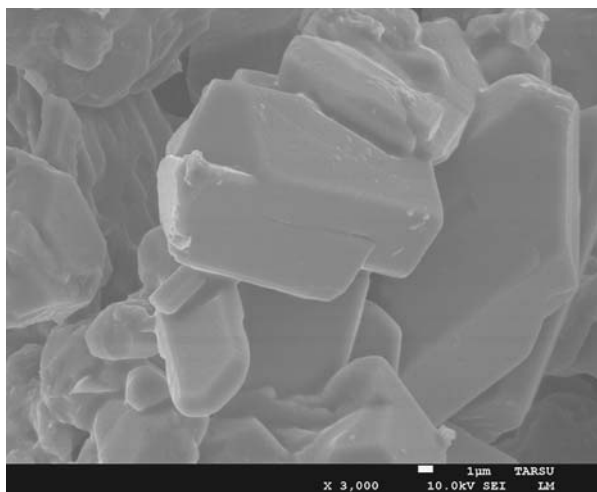


Рисунок 7 – Электронная микрофотография комплексного соединения свинца после прокаливания

Серосодержащий комплекс никеля (II). 9,667 г серосодержащего соединения $C_3H_7S_3O_3Na \cdot H_2O$ растворяли в небольшом количестве воды (30 мл). 5,918 г $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ растворили в 15 мл дистиллированной воды. Затем раствор соли никеля прилили к раствору прекурсорсодержащего соединения, добавляли несколько капель 3 N едкого натра. Полученный раствор добавили к 150 мл 96 % раствора этилового спирта. Сразу же выпадал темно-коричневый осадок, который отфильтровывали, промывали этанолом, эфиром и сушили первоначально в эксикаторе над хлористым кальцием, затем в сушильном шкафу при температуре 90 °С до постоянной массы.

Для серосодержащего соединения никеля, прокаленного при 770 К, характерна скелетная микропористая структура (рисунок 8). В связи с тем, что образующийся в ходе термолитиза дисульфид никеля NiS_2 (ваэсит) обладает ярко выраженными полупроводниковыми свойствами, в этом случае одним

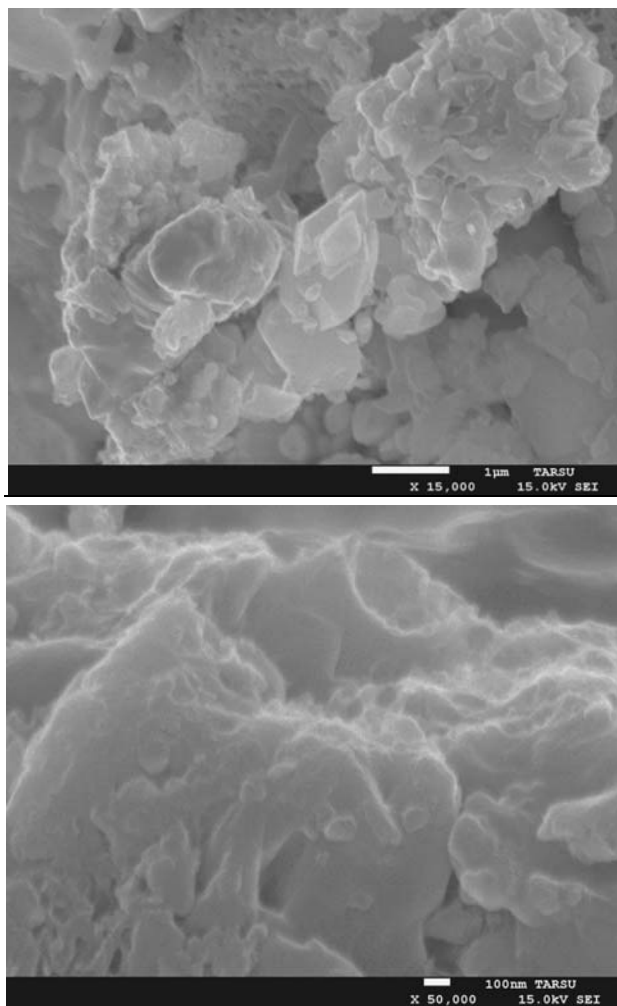


Рисунок 8 – Электронная микрофотография серосодержащего соединения никеля после прокаливания: а – $\times 15000$; б – $\times 50000$

из возможных объяснений появления этих свойств является возникновение в микроструктуре ваэсита микропор скелетного типа [8, с. 58].

Данные электронной микроскопии подтверждают внедрение частиц NiS_2 в скелетно-пористую структуру и указывает на частичное разрушение упорядоченных массивов пор на краях образца, что связано с интеркаляцией частиц, немного превышающих по размеру диаметр пор (рисунок 8а). При увеличении изображения до 50000 раз отдельные поры визуализируются достаточно четко (рисунок 8б). Формирование NiS_2 со структурой ваэсита протекает при повышенной температуре и, по-видимому, возникновение полупроводниковых свойств у сульфида никеля связано именно со скелетно-пористой структурой этой фазы [9, 10].

Серосодержащий комплекс серебра (I). 7,238 г серосодержащего соединения $C_3H_7S_3O_3Na \cdot H_2O$ растворяли в 30 мл дистиллированной воды. Затем 5,365 г $AgNO_3$ растворили в небольшом количестве воды. После этого раствор нитрата серебра приливали к водному раствору прекурсорсодержащего соединения. При непрерывном перемешивании к раствору прибавляли несколько капель 3 Н едкого натра. При осторожном встряхивании раствор окрашивался в желтый цвет. Полученный раствор добавили к 150 мл 96 % раствора этилового спирта. Сразу выпадал осадок желтого цвета, который отфильтровывали, промывали этанолом, эфиром и сушили первоначально в эксикаторе, затем в сушильном шкафу при температуре 90 °С до постоянной массы. Полученное соединение растворяется в воде, нерастворимо в спирте, бензоле, ацетоне. При нагревании разлагается, не плавясь, при температуре около 210 °С.

Для исходного прекурсорсодержащего состава комплекса серебра присуща менее плотная, по сравнению с комплексом меди, матричная микроструктура, которая характеризуется присутствием сплошной неориентированной матрицы, где наблюдаются зерна, не контактирующие между собой (рисунок 9). Возможно, что подобная текстура образца серосодержащего комплекса серебра, выдержанного при 710 К, связана с процессами плавления фаз, образующихся в процессе термоллиза, на данной стадии разложения.

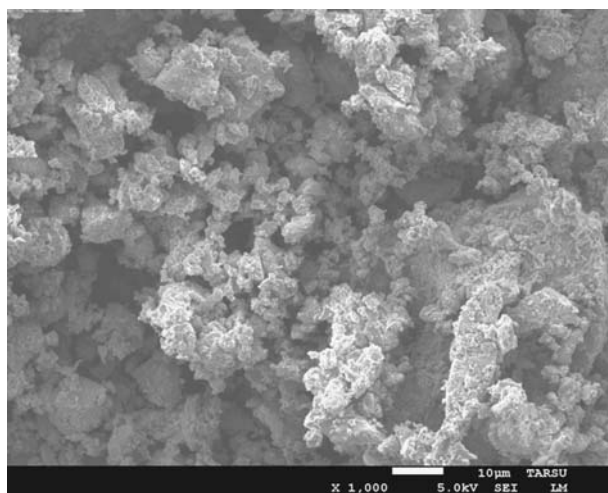


Рисунок 9 – Электронная микрофотография первоначального прекурсорсодержащего комплекса серебра

Образец прекурсорсодержащего соединения комплекса серебра при температуре 710 К обладает слоистой структурой с плохо сформированными межзёрнными границами (рисунок 10). По-видимому, образование межзёрнных слоёв происходит вследствие высокой температуры, которая в

конечном итоге должна привести к полному разрушению образца. Иными словами, находясь в условиях высокой температуры, частицы отдельных фаз свариваются друг с другом по контактирующим внешним поверхностям. На рисунке 10 видны фрагменты отдельных фаз, однако к каким именно веществам они принадлежат, установить не удалось. Слои осаждающегося сульфида серебра Ag_2S являются поликристаллическими и состоят из кристаллитов преимущественно неправильной формы.

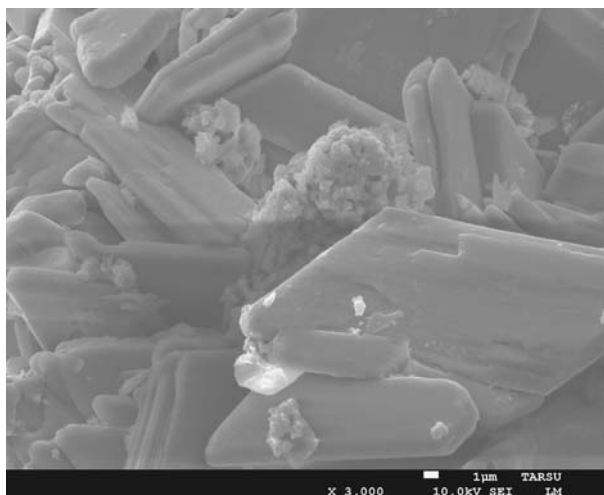


Рисунок 10 – Электронная микрофотография прекурсорсодержащего комплекса серебра, выдержанного при 710 К

Для исследования микроструктуры материалов образцов и изучения распределения элементов методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа применялся растровый электронный микроскоп JSM - 7500F (Jeol, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Более детально проверить при помощи микроструктурных исследований предположение о разном соотношении сосуществующих фаз после каждого процесса нагревания и охлаждения оказалось невозможным. Это обусловлено тем, что при подготовке образца к РЭМ его необходимо извлекать из кварцевой ампулы, готовить шлиф, фотографировать микроструктуру, а затем снова помещать образец в кварцевую ампулу, эвакуировать ее и проводить процесс повторного нагревания и охлаждения. При этом операцию исследования микроструктуры необходимо повторять. Все это уже само по себе вызывает невозможность полученных результатов, поскольку при повторном определении микроструктуры невозможно исследовать один и тот же участок образца. Поэтому полученные экспериментальные результаты по исследованию микроструктуры исходных и

прокаленных комплексов носят промежуточный характер, и служат дополнением к сведениям, полученным при помощи других методов.

Однако, в целом можно утверждать, что микроструктура отражает влияние различных физико-химических факторов на процессы структурообразования. Следовательно, микроструктура является своеобразной "фотографией" тех условий, в которых сформировалось данное вещество. В ней за счет специфического сочетания различных морфометрических (размер, форма, характер поверхности структурных элементов, их количественное соотношение), геометрических (пространственное расположение структурных элементов) и энергетических (структурные связи) признаков как бы заложена информация о прочности и деформационном поведении вещества, о возможном характере изменения под действием тех или иных условий.

Заключение. Таким образом, решая обратную задачу и количественно определяя соответствующие микроструктурные параметры, можно дать достоверный прогноз их изменения при различных воздействиях. Подобная информация чрезвычайно важна при поиске научно-обоснованных методов получения новых, в частности, полупроводниковых материалов на основе сульфидов переходных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бачериков Ю.Ю., Корсунская Н.Е., Кладько В.П., Венгер Е.Ф., Баран Н.П., Кучук А.В., Жук А.Г. Структурные превращения в ZnS : Cu в процессе термического отжига // Физика и техника полупроводников. – 2012. – № 46. – С. 198-203.
- [2] Исмаилов Д.И., Алиева М.В., Алекперов Э.Ш., Алиев Ф.И. Электронографическое исследование многоструктурности аморфных плёнок полиморфного TlInS₂ // Физика и техника полупроводников. – 2003. – № 37. – С. 772-775.
- [3] Вайполин А.А., Николаев Ю.А., Рудь В.Ю. Рудь Ю.В. Теруков Е.И., Fernelius N. Создание и свойства фоточувствительных структур на монокристаллах ZnIn₂S₄ // Физика и техника полупроводников. – 2003. – № 37. – С. 187-191.
- [4] Корсунская Н.Е., Бачериков Ю.Ю., Стара Т.Р., Кладько В.П., Баран Ю.О., Полищук А.В., Кучук А.В., Жук А.Г., Венгер Е.Ф. Особенности легирования порошкообразного ZnS примесью Mn в процессе синтеза и последующего отжига // Физика и техника полупроводников. – 2013. – № 47. – С. 702-709.
- [5] Сугурбекова Г.К. Синтез и свойства некоторых физико-химических свойств унитиолатных комплексов кобальта: Дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата: КазНУ, 1989. С. 101.
- [6] Харитонов Ю.Я., Шолтырова У.И., Оспанов Х.К. Тезисы докладов XII Всесоюзного совещания по химии комплексных соединений. – М.: Наука, 1978. – 414 с.
- [7] Мажобаев А.К., Надиров Р.К., Кудайбергенова Р.М. Осаждение фоточувствительных плёнок CdS из унитиолатных координационных соединений // Промышленность Казахстана. – 2012. – № 5. – С. 74-77.
- [8] Мажобаев А.К. Исследование микроструктуры и микроморфологии унитиолатных комплексов некоторых металлов и продуктов их термолиты // Пищевая технология и сервис. – 2010. – № 1. – С. 57-58.
- [9] Сергеева Н.Е. Введение в электронную микроскопию минералов. – М.: МГУ, 1987. – 144 с.
- [10] Гоулдстейн Дж., Яковиц Х. Практическая растровая электронная микроскопия. – М.: Мир, 1978. – 656 с.

REFERENCES

- [1] Bacherikov Yu.Yu., Korsunskaya N.E., Kladko V.P., Venger E.F., Baran N.P., Kuchuk A.V., Zhuk A.G. Strukturnye prevrashcheniya v ZnS : Cu v protsesse termicheskogo otzhiga // Fizika i tehnika poluprovodnikov. 2012. 46. P. 198-203.
- [2] Ismailov D.I., Alieva M.V., Alekperov E.Sh., Aliev F.I. Elektronograficheskoe issledovanie mnogostrukturnosti amorfnyh plenok polimorfного TiInS_2 // Fizika i tehnika poluprovodnikov. 2012. 37. P. 772-775.
- [3] Vayipolin A.A., Nikolaev Yu.A., Rud V.Yu., Rud Yu.V., Terukov E.I., Fernelius N. Sozdanie i svoystva fotochuvstvitelnyh struktur na monokristallah ZnIn_2S_4 // Fizika i tehnika poluprovodnikov. 2003. 37. P. 187-191.
- [4] Korsunskaya N.E., Bacherikov Yu.Yu., Stara T.P., Kladko V.P., Baran N.P. Polishchuk A.V., Kuchuk A.V. Zhuk A.G., Venger E.F. Osobennosti legirovaniya poroshkoobraznogo ZnS primesyu Mn v protsesse sinteza i posleduyushchego otzhiga // Fizika i tehnika poluprovodnikov. 2013. 47. P. 702-709.
- [5] Sugurbekova G.K. Sintez i svoystva nekotoryh fiziko-chimicheskikh svoystv unitiolatnyh svoystv kobalta: Dis. ... kand. chim. nauk. Alma-Ata: KazNU, 1989. P. 101.
- [6] Haritonov Yu.Ya., Sholtyrova U.I., Ospanov H.K. Tezisy dokladov XII Vsesoyuznogo soveshchaniya po khimii kompleksnyh soedineniy. M.: Nauka, 1978. 414 p.
- [7] Mazhibaeв A.K., Nadirov R.K., Kudaibergenova R.M. Osazhdenie fotochuvstvitelnyh plenok CdS iz unitiolatnyh koordinatsionnyh soedineniy // Promyshlennost Kazahstana. 2012. N 5. P. 74-77.
- [8] Mazhibaeв A.K. Issledovanie mikrostruktury i mikromorfologii unitiolatnyh kompleksov nekotoryh metallov i produktov ih termoliza // Pishchevaya tehnologiya i servis. 2010. 1. P. 57-58.
- [9] Sergeeva N.E. Vvedenie v elektronnyu mikroskopiyu mineralov. M.: MGU, 1987. 144 p.
- [10] Gouldsteyin Dj., Yakovits H. Prakticheskaya rastrovaya elektronnyaya mikroskopiya. M.: Mir, 1978. 656 p.

Резюме

М. Ә. Дәуренбек, А. К. Мажипаев, Р. К. Надиров

**ЖАҢА МАТЕРИАЛДАРДЫ СИНТЕЗДЕУДІҢ ОҢТАЙЛЫ ӘДІСТЕРІН
ТАҢДАУ НЕГІЗІ РЕТІНДЕ ҚҰРАМЫНДА КҮКІРТТІ ПРЕКУРСОР
БАР МЕТАЛДАРДЫҢ КООРДИНАЦИЯЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРЫНЫҢ
МИКРОҚҰРЫЛЫМЫ МЕН МИКРОМОРФОЛОГИЯСЫН ЗЕРТТЕУ**

Металдардың кешенді сульфидті қосылыстарының микроқұрылымы мен микроморфологиясын зерттеу бүгінгі таңда, әсіресе, энергияның балама көздері үшін материалдар іздеуде маңызды мәнге ие.

Растрлы электронды микроскопта (РЭМ) алынған күкіртті прекурсорлы металдардың кешенді қосылыстарының микроқұрылымы мен микроморфологиясының кескіндері келтірілді. Металдардың прекурсорлы кешендерінің термиялық ыдырау процесі кезінде бастапқы қосылыстармен салыстырғанда үлгілердің материалдарының құрылымында өте айқын өзгерістер жүреді. Атап айтқанда, кескіндер аморфты денелерге тән ламинарлы микроқұрылымды (күкіртті мыс кешені үшін), тығыздығы төменірек қосылыстарға тән матрицалық құрылымды (күміс кешенінің бастапқы прекурсорлы құрамы үшін) және т.б. көрсетеді. Үлгілердің құрылымында орын алған микроморфология өз кезегінде сыртқы физика-химиялық факторлар материалдардың және олардың беттерінің (атап айтқанда, жартылай өткізгіштердің)

физика-химиялық қасиеттерінің туындауына және жақсаруына әкелетін құрылым түзілуіне ықпал етеді деп бекітуге мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: термоллиз, микроқұрылым, микроморфология, күкіртті прекурсор, физика-химиялық қасиеттер.

Summary

M. A. Daurenbek, A. K. Mazhibayev, R. K. Nadirov

COORDINATION METALS COMPOUNDS MICROSTRUCTURE AND MICROMORFOLOGY INVESTIGATION INCLUDING A SULFUR – CONTAINING PRECURSOR AS A BASIS FOR CHOOSING THE BEST METHODS FOR THE SYNTHESIS OF NEW MATERIALS

Present days it is a great practical importanceto study of the complex sulfide compounds of metals microstructure and micromorphology particularly in the research of materials for alternative energy sources.

The complex metal compoundsmicrostructure and micromorphology including a sulfur-containing precursor are shown on the images obtained by scanning electron microscope (SEM). It was defined that there are distinct changes occur in the structure of the materials samples in compare with the original compounds, during the process of thermal decomposition of precursor-containing metal complexes. In particular, the images reflect the laminar microstructure (for a sulfur-containing copper complex), characterising amorphous bodies, the matrix structure (for the initial precursor-containing composition of the silver complex), characterising less dense compounds, etc. The micromorphology occurred in the structure of the samples suggests that external physicochemical factors influence the materials formation structure and their surfaces, which, in turn, leads to the emergence and improvement of their physicochemical (in particular, semiconductor) properties.

Key words: thermolysis, microstructure, micromorphology, sulfur-containing precursor, physical and chemical properties.

К. А. САДЫКОВ, Е. Е. ЕРГОЖИН, Н. А. БЕКТЕНОВ,
Б. К. КАЛИЕВА, К. М. КАЛМУРАТОВА, А. К. БАЙДУЛЛАЕВА

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

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ

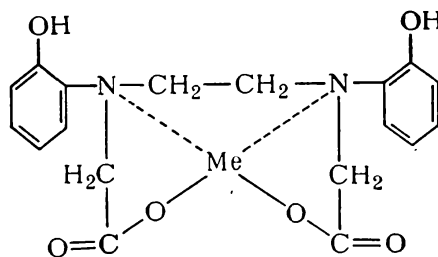
Аннотация. В лабораторных условиях синтезированы новые хелатообразующие ионообменные материалы на основе тройного сополимера глицидилметакрилата (ГМА), стирола (Ст), акрилонитрила (АКН) и комплексона оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ). Найдены оптимальные условия синтеза и исследованы физико-химические свойства ионита для практического применения. Предложенный способ синтеза обеспечивает получение новых комплексообразующих полиэлектролитов на основе сополимеров эпоксиакрилатов и некоторых комплексонов с улучшенными физико-химическими характеристиками для практического применения в области цветной металлургии.

Ключевые слова: хелатообразующие иониты, полиэлектролиты, комплексоны, сорбция, тяжелые металлы, ионный обмен.

Развитие производства и промышленности привело к значительному загрязнению почвенного покрова и гидросферы. Ионы тяжелых и токсичных металлов, особенно кадмий, ртуть, свинец, цинк, стронций, накапливаются в тканях растений.

В организм человека они поступают через пищу (загрязненные растения, овощи, фрукты, рыба, молоко, мясо) и отрицательно влияют на здоровье человека. Поэтому очистка промышленных сточных вод хелатообразующими ионообменными полимерами является одной из актуальных проблем сегодняшнего дня.

Одним из актуальных направлений в ионообменных технологиях является синтез, исследование и применение хелатообразующих ионообменных полимерных материалов с активными функциональными группами, способных образовывать прочные хелатные связи.



Одним из важных свойств хелатообразующих ионообменников является способность легко удерживать ионы различных металлов из-за наличия хелатообразующих активных групп в структуре, имеющей прочную связь как "клешня" [1-4].

Нами в лабораторных условиях синтезированы новые хелатообразующие ионообменные материалы на основе тройного сополимера глицидил-метакрилата (ГМА), стирола (Ст), акрилонитрила (АКН) и комплексона оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ). Найдены оптимальные условия синтеза и исследованы физико-химические свойства ионита.

В качестве исходных продуктов использовали раствор сополимера ГМА и раствор оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сополимера проводили методом радикальной полимерзации в растворе ДМФА.

Содержание эпоксидных групп (ЭЧ, %) определяли по известным методикам [5]:

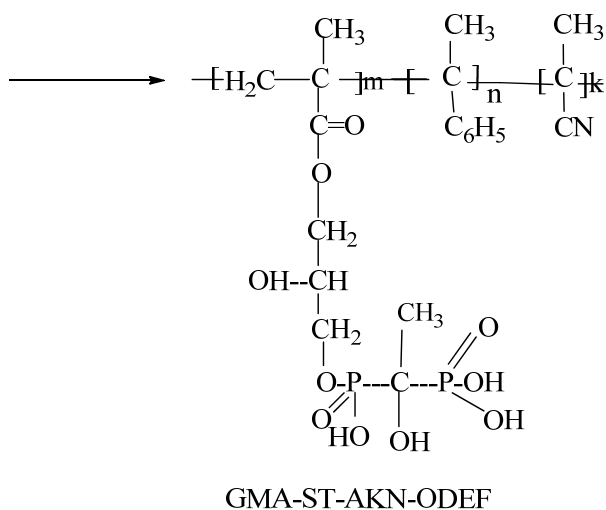
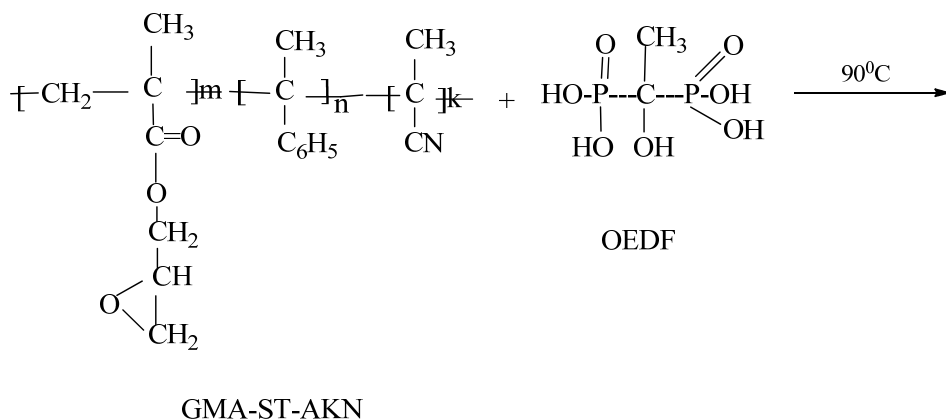
$$\text{ЭЧ} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0043 \cdot K \cdot 100}{g},$$

где V_p – объем 0,1 н раствора NaOH, израсходованного на титрование холостой пробы, мл; V_2 – объем 0,1 н раствора NaOH, израсходованного на титрование навески вещества, мл; K – поправочный коэффициент к титру 0,1 н раствора NaOH; g – навеска вещества, г.

Конденсацию линейных и сшитых сополимеров ГМА-Ст-АКН с оксиэтилендифосфоновой кислотой (ОЭДФ) проводили в среде органических растворителей (ДМФА). В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, приливали 35%-кислоту (ОЭДФ) и постепенно прикапывали раствор сополимера в органическом растворителе. При интенсивном перемешивании смесь нагревали до 90 °С в течение 8-12 ч. После образования геля выгружали в фарфоровую чашку, отверждали в течение суток при (90-100) °С, дробили, просеивали, отбирая фракцию с размером гранул (0,25-1,00) мм [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез проводили по следующей схеме:



Структуру ионита ГМА-Ст -АКН: ОЭДФ устанавливали методом ИК-спектроскопии, ИК-спектры в катионитов показывают наличие внутримолекулярной водородной связи между ОН-группами и атомами фосфора оксиэтилендифосфоновой кислоты. В области (850, 912, 1000, 1250, 3012 и 3075) см⁻¹, характерных для эпоксигрупп, исчезают полосы их поглощения и появляются новые, соответствующие группам Р=О, Р-С (1267, 703 см⁻¹). (2249,5; 2350 см⁻¹).

В спектрах ионита на основе тройного сополимера ГМА-Ст-АКН - ОЭДФ сохраняются полосы поглощения в области 2249,5 см⁻¹ которые соответствуют валентным колебаниям тройных связей цианидной группы -СN.

Для нахождения оптимальных условий синтеза исследовали влияние соотношения исходных реагентов, продолжительности и температуры процесса на свойства конечного продукта. Зависимость степени превращения фосфолированных сополимеров изучали по данным элементного анализа.

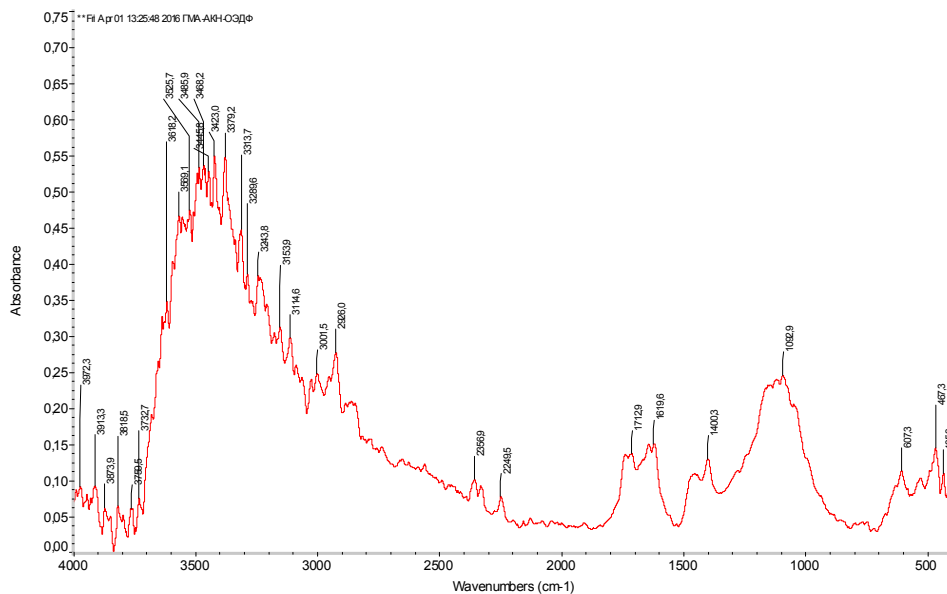


Рисунок 1 – ИК-спектр ионита на основе тройного сополимера ГМА-Ст-АКН- ОЭДФ

Таблица 1 – Изменение СОЕ фосфорсодержащих шитых ионитов на основе тройного сополимера ГМА-Ст-АКН и ОЭДФ кислоты в зависимости от соотношения исходных компонентов

№	Массовое соотношение ГМА-Ст-АКН: ОЭДФ	T, °C	τ, ч	Выход η, %	СОЕ по 0,1 н раствору NaOH, мг-экв/г
1	1,0:1,0	90	8	90	2,90
2	2,0:1,0				3,15
3	3,0:1,0				4,22
4	4,0:1,0				3,81
5	1,0:2,0				2,36
6	1,0:3,0				2,15

Установлено (таблица 1), что во всех случаях с увеличением концентрации раствора сополимера в исходной смеси повышается обменная емкость ионита и достигает 4,22 мг-экв/г. Дальнейшее повышение концентрации раствора сополимера приводит к образованию растворимых или слабосшитых ионитов, соответственно снижается СОЕ ионита до 3,81 мг-экв/г. Найдено, что увеличение содержания кислоты ОЭДФ в реакционной массе от 1,0 до 3,0 масс.ч. приводит к снижению статической обменной емкости до 2,15 мг-экв/г. Поэтому массовое соотношение исходных компонентов равное 3, 0:1,0 принято считать оптимальным.

При оптимальных соотношениях реагирующих компонентов исследовали влияние температуры отверждения на свойства шитых фосфорсо-

державших ионов. Из таблицы 2 видно, что с повышением температуры статическая обменная емкость ионита несколько снижается, что, вероятно, обусловлено дополнительным структурообразованием полимеров, приводящего к уплотнению матрицы ионита и, следовательно, уменьшению доступности ионогенных групп молекулами низкомолекулярного электролита при ионном обмене.

Таблица 2 – Изменение СОЕ фосфорсодержащего ионита от температуры отверждения (время отверждения 24 ч)

Ионит	СОЕ по 0,1 н раствору, NaOH мг-экв/г при температуре отверждения, °С			
	40	60	90	130
ГМА-Ст-АКН: ОЭДФ	1,70	2,10	4,22	3,56

Исследовали также влияние продолжительности отверждения на свойства сшитых фосфорсодержащих ионитов. Из таблицы 3 видно, что с повышением времени отверждения обменная емкость ионита не изменяется. Поэтому продолжительность отверждения ионита более 12 ч нецелесообразна.

Таблица 3 – Влияние продолжительности отверждения на статистическую обменную емкость фосфорсодержащего ионита на основе ГМА-Ст-АКН: ОЭДФ

Ионит	СОЕ по 0,1 н раствору, NaOH мг-экв/г при температуре отверждения 90 °С, продолжительность, ч			
	6	8	12	48
ГМА-Ст-АКН: ОЭДФ	0,9	2,21	4,22	4,22

В результате исследования найдено, что наиболее оптимальным режимом отверждение ионитов на основе ГМА-Ст-АКН: ОЭДФ является 12 ч при температуре отверждения 90 °С, при массовым соотношении сополимер:ОДЭФ 1:3. Статическая обменная емкость хелатообразующего ионита, полученного при этих условиях, равна 4,22 мг-экв/г.

Таким образом, предложенный способ синтеза обеспечивает получение новых хелатообразующих полиэлектролитов на основе сополимеров эпоксиакрилатов и некоторых комплексонов с улучшенными физико-химическими характеристиками для практического применения в области гидрометаллургии.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ергожин Е.Е. Полиэлектролиты и комплексоны. – Алматы.: Изд-во Prints, 2010. – 164 с.
- [2] Неудачина А.В., Пестов, Баранова Н.В. [и др.]. Новые хелатные сорбенты: свойства и применение для сорбционно-спектроscopicкого определения ионов переходных металлов // Аналитика и контроль. – 2011. – № 2. – С. 238-250.

[3] Wasay S.A. Remediation of Soils Polluted by Heavy Metals using Salts of Organic Acids and Chelating Agents // Environmental Technology. – 1998. – Vol. 19. – P. 369-379.

[4] Eveliina Repo. Removal of Co(II) and Ni(II) ions from contaminated water using silica gel function nalized with EDTA and / or DTPA as chelating agents // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – Vol. 171. – P. 1071-1080.

[5] Горопшца А.И., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1972. – 415 с.

[6] Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. – М.: Химия, 1976. – 208 с.

Резюме

*К. А. Садыков, Е. Е. Ергожин, Н. А. Бектенов,
Б. К. Калиева, К. М. Калмуратова, А. К. Байдуллаева*

ЖАҢА ХЕЛАТТҮЗГІШ ПОЛИМЕРЛІ СОРБЕНТТЕР АЛУ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ

Зертханалық жағдайда глицидилметакрилат (ГМА) сополимері, стирол (СТ), акрилонитрил (АКН) және комплексооксиэтилендифосфон қышқылы (ОЭДФ) негізіндегі жаңа хелаттүзгіш ионалмастырғыш материалдар алынды. Ионитті практикалық тұрғыда қолдану мақсатында оның физика-химиялық қасиеттері зерттеліп, синтездің оңтайлы жағдайлары анықталды. Ұсынылып отырған алу тәсілі түсті металлургияда практикалық жағдайда қолданылатын эпоксиакрилатсополимерлері және кейбір комплексондар негізіндегі физика-химиялық қасиеттері жақсартылған жаңа комплекс түзуші полиэлектролиттер алуға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: хелаттүзуші иониттер, полиэлектролиттер, комплексондар, ауыр металдар, ион алмасу.

Summary

*K. A. Sadykov, E. E. Ergozhin, N.A. Bektenov,
B. K. Kaliyeva, K. M. Khalmuratova, A. K. Baidullaeva*

SYNTHESIS AND STUDY OF NEW CHELATING POLYMER SORBENTS

In the laboratory synthesized a new chelating ion-exchange materials based on ternary copolymer of glycidylmethacrylate (GMA), styrene (St), acrylonitrile (APC) and the chelating agent oxyethylidendiphosphonic acid (HEDP). Optimal conditions of synthesis and the physico-chemical properties of the ion exchanger for practical use. The proposed method of synthesis provides for the production of new complexing poly-electrolytes based on copolymers of epoxyacrylates and some complex on swith improved physical and chemical characteristics for practical application in the field of non-ferrous metallurgy.

Keywords: chelating ion exchangers, polyelectrolyte, chelating agents, sorption, heavy metals, ion exchange.

Г. С. АХМЕТОВА¹, К. Д. ПРАЛИЕВ¹, А. М. МАКСАТОВА², У. М. ДАТХАЕВ²,
М. Т. ОМЫРЗАКОВ³, Н. В. КОРОТЕЦКАЯ⁴, Т. М. СЕЙЛХАНОВ⁵

¹АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», Алматы, Республика Казахстан,

²АО «Национальный медицинский университет», Алматы, Республика Казахстан,

³ТОО «GxPCorpany», Алматы, Республика Казахстан,

⁴АО «Научный центр противомикробных препаратов», Алматы, Республика Казахстан,

⁵Кокшетауский Государственный университет им. Ш. Уалиханова,

Кокшетау, Республика Казахстан

ПОИСК ПРОТИВОИНФЕКЦИОННЫХ ПРЕПАРАТОВ В РЯДУ ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АРИЛОКСИПРОПАРГИЛПИПЕРИДИНОВ

Аннотация. Конденсацией 1-(2-фенилэтил)-пиперидин-4-она с феноксипропаргилом, 1-пропил-пиперидин-4-она с нафтилоксипропаргилом в условиях реакции Фаворского в абсолютном бензоле в присутствии пятикратного избытка порошкообразного технического КОН при соотношении пиперидон-4:арилоксипропаргил=1:1,5 получены соответствующие 1-(2-фенилэтил)-4-(3-феноксипроп-1-ин-1-ил)пиперидин-4-ол и 1-пропил-4-[3-(нафт-1-илокси)проп-1-ин-1-ил]пиперидин-4-ола. При ацилировании третичных феноксипропинилового и нафтилоксипропинилового пиперидолов 4-фторбензоилхлоридом, циклобутан-, циклогексанкарбонилхлоридами в диоксане при комнатной температуре или нагревании образуются соответствующие гидрохлориды сложных эфиров. Строение синтезированных соединений подтверждено данными спектроскопии ЯМР и ИКС.

Ключевые слова: арилоксипропаргилпиперидины, 4-фторбензоилхлорид, циклобутан-, циклогексанкарбонилхлориды, сложные эфиры, антимикробная активность.

Вещества, обладающие антибактериальной активностью, представляют огромную ценность для медицины. Несмотря на большое количество лекарственных средств, поиск новых антимикробных препаратов является актуальной задачей, в первую очередь, связанной с высокой приспособляемостью патогенных организмов к различным антибиотикам. На сегодняшний день хинолоны рассматриваются как одна из важнейших групп антибактериальных препаратов, среди них фторхинолоны по уровню активности и спектру антибактериального действия превосходят многие антибиотики, в том числе цефалоспорины третьего поколения, и другие химиотерапевтические средства. Также литературные данные указывают на то, что фторсодержащие соединения ряда 3-фторарил-3-кетозэфиров проявляют высокую микобактерицидную активность.

Химия фторорганических соединений имеет исключительно важное теоретическое и практическое значение [1-5].

Многочисленные исследования подтвердили высокую биологическую активность целого ряда фторсодержащих органических соединений, в результате чего были созданы и с успехом применяются такие препараты,

как фторхинолоновые антибиотики, рисперидон, фторфеназин, галоперидол и т.д.

Количество публикаций и особенно патентов в этой области быстро увеличивается, причем значительное число их относится к ароматическим и гетероциклическим соединениям с фторсодержащими заместителями [6].

Этот интерес вызван значительным улучшением фармакологических свойств фторированных соединений. Ввод атома фтора в молекулы органических соединений повышает их биодоступность, метаболическую стабильность, липофильность, а также улучшает способность данных веществ взаимодействовать с целевыми белками [7].

Кроме того, фтор может изменить основность соединения. Как и другие электроотрицательные атомы, фтор проявляет сильный эффект на кислотность или основность функциональных групп. Изменение в рKa влияет на фармакокинетические свойства молекулы и на их средство связывания. Высокоосновные группы могут иметь ограниченный эффект на биодоступность. Атом фтора, введенный близко к основной группе, уменьшает ее основность; это приводит к лучшему проникновению в мембрану соединения и, таким образом, к улучшенной биодоступности.

Текущая ситуация в органической химии отражает дефицит новых структур-лидеров, которые могут быть оптимизированы до терапевтически пригодных лекарств. Научные исследования, направленные на создание новых материалов для практической медицины и сельского хозяйства, являются актуальными и приоритетными во всем мире.

Основанием для проведения настоящих исследований явилась высокая биологическая активность синтезированных ранее сложных эфиров 1-(2-этоксипропил)-4-гидрокси-4-[3-(арилокси)пропил-1-ил]пиперидинов [8], а также пиперидинсодержащих сложных эфиров циклопропанкарбоновой кислоты [9-11].

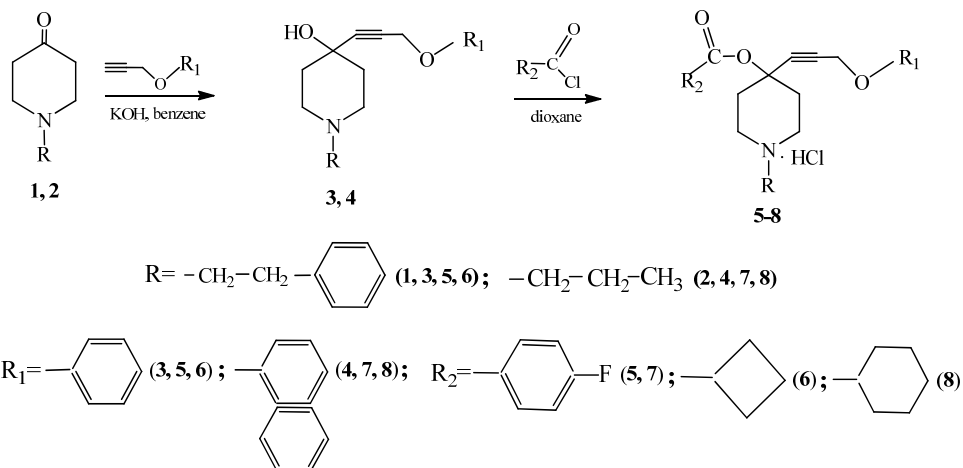
Цель настоящей работы заключается в направленном синтезе новых производных арилоксипропаргилпиперидинов с потенциальной биологической активностью варьированием природы ацилокси группы и введением в молекулы дополнительных фармакофорных фрагментов—4-фторбензоил-, циклобутан-, циклогексанкарбонил-.

Конденсация 1-(2-фенилэтил)-пиперидин-4-она (1) с феноксипропаргиллом и 1-пропил-пиперидин-4-она (2) с нафтилоксипропаргиллом в условиях реакции Фаворского [12-14] приводит к образованию третичных феноксипропилового (3) и нафтилоксипропилового (4) спиртов.

Оптимальными параметрами реакции оказались: соотношение *пиперидон:фенилоксипропин* = 1:5, абсолютный бензол, пятикратный избыток технического едкого кали, при которых арилоксипропинилпиперидолы получены с хорошими выходами.

Ацилирование феноксипропилового пиперидола (3) взятыми в избытке 4-фтор-бензоилхлоридом, циклобутанкарбонилхлоридом, нафтилоксипропилового спирта (4) 4-фтор-бензоилхлоридом и циклогексан-

карбонилхлоридом проводят при комнатной температуре или нагревании (60°C) в абсолютном диоксане.



Сложные эфиры 4-фторбензойных кислот (5,7), циклобутан-, циклогексанкарбоновых кислот (6,8) представляют собой кристаллические порошки белого, желтоватого цвета, хорошо растворимые в воде, этаноле, ацетоне.

Состав и строение синтезированных соединений (5-8) подтверждены данными элементного анализа, ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР¹³С, индивидуальность – тонкослойной хроматографией (таблица 1, 2).

Таблица 1 – Выходы и физико-химические характеристики соединений 5-8

Соединение	Выход, %	Rf	Т.пл., °С	ИК-спектр, см-1		Брутто-формула
				ОН	С=О сл.эф.	
5	53,0	0,81	173-176	–	1702	C ₂₉ H ₂₉ NO ₃ Cl
6	36,84	0,91	77-80	–	1736	C ₂₇ H ₃₂ NO ₃ Cl
7	73,13	0,86	118-120	–	1728	C ₂₈ H ₂₉ NO ₃ Cl
8	71,72	0,83	152-154	–	1742	C ₂₈ H ₃₆ NO ₃ Cl

В ИК-спектре пиперидолов (3,4) проявляются полосы поглощения валентных колебаний гидроксильной группы в области 3414 см⁻¹, ароматического кольца 617-774 см⁻¹. Интенсивные полосы поглощения при 1702-1742 см⁻¹, обусловленные колебаниями С=О сложноэфирной группы, свидетельствуют об образовании целевых эфиров 4-феноксипропинил и 4-нафтоксипропинил пиперидол-4-ов 4-фторбензойных (5,7) циклобутан-, циклогексанкарбоновых кислот (6,8).

В таблице 2 приведены значения химических сдвигов соответственно углеродов, которые полностью подтверждают углеродный состав сложных эфиров 4-феноксипропинил, 4-нафтоксипропинил пиперидол-4-ов 4-фторбензойных (5,7), циклобутан-, циклогексанкарбоновых кислот (6,8).

В спектрах ЯМР ^{13}C (таблица 2) 4-фторбензойных (5,7), циклобутан-, циклогексан (6,8) карбонилксипроизводных присутствуют синглетные сигналы атомов углерода сложноэфирного карбонила в области 163,45-173,64 м.д., синглетный сигнал C_4 пиперидинового цикла резонирует в области 69,37-82,39 м.д., атом углерода метиленовой группы пропинового фрагмента проявляется в области 47,18-56,70 м.д. Слабополярная область (115-163 м.д.) спектров «населена» сигналами ароматических углеродов. Сигналы при 115,42-166,28 и 25,02-37,93 м.д. отнесены к углеродам 4-фторфениловых, циклобутанового, циклогексанового колец. Кроме того, наблюдаются дублетный набор сигналов углеродов $\text{C}_{3,5}$ и $\text{C}_{2,6}$ соответственно при 32,98-33,98 и 42,75-49,40 м.д. пиперидинового цикла, связанных с замедленной инверсией последнего из-за объемных заместителей при C_4 .

Таблица 2 – Значения химических сдвигов атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C эфиров 4-[фенилокси-, нафтилокси-]-пропинилпиперидин-4-олов 4-фторбензойных, циклобутан-, циклогексанкарбонновых кислот (5-8)

Со-единение	Химические сдвиги (CDCl_3), δ , м.д.									
	$\text{C}_{3,5}$	$\text{C}_{2,6}$	C_4	R_2	$\text{C}=\text{O}$	$\equiv\text{C}-\text{CH}_2$	$\text{C}_4-\text{C}\equiv$	$\text{O}-\text{CH}_2$	OR_1	N-R
5	33,22	47,20	72,46	115,42; 121,88; 133,14; 164,56 4-фтор- фенил	163,45	82,39	85,68	56,50	116,29; 121,82; 129,19; 157,56	29,89; 56,68; 129,19; 129,94; 137,54 N-CH₂CH₂Ph
6	33,57	47,99	69,37	37,93; 18,21; 25,02 цикло- бутан	173,24	82,88	86,05	55,94	115,51; 121,81; 129,97; 157,63	30,10; 56,67; 127,26; 129,15; 137,78 N-CH₂CH₂Ph
7	33,39; 33,98	47,56; 49,40	82,39	115,97; 116,24; 132,86; 135,26; 166,28 4-фтор- фенил	165,17	84,23	85,50	56,70	107,35; 121,40; 121,73; 122,24; 126,01; 126,35; 127,10; 128,10; 153,63; 163,58	58,13; 15,21; 11,05 N-CH₂CH₂CH₃
8	32,98	42,75	71,24	25,11- 28,85 цикло- гексан	173,64	81,67	86,38	47,18	106,90; 121,28; 121,91; 125,51; 125,86; 126,00; 126,42; 134,61; 153,05; 153,19	56,64; 17,16; 11,46 N-CH₂CH₂CH₃

Исследование биологической активности. Гидрохлорид 1-(2-фенил-этил)-4-(3-феноксипропин-1-ил)-4-фторбензоилоксипиперидина (5, А7), гидрохлорид 1-пропил-4-(3-нафтилоксипропин-1-ил)-4-(п-фтор)бензоилоксипиперидина (7, ПИП-40), гидрохлорид 1-пропил-4-(3-нафтилоксипропин-1-ил)-4-циклогексанкарбонилоксипиперидина (8, ПИП-39) изучены на антимикробную активность. Результаты биологических испытаний представлены в таблицах 3, 4.

Таблица 3 – Антимикробная активность А7

Соединение	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Candida albicans</i>
А7	16±0,1	14±0,1	–	–	14±0,1
Гентамицин	24 ± 0,1	21 ± 0,2	26 ± 0,1	27±0,1	–
Нистатин	–	–	–	–	21 ± 0,2

Как видно из данных таблицы 3, соединение под шифром А7 проявляет умеренно-выраженную антибактериальную активность по отношению к штаммам грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, в то время как нистатин не активен в отношении этих микроорганизмов.

Таблица 4 – Антимикробная активность ПИП-39, ПИП-40

Штамм Шифр соединения	МИК, мкг/мл						
	<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	<i>Escherichia coli</i> ATCC-ВАА-196	<i>Klebsiella pneumoniae</i> ATCC 10031	<i>Klebsiella pneumoniae</i> ATCC 700603	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538-Р	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC-ВАА-39	<i>Candida albicans</i> ATCC 10231
7, ПИП-40	2000	2000	2000	2000	НА	2000	НА
8, ПИП-39	НА	НА	НА	НА	НА	НА	НА
НА – не активен.							

На основании данных таблицы 4 ПИП-40 (7, гидрохлорид 1-пропил-4-(3-нафтилоксипропин-1-ил)-4-(п-фтор)бензоилоксипиперидина, обладает антимикробной активностью к пяти взятым в эксперимент музейным штаммам микроорганизмов: *Escherichia coli* ATCC 25922, *Escherichia coli* ATCC-ВАА-196, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 10031, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 700603, *Staphylococcus aureus* ATCC-ВАА-39 в концентрации (МИК 2000 мкг/мл), ПИП-39 (8, гидрохлорид 1-пропил-4-(3-нафтилоксипропин-1-ил)-4-циклогексанкарбонилоксипиперидина) не проявил противомикробную активность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Ход реакции и индивидуальность соединений контролировали методом ТСХ на оксиде алюминия III степени активности, с проявлением пятен парами йода. ИК-спектры записаны на спектрометре «Nicolet 5700» в тонком слое между пластинками КВг. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре JNM-ECA400 фирмы «JEOL» (400 и 100.8 МГц соответственно) в CDCl₃, внутренний стандарт – ГМДС.

1-(2-фенилэтил)-4-(3-феноксипропин-1-ил)-4-гидроксипиперидин (3). В плоскодонную колбу на магнитной мешалке вносят 1,65 г (0,0295 моль) порошкообразного едкого калия в 10 мл абсолютного бензола и через 10 мин при перемешивании прикапывают 3,79 мл (0,0295 моль) 3-феноксипропина-1 в 15 мл абсолютного бензола. При этом наблюдается незначительное разогревание и изменение цвета раствора. Через 30 мин прикапывают 2 г (0,0098 моль) 1-(2-фенилэтил)-пиперидин-4-она (1) в 15 мл абсолютного бензола. Реакционную смесь перемешивают в течение 7-8 ч при комнатной температуре. За ходом реакции следят по ТСХ. В реакционную смесь добавляют 50 мл дист. воды, разделяют слои. Водный экстрагируют бензолом. Органические слои объединяют, сушат сульфатом магния. Отфильтровывают осушитель, упаривают растворитель, остаток перекристаллизовывают из гексана. Получают 1,88 г (95,0 % от теоретического) спирта (3) в виде белых кристаллов с т.пл. 112-114 °С, Rf 0,51 (элюент–бензол:диоксан–4:1).

Найдено, % : С 78,91; Н 7,91 C₂₂H₂₅NO₂

Вычислено, % : С 78,70; Н 7,45

ИК -спектр, см⁻¹: 613-755 (Ph); 3414(-ОН).

Гидрохлорид 1-(2-фенилэтил)-4-(3-феноксипропин-1-ил)-4-(п-фторбензоилокси)пиперидина (5). 1,056 мл (0,0089 моль) 4-фторбензоилхлорида в абсолютном диоксане медленно при перемешивании приливают к раствору 2,0 г (0,0059 моль) 1-(2-фенилэтил)-4-(3-феноксипропин-1-ил)-4-гидроксипиперидина (3) в абсолютном диоксане. При этом наблюдается разогревание реакционной смеси. Смесь выдерживают 24 ч при комнатной температуре. За ходом реакции контролируют по ТСХ. Отгоняют растворитель. Остаток промывают диэтиловым эфиром, перекристаллизовывают из изопропанола. Получают 1,56 г (53,0 % от теоретического) гидрохлорида 1-(2-фенилэтил)-4-(3-феноксипропин-1-ил)-4-(п-фторбензоилокси)пиперидина (5) с т.пл. 173-176 °С, Rf 0,81 (Al₂O₃, элюент - бензол : диоксан - 3:2).

Найдено, % : С 70,18; Н 6,2 C₂₉H₂₉NO₃ClF

Вычислено, % : С 70,50; Н 5,91.

ИК спектр, см⁻¹: 1736 (C=O сл.эф.).

Гидрохлорид 1-(2-фенилэтил)-4-(3-феноксипроп-1-ин-1-ил)-4-циклобутанкарбонилпиперидина (6). 0,7 г (0,0022 моль) 1-(2-фенилэтил)-4-(3-феноксипроп-1-ин-1-ил)пиперидин-4-ол (3) растворяют в небольшом количестве абсолютного диоксана, к этому раствору медленно приливают

раствор 0,75 мл (0,0065 моль) циклобутанкарбонилхлорида в абсолютном диоксане. Соотношение пиперидол:ацилирующий агент - 1:3. Реакционную смесь нагревают в течение 15 мин при температуре 60⁰С и оставляют при комнатной температуре на 48 ч. Ход реакции контролируют по ТСХ. В течение недели реакционную смесь нагревают при температуре 50-60⁰С. Выпавший осадок отфильтровывают, остаток перекристаллизовывают из изопропанола. Получают 0,35 г (36,84% от теоретического) гидрохлорида 1-(2-фенилэтил)-4-(3-феноксипроп-1-ин-1-ил)-4-циклобутанкарбонилокси-пиперидина (6) с т.пл. 77-80⁰С, Rf 0,91 (Al₂O₃, элюент - бензол : диоксан - 3:2).

Гидрохлорид 1-пропил-4-(3-нафтилоксипропин-1-ил)-4-(п-фторбензоилокси)пиперидина (7). 0,9 г (0,0028 моль) 1-пропил-4-[3-(нафт-1-илокси)проп-1-ин-1-ил]пиперидин-4-ола (4) растворяют в небольшом количестве абсолютного диоксана, затем к этому раствору медленно при перемешивании прикапывают раствор 1,32 г (0,0083 моль) п-фторбензоилхлорида в абсолютном диоксане. Реакционную смесь выдерживают 48 ч при комнатной температуре. Контроль за ходом реакции по ТСХ. Реакционную смесь промывают диэтиловым эфиром и выпавший осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из изопропилового спирта. Получают 0,98 г (73,13 % от теоретического) гидрохлорида 1-пропил-4-(3-нафтилоксипропин-1-ил)-4-(п-фторбензоилокси)пиперидина (7) с т.пл. 118-120⁰С, Rf 0,86 (Al₂O₃, элюент - бензол:диоксан - 4:1).

Найдено, %: С 69,54; Н 6,76 C₂₈H₂₉NO₃FCl.

Вычислено, %: С 69,7; Н 6,01.

Гидрохлорид 1-пропил-4-(3-нафтилоксипропин-1-ил)-4-циклогексанкарбонилоксипиперидина (8). Смешивают растворы 1 г (0,003 моль) 1-пропил-4-[3-(нафт-1-илокси)проп-1-ин-1-ил]пиперидин-4-ола (4) с раствором 1,24 мл (0,01 моль) циклогексанкарбонилхлорида. Реакционную смесь нагревают в течение 48 ч при 55-60⁰С температуре на масляной бане. За ходом реакции следят по ТСХ. Реакционную смесь многократно промывают диэтиловым эфиром и выпавший осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из изопропанола. Получают 1,04 г (71,72 % от теоретического) гидрохлорида 1-пропил-4-(3-нафтилоксипропин-1-ил)-4-циклогексанкарбонилоксипиперидина (8) с т.пл. 152-154⁰С, Rf 0,83 (Al₂O₃, элюент - бензол:диоксан - 4:1).

Найдено, %: С 72,06; Н 7,21 C₂₈H₃₆NO₃Cl.

Вычислено, %: С 71,55; Н 7,72.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ БИОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

а) Изучение антимикробной активности соединения 5 подшифром А7 проводилось по отношению к штаммам грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, грамотрицательных штаммов *Escherichiacoli*, *Pseudomonasaeruginosa* и к дрожжевому грибку *Candidaalbicans* методом диффузии в агар (лунок). Препараты сравнения – гентамицин для бактерий и нистатин для дрожжевого грибка *Candidaalbicans*.

Культуры выращивали на жидкой среде pH $7,3 \pm 0,2$ при температуре от 30 до 35⁰С в течение 18-20 ч. Культуры разводили 1:1000 в стерильном 0,9%-ном растворе натрия хлорида изотоническом, вносили по 1 мл в чашки с соответствующими селективными, питательными средами для изучаемых тест-штаммов и засеивали по методу «сплошного газона». После подсушивания на поверхности агара формировали лунки размером 6,0 мм, в которые вносили раствор исследуемых образцов, гентамицина, нистатина. В контроле использовали этиловый спирт в эквивалентных количествах. Таким образом, исследуемые образцы испытывался в количестве 1 мкг, а препарат сравнения в количестве 1 мг. Посевы инкубировали при 37⁰С, учет растущих культур проводили через 24 ч.

Антимикробная активность образцов оценивалась по диаметру зон задержки роста тест-штаммов (мм). Диаметр зон задержки роста меньше 10 мм и сплошной рост в чашке оценивали как отсутствие антибактериальной активности, 10-15 мм – слабая активность, 15-20 мм – умеренно выраженная активность, свыше 20 мм – выраженная. Каждый образец испытывался в трех параллельных опытах. Статистическую обработку проводили методами параметрической статистики с вычислением средней арифметической и стандартной ошибки.

б) Соединения (7,8) подшифрами ПИП-39, ПИП-40 изучены на противомикробную активность в отношении музейных штаммов микроорганизмов, оценены действия данных препаратов *in vitro* в отношении *Escherichiacoli* ATCC 25922, *Escherichiacoli* ATCC-ВАА-196, *Klebsiellapneumoniae* ATCC 10031, *Klebsiellapneumoniae* ATCC 700603, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538-Р, *Staphylococcus aureus* ATCC-ВАА-39, *Candidaalbicans* ATCC 10231. Модель исследования включает в себя необходимый минимум тестов с различной степенью чувствительности *invitro* [15]. Схема исследования проводится в соответствии с действующими на территории Республики Казахстан методическими рекомендациями, утвержденными Государственным Фармакологическим комитетом Республики Казахстан [16].

Подготовка музейных культур к исследованию: реактивация, проверка жизнеспособности и контроль физиолого-биохимических свойств. Перед началом эксперимента микроорганизмы подверглись реактивации (оживлению) с последующим субкультивированием. Для определения жизнеспособности взятых в эксперимент микроорганизмов использовали метод Коха. Установлено, что все штаммы обладают хорошей жизнеспособностью, превышающей 10¹¹ КОЕ/мл.

Определение минимальной ингибирующей концентрации (МИК) препаратов ПИП. Оценку минимальной ингибирующей концентрации (МИК) в отношении взятых в эксперимент микроорганизмов проводили по общепринятому методу двукратных серийных разведений в бульоне Мюллера-Хинтона. Для приготовления базовых растворов ПИП-39, ПИП-40 в концентрации 4000 мкг/мл, навеску 0,2 г растворили в 50 мл 0,9 %-ного раствора хлорида натрия. Далее готовили двукратные серийные разведения

от 2000 до 2 мкг/мл (2000, 1000, 500, 250, 125, 63, 31, 16, 8, 4, 2 мкг/мл). В приготовленные разведения вносили свежеприготовленную суспензию микроорганизма в концентрации 10^6 КОЕ/мл. Контролем служила пробирка, содержащая питательную среду с тестируемым штаммом. Посевы инкубировали в термостате при 37°C в течение 18-24 ч. По истечении времени инкубации с каждого разведения произведен высеив на чашки Петри содержащие агар Мюллера-Хинтона. Чашки Петри с посевами инкубировали при температуре 37°C в течение 18-24 ч. МИК определяли по наименьшей концентрации ПИП-39, ПИП-40, которая подавляла видимый рост тестируемого микроорганизма.

В контрольном опыте наблюдался обильный рост тестируемых штаммов.

Таким образом, показано, что направленное введение 4-фторбензоильного фрагмента в структуру арилксипропинилпиперидинов привело к соединениям с противомикробной активностью, в то время как введение фрагментов малых циклов не влияет на проявление противомикробной активностью.

The work has been performed within the frames of the grant financing of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan No.AP05131065.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Фурин Г.Г. Фторсодержащие гетероциклические соединения. – Новосибирск: Наука, 2001. – С. 295-299.
- [2] Filler R., Kobayashi Y. Biomedical aspects of fluorine chemistry. – Tokyo: Kodansha, 1982. – P. 246.
- [3] Фиалков Ю.А., Ягупольский Л.М. Лекарственные препараты, содержащие фтор // Физиол. актив. вещества. – 1982. – Вып. 14. – С. 3-22.
- [4] Ягупольский Л.М., Фадеичева А.Г., Матюшечева Г.И., Эндельман Е.С. Синтез фторированного аналога витамина В2 (рибофлавина) // Журн. общ. химии. – 1967. – Т. 37, № 12. – С. 2787-2788.
- [5] Granger B., Albu S. The Haloperidol Story // Annals of Clinical Psychiatry. – 2005. – Vol. 17, N 3. – P. 137-140.
- [6] Ягупольский Л.М. Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями. Киев: Наукова думка, 1988. – С. 275-280.
- [7] Choudhary N., Gupta U., Gupta O.D. Synthesis, characterization and anti-bacterial study of fluorine containing N-benzyl substituted piperidine and pyrrolidine derivatives // International Journal of ChemTech Research. – 2014. – Vol. 6. – P. 5687-5691.
- [8] Бажыкова К.Б., Пралиев К.Д., Поплавская И.А. Синтез и некоторые превращения 1-(2-этоксиэтил)-4-(3-арилоксипропин-1-ил)пиперидинов // Изв. МН-АН РК. Сер. хим. – 1998. – № 3. – С. 112-120.
- [9] Козловский В.И., Пралиев К.Д., Гончарук В.В., Заводник Л.Б., Ахметова Г.С., Искакова Т.К., Ю В.К. Анальгетическая активность оригинальных веществ пиперидинового ряда: экспериментальное исследование на модели термического раздражения // Журнал Гродненского медицинского университета. Беларусь, 2014. № 3. С. 38-41.
- [10] Ахметова Г.С., Садырбаева Ф.М., Ю В.К., Пралиев К.Д., Жилкибаев О.Т., Пичхадзе Г.М., Насырова С.Р., Имашова Ш.О., Амиркулова М.К. Пиперидинсодержащие производные циклопропанкарбоновой кислоты – потенциальные ФАВ // Хим. журнал Казахстана. – 2012. – № 1. – С. 118-127.

[11] Kumar K. Ajar. Brief review on cyclopropane analogs: synthesis and their pharmacological applications // *Int. J. of Pharm. and Pharmac. Sc.* – 2012. – N 5(1). – P. 467-472.

[12] Шостаковский М.Ф., Власов В.М., Кузнецова Т.С., Сафронова Л.А. Новая область применения реакции А. Е. Фаворского // *Ж. орган. хим.* – 1966. – № 2. – С. 953-956.

[13] Азербайев И.Н., Ержанов К.Б., Садыков Т.С., Мусин М.А., Умарова З.Н. Взаимодействие бутоксипропаргиллов с карбонильными соединениями // *Изв. АН КазССР. Сер. хим.* – 1976. – № 1. – С. 30-33.

[14] Иокубайтите С.П., Коудис З.П., Мозолис В.В. Синтез и свойства ацетиленовых производных на основе феноксипропаргила // *Труды АН Лит. ССР. Сер. Б.* – 1980. – № 1. – С. 116-119.

[15] Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ, Минздрав РФ, «ИИА Ремедиум». М., 2000. – 679 с.

[16] Доклинические испытания лекарственных средств (Методические рекомендации). Фарм. государственный комитет РК. – Алматы, 1997. – 22 с.

REFERENCES

[1] Furin G.G. Ftorsoderzhashhie geterociklicheskie soedinenija. Novosibirsk: Nauka, 2001. P. 295-299

[2] Filler R., Kobayashi Y. Biomedical aspects of fluorine chemistry. Tokyo: Kodansha, 1982. P. 246.

[3] Fialkov Ju.A., Jagupol'skij L.M. Lekarstvennye preparaty, sodержashhie fluor // *Fiziol. aktiv. veshhestva.* 1982. Vyp. 14. P. 3-22.

[4] Jagupol'skij L.M., Fadeicheva A.G., Matjushecheva G.I., Jendel'man E.S. Sintez ftorirovannogo analoga vitamina B2 (riboflavina) // *Zhurn. obshh. himii.* 1967. Vol. 37, N 12. P. 2787-2788.

[5] Granger B., Albu S. The Haloperidol Story // *Annals of Clinical Psychiatry* 2005. Vol. 17, N 3. P. 137-140.

[6] Jagupol'skij L.M. Aromaticheskie i geterociklicheskie soedinenija s ftorsoderzhashhimi zamestitel'jami. Kiev: Naukova dumka, 1988. P. 275-280.

[7] Choudhary N., Gupta U., Gupta O.D. Synthesis, characterization and anti-bacterial study of fluorine containing N-benzyl substituted piperidine and pyrrolidine derivatives // *International Journal of ChemTech Research.* 2014. Vol. 6. P. 5687-5691.

[8] Bazhykova K.B., Praliev K.D., Poptavskaja I.A. Sintez i nekotorye prevrashhenija 1-(2-jetoksijetil)-4-(3-арилоксипропин-1-ил)пиперидинов // *Izv. MN-AN RK. Ser. him.* 1998. N 3. P. 112-120.

[9] Kozlovskij V.I., Praliev K.D., Goncharuk V.V., Zavodnik L.B., Ahmetova G.S., Iskakova T.K., Ju V.K. Anal'geticheskaja aktivnost' original'nyh veshhestv piperidinovogo rjada: jeksperimental'noe issledovanie na modeli termicheskogo razdrashhenija // *Zhurnal Grodnenskogo medicinskogo universiteta. Belarus',* 2014. N 3. P. 38-41.

[10] Ahmetova G.S., Sadyrbaeva F.M., Ju V.K., Praliev K.D., Zhilkibaev O.T., Pichhadze G.M., Nasyrova S.R., Imashova Sh.O., Amirkulova M.K. Piperidinsoderzhashhie proizvodnye ciklopropankarbonovoj kisloty – potencial'nye FAV // *Him. zhurnal Kazahstana,* 2012. N 1. P. 118-127.

[11] Kumar K. Ajar. Brief review on cyclopropane analogs: synthesis and their pharmacological applications // *Int. J. of Pharm. and Pharmac. Sc.* – 2012. – N 5(1). – P. 467-472.

[12] Shostakovskij M.F., Vlasov V.M., Kuznecova T.S., Safronova L.A. Novaja oblast' primenenija reakcii A. E. Favorskogo // *Zh. organ. him.* 1966. N 2. P. 953-956.

[13] Azerbaev I.N., Erzhanov K.B., Sadykov T.S., Musin M.A., Umarova Z.N. Vzaimodejstvie butoksiпропаргиллов с карбонильными соединениями // *Izv. AN KazSSR. Ser. him.* 1976. N 1. P. 30-33.

[14] Ioкубайтите С.П., Коудис З.П., Мозолис В.В. Синтез и свойства ацетиленовых производных на основе феноксипропаргила // *Труды АН Лит. ССР. Сер. Б.* 1980. N 1. P. 116-119.

[15] Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ, Минздрав РФ, «ИИА Ремедиум». М., 2000. 679 п.

[16] Доклинические испытания лекарственных средств (Методические рекомендации). Фарм. Государственный комитет РК. Алматы, 1997. 22 п.

Резюме

*Г. С. Ахметова, К. Д. Пірәлиев, А. М. Мақсатова, У. М. Датхаев,
М. Т. Омырзаков, Н. В. Коротецкая, Т. М. Сейлханов*

АРИЛОКСИПРОПАРГИЛПИПЕРИДИНДЕРДІҢ ОРЫНБАСҚАН ТУЫНДЫЛАРЫ
ҚАТАРЫНАН ИНФЕКЦИЯҒА ҚАРСЫ ПРЕПАРАТТАРДЫ ІЗДЕУ

1-(2-фенилэтил)-пиперидин-4-онды феноксипропаргилмен, 1-пропил-пиперидин-4-онды нафтилоксипропаргил мен Фаворский реакциясы жағдайында абсолютті бензолда бес есе артық мөлшерде ұнтақ техникалық КОН қатысында, пиперидон-4:арилоксипропаргил = 1:1,5 қатынасында конденсациялау арқылы сәйкесінше 1-(2-фенилэтил)-4-(3-феноксипроп-1-ин-1-ил)пиперидин-4-ол және 1-пропил-4-[3-(нафт-1-илокси)проп-1-ин-1-ил]пиперидин-4-ол алынды.

Үшіншілік феноксипропинилді және нафтилоксипропинилдіпиперидолдарды 4-фторбензоилхлорид, циклобутан-, циклогексанкарбонилхлоридтермен диоксанда ацилирлеу кезінде бөлме температурасында немесе қыздырғанда сәйкесінше күрделі эфирлердің гидрохлоридтері түзіледі. Синтезделген қосылыстардың құрылымы ЯМР және ИҚ спектроскопия арқылы дәлелденді.

Түйін сөздер: арилоксипропаргилпиперидиндер, 4-фторбензоилхлорид, циклобутан-, циклогексанарбонилхлоридтер, күрделі эфирлер, микробқа қарсы белсенділік.

Summary

*G. S. Akhmetova, K. D. Praliyev, A. M. Maksatova, U. M. Datkhayev,
M. T. Omyrzakov, N. V. Korotetskaya, O. T. Seilkhanov*

SEARCH FOR ANTI-INFECTIOUS DRUGS INTO A SERIES
OF SUBSTITUTED DERIVATIVES OF ARYLOXYPROPARGILPIPERIDINES

By condensation of 1- (2-phenylethyl) -piperidine-4-one with phenoxypropargyl, 1-propyl-piperidine-4-one with naphthyloxypropargyl under Favorsky reaction conditions in absolute benzene, in the presence of a fivefold excess of powdered technical KOH at a ratio of piperidone-4:arylpropargyl = 1:1,5 the corresponding 1- (2-phenylethyl-) -4-(3-phenoxyprop-1-yn-1-yl) piperidine-4-ol and 1-propyl-4- [3- (naphth-1-yloxy) prop-1-yn-1-yl] piperidine-4-ol. Upon acylation of tertiary phenoxypropynyl and naphthyloxypropynyl-piperidols with 4-fluorobenzoyl chloride, cyclobutane, cyclohexanecarbonyl chlorides in dioxane at the room temperature or upon heating, the corresponding hydrochlorides of esters have been formed. The structure of the synthesized compounds has been confirmed by the NMR and X-rayspectroscopy data.

Key words: aryloxypropargylpiperidines, 4-fluorobenzoyl chloride, cyclobutane-, cyclohexanecarbonyl chlorides, esters, antimicrobial activity.

M. B. AKHTAYEVA, G. E. AZIMBAYEVA

Kazakh State Women's Pedagogical University, Almaty, Republic of Kazakhstan

ELEMENTAL COMPOSITION OF *CYCLORIUM INTYBUS* L. AND *URTICA DIOICA* L.

Abstract. This experiment was conducted to establish mineral accumulation in different parts of Kazakh samples of *Cichorium intybus* L. (flowers, stems, leaves, roots) and *Urtica dioica* L. (stems, leaves, roots). Mineral concentration was determined by atomic emission semiconductor spectral method. As a result, 39 macro, micro and trace nutrients were identified in *Cichorium intybus* L. and 20 – in *Urtica dioica* L. High levels of Ca, Mg and Al were found in all parts of *Cichorium intybus* L. and of Ca, K, Zn, Si and P in all parts of *Urtica dioica* L. The levels of elements not significantly differ between parts of plants. Flowers of *Cichorium intybus* L. contained low percentage ($\leq 1.0 \cdot 10^{-6}$ %) of Bi, In, Nb, Ta, V, Ge; stems – As, Bi, In, Nb, V, Ge, Sb; leaves – Bi, Nb, Ta, V, Ge, Sb, Se; roots – As, Bi, In, Ta, V, Sb, Se. Stems of *Urtica dioica* L. contained low percentage ($\leq 1.0 \cdot 10^{-3}$ %) of Mo, Cu, Pb; leaves ($\leq 5.0 \cdot 10^{-3}$ %) – of Mo, B, Ni, Cu; roots ($\leq 7.0 \cdot 10^{-3}$ %) of Cr, Cu, Mo, V, Ni.

Key words: *Cichorium intybus* L., *Urtica dioica* L., macro-and microelements, trace elements, atom-adsorption method, atomic-emission semiconductor spectral analysis.

Introduction. *Cichorium intybus* L., commonly known as chicory, is an erect fairly woody perennial herb, around 1 m in height with a fleshy taproot of up to 75 cm in length and large basal leaves having blue or white flowers. It has major distribution areas in South Africa, North and South America, Australia and New Zealand [1]. *C. intybus* is grown for the production of inulin which has a negligible impact on blood sugar and thus is suitable for diabetics [2, 3]. It is a medicinally important plant worldwide due to its long historic experience of use in traditional medicines [4]. The folk medicine the roots and leaves are used for various purposes. The roasted roots of the plant are used as a substitute of coffee in Turkey.

The aqueous root extract is used against malaria in Afghanistan [5]; for the treatment of eupeptic, stomachic, depurative, choleric, laxative, hypotension, tonic, and antipyretic diseases in Iran [6]; against liver diseases and lack of appetite in Poland [7]; as laxative and blood purification in Italy and Serbia [8, 9]; whole plant is used for internal hemorrhage, sedative in typhoid in Jordan [10]; for jaundice and rheumatism in India [10, 11]

Research for evaluation of the biological activity have revealed that whole plant aqueous extract, leaf and seed extracts of *C. intybus* exhibits activities: antibacterial and antifungal [12-14], anthelmintic [15], anti-inflammatory [16], analgesic [17], antioxidant [18], tumor-inhibitory [19], remedy for malarial fevers [5]. On the other hand, the aqueous-methanolic extract of the seeds and aqueous extracts of the roots of *C. intybus* has been showed for the hepatoprotective

activity [20, 21]. The antidiabetic effect of the aqueous seed extract of it has also been researched [22].

Urtica dioica L., often called common nettle, stinging nettle or nettle leaf, is a herbaceous perennial flowering plant in the family *Urticaceae*. Originally native to Europe, much of temperate Asia and western North Africa but it is distributed nearly worldwide [23]. The research of plant used as remedies in traditional folk medicine to treat rheumatic pain and for colds and cough [24] and also is used against liver insufficiency [25], and aqueous methanolic extract from roots used in the treatment of prostatic hyperplasia [26]. *U. dioica* is well known as hypoglycaemic [27]. Crude extract of the plant produces a hypotensive, antioxidant, antimicrobial, antiulcer, analgesic and immunomodulatory actions [28, 29].

The role of these elements in various metabolic processes and their impact on human health have an increased interest due to environmental pollution. Consequently the elemental composition of the herbs is very important for dietary. The elements are present at varying concentrations in different parts of the plants which are used as ingredient in the medicinal preparation. Moreover with increasing industrialization and environmental pollution it is necessary to check the content of toxic elements such as Ar, Hg, Sn and Se. Heavy metals that are considered essential for at least some forms of life include V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, and Mo. Heavy metals required by plants include Mn, Fe, Cu, Zn, Mo, and Ni. The phytotoxicity of such relatively common heavy metals as Cd, Cu, Hg, and Ni is substantially greater than that of Pb and Zn. In order to establish a direct link between elemental content and its curative capability, the monitoring of the elemental composition of the leaves has become essential [30].

Therefore, the aim of the present work was to determine mineral accumulation in different parts of *Cichorium intybus* L. (flowers, stems, leaves, roots) and *Urtica dioica* L. (stems, leaves, roots) which growing in Kazakhstan.

Materials and methods. Plant raw material *C. intybus* L. (common spray) and *U. dioica* L. (duplex nettle) were collected from Medeo mountain range in Almaty, Kazakhstan.

The quantitative analysis of elements contained in plant *C. intybus* L. (flowers, stems, leaves, roots) at atomic-adsorption method in the «AA 7000» Shimadzu instrument and the size of the plant *U. dioica* L. (stems, leaves, roots) are determined at A-Analyst 400 device by atomic-emission semi-quantitative spectral analysis [31].

RESULTS AND DISCUSSION

According to the research data, 39 elements from the plant *C. intybus* L. (flowers, stems, leaves, roots), 20 elements from the plant (stems, leaves, roots) were identified. The elemental levels of different parts of analyzed plants are presented in table.

The Gd element is equal to <0.001 % in the flowers, stems, leaves, roots and the elements V, Bi in all parts of *C. intybus* L., is <0.000001 %, the Sb plant

Elemental composition of *Cichorium intybus* L. and *Urtica dioica* L.

No	Element	<i>Cichorium intybus</i> L., %				<i>Urtica dioica</i> L., %		
		Flowers	Stems	Leaves	Roots	Stems	Leaves	Roots
1	Al	0.62	1.00	0.64	2.33	3.50	1.43	1.00
2	As	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$<1.0 \cdot 10^{-6}$	–	–	–
3	Bi	$<1.0 \cdot 10^{-6}$	$<1.0 \cdot 10^{-6}$	$<1.0 \cdot 10^{-6}$	$<1.0 \cdot 10^{-6}$	–	–	–
4	Ca	12.58	14.83	21.08	7.59	22.6	22	9.50
5	Cd	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$4.9 \cdot 10^{-4}$	–	–	–
6	Cr	$4.1 \cdot 10^{-4}$	$6.2 \cdot 10^{-4}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$7.5 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$
7	Cu	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$7.9 \cdot 10^{-3}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	0.01	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$7.0 \cdot 10^{-3}$
8	Fe	0.16	0.21	0.16	0.10	–	–	–
9	In	$<1.0 \cdot 10^{-6}$	$<1.0 \cdot 10^{-6}$	$8.6 \cdot 10^{-4}$	$<1.0 \cdot 10^{-6}$	–	–	–
10	Li	$9.0 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	–	–	–
11	Mg	2.30	1.58	1.91	1.77	0.21	2.65	3.06
12	Mn	0.031	0.024	0.022	0.027	0.03	0.05	0.15
13	Mo	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$4.6 \cdot 10^{-3}$	$5.2 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$9.0 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$
14	Nb	$<1.0 \cdot 10^{-6}$	$<1.0 \cdot 10^{-6}$	$<1.0 \cdot 10^{-6}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$	–	–	–
15	Pb	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$6.4 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-3}$	$4.3 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$7.0 \cdot 10^{-3}$	–
16	Rb	0.028	0.016	0.020	0.017	–	–	–
17	Si	0.028	0.038	0.030	0.100	2.59	6.97	1.00
18	Sn	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$5.7 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$4.4 \cdot 10^{-3}$	–	–	–
19	Ta	$<1.0 \cdot 10^{-6}$	$7.7 \cdot 10^{-3}$	$<1.0 \cdot 10^{-6}$	$<1.0 \cdot 10^{-6}$	–	–	–
20	Te	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$8.4 \cdot 10^{-3}$	$6.4 \cdot 10^{-3}$	$6.4 \cdot 10^{-3}$	–	–	–
21	Ti	0.035	0.075	0.038	0.100	–	–	–
22	V	$<1.0 \cdot 10^{-6}$	$<1.0 \cdot 10^{-6}$	$<1.0 \cdot 10^{-6}$	$<1.0 \cdot 10^{-6}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$	0,015	$7.0 \cdot 10^{-3}$
23	W	$3.8 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$4.4 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	–	–	–
24	Zr	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$5.6 \cdot 10^{-3}$	–	–	–
25	Ge	$<1.0 \cdot 10^{-6}$	$<1.0 \cdot 10^{-6}$	$<1.0 \cdot 10^{-6}$	0,13	–	–	–
26	Sb	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$<1.0 \cdot 10^{-6}$	$<1.0 \cdot 10^{-6}$	$<1.0 \cdot 10^{-6}$	–	–	–
27	Se	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$<1.0 \cdot 10^{-6}$	$<1.0 \cdot 10^{-6}$	–	–	–
28	Tl	0.019	0.018	0,024	$5.0 \cdot 10^{-3}$	0.01	0.03	0.40
29	Zn	0.044	0.028	0.036	0.027	6.31	6.80	0.015
30	P	–	–	–	–	2.17	2.31	6.96
31	K	–	–	–	–	15.83	9.81	23.98
32	Ba	–	–	–	–	0.01	0.01	0.05
33	B	–	–	–	–	$3.0 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	–
34	Sr	–	–	–	–	0.05	0.05	0.03
35	Ni	–	–	–	–	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$
36	S	–	–	–	–	1.53	2.0	–

members were $<1.0 \cdot 10^{-6}$ - $1.3 \cdot 10^{-3}$ %. By the roots<stems<flowers <leaves (Ho, Fe, Zn, Tl, In, Si, Ti) was increased between <0.000001 - 7.46 % respectively. One of the most important microelement for the plant and the metabolism is Sa 7,59-21,08 % in leaves.

Level of Zn, Si, Pb, B, Sr in the roots of *U. dioica* L. stem < flower < leaf was changed between the range from 0.003 to 6.97%, elemental concentration of Mg, Ba, Ti, Mn, Mo, Cr was increased from 0.0003 to 3.06% respectively. Moreover, concentration of the elements P, Ca, K is particularly important. The level of P in the roots is more (6,96%) than in stems and leaves. Concentration of Ca is higher in leaves and stems than in the roots with 22, 22.6, 9.50% respectively. Concentration of K is higher in roots than in stems and leaves 23.98, 15.83, 9.81 % respectively.

High levels of Ca, Mg and Al were found in all parts of *Cichorium intybus* L and of Ca, K, Zn, Si and P in all parts of *Urtica dioica* L. The levels of elements not significantly differ between parts of plants. Flowers of *Cichorium intybus* L. contained low percentage ($\leq 1.0 \cdot 10^{-6}$ %) of Bi, In, Nb, Ta, V, Ge; stems – As, Bi, In, Nb, V, Ge, Sb; leaves – Bi, Nb, Ta, V, Ge, Sb, Se; roots – As, Bi, In, Ta, V, Sb, Se. Stems of *Urtica dioica* L. contained low percentage ($\leq 1.0 \cdot 10^{-3}$ %) of Mo, Cu, Pb; leaves ($\leq 5.0 \cdot 10^{-3}$ %) – of Mo, B, Ni, Cu; roots ($\leq 7.0 \cdot 10^{-3}$ %) of Cr, Cu, Mo, V, Ni.

Conclusion. Based on the results of the study, medicinal herbs *Cichorium intybus* L. and *Urtica dioica* L. were the most important source of macro- and micronutrients. 39 elements were identified in the flowers, stems, leaves and roots of *Cichorium intybus* L. and 20 elements were found in the flowers, stems, leaves and roots of the *Urtica dioica* L. plant. In the future, the plants can be recommended for medical and pharmacological experiments.

REFERENCES

- [1] Bais H.P., Ravishankar G.A. *Cichorium intybus* L. – cultivation, processing, utility, value addition and biotechnology, with an emphasis on current status and future prospects // Journal of the Science of Food and Agriculture. 2001. Vol. 81, N 5. P. 467-484.
- [2] Arkel J. van, Vergauwen R., Sevenier R. Sink filling, inulin' metabolizing enzymes and carbohydrate status in field grown chicory (*Cichorium intybus* L.) // Journal of Plant Physiology. 2012. Vol. 169, N 15. P. 1520-1529.
- [3] Judžentienė A., Būdienė J. Volatile constituents from aerial parts and roots of *Cichorium intybus* L.(chicory) grown in Lithuania // Chemija. 2008. Vol. 19, N 2. P. 25-28.
- [4] Süntar I., Küpeli Akkol E., Keles H., Yesilada E., Sarker S. D., Baykal T. Comparative evaluation of traditional prescriptions from *Cichorium intybus* L. for wound healing: Stepwise isolation of an active component by in vivo bioassay and its mode of activity // Journal of Ethnopharmacology. 2012. Vol. 143, N 1. P. 299-309.
- [5] Bischoff T. A., Kelley C.J., Karchesy Y., Laurantos M., Nguyen Dinh P., Arefi A.G. Antimalarial activity of Lactucin and Lactucopicrin: sesquiterpene lactones isolated from *Cichorium intybus* L. // Journal of Ethnopharmacology. 2004. Vol. 95, N 2-3. P. 455-457.
- [6] Miraldi E., Ferri S., Mostaghimi V. Botanical drugs and preparations in the traditional medicine of West Azerbaijan (Iran) // Journal of Ethnopharmacology. 2001. Vol. 75, N 2-3. P. 77-87.

- [7] Kisiel W., Michalska K. A new coumarin glucoside ester from *Cichorium intybus* // *Fito-terapia*. 2002. Vol. 73, N 6. P. 544-546.
- [8] Loi M. C., Maxia L., Maxia A. Ethnobotanical comparison between the villages of Escolca and Lotzorai (Sardinia, Italy) // *Journal of herbs, spices & medicinal plants*. 2005. Vol. 11, N 3. P. 67-84.
- [9] Jarić, S., Popović, Z., Mačukanović-Jocić, M., Djurdjević, L., Mijatović, M., Karadžić, B., Pavlović, P. An ethnobotanical study on the usage of wild medicinal herbs from Kopaonik Mountain (Central Serbia) // *Journal of Ethnopharmacology*. 2007. Vol. 111, N 1. P. 160-175.
- [10] Ahmed B., Al-Howiriny T.A., Siddiqui A.B. Antihepatotoxic activity of seeds of *Cichorium intybus* // *Journal of ethnopharmacology*. 2003. Vol. 87, N 2-3. P. 237-240.
- [11] Pushparaj P.N., Low H.K., Manikandan J., Tan B.K.H., Tan C.H. Anti-diabetic effects of *Cichorium intybus* in streptozotocin-induced diabetic rats // *Journal of ethnopharmacology*. 2007. Vol. 111, N 2. P. 430-434.
- [12] Gazzani G., Daglia M., Papetti A., Gregotti C. In vitro and ex vivo anti-and prooxidant components of *Cichorium intybus* // *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*. 2000. Vol. 23, N 1. P. 127-133.
- [13] Rub R.A., Sasikumar S. Antimicrobial screening of *Cichorium intybus* seed extracts // *Arabian Journal of Chemistry*. 2016. Vol. 9. P. S1569-S1573.
- [14] Rani P., Khullar N. Antimicrobial evaluation of some medicinal plants for their anti-enteric potential against multi-drug resistant *Salmonella typhi* // *Phytotherapy Research: An International Journal Devoted to Pharmacological and Toxicological Evaluation of Natural Product Derivatives*. 2004. Vol. 18, N 8. P. 670-673.
- [15] Miller M.C., Duckett S.K., Andrae J.G. The effect of forage species on performance and gastrointestinal nematode infection in lambs // *Small Ruminant Research*. 2011. Vol 95, N 2-3. P. 188-192.
- [16] Cavin C., Delannoy M., Malnoe A., Debeve E., Touché A., Courtoi D., Schilter B. Inhibition of the expression and activity of cyclooxygenase-2 by chicory extract // *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 2005. Vol. 327, N 3. P. 742-749.
- [17] Wesołowska A., Nikiforuk A., Michalska K., Kisiel W., Chojnacka-Wójcik E. Analgesic and sedative activities of lactucin and some lactucin-like guaianolides in mice // *Journal of Ethnopharmacology*. 2006. Vol. 107, N 2. P. 254-258.
- [18] Heimler D., Isolani L., Vignolini P., Romani A. Polyphenol content and antiradical activity of *Cichorium intybus* L. from biodynamic and conventional farming // *Food Chemistry*. 2009. Vol. 114, N 3. P. 765-770.
- [19] Hazra B., Sarkar R., Bhattacharyya S., Roy P. Tumour inhibitory activity of chicory root extract against Ehrlich ascites carcinoma in mice // *Fitoterapia*. 2002. Vol. 73, N 7-8. P. 730-733.
- [20] Gilani A.H., Janbaz K.H. Evaluation of the liver protective potential of *Cichorium intybus* seed extract on acetaminophen and CCl₄-induced damage // *Phytomedicine*. 1994. Vol. 1, N 3. P. 193-197.
- [21] Zafar R., Ali S.M. Anti-hepatotoxic effects of root and root callus extracts of *Cichorium intybus* L // *Journal of Ethnopharmacology*. 1998. Vol. 63, N 3. P. 227-231.
- [22] Abdolreza G., Mohammad A., Xiaogang S., Azita A., Ali A., Azi, N. Effect of chicory seed extract on glucose tolerance test (GTT) and metabolic profile in early and late stage diabetic rats // *DARU: Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2012. Vol. 20, N 1. P. 56-56.
- [23] Esch R.E., Hartsell C.J., Crenshaw R., Jacobson R.S. Common allergenic pollens, fungi, animals, and arthropods // *Clinical Reviews in Allergy and Immunology*. 2001. Vol. 21, N 2. P. 261-292.
- [24] Sezik E., Yeşilada E., Tabata M., Honda G., Takaishi Y., Fujita T., Takeda Y. Traditional medicine in Turkey viii. folk medicine in east Anatolia; Erzurum, Erzincan, Ağrı, Kars, Iğdir provinces // *Economic Botany*. 1997. Vol. 51, N 3. P. 195-211.
- [25] Sezik E., Yeşilada E., Honda G., Takaishi Y., Takeda Y., Tanaka T. Traditional medicine in Turkey X. Folk medicine in central Anatolia // *Journal of ethnopharmacology*. 2001. Vol. 75, N 2-3. P. 95-115.

- [26] Lichius J.J., Muth C. The inhibition effects of *Urtica dioica* root extracts on experimentally induced prostatic hyperplasia in the mouse // *Planta medica*. 1997. Vol. 63, N 04. P. 307-310.
- [27] Tahri A., Yamani S., Legssyer A., Aziz M., Mekhfi H., Bnouham M., Ziyat A. Acute diuretic, natriuretic and hypotensive effects of a continuous perfusion of aqueous extract of *Urtica dioica* in the rat // *Journal of Ethnopharmacology*. 2000. Vol. 73, N 1-2. P. 95-100.
- [28] Gülçin I., Küfrevioğlu Ö.İ., Oktay M., Büyükkokuroğlu M.E. Antioxidant, antimicrobial, antiulcer and analgesic activities of nettle (*Urtica dioica* L.) // *Journal of ethnopharmacology*. 2004. Vol. 90, N 2-3. P. 205-215.
- [29] Akbay P., Basaran A.A., Undeger U., Basaran N. In vitro immunomodulatory activity of flavonoid glycosides from *Urtica dioica* L // *Phytotherapy Research: An International Journal Devoted to Pharmacological and Toxicological Evaluation of Natural Product Derivatives*. 2003. Vol. 17, N 1. P. 34-37.
- [30] Rovinsky F., Pastukhov B., Bouyvolov Y., Burtseva L. Present day state of background pollution of the natural environment in the Russian Arctic in the region of the Ust-Lena Reserve // *Science of the total environment*. 1995. Vol. 160. P. 193-199.
- [31] Igamberdieva P.K., Danilova E.A. Wild medicinal plants in the Ferghana valley – spring soft mineral substances // *Global Journal of Biotechnology & Biochemistry*. 2013. N 3. P. 66-68.

Резюме

М. Б. Ахтаева, Г. Е. Азимбаева

CICHORIUM INTYBUS L. ЖӘНЕ *URTICA DIOICA* L. ӨСІМДІКТЕРІНІҢ ЭЛЕМЕНТТІК МӨЛШЕРІ

Бұл мақалада күрделі гүлділер тұқымдасына жататын *Cichorium intybus* L. (гүлі, сабағы, жапырағы, тамыры) және *Urtica dioica* L. (сабағы, жапырағы, тамыры) өсімдіктерінің элементтік мөлшері анықталып, зерттелді. Өсімдіктердің құрамындағы макро-микро элементтердің мөлшері атом-эмиссионды жартылай сандық спектрлік анализ әдісімен зерттеліп, мәліметтері көрсетілді. Нәтижесінде *Cichorium intybus* L. өсімдігінің құрамында 39 элемент, *Urtica dioica* L. өсімдігінің құрамында 20 элемент анықталды. *Cichorium intybus* L. өсімдігінің барлық мүшесінде Ca, Mg и Al элементтері жоғары мәнді көрсетсе және Ca, K, Zn, Si и P элементтері *Urtica dioica* L. өсімдігінің де барлық мүшесінде кездесті. *Cichorium intybus* L. өсімдігінің гүлінде Bi, In, Nb, Ta, V, Ge элементтері, сабағында - As, Bi, In, Nb, V, Ge, Sb; жапырағында - Bi, Nb, Ta, V, Ge, Sb, Se; тамырында - As, Bi, In, Ta, V, Sb, Se төмен пайыздық көрсеткішті көрсетті ($\leq 1,0 \cdot 10^{-6}$ %). Ал, *Urtica dioica* L. өсімдігінің сабағында Mo, Cu, Pb элементтері ($\leq 1,0 \cdot 10^{-3}$ %) аз мөлшерді көрсетсе, жапырағында Mo, B, Ni, Cu ($\leq 5,0 \cdot 10^{-3}$ %), тамырында Cr, Cu, Mo, V, Ni элементтері ($\leq 7,0 \cdot 10^{-3}$ %) мәнге ие.

Түйін сөздер: *Cichorium intybus* L., *Urtica dioica* L., макро- және микроэлементтер, трансэлементтер, атом-адсорбциялық әдс, атом-эмиссионды жартылай сандық спектрометр.

Резюме

М. Б. Ахтаева, Г. Е. Азимбаева

**ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ
CYCLORIUM INTYBUS L. И URTICA DIOICA L.**

Данный эксперимент был проведен для установления накопления минералов в разных частях казахстанских образцов *Cichorium intybus* L. (цветки, стебли, листья, корни) и *Urtica dioica* L. (стебли, листья, корни). Концентрация минералов определялась атомно-эмиссионным полупроводниковым спектральным методом. В результате было выявлено 39 макро- и микроэлементов в *Cichorium intybus* L. и 20 - в *Urtica dioica* L. Высокие уровни Ca, Mg и Al были обнаружены во всех частях *Cichorium intybus* L. и Ca, K, Zn, Si и P во всех частях *Urtica dioica* L. Концентрация элементов в различных частях исследуемых растений различается не существенно. Цветки *Cichorium intybus* L. содержали низкий процент ($\leq 1,0 \cdot 10^{-6}$ %) Bi, In, Nb, Ta, V, Ge; стебли - As, Bi, In, Nb, V, Ge, Sb; листья - Bi, Nb, Ta, V, Ge, Sb, Se; корни - As, Bi, In, Ta, V, Sb, Se. Стебли *Urtica dioica* L. содержали низкий процент ($\leq 1,0 \cdot 10^{-3}$ %) Mo, Cu, Pb; листья ($\leq 5,0 \cdot 10^{-3}$ %) - из Mo, B, Ni, Cu; корни ($\leq 7,0 \cdot 10^{-3}$ %) Cr, Cu, Mo, V, Ni.

Ключевые слова: *Cichorium intybus* L., *Urtica dioica* L., макро- и микроэлементы, трансэлементы, атом-адсорбционный метод, атомно-эмиссионный полупроводниковый спектрометр.

A. B. YESZHANOV^{1,2}, I. V. KOROLKOV^{1,2}, Y. G. GORIN^{1,2}, O. GÜVEN³,
M. V. ZDOROVETS^{1,2}, S. S. DOSMAGAMBETOVA²

¹Institute of Nuclear Physic of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Republic of Kazakhstan,

²L. N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Republic of Kazakhstan,

³Hacettepe University, Ankara, Turkey

ENHANCEMENT OF MEMBRANE DISTILLATION OF PET TRACK-ETCHED MEMBRANES BY HYDROPHOBIZATION WITH DICHLORODIMETHYLSILANE

Abstract. Recent reports from the United Nations show that approximately 1.8 billion people live in countries that experience an absolute shortage of water resources. Due to global population growth and industrialization, it is expected that water consumption will lead to a 40% shortage of fresh water by 2030. Desalination by membrane distillation can help to reduce lack of water by extracting fresh water from polluted sources, including seawater, and wastewater. In this study, new types of membranes have been tested for this purpose. Hydrophobic track-etched membranes (TeMs) based on poly(ethyleneterephthalate) (PET) were prepared using covalent binding of silicon monomer such as dichlorodimethylsilane (DCDMS). Efficiency of hydrophobization was increased by preliminary oxidation by hydrogen peroxide treatment. Pre-oxidation of PET TeMs leads to an increase in water contact angle (CA) up to 102°. The effect of reagent concentration, reaction time were studied by scanning electron microscope (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), gravimetrically, water- and gas-flow rate, contact angle measurements. The performance of the modified membranes was evaluated using direct contact membrane distillation (DCMD) process. The results show maximum water flux of 17 kg/m²·h during 6h of saline solution operation at 15 g/l with efficiency up to 98 %.

Keywords: PET, track-etched membranes, dichlorodimethylsilane, membrane distillation, hydrophobization, water desalination, surface hydrophobicity.

As a result of natural and human induced factors, the water consumption in the world is constantly increasing, especially in densely populated regions. The problem of lack of fresh water is no longer the prerogative of African countries, but also it can be relevant for Central Asian region. As a result of the combination of anthropogenic and natural factors, more than 70% of Kazakhstan territory is subject to desertification processes to varying degrees. At the moment, there is an acute shortage of water resources in Kazakhstan for the needs of industry and agriculture, and for drinking water supply. The importance of this problem was also noted by the President Nursultan Nazarbayev in the message "Strategy Kazakhstan-2050: a new political course of the prosperous country", that one of the challenges of the current century will be the shortage of drinking water [1].

The main pollutants of water resources are petroleum products, phenols, easily oxidized organic substances and heavy metal ions. In addition, man-made radionuclides entering the groundwater as a result of nuclear dumps, accidents at

nuclear power plants, discharges of liquid radioactive waste of some industries, make it unsuitable for use without proper treatment.

Currently, most of the ongoing researches in the field of water purification is aimed on the development of environmentally friendly, energy-saving and efficient systems based on membrane separation processes [2-4].

There are various types of membranes used for these purposes: isotropic, anisotropic, composite, flat, tubular, fiber, woven, sintered or molded.

One of the most important and defining characteristics is the membrane material. Currently vast majority of the membranes on the market are made from polymeric materials. The main materials for the manufacture of flat polymer membranes are cellulose acetates, aromatic polyamides, fluoropolymers, poly(ethylene terephthalate) (PET), polyacrylonitrile, polyamides, polyimides, polyethylene, polypropylene and some other polymers [5].

One of the methods for producing so-called ion-track membranes is the irradiation of a polymer film. Its macrostructure is formed by irradiation with accelerated ions followed by physicochemical treatment, ultraviolet (UV) irradiation and chemical etching. This results to the formation of track-etched membranes (TeMs).

A characteristic feature and advantage of TeMs is regular pore geometry with the ability to control their number per unit area and a narrow pore size distribution. This in turn, provides a given selectivity and specific performance of membrane [6, 7].

Currently PET films are one of the most widely used materials for the preparation of TeMs. The main characteristics of film materials based on PET should include high strength and optical characteristics, low swelling and shrinkage, thermal stability, chemical indifference towards conjugate media [8-10].

Despite the fact that the surface of PET TeMs has medium-hydrophobic properties, for using them in the process of membrane distillation (MD), it is necessary to improve the water-repellent properties of such membranes. One of the most frequently used methods of material hydrophobization is the creation of a thin polymer film layer of hydrophobic nature on their surface. In this case, two problems can be solved simultaneously: a change in the surface energy of the TeMs and a decrease in the average pore diameter to the optimum value. However, most of the methods used do not satisfy the needs of MD, since the created hydrophobic layer is susceptible to washing away with prolonged contact with water. The most commonly used are polysiloxane polymers and copolymers with a pronounced hydrophobic nature. The problem is instability of the connection of these polymers with the underlying surface of the membrane. Thus the hydrophobization of PET TeMs for such applications is an important task [11-19].

The new generation of membranes will provide access to alternative sources, providing water purification unsuitable for irrigation, industrial and domestic use. Industrial application of the membrane distillation process will help to solve the problems of water scarcity, environmental pollution, inconsistencies between water supply and water demand [20].

In this paper, we consider method of hydrophobization based on covalent binding of dichlorodimethylsilane (DCDMS) on PET TeMs. The effect of pre-oxidation of PET TeMs and further silanation on the contact wetting angle will be studied in comparison with the etched samples. The obtained hydrophobic membranes were tested in desalination process.

EXPERIMENTAL

Chemicals. DCDMS, sodium hydroxide, *o*-xylene, 2-propanol, hydrogen peroxide, hydrochloric acid were purchased from Sigma-Aldrich and used as received. Deionized water (18.2 M Ω) was used in all experiments.

Preparation of the membrane. PET films with a thickness of 12 μm («Mitsubishi Polyester Film», Germany) were irradiated in the DC-60 accelerator by Ar ions with an energy of 1.75 MeV/nucleon and ion fluence of $1 \cdot 10^8$ ion/cm 2 . After the etching process in a 2.2 M solution of NaOH at 85°C, membranes with pore sizes of 200–250 nm were obtained. Etched membranes were dried and kept between paper sheets at room conditions.

Hydrophobization of PET TeMs. To increase efficiency of covalent binding of silanes, pre-oxidation of PET TeMs in the H $_2$ O $_2$ /UV system was applied [8]. For this purpose, PET TeMs samples (5 \times 7.5 cm 2) were oxidized in a solution of 0.3M H $_2$ O $_2$ at pH = 3 (HCl). Oxidation was carried out for 180 min under UV-irradiation with 190 W mercury lamps at 254 nm. After the oxidation the samples were washed with deionized water twice, dried in air at room temperature.

Hydrophobization of PET TeMs was achieved by immersion of samples into the solution of DCDMS in 2-propanol or *o*-xylene with various concentrations (0.01M, 0.1M, 1M, 5M) during 1h – 48h. At the end of these periods membranes were quickly removed from the reaction medium rinsed with the solvent and dried.

Membrane characterization. Chemical changes on the membrane surfaces were studied by taking FTIR spectra using Agilent Cary 600 Series Spectrometer with Single Reflection Diamond ATR accessory (GladiATR, PIKE). JEOL JSM-7500F scanning electron microscope was used to characterize pore diameters and morphology after PET TeMs modification. Water contact angle of the samples was measured using Digital Microscope 1000x at room temperature.

Direct contact membrane distillation (DCMD). Direct contact membrane distillation (DCMD) was used to determine separation performance of hydrophobized PET TeMs. DCMD rig was described in our previous paper [19, 20]. In brief, the modified membrane was placed in a cell for MD process, the flow rate on permeate and feed side was controlled and kept at 227 \pm 3 ml/min and 453 \pm 3 ml/min respectively using Easy load Cole-Parmer Masterflex L/s 77200-62, these parameters provide optimal performance and lowest temperature polarization. The temperature at the feed side was 85 °C and at the permeate side 10 °C. The permeate flux was measured by weighing the mass of liquid on permeate side

at fixed time intervals (30 sec) on a balance (± 0.01 g). The efficiency of salt rejection was evaluated conductometrically using Hanna Instruments HI2030-01.

RESULTS AND DISCUSSION

Preparation and characterization of hydrophobic membrane. Hydrophobization of the surface was achieved by creating on the surface of PET TeMs covalent bonds along the terminal OH groups with DCDMS.

The reaction is based on the chemical inertness of the Si-C bonds and the high reactivity of the Si-Cl bonds, which easily undergoes by hydrolysis and interaction with the OH-rich surface of PET TeMs. Schematically, the covalent attachment process of DCDMS is presented in figure 1.

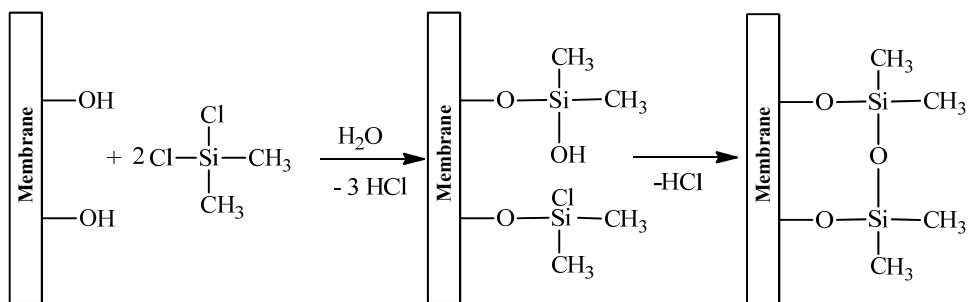


Figure 1 – Scheme of the hydrophobization of surfaces of PET TeMs

The experiment was carried out under different conditions by changing the solvent (*o*-xylene, 2-propanol), concentration of DCDMS (0.01M; 0.1M; 1M; 5M) and reaction time (from 1 h to 48 h). The results are shown in table 1.

Table 1 – Results of hydrophobization PET TeMs by DCDMS

No	Time, h	Solvent	Concentration, M	Water contact angle, °
1	0	–	–	49 \pm 4
2	1	<i>o</i> -xylene	1	70 \pm 4
3	6	<i>o</i> -xylene	1	73 \pm 3
4	16	<i>o</i> -xylene	1	79 \pm 2
5	24	<i>o</i> -xylene	1	84 \pm 4
6	48	<i>o</i> -xylene	1	84 \pm 2
7	24	<i>o</i> -xylene	0.1	76 \pm 4
8	24	<i>o</i> -xylene	0.01	74 \pm 4
9	24	<i>o</i> -xylene	5	75 \pm 5
10	24	2-propanol	0.1	72 \pm 5

According to the obtained data, it was concluded that *o*-xylene is a suitable solvent and it was chosen for further work with samples in other conditions. Images of drops on the surface of the membranes after modification in *o*-xylene under various conditions are presented in figures 2, 3.

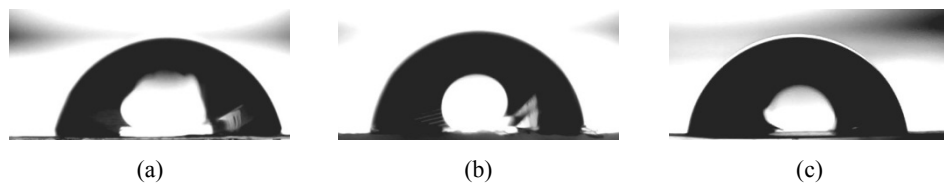


Figure 2 – Images of drops on modified PET TeMs at a concentration of DCDMS in *o*-xylene of 0.01M (a), 1M (b) and 5M (c)

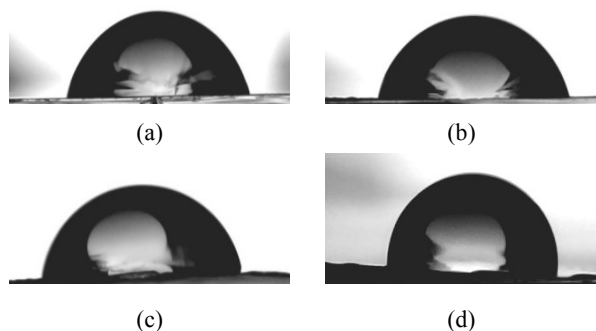


Figure 3 – Images of drops on modified PET TeMs at a concentration of DCDMS of 1 M and a reaction time of 1h (a), 6h (b), 16h (c) and 48h (d)

It can be seen that, the DCMDS system in *o*-xylene with a concentration of 1M and time of 24 h is the most optimal for achieving the hydrophobic properties of the PET TeMs surface. At the same time, it should be noted that a decrease in the CA with an increase in the concentration of the DCMDS to 5M is probably associated with the predominant interaction of silanes with each other than with the surface of the membrane. To increase efficiency of covalent binding of silanes, pre-oxidation of PET TeMs in the H_2O_2/UV system was used [8]. Pre-oxidation lead to increasing chemical active groups on the surface that potentially can improve density of hydrophobic layer. In turn, this will lead to an increase in the value of the contact angle. The obtained results are presented in table 2.

The obtained data indicate that pre-oxidation leads to an increase in the CA to 102° . This is probably due to the creation of active reaction center on the surface of the membrane that occur after oxidation. Thus, research on the hydrophobization of etched and oxidized PET TeMs in DCMDS was carried out, and the optimum process conditions were determined. Studies have shown that pre-oxidation leads to an increase in the CA to 102° .

Table 2 – Experimental data on the wetting angle of oxidized and etched PET TeMs by DCDMS

No	Sample name	Concentration, M	Time, h	Water contact angle, °	Effective pore size, nm
1	PETeMsox.	1	1	75±3	189±5
2	PET TeMsetched	1	1	70±4	191±6
3	PETeMsox.	1	3	78±2	184±5
4	PET TeMsetched	1	3	71±1	182±6
5	PETeMsox.	1	5	79±1	171±5
6	PET TeMsetched	1	5	78±1	172±5
7	PETeMsox.	1	24	102±2	165±6
8	PET TeMsetched	1	24	84±2	164±6

Modified membranes were studied by FTIR-ATR spectroscopy. Typical FTIR-ATR spectra of pristine and modified PET TeMs as well as DCDMS for comparison are shown in figure 4. The comparison of the modified and non-modified PET TeMs spectra shows us differences confirming the presence of DCDMS on the membrane surface. The main absorption peaks related to PET are 3432 cm^{-1} (O–H), 2972 cm^{-1} (C–H), 2910 cm^{-1} (C–H), 1715 cm^{-1} (C=O), 1470 , 1430 , 1409 cm^{-1} (aromatic vibrations of benzene), C(O)–O bonds of ester groups (1238 cm^{-1}), 980 cm^{-1} (O–CH₂). In the modified samples, the valence vibrations of Si–CH₃ and Si–O bonds at 1118 and 1045 cm^{-1} , the deformation vibrations of the Si–C bond at 987 cm^{-1} , which are related to DCDMS, are observed.

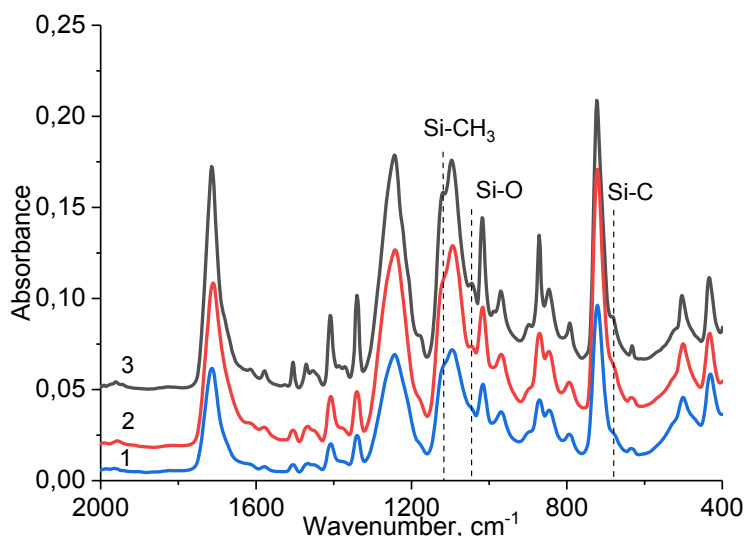


Figure 4 – FTIR-ATR spectra of 1 – pristine PET TeMs, 2 – DCDMS-PET TeMs (reaction time 24h), 3 – DCDMS-PET TeMs (reaction time 48h)

The surface of the modified membranes was also studied by SEM.

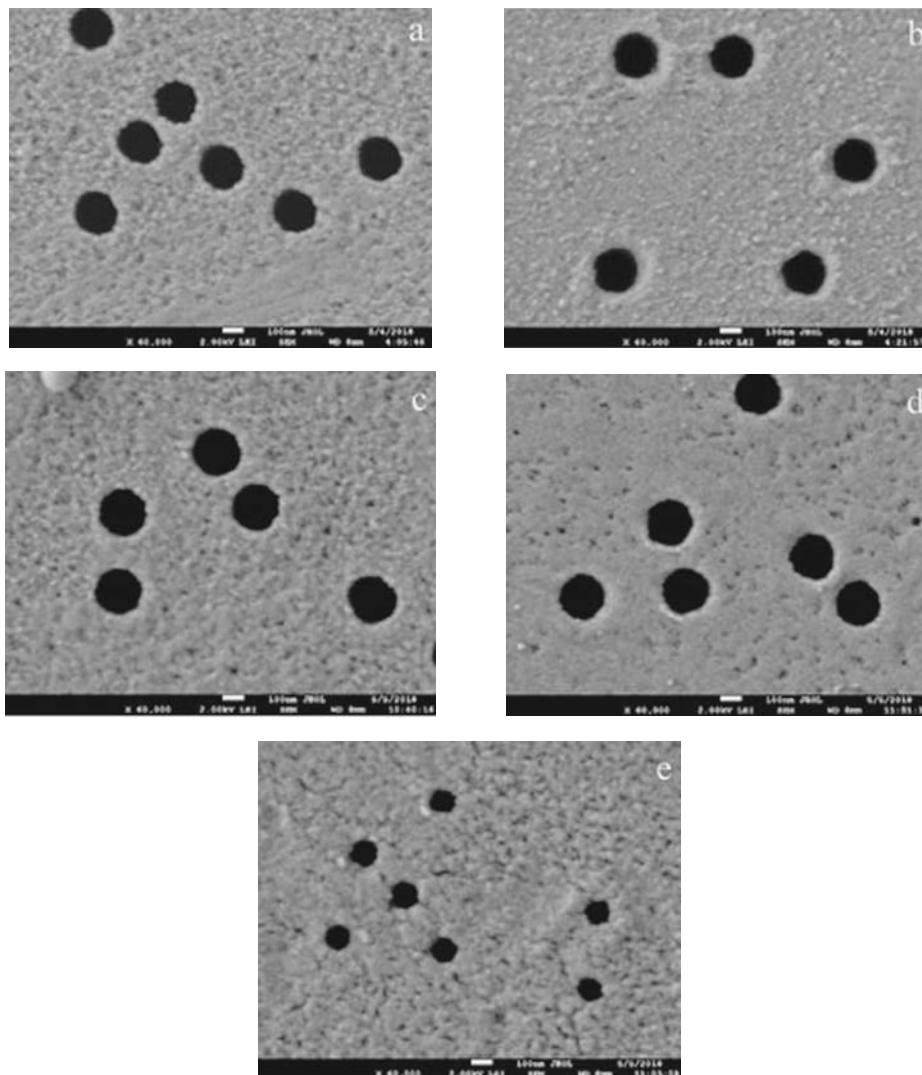


Figure 5 – SEM images of PETeMs surface after modification of DCDMS depending on the reaction time of 1h (a), 6h (b), 16h (c), 24h (d) and 48h (e)

SEM images showed us that increasing reaction time led to decreasing pore size, that is also consistent with the results on gas permeability. The decrease in pore diameter is due to swelling of the PET TeMs.

Transport properties of hydrophobized PET TeMs after DCMD process. Membrane distillation was carried out in direct contact mode in a laboratory setup [19]. The membrane distillation characteristics of the modified membranes were evaluated using NaCl solution with concentrations of 15 g/l. In the MD process,

the efficiency of mass transfer and salt removal was evaluated, as shown in figure 6. A gradual decrease in productivity occurred in the process. Deviations in performance are most likely due to the inconstancy of the temperature gradient.

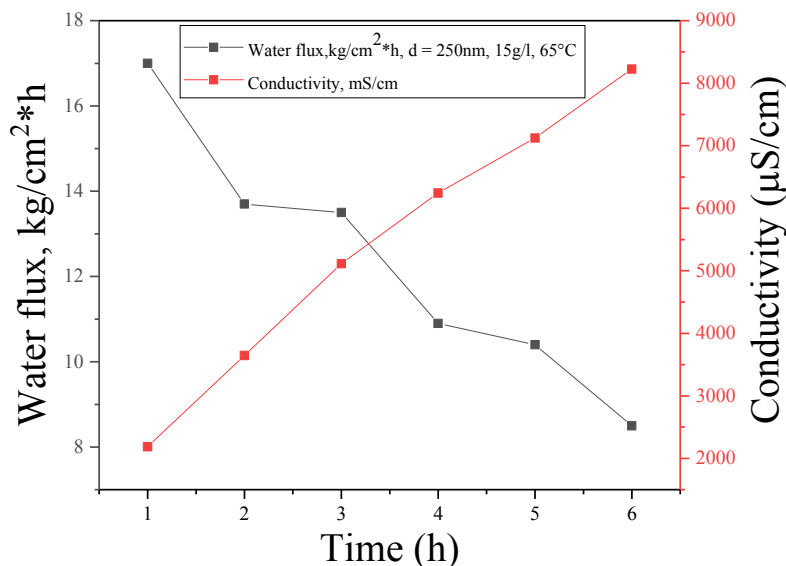


Figure 6 – MD water flux and the distillate electrical conductivity during continuous DCMD tests using hydrophobized PET TeMs (DCDMS) for NaCl solution with concentration of 15 g/l with pore diameters of 250 nm

Average water flux for the solution of NaCl (15g/l) is 17 kg/m²·h. The degree of salt rejection for a solution with a concentration of 15 g/l was 98%. It is worth noting that wetting and contamination are one of the main factors contributing to reduced productivity. Results show us that hydrophobized PET TeMs have a high potential to use them for membrane distillation and need to be further studied.

Conclusions. In this work, PET TeMs was modified by covalent binding of DCDMS with improved surface hydrophobicity. FTIR, and contact angle analysis confirm the success coating of DCDMS on the membrane using *o*-xylene as a solvent. The optimal parameters (DCDMS system in *o*-xylene with concentration 1M for 24h) showed, that using pre-oxidation PET TeMs leads to CA 102°, while non-oxidized samples have CA - 84°. Thus, technologically convenient methods of hydrophobization by covalent binding of DCDMS to the surface of PET TeMs were investigated. Then modified membranes with pore size of 200±50 nm were tested in DCMD process for water desalination. The average results reaches maximum water flux of 17 kg/m²·h 15 g/l NaCl solution operation with efficiency up to 98%. The results show the possibility of using hydrophobized PET TeMs in the method of water purification by membrane distillation.

REFERENCES

- [1] Koishibaeva G.D. Drinking water problems in rural areas.G-Global [Electronic resource]. 2017. Vol. 1, N 1. P. 1-3. URL: <http://group-global.org/ru/publication/83141-problemy-pitevoy-vody-v-selskoy-mestnosti>.
- [2] Khayet M.S., Matsuura T. Membrane Distillation: Principles and Applications // Elsevier B.V. 2011.
- [3] Eykens L. et al. Membrane synthesis for membrane distillation: A review // Sep. Purif. Technol. 2017. Vol. 182. P. 36-51.
- [4] Cui Z.F. Membrane technology. 2016.
- [5] Kozlovskiy, A., Zdorovets M. A.E. Track-Etch membranes: the Kazakh experience // Int. J. Mod. Phys. E. 2014. Vol. 23, N 8. P. 20786.
- [6] He Z.B., Guo S.L. Applications of Nuclear Track Membranes to Filtration of Medical Injections and Various Transfusions to Remove Solid Particles // Phys. Procedia. Elsevier B.V., 2015. Vol. 80. P. 131-134.
- [7] Ali M. Functionalization and Application of Ion Track-Etched Nanochannels in Polymer Membranes // Ph. D. Diss. 2009.
- [8] Korolkov I. V. et al. The effect of oxidizing agents/systems on the properties of track-etched PET membranes // Polym. Degrad. Stab. Elsevier Ltd, 2014. Vol. 107. P. 150-157.
- [9] Korolkov I. V. et al. Enhancing hydrophilicity and water permeability of PET track-etched membranes by advanced oxidation process // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. Elsevier B.V., 2015. Vol. 365. P. 651-655.
- [10] Filippova E.O., Filippov A. V., Shulepov I.A. Experimental Study of Sliding Friction for PET Track Membranes // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2016. Vol. 125, N 1.
- [11] Cui Z., Drioli E., Lee Y.M. Recent progress in fluoropolymers for membranes // Prog. Polym. Sci. Elsevier Ltd, 2014. Vol. 39, N 1. P. 164-198.
- [12] Barsbay M., Güven O. Grafting in confined spaces: Functionalization of nanochannels of track-etched membranes // Radiat. Phys. Chem. Elsevier. 2014. Vol. 105. P. 26-30.
- [13] Kong Y. et al. Plasma polymerization of octafluorocyclobutane and hydrophobic microporous composite membranes for membrane distillation // J. Appl. Polym. Sci. 1992. Vol. 46, N 2. P. 191-199.
- [14] Zhao D. et al. Fluorographite modified PVDF membranes for seawater desalination via direct contact membrane distillation // Desalination. Elsevier B.V., 2017. Vol. 413. P. 119-126.
- [15] Wu Y. et al. Surface-modified hydrophilic membranes in membrane distillation // J. Memb. Sci. 1992. Vol. 72, N 2. P. 189-196.
- [16] Alklaibi A.M., Lior N. Membrane-distillation desalination: Status and potential // Desalination. 2005. Vol. 171, N 2. P. 111-131.
- [17] Korolkov I. V. et al. The effect of oxidation pretreatment of polymer template on the formation and catalytic activity of Au/PET membrane composites // Chem. Pap. 2017. Vol. 71, N 12. P. 2353-2358.
- [18] Ahmed F.E., Lalia B.S., Hashaikeh R. Membrane-based detection of wetting phenomenon in direct contact membrane distillation // J. Memb. Sci. Elsevier B.V., 2017. Vol. 535. P. 89-93.
- [19] Korolkov I. V. et al. Preparation of PET track-etched membranes for membrane distillation by photo-induced graft polymerization // Mater. Chem. Phys. 2018. Vol. 205. P. 55-63.
- [20] Korolkov I.V. et al. Hydrophobization of PET track-etched membranes for direct contact membrane distillation // Mater. Res. Express. 2018. Vol. 5, N 6.

Резюме

*А. Б. Есжанов, И. В. Корольков, Е. Г. Горин,
О. Гювен, М. В. Здоровец, С. С. Досмагамбетова*

**ПЭТФ ТРЕКТИК МЕМБРАНАЛАРДЫҢ
МЕМБРАНАЛЫҚ СҮЗУ ҮШІН
ДИХЛОРОДИМЕТИЛСИЛАН ГИДРОФОБИЗАЦИЯЛАУ**

Қазіргі уақытта Біріккен Ұлттар Ұйымының деректері бойынша шамамен 1,8 миллиард адам су ресурстарының жетіспеушілігін сезінетін елдерде тұрады. Жаһандық халық санының өсуімен индустрияландырудың арқасында 2030 жылға қарай суды тұтыну тұщы судың жетіспеушілігіне әкеледі деп күтілуде. Мембраналық айдау арқылы тұзсыздандыру ластанған көздерден тұщы суларды, соның ішінде теңіз суын, саркынды суларды және радиоактивті су. Су ресурстарының негізгі ластағыштары – мұнай өнімдері, фенолдар, пестицидтер, оңай тотыққан органикалық заттар және ауырметалдар иондары. Қазіргі уақытта суды тазарту саласында жүргізіліп жатқан зерттеулердің басым бөлігі мембраналық бөлу процес-терінен егізделген экологиялық таза, энергияны үнемдейтін және тиімді жүйелерді дамытуға бағытталған. Бұл зерттеу үшін мембрананың жаңа түрлері тексерілді. Гидрофобты тректік мембраналарды (ТМ) полиэтилентерефталат (ПЭТФ) негізделген кремний мономер дихлордиметилсилан (ДХДМС) сияқты ковалентті байланыстыру арқылы алынды. Гидрофобизацияның тиімділігі сутегі асқынының ерітіндісінде тотықтырумен алдын-ала көбейді. РЕТ ТМ-нің тотығуы алдын-ала контакті ылғалдылық бұрышын (КЫБ) 102°-ге дейін арттырады. Реакциялық компоненттердің концентрациясының әсері, КЫБ-дың өзгеруіне реакция уақыты электрондық сканерден өтетін электрондық микроскоп (СЭМ), ИҚ-спектроскопия көмегімен зерттелді. Түрлендірілген мембраналардың өнімділігі мембраналық сүзу (МС) арқылы бағаланды. Ең жоғарғы нәтижелер су өнімділігі 15г/л NaCl концентрациясы кезінде 98,36% дейін тазалау тиімділігімен 6 сағат бойы 17 кг/м²-сағ дейін жетеді.

Түйін сөздер: ПЭТФ, тректік мембраналар, дихлордиметилсилан, мембраналық сүзу, гидрофобты түрлендіру, суды тазарту, беттік гидрофобизация, ковалентті байланыстыру.

Резюме

*А. Б. Есжанов, И. В. Корольков, Е. Г. Горин,
О. Гювен, М. В. Здоровец, С. С. Досмагамбетова*

**ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПЭТФ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН
ДИХЛОРОДИМЕТИЛСИЛАНОМ
ДЛЯ МЕМБРАННОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ**

В настоящее время, по данным Организации Объединенных Наций, примерно 1,8 миллиарда человек живут в странах, испытывающих абсолютную нехватку водных ресурсов. Из-за глобального роста населения и индустриализации ожидается, что к 2030 году потребление воды приведет к 40% дефициту пресной воды. Опреснение путем мембранной дистилляции может помочь уменьшить нехватку воды за

счет извлечения пресной воды из загрязненных источников, включая морскую воду, сточные воды и радиоактивная вода. Для этой цели в работе были протестированы новые типы мембран. Гидрофобные трековые мембраны (ТМ) на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) были получены методом ковалентного связывания кремниевого мономера, такого как дихлордиметилсилан (ДХДМС). Эффективность гидрофобизации повышалась путем предварительного окисления в растворе перекиси водорода. Предварительное окисление ПЭТФ ТМ приводит к увеличению контактного угла смачивания (КУС) до 102°. Влияние концентрации реагирующих компонентов, времени реакции на изменение КУС изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием. Производительность модифицированных мембран оценивали с использованием процесса мембранной дистилляции (МД). Результаты показывают, что максимальная производительность воды достигает 17 кг/м²·ч в течение 6 ч при концентрации 15 г/л NaCl с эффективностью очистки до 98,36%.

Ключевые слова: ПЭТФ, трековые мембраны, дихлордиметилсилан, мембранная дистилляция, гидрофобная модификация, очистка воды, гидрофобизация поверхности, ковалентное связывание.

I. V. KOROLKOV^{1,2}, Y. G. GORIN^{1,2}, KAZANTSEV A. V.²,
O. MUKHAN², A. K. TASHENOV²

¹Institute of Nuclear Physic of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Republic of Kazakhstan,

²L. N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Republic of Kazakhstan

SYNTHESIS OF SUBSTITUTED COUMARINS AND THEIR CARBORANE DERIVATIVES AS POTENTIAL ANTICANCER DRUGS

Abstract. In this paper, we present the reactions of the conjugated addition of C-metal derivative of boron-rich compound – lithium-*o*-carborane to the coumarins: 3-acetyl-bromcoumarin, 3-carbethoxycoumarin and products of its substitution with aromatic nitrogen-containing compounds. Getting the latter was performed here for the first time; the dependence of the reaction direction on the basicity of the amine was shown – the low basic amine (indole) is attached to the 4-position of 3-carbethoxycoumarin, while the more basic amines (aniline and 2-amino-6-methylpyridin) led to obtainment of the classical carboxamides. These initial compounds were introduced into the reaction of conjugated addition with isopropyl lithium-*o*-carborane. There are row of the products of this interaction: 3-indolo-3-carbonyl-4-(isopropyl-*o*-carborane)-3,4-dihydrocoumarin, 3-(2-amino-6-methylpyridino)-3-carbonyl-4-(isopropyl-*o*-carboran)-3,4-dihydrocoumarin and 3-anilino-3-carbonyl-4-(isopropyl-*o*-carboran)-3,4-dihydrocoumarin. Reaction of 3-acetylbromcoumarin with lithium-*o*-carborane in equivalent amount gives 3-carbonyl-3-isopropyl-*o*-carboranoyl coumarin; whereas two amount of isopropyl lithium-*o*-carborane leads to the 3-carbonyl-3-isopropyl-*o*-carboranoyl-4-(isopropyl-*o*-carborane)-3,4-dihydrocoumarin.

Key words: 3-carbethoxycoumarin, 3-acetylcoumarin, *o*-carboran, boron neutron capture therapy of cancer, organic synthesis.

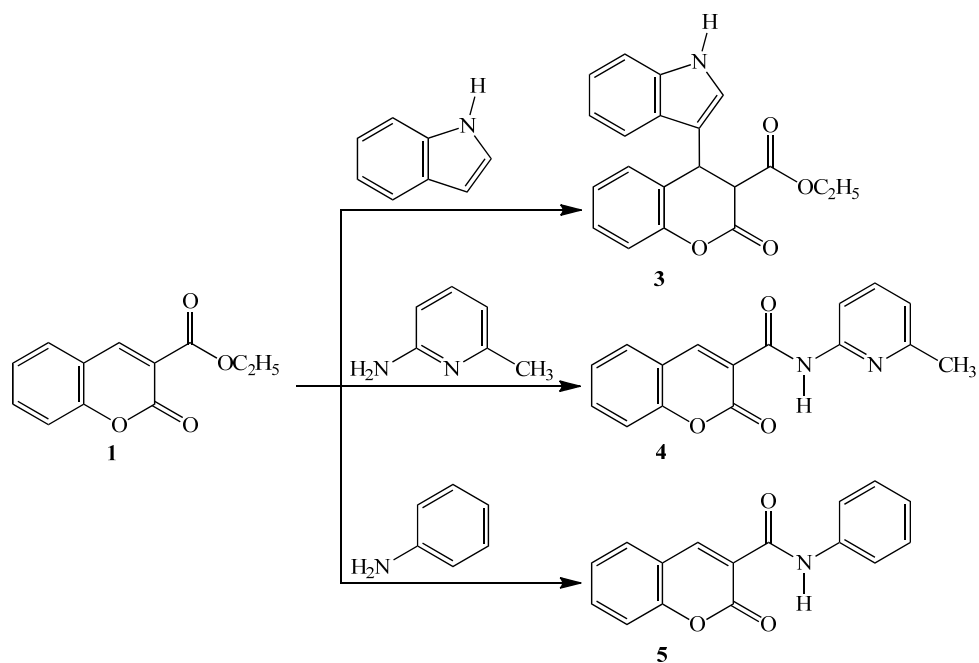
Introduction. Coumarins and their derivatives have a wide range of biological activity [1]. They are able to bind heavy metal ions, quench free radical processes, and others. Moreover coumarin derivatives have wide range of the therapeutic properties, such as antispasmodic, coronary expanding, choleric, anti-inflammatory, antiallergic. The versatility of these hybrid compounds makes them potential candidates for drugs to treat multifactorial diseases: cancer, Alzheimer's disease, metabolic syndromes, AIDS, malaria and cardiovascular diseases [1–5]. Another potential application of such hybrid compounds is boron neutron capture therapy of cancer (BNCT). At the present moment method of BNCT is under considerable attention the scientists around the world. This treatment mode of cancer include: administering of specific boron compounds, which are absorbed only by the cancer cells and are accumulated inside the cancer cells; at irradiating by neutrons boron compounds and neutrons collide and cause atomic fission, producing α -Ray radiation which destroys the cancer cells from inside. However, in order to successfully realize the unique capabilities of BNCT in clinical practice, it is necessary to solve complex chemical, biological, medical and physico-technical problems. At first potential drugs for BNCT should be soluble in water, should

have: low toxicity, biological and chemical stability, maximum amount of boron atoms, and be selective to tumor cells [6–10]. Carboranes have special interests for scientists involved in research of drugs for BNCT. A large amount of boron (10 atoms) per molecule makes them promising for use in the development of drugs for BNCT. For icosahedron carboranes, the methods for their appending into different organic/biochemical compounds are well known. Huge amount of published paper are devoted to research *o*-carborane derivatives [8–12]. At present, the clinical practice of BNCT relies on two preparations: 4-dihydroxy borophenyl alanine [13], and mercapto-closo-dodecaborate sodium [14], and many other boron delivery agents are under evaluation [13–15]. However, 4-dihydroxy borophenyl alanine does not have a sufficient amount of boron, and the mercapto-closo-dodecaborate sodium does not exhibit selectivity for cancer cells. Therefore, the search for drugs for BNCT is a priority task. To date, carboranyl-containing functionally substituted derivatives of coumarins have been studied by a group of scientists under the leadership of Prof. A.V. Kazantsev [16–19]. Such structures include heterocyclic fragments of a different nature, giving these compounds unique chemical and pharmacological properties. In the continuation of these studies, the article describes the reactions of first modified 3-substituted coumarines with isopropyl lithium-*o*-carborane.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The most accessible and having several reaction centers for the addition of carborane derivatives, 3-carbethoxycoumarin **1** and 3-acetylcoumarin **2** were chosen as initial compounds. Compounds **1** and **2** were synthesized by the Knoevenagel reaction: by the condensation of salicylic aldehyde and acetoacetic ester in the presence of piperidine as a catalyst [20] and by the condensation of salicylic aldehyde and malonic ester in the presence of the piperidine/acetic acid/ethanol as catalytic system [4]. To establish the various features of the C-metal attachment of carborane, various derivatives of these compounds were obtained. The reaction of 3-carbethoxycoumarin with indole, aniline and 2-amino-6-methylpyridine was carried out.

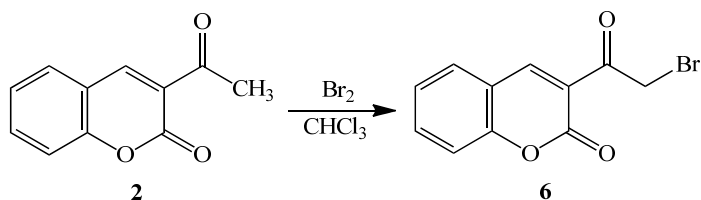
The reaction of 3-carbethoxycoumarin **1** with indole gives 3,4-dihydrocoumarin **3** because of ^1H NMR spectra of **3** contains proton signals of CH_2CH_3 group at δ 1.38 ppm and δ 4.38 ppm, proton signal of 4th position of starting coumarin **1** at δ 8.56 ppm [21] is absent in the ^1H NMR spectrum of compound **3**. Proton signals at 3- and 4-carbon atoms of 3,4-dihydrocoumarin **3** exist at δ 4.18 and 5.01 ppm and have spin-spin interaction with the constant $J = 7.2$ Hz. The total intensity of the signals of aromatic protons $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{H}$ in the region of δ 6.81–7.65 ppm is 9H. Aniline and 2-amino-6-methylpyridine react by the ether component of 3-carbethoxycoumarin (**1**).



Their ^1H NMR spectra does not contain proton signals of C_2H_5 group, while signals of proton at 4th position of coumarins **4** and **5** are still exist in ^1H NMR spectra at δ 9.00 ppm; proton signals of NH group of these compounds are at δ 11.30 and 10.90 ppm, respectively. The total intensities of the signals of aromatic protons $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{H}$ of the compounds **4** and **5** in the regions of δ 6.94–9.00 ppm and δ 7.14–9.00 ppm amount 8H and 10H, respectively.

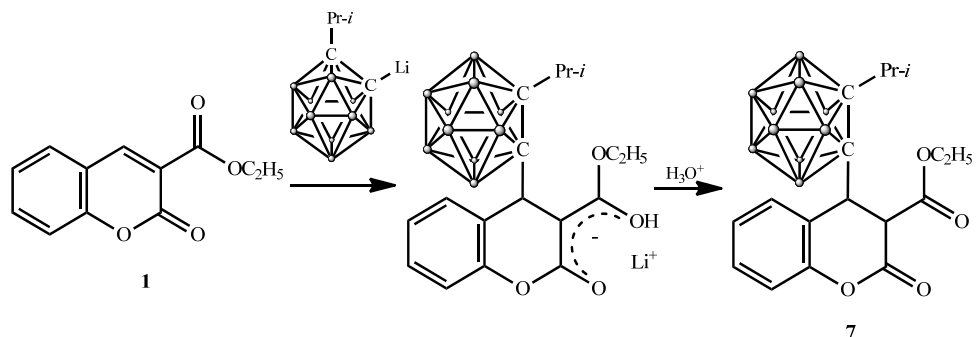
Differences of the reaction directions may be explained by the fact of various basicity of indole and aniline and 2-amino-6-methylpyridine. The lone electron pair of indole nitrogen atom is delocalized throughout the aromatic ring and not available for protonation that explains the absence of basic properties of indole. However, the electrophilic substitution can take place to the 4th position of the carbon atom.

Bromine-derivative of 3-acetylcoumarin **6** was synthesized according to the work [20]:



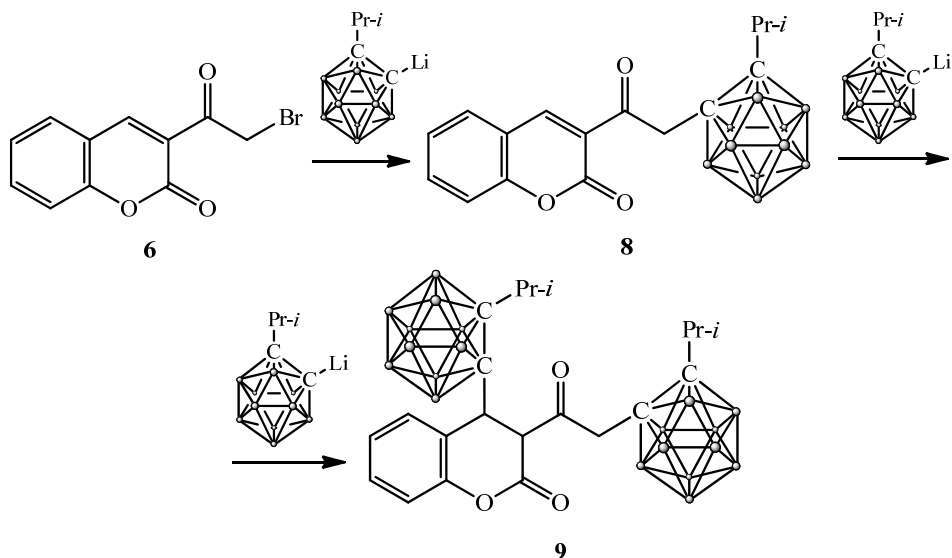
The synthesis of carboranyl containing coumarin derivatives was based on conjugated addition reactions, which were first described in [17]. Developing studies of conjugate addition reactions in the series of C-metal derivatives of

carboranes, we studied in detail the interaction of isopropyl lithium-*o*-carborane with 3-ethoxycarbonylcoumarin (**1**), 3-acetobromocoumarin (**2**), 3-indolo-3-carbonyl-3,4-dihydrocoumarin (**3**), 3-anilino-3-carbonyl-3,4-dihydrocoumarin (**4**) and 3-(2-amino-6-methylpyridino)-3-carbonyl-3,4-dihydrocoumarin (**5**). As a result of the conducted research, it was established that lithium derivatives of isopropyl-*o*-carboran in ether-benzene medium and tetrahydrofuran react with 3-carbethoxycoumarin (**1**) only according to the 1,4-addition scheme:



Structure **7** is supported by the main absorption bands in the FTIR-spectra at ν , cm^{-1} : 2987 ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$), 2906 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1732, 1755 ($\text{C}=\text{O}$); stretching vibration bands of carborane core $\nu_{\text{B-H}}$ are at 2576, 2616 cm^{-1} . Proton signals of BH group were detected in ^1H NMR spectrum as a broad multiplet at δ 1.6–2.5 ppm.

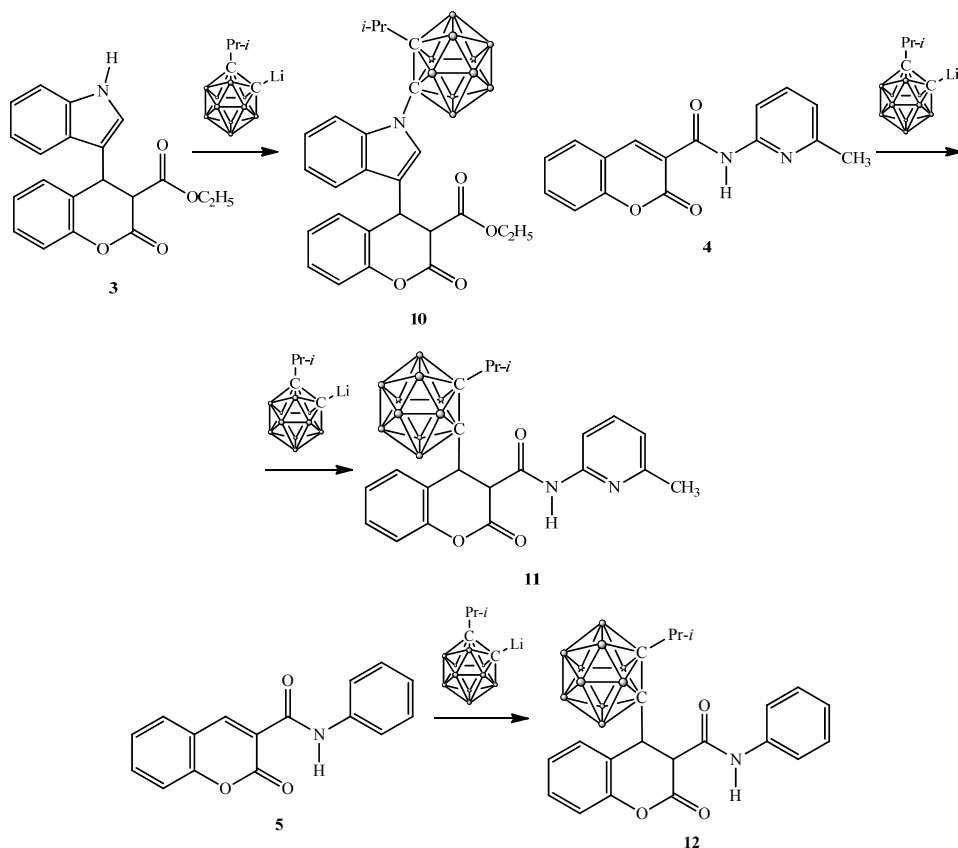
The interaction of lithium derivative of isopropyl-*o*-carborane with 3-acetyl bromocoumarin (**6**) proceeds in two directions:



The yield and structure of the final product essentially depends on the ratio and the order of mixing the reagents. When the ratio of reagents is 1:1, isopropyl-*o*-carboranyl lithium reacts via more reactive C–Br bond of coumarin **8**, FTIR

spectrum of this sample **8** does not contain characteristic bands $\nu_{\text{C-Br}}$ at 666 cm^{-1} ; at the same time, in ^1H NMR spectrum proton of 4th position of coumarine **8** at 9.00 ppm (1H, s) was detected. With an increase in the mole fraction of isopropyl-*o*-carboranyl lithium to two, carborane is also added to the 4th position of the lactone ring **9**.

To search for new potential biologically active substances, we also studied the interaction of an equimolar amount of lithium carborane derivatives with various substituted coumarins **3–5**. Products of substitution on protons in the groups NH were obtained: 4-indolo-3-carbonyl-4-(isopropyl-*o*-carborane)-3,4-dihydrocoumarin (**10**), 3-(2-amino-6-methylpyridino)-3-carbonyl-4-(isopropyl-*o*-carborane)-3,4-dihydrocoumarin (**11**) and 3-anilino-3-carbonyl-4-(isopropyl-*o*-carborane)-3,4-dihydrocoumarin (**12**) with high yields (65, 84 and 87%, respectively). IR-Spectra and spectra ^1H NMR of the product **10** does not contain band of stretching bond $\nu_{\text{N-H}}$ of and proton signal of NH group.



In the IR spectrum of the product **10** following characteristic bands are present, ν , cm^{-1} : 2568 (B–H), 1739, 1672 (C=O), 1231(C–N); ^1H NMR spectrum contains proton signals, ppm (J , Hz): 1.01 (3H, t, $J = 7.1$, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.33–1.42

(6H, dd, $J = 6.8$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 2.57–2.63 (1H, m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.48 (1H, d, $J = 7.2$), 5.3 (1H, d, $J = 7.2$), 4.01–4.15 (2H, m, $\text{CH}_2\text{--CH}_3$), 6.92–7.91 (9H, m, $\text{C}_{\text{sp}2}\text{H}$), 1.6–2.3 (10H, m, BH).

Both structures **11** and **12** were supported by IR and ^1H NMR spectroscopy. IR-spectra of **11** and **12** contain bands, ν , cm^{-1} : 2565, 2615 and 2566, 2615 (B–H), 1670 and 1712 and 1648, 1705 (C=O). ^1H NMR spectra of the structures **11** and **12** have the following characteristic proton signals, δ , ppm (J , Hz): 1.19–1.29 and 1.27–1.40 [6H, dd, $J = 6.8$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$], 2.5 and 3.52 [1H, m, $(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$], 4.71 and 3.64 (1H, s, NH), 1.4–2.2 and 1.5–2.3 (10H, m, BH), 3.45 (1H, d, $J = 7.2$, $\text{C}_{\text{sp}3}\text{H}$) and 5.2, 5.3 (1H, d, $J = 7.2$, $\text{C}_{\text{sp}3}\text{H}$). Synthesized carboranyl-containing coumarins will be further tested as potential drugs for boron-neutron capture therapy of cancer using the ^{10}B (n , α , γ) ^7Li (B-NRT) reaction.

EXPERIMENT

FTIR spectra were recorded on Cary 600 Series FTIR spectrometer manufactured by Agilent Technologies (USA) using a single reflection attachment on a Gladiatr diamond manufactured by PIKE (USA). The NMR spectra were recorded on “JNM-ECA Series FT NMR” (JEOL) model ECA 500, at 500 MHz. Melting point were obtained on “Buchi Melting Point M560” device. The elemental analysis for carbon, hydrogen and boron were done by the express-gravimetric method (for boron, in the presence of lead (II) oxide). Nitrogen was determined by Dumas – Pregl – Kite method. The reactions were monitored by TLC on Sorbfil plates sorbent-loaded silica gel with 8–12 μm grain size. Solvents (EtOH, *i*-PrOH, DCE (1,2-dichloroethane), hexane, ether, benzene, THF, petroleum ether and ethyl acetate used in the reactions and at recrystallization, were prepared according to accepted methods [22].

4-Indolo-3-carbonyl-3,4-dihydrocoumarin (3). 1.17 g (0.01 mol) of indole was added to the alcoholic solution of 2.18 g (0.01 mol) of 3-carbethoxycoumarin with stirring. The mixture was boiled for 10 h and controlled by TLC. The solution was cooled, the precipitate **3** was filtered and washed with cold EtOH, the residue was recrystallized from EtOH. Yield of the product **3** amounted 2.67 g (80%), mp 241–243 °C (EtOH), R_f 0.35 (7/3, EtOAc/hexane as eluent). Found, %: C 71.47; H 5.01; N 4.11. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_4$. Calculated, %: C 71.63; H 5.11; N 4.18. FTIR spectrum, ν , cm^{-1} : 3357 (N–H), 2982, 3060 ($\text{C}_{\text{sp}2}\text{--H}$), 1715, 1768 (C=O). ^1H NMR spectrum (CDCl_3), ppm (J , Hz): 8.16 (1H, s, NH), 7.02–7.65 (8H, m, $\text{C}_{\text{sp}2}\text{H}$), 6.81 (1H, d, $J = 3.6$, $\text{C}(2)_{\text{sp}2}\text{H}$ indole), 5.01 (1H, d, $J = 7.2$, $\text{C}_{\text{sp}3}\text{H}$), 4.38 (2H, q, $J = 7.2$, CH_3CH_2), 4.18 (1H, d, $J = 7.2$, $\text{C}_{\text{sp}3}\text{H}$), 1.38 (3H, t, $J = 7.2$, CH_3CH_2).

3-(2-Amino-6-methylpyridino)-3-carbonyl-3,4-dihydrocoumarin (4). To the alcoholic solution of 2.18 g (0.01 mol) of 3-carbethoxycoumarin, 1.08 g (0.01 mol) of 2-amino-6-methylpyridine was added with stirring. The mixture was boiled for 10 h. The reaction was monitored by TLC. The solution was cooled, the precipitate was filtered. Then it was washed with cold EtOH. After the drying and

recrystallization of the residue from *i*-PrOH yield of the product **12** was 2.05 g (63%), mp 226–228 °C, R_f 0.82 (1/2, EtOAc/hexane as eluent). Found, %: C 68.41; H 4.22; N 9.83. $C_{16}H_{12}N_2O_3$. Calculated, %: C 68.56; H 4.32; N 9.99. FTIR spectrum, ν , cm^{-1} : 3237 (N–H), 3052 (C_{sp^2} –H), 1667, 1717 (C=O), 1231 (C–N). 1H NMR spectrum ($CDCl_3$), ppm (J , Hz): 11.30 (1H, s, NH), 9.00 [1H, s, C(4) $_{sp^2}$ H], 8.13 (1H, d, $J = 7.4$ Hz, C_{sp^2} H), 7.59–7.74 (3H, m, C_{sp^2} H), 7.38–7.46 (2H, m, C_{sp^2} H), 6.94 (1H, d, $J = 7.4$ Hz), 2.50 (3H, s, CH_3).

3-Anilino-3-carbonyl-3,4-dihydrocoumarin (5). To the alcoholic solution of 2.18 g (0.01 mol) of 3-carbethoxycoumarin, 0.93 g (0.01 mol) of aniline was added with stirring. The reaction mixture with TLC control was stirred for 10 h. After distilling off the solvent on a vacuum evaporator and drying of the residue **5** on an air for 10 h and its recrystallization from DCE-hexane yield of the product **5** was 1.77 g (57%), mp 252–253 °C, R_f 0.75 (1/2, EtOAc/hexane as eluent). Found: C 72.27; H 4.02; N 5.16. $C_{16}H_{11}NO_3$. Calculated, %: C 72.45; H 4.18; N 5.28. FTIR spectrum, ν , cm^{-1} : 3238 (N–H), 3047 (C_{sp^2} –H), 1698, 1719 (C=O), 1248 (C–N). 1H NMR spectrum ($CDCl_3$), ppm: 10.90 (1H, s, NH), 9.00 [1H, s, C(4) $_{sp^2}$ H], 7.68–7.76 (4H, m, C_{sp^2} H), 7.36–7.47 (4H, m, C_{sp^2} H), 7.14–7.19 (1H, m, C_{sp^2} H).

3-Ethoxycarbonyl-4-(isopropyl-o-carborane)-3,4-dihydrocoumarin (7). 2.18 g (0.01 mol) of 3-carbethoxycoumarin was added to a benzene solution of 0.01 mol of 1-isopropyl-2-lithium-*o*-carboran obtained from 1.86 g (0.01 mol) of isopropyl-*o*-carboran and 0.011 mol (1.5N) 7.33 ml of a BuLi solution. The mixture was stirred for 1 h under an inert atmosphere, treated with dilute HCl and then extracted with benzene. After distilling off the solvent on a vacuum evaporator and recrystallizing the residue in EtOH yield of the product **7** was 3.27 g (80%), mp 189–191 °C, R_f 0.67 (1/2, EtOAc/hexane as eluent). Found, %: C 50.29; H 6.72; B 26.56. $C_{17}H_{28}B_{10}O_4$. Calculated, %: C 50.48; H 6.98; B 26.73. FTIR spectrum, ν , cm^{-1} : 2987 (C_{sp^2} –H), 2906 (C_{sp^3} –H), 1732, 1755 (C=O), 2576, 2616 (B–H). 1H NMR spectrum ($CDCl_3$), δ , ppm (J , Hz): 7.13–7.25 (3H, m, C_{sp^2} H), 7.38–7.42 (1H, m, C_{sp^2} H), 5.3 (1H, d, $J = 7.2$), 4.21 (1H, d, $J = 7.2$), 1.34–1.4 [6H, dd, $J = 6.8$, $CH(CH_3)_2$], 2.59–2.63 [1H, m, $CH(CH_3)_2$], 4.04 (2H, m, CH_2CH_3), 1.6–2.5 (10H, m, BH), 1.0 (3H, t, $J = 7.1$, CH_2CH_3).

3-Carbonyl-3-isopropyl-o-carboranoyl coumarin (8). 1.34 g (0.005 mol) of 3-bromo-3-carbonyl-3,4-dihydrocoumarin (**6**) was added to a solution of 0.005 mol of 1-isopropyl-2-lithium-*o*-carboran in 5 ml benzene. The mixture was stirred for 3 h under an inert atmosphere, treated with dilute HCl and extracted with benzene. After distilling off the solvent on a vacuum evaporator and recrystallizing in DCE-hexane, the residue yield of the product **8** was 1.41 g (62%), mp 182–185 °C (DCE-hexane), R_f 0.68 (1/2, EtOAc/hexane as eluent). Found, %: C, 51.40; H, 6.32; B, 28.88. $C_{16}H_{24}B_{10}O_3$. Calculated, %: C, 51.59; H, 6.49; B, 29.02. FTIR spectrum, ν , cm^{-1} : 2980, 3028 (C_{sp^2} –H), 2573 (B–H), 1606, 1720 (C=O). 1H NMR spectrum ($CDCl_3$), ppm (J , Hz): 9.00 [1H, s, C(4) $_{sp^2}$ H], 7.25 (1H, m, C_{sp^2} H), 7.52–7.53 (3H, m, C_{sp^2} H); 0.89–0.95 (2H, m, CH_2), 1.37–1.45 (6H, dd, $J = 6.8$, $CH(CH_3)_2$), and 2.5 (1H, m., $CH(CH_3)_2$); 1.65–2.4 (10H, m, BH).

3-Carbonyl-3-isopropyl-o-carboranoyl-4-(isopropyl-o-carborane)-3,4-dihydrocoumarin (9). 1.34 g (0.005 mol) of 3-bromo-3-carbonyl-3,4-dihydrocoumarin (**8**) is added to solution of 0.01 mol of 1-isopropyl-2-lithium-*o*-carboran in 8 ml benzene. The mixture was stirred for 3 h under an inert atmosphere, after completion of the reaction (monitored by TLC), the mixture was treated with dilute HCl, and then extracted with benzene. After distilling off the solvent on a vacuum evaporator and recrystallizing in DCE-hexane. Yield of the product **9** amounted 1.66 g (51%), mp 191–195 °C (DCE-hexane), R_f 0.72 (1/2, EtOAc/hexane as eluent). Found, %: C 44.97; H 7.42; B 38.52. $C_{21}H_{42}B_{20}O_3$. Calculated, %: C 45.14; H 7.58; B 38.69. FTIR spectrum, ν , cm^{-1} : 2958 (C_{sp^2-H}), 2572, 2620 (B–H), 1608, 1720 (C=O). 1H NMR spectrum ($CDCl_3$), ppm (J , Hz): 7.23 (1H, m, $C_{sp^2}H$), 7.52–7.53 (3H, m, $C_{sp^2}H$), 5.21 (1H, d, $J = 7.2$), 4.3 (1H, d, $J = 7.2$), 0.87–0.94 (2H, m, CH_2), 1.38–1.46 [12H, dd, $J = 6.8$, $2CH(CH_3)_2$], and 2.5 (2H, m, $2CH(CH_3)_2$); 1.65–2.4 ppm (20H, m, BH).

3-Indolo-3-carbonyl-4-(isopropyl-o-carborane)-3,4-dihydrocoumarin (10). 1.62 g (0.005 mol) of 3-indolo-3-carbonyl-3,4-dihydrocoumarin (**3**) was added at room temperature to the solution of 0.005 mol of 1-isopropyl-2-lithium-*o*-carboran in 5 ml benzene. The mixture was stirred for 3 h under argon atmosphere with TLC monitoring. After 5 h the reaction mixture was treated with dilute HCl, and extracted with benzene. After distilling off the solvent on a vacuum evaporator and recrystallizing in benzene-petroleum ether, the residue yield of the product **10** was 1.67 g (65%), mp 180–183 °C (benzene-petroleum ether), R_f 0.76 (2/3, EtOAc/hexane as eluent). Found, %: C 57.63; H 6.28; B 20.64. $C_{25}H_{33}B_{10}NO_4$. Calculated, %: C 57.78; H 6.40; B 20.80. FTIR spectrum, ν , cm^{-1} : 2980 (C_{sp^2-H}), 2568, 2615 (B–H), 1672, 1739 (C=O), 1231 (C–N). 1H NMR spectrum ($CDCl_3$), ppm (J , Hz): 1.01 (3H, t, $J = 7.1$, CH_2CH_3), 1.33–1.42 [6H, dd, $J = 6.8$ Hz, $CH(CH_3)_2$], 2.57–2.63 [1H, m, $CH(CH_3)_2$], 3.48 (1H, d, $J = 7.2$, $C_{sp^3}H$), 5.3 (1H, d, $J = 7.2$, $C_{sp^3}H$), 4.01–4.15 (2H, m, CH_2CH_3), 6.92–7.91 (9H, m, $C_{sp^2}H$), 1.6–2.3 (10H, m, BH).

3-(2-Amino-6-methylpyridino)-3-carbonyl-4-(isopropyl-o-carboran)-3,4-dihydrocoumarin (11). 0.33 g (0.001 mol) of 3-(2-amino-6-methylpyridino)-3-carbonyl-3,4-dihydrocoumarin (**4**) was added at room temperature to the solution of 0.001 mol 1-isopropyl-2-lithium-*o*-carboran in 5 ml benzene. The mixture was stirred for 3 h under argon atmosphere and then was treated with dilute HCl and extracted with benzene. After distilling off the solvent on a vacuum evaporator and recrystallizing in THF–hexane mixture, the residue yield of the product **11** was 0.44 g (84%), mp 159–162 °C, R_f 0.75 (1/5, EtOAc/hexane as eluent). Found: C 53.88; H 6.30; B 22.98. $C_{21}H_{30}B_{10}N_2O_3$. Calculated, %: C 54.06; H 6.48; B 23.17. FTIR spectrum, ν , cm^{-1} : 3247 (N–H), 2976 (C_{sp^2-H}), 2565, 2615 (B–H), 1670, 1712 (C=O). 1H NMR spectrum ($CDCl_3$), ppm (J , Hz): 1.19–1.29 (6H, dd, $J = 6.8$, $CH(CH_3)_2$), 2.5 [1H, m, $(CH(CH_3)_2)$], 4.71 (1H, s, NH), 7.16–7.21 (3H, m, $C_{sp^2}H$), 7.34 (1H, m, $C_{sp^2}H$), 6.65–6.77 (1H, m, $C_{sp^2}H$), 6.93–7.00 (1H, m, $C_{sp^2}H$), 7.76–7.77 (1H, m, $C_{sp^2}H$), 3.45 (1H, d, $J = 7.2$, $C_{sp^3}H$), 5.2 (1H, d, $J = 7.2$, $C_{sp^3}H$), 1.4–2.2 (10H, m, BH), 1.75 (3H, s, CH_3).

3-anilino-3-carbonyl-4-(isopropyl-o-carboran)-3,4-dihydrocoumarin (12). 0.38 g (0.00125 mol) of 3-anilino-3-carbonyl-3,4-dihydrocoumarin (**5**) was added at room temperature to the solution of 0.00125 mol of 1-isopropyl-2-lithium-*o*-carboran in 5 ml benzene. The mixture was stirred for 3 h under argon atmosphere; and then it was treated with dilute HCl, and extracted with benzene. After distilling off the solvent on a vacuum evaporator and recrystallizing in DCE-hexane mixture, the residue yield of the product **12** was 0.54 g (87%), mp >400 °C (DCE-hexane), R_f 0.76 (1/5, EtOAc/hexane as eluent). Found, %: C 55.75; H 6.33; B 23.80. $C_{21}H_{29}B_{10}NO_3$. Calculated, %: C 55.86; H 6.47; B 23.94. FTIR spectrum, ν , cm^{-1} : 3289 (N–H), 2982, 3047 (C_{sp^2} –H), 2566, 2615 (B–H), 1648, 1705 (C=O). 1H NMR spectrum ($CDCl_3$), ppm (J , Hz): 1.27–1.40 [6H, dd, $J = 6.8$, $(CH_3)_2CH$], 3.52 [1H, m, $CH(CH_3)_2$], 6.69–6.77 (1H, m, $C_{sp^2}H$), 7.10–7.23 (3H, m, $C_{sp^2}H$), 7.35–7.40 ppm (1H, m, $C_{sp^2}H$), 7.68–7.75 (4H, m, $C_{sp^2}H$); 3.45 (1H, d, $J = 7.2$, $C_{sp^3}H$), 5.3 (1H, d, $J = 7.2$, $C_{sp^3}H$), 3.64 (1H, s, NH) 1.5–2.3 (10H m, BH).

This study was funded by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (grant No AP05130947 “Setting the stage for boron neutron capture therapy of cancer in the Republic of Kazakhstan”).

REFERENCES

- [1] Peng X.-M., Damu G.L.V., Zhou C.-H. Current developments of coumarin compounds in medicinal chemistry // *Curr. Pharm. Des.* 2013. Vol. 19, N 21. P. 3884-3930.
- [2] Asadipour A., et al. Novel coumarin-3-carboxamides bearing N-benzylpiperidine moiety as potent acetylcholinesterase inhibitors // *Eur. J. Med. Chem.* 2013. Vol. 70. P. 623-630.
- [3] Zhou X., et al. Design, synthesis, and acetylcholinesterase inhibitory activity of novel coumarin analogues // *Bioorg. Med. Chem.* 2008. Vol. 16, N 17. P. 8011-8021.
- [4] Abdel-Wahab B.F., Mohamed H.A., Farhat A.A. Ethyl coumarin-3-carboxylate: Synthesis and chemical properties // *Org. Commun.* 2014. Vol. 7, N 1. P. 1-27.
- [5] Abdou M.M., El-Saeed R.A., Bondock S. Recent advances in 4-hydroxycoumarin chemistry. Part I: Synthesis and reactions // *Arab. J. Chem.* 2019. Vol. 12. P. 88-121
- [6] Nakamura H., Kirihata M. Boron Compounds: New Candidates for Boron Carriers in BNCT // *Neutron Capture Therapy*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. P. 99-116.
- [7] Barth R.F. et al. Boron Neutron Capture Therapy of Cancer: Current Status and Future Prospects // *Clin. Cancer Res.* 2005. Vol. 11. P. 3987-4002.
- [8] Yura Y., Fujita Y. Boron neutron capture therapy as a novel modality of radiotherapy for oral cancer: Principle and antitumor effect // *Oral Sci. Int.* 2013. Vol. 10, N 1. P. 9-14.
- [9] Barth R.F. et al. Current status of boron neutron capture therapy of high grade gliomas and recurrent head and neck cancer // *Radiat. Oncol. BioMed Central.* 2012. Vol. 7, N 1. P. 146.
- [10] Nedunchezian K. et al. Boron Neutron Capture Therapy – A Literature Review. // *J. Clin. Diagn. Res. JCDR Research & Publications Private Limited.* 2016. Vol. 10, N 12. P. ZE01-ZE04.
- [11] Yanagie H. et al. Dosimetric evaluation of neutron capture therapy for local advanced breast cancer // *Appl. Radiat. Isot.* 2009. Vol. 67. P. S63-S66.
- [12] Garabalino M.A. et al. Boron biodistribution for BNCT in the hamster cheek pouch oral cancer model: Combined administration of BSH and BPA // *Appl. Radiat. Isot.* 2014. Vol. 88. P. 64-68.
- [13] Sumitani S., Oishi M., Nagasaki Y. Carborane confined nanoparticles for boron neutron capture therapy: Improved stability, blood circulation time and tumor accumulation // *React. Funct. Polym. Elsevier.* 2011. Vol. 71, N 7. P. 684-693.
- [14] Moss R.L. Critical review, with an optimistic outlook, on Boron Neutron Capture Therapy (BNCT) // *Appl. Radiat. Isot.* 2014. Vol. 88. P. 2-11.

- [15] Grimes R.N. Carboranes. Netherland: Elsevier, 2017. 1041 p.
- [16] Kazantsev A. V., Narembekova A., Epp A.A. Reactions of lithium derivatives of *o*- and *m*-carboranes with 5,6-benzocoumarin and 5,6-benzo-3-ethoxycarbonylcoumarin // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84, N 8. P. 1531-1534.
- [17] Kazantsev A.V., Otrashchenkov E.A., Aksartov M.M. Reaktsii Li- i Mg-proizvodnyih zameschyonnyih *o*- i *m*-karboranov s 3-karbetoksikumarinom i kumarinom // Zhurnal organicheskoy himii. 2002. Vol. 38, N 11. P. 1691-1696.
- [18] Kazantsev A. V., Otrashchenkov E.A., Aksartov M.M. Some Specific Features of Conjugate Addition Reactions with Lithium and Magnesium *o*-Carborane Derivatives // Russ. J. Org. Chem. 2004. Vol. 40, N 3. P. 364-367.
- [19] Danlyibaeva G.A., Zhyilkibaev A.A., Ryikov V.A., Tritsek V.S., Silaev D.V. A.E.G. Tsitotoksichnost karboranilsoderzhaschih soedineniy // Biotehnologiya. Teoriya i praktika. 2012. Vol. 3. P. 49-54.
- [20] Nadeem S., Arshad M. Synthesis of some new coumarin incorporated thiazolyl semi-carbazones as anticonvulsants // Acta Pol. Pharm. Presses universitaires de France. 1999. Vol. 66. P. 167-168.
- [21] Soni J.N., Soman S.S. Reactions of coumarin-3-carboxylate, its crystallographic study and antimicrobial activity // Der Pharma Chemica. 2014. Vol. 6. P. 396-403.
- [22] Armarego W.L.F. Purification of Laboratory Chemicals. Eighth Edition. Canberra: Elsevier, 2017. 1198 p.

Резюме

И. В. Корольков, Е. Г. Горин, А. В. Казанцев, О. Мухан, А. К. Ташенов

ОРЫНБАСҚАН КУМАРИНДЕР МЕН ОЛАРДЫҢ КАРБОРАНДЫ ТУЫНДЫЛАРЫ СИНТЕЗИ ІСІККЕ ҚАРСЫ ПРЕПАРАТТАР РЕТІНДЕ ПРЕПАРАТАРДЫҢ ЖӘНЕ АУЫСТЫРЫЛҒАН КУМАРИНДЕРДІҢ СИНТЕЗИ

Берілген жұмыста 3-ацетилкумарин және 3-карбэтоксикумарин орынбасқан кумариндер қатарының С-металдық карборан туындыларымен қосарласқан қосылу реакцияларының зерттеу нәтижелері көрсетілген. 3-Карбэтоксикумариннің ароматы азотқұрамды қосылыстармен реакциялары зерттелді. Қолданылған амин негізділігіне реакция бағытының тәуелділігі көрсетілген: төменнегіздік амин 3-карбэтоксикумариннің 4-орынына қосылады, соған сәйкес жоғарынегізді аминдер классикалық карбоксиамидтердің алынуына алып келді. Алынған қосылыстармен изопропил-литий-*o*-карборанмен қосарласқан қосылу реакциясы жүргізілді, нәтижесінде 3-индоло-3-карбонил-4-(изопропил-*o*-карборанил)-3,4-дигидрокумариннің, 3-(2-амино-6-метилпиридино) – 3 – карбонил – 4 - (изопропил-*o*-карборанил)-3,4-дигидрокумариннің және 3-анилино-3-карбонил-4-(изопропил-*o*-карборанил)-3,4-дигидрокумариннің алынуына алып келді. Сондай-ақ, литийкарборан 3-ацетилбромкумарин беретін кезде 1:1 арақатынасында 3-карбонил хлорид-3-изопропил-*o*-карборанил кумарин өнімі, ал 1:2 қатынасы қосарланған қосылу карборан бойынша ацильді тобының өнімі және 4 ереже лактон сақиналар-3-карбонил-3-изопропил-*o*-карборанил-4-(изопропил-*o*-карборан)-3,4-дигидрокумарин реакцияның ерекшеліктері өтуіне көрсетілген.

Түйін сөздері: 3-карбэтоксикумарин, 3-ацетилкумарин, *o*-карборан, БНЗТ, органикалық синтез.

Резюме

И. В. Корольков, Е. Г. Горин, А. В. Казанцев, О. Мухан, А. К. Таиенов

**СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ КУМАРИНОВ
И ИХ КАРБОРАНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПРОТИВОРАКОВЫХ ПРЕПАРАТОВ**

В данной работе представлены результаты исследований реакций сопряженного присоединения С-металлических производных карборанов в ряду замещенных кумаринов – 3-карбэтоксикумарина и 3-ацетилкумарина. Изучены реакции 3-карбэтоксикумарина с ароматическими азотсодержащими соединениями. Показана зависимость направления реакции от основности взятого амина: низкоосновный амин присоединяется в 4-положении 3-карбэтоксикумарина, в то время как высокоосновные амины привели к получению классических карбоксамидов. Полученные соединения введены в реакцию сопряженного присоединения с изопропилитий-*o*-карбораном, что приводило к образованию 3-индоло-3-карбонил-4-(изопропил-*o*-карборанил)-3,4-дигидрокумарина, 3-(2-амино-6-метилпиридино)-3-карбонил-4-(изопропил-*o*-карборанил)-3,4-дигидрокумарина и 3-анилино-3-карбонил-4-(изопропил-*o*-карборанил)-3,4-дигидрокумарина. Также показаны особенности протекания реакции литийкарборана с 3-ацетилбромкумарином, дающей при соотношении 1:1 продукт 3-карбонил-3-изопропил-*o*-карборанил кумарин, а при соотношении 1:2 продукт двойного присоединения карборана по ацильной группе и в 4 положение лактонного кольца - 3-карбонил-3-изопропил-*o*-карборанил-4-(изопропил-*o*-карборан)-3,4-дигидрокумарин.

Ключевые слова: 3-карбэтоксикумарин, 3-ацетилкумарин, *o*-карборан, БНЗТ, органический синтез.

ZH. K. KAIRBEKOV¹, N. T. SMAGULOVA¹, A. S. MALOLETNEV², D. S. ZHANABAEV¹

¹Scientific Research Institute of New Chemical Technologies and Materials Affiliated State Enterprise, Al-Farabi Kazakh National University Republican State Enterprise, Almaty, Republic of Kazakhstan,

²Moscow State Mining University, Moscow, Russia

CATALYTIC PROCESSING OF A MIXTURE OF DISTILLATE FRACTIONS OF COAL TAR AND CRUDE COKING BENZENE

Abstract. It was shown that the yield of benzene increases by 1.4 and yield of naphthalene increases by 1.9%, respectively, due to hydrodealkylation and hydrocracking of aromatic hydrocarbons as a result of high-temperature hydrogenation of a mixture of crude benzene and naphthalene fraction after recycle of residue in the composition of products with residue recycle. It was established that the yield of a product of hydrogenation increases up to 98.2% with hydrogenation of hydrotreated feedstock with the addition of residue after naphthalene extraction compared with 97.0% with hydrogenation of hydrotreated feedstock.

Key words: coke-chemical tar, semi-coking, tetralin, tar fractions with boiling points up to 180, 180-230 and 230-280°C, naphthalene, benzene.

At present, due to the tightening of requirements for the quality of feedstock for organic syntheses, the growing need for benzene and naphthalene, research and experimental work are underway in the countries of near and far abroad to improve the hydrogenation processes of coke-chemical feedstock.

Naphthalene fractions of coal (coke-chemical) tar and technical grades of naphthalene are the objects of research aimed at developing the conditions for their hydrogenation purification of impurities of sulfur compounds, unsaturated hydrocarbons, etc., as well as at obtaining tetralin. However, the resulting tetralin is difficult to extract in its pure form with its low concentration in a product of hydrogenation. Therefore, studies are being carried out in parallel to develop the conditions for hydrogenation making it possible to purify naphthalene with a minimum depth of its hydrogenation.

Studies on the hydrogenation of naphthalene-containing products (crude naphthalene fractions, press runoffs, etc.) were aimed at developing optimal conditions for producing sulfur-free naphthalene and tetralin, as well as at increasing the yield of naphthalene as a result of hydrodemethylation of its homologues contained in the feedstock [1]. It should be noted that the processing of press runoffs by a coke plant is of particular interest, since they do not currently find qualified use.

The hydrocracking reactions of saturated hydrocarbons and hydrodealkylation of aromatic hydrocarbons are intensively developed at high-temperature hydrogenation, carried out at a temperature of 500°C and higher, along with the removal of sulfur-, oxygen-, and nitrogen-containing compounds. As a result, the

naphthalene yield and its concentration in the products of hydrogenation increases as compared with the feedstock, the technology of its extraction is simplified. In particular, it becomes possible to apply the method of precision fractional distillation to obtain 99% and cleaner naphthalene with a high degree of recovery from the potential. Hydrogenates containing 82-85% of naphthalene, 0.3-0.5% of tetralin and 0.0031-0.0017% of sulfur were obtained when hydrogenating naphthalene fractions of the Zaporozhye Coke Plant and Gubakha Coke Plant (400-550°C, 5 MPa, feed space velocity is 0.5 kg/l·h, gas supply containing 50% of H₂ is 1.5 m³/kg, Al-Co-Mo catalyst, steam supply is 15% for feedstock). The yield of a product of hydrogenation, containing 90.8% of naphthalene, 0.4% of tetralin and 0.0015% of sulfur was 96.5% when hydrogenating processing naphthalene tar fraction of the Novolipetsk Metallurgical Plant in similar conditions [1]. It was shown that, naphthalene practically does not hydrogenate at a temperature of 550°C, but demethylation reactions of methylnaphthalenes intensively proceed.

It was found in the paper [2] that catalytic hydrogenation of a mixture of crude benzene and naphthalene fraction of coke-chemical tar under a pressure of 5 MPa (hydrogen-containing gas contained 50-55% of H₂) and a temperature of 560-580 °C over the Al-Co-Mo catalyst produces a product of hydrogenation for complete extraction of aromatic hydrocarbons using precision fractional distillation. Similar results were obtained when using the MoHNaY zeolite-containing catalyst, but at a lower temperature of 475 °C [3-5]. The presence of large hydrogen resources at the Kazakhstan Coke Plant determines the prospects for the widespread introduction of processes for the production of sulfur-free naphthalene, high-purity benzene, tetralin and other hydrogenation processing of coal (coke) tar. The prospect of the implementation of this direction on an industrial scale is due to the availability of industrial equipment of the necessary capacity, produced by the enterprises of Kazakhstan, which is significant, since it does not require additional investments in the creation of the mechanical-engineering base.

This article is concentrates on the development of processes for the catalytic hydrogenation of crude naphthalene fractions of coal tar of the Kazakhstan Coke Plant to obtain high-grade sulfur-free naphthalene, high-purity benzene for organic syntheses, as well as to increase the yield of naphthalene.

EXPERIMENTAL PART

The used feedstock was a mixture in a mass ratio of 3:1 of crude coke-chemical benzene and naphthalene fraction with a boiling point of 180-230°C of coal tar obtained at the enterprise SaryArkaSpetskoks JSC (Karaganda, Republic of Kazakhstan).

Hydrogenation was carried out in a flow laboratory high-pressure unit with a hollow reactor with a volume of 0.25 dm³ with an agitator (figure 1). The feedstock in a mixture with ground up catalyst were placed in a reactor, which was previously purged with argon at an initial pressure of 4 MPa. Heating of the reactor was turned on, and upon reaching 150 °C an agitator was turned on too. The

temperature was measured with a thermocouple and automatically maintained to an accuracy of $\pm 2^{\circ}\text{C}$. The group hydrocarbon composition of the feedstock and the resulting products of hydrogenation were determined on the CHROMOTEK chromatograph (Germany), the sulfur content was determined using a POST LEKI P1437 device (Germany).

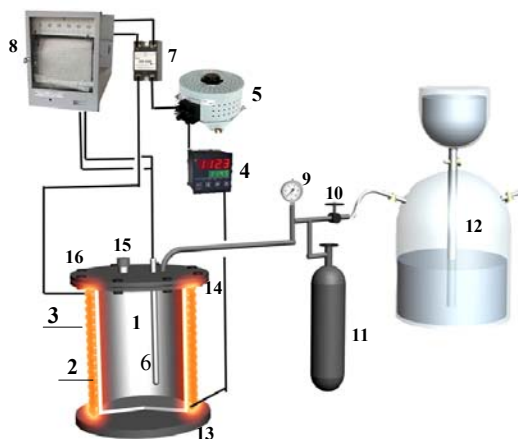


Figure 1 –
The scheme of the laboratory flow high pressure unit:
1 – reactor; 2 – insert; 3 – heater;
4 – ammeter; 5 – voltage regulator;
6 – thermocouple (chromel – copel);
7 – relay; 8 – KSP-4; 9 – pressure gage;
10 – fine adjustment valve;
11 – cylinder with hydrogen (or inert gas);
12 – gas meter; 13 – agitator;
14 – sealing device; 15 – plug;
16 – sealing bolts

RESULTS AND DISCUSSION

Experiments on the hydrogenation of a mixture of benzene: naphthalene fraction = 3:1 (characteristic of which was as follows (wt.%): saturated hydrocarbons 2.9; benzene 47.6; toluene 12.8; xylenes 3.8; ethylbenzene 0.9; C9 aromatic hydrocarbons 3.6; tetralin + methyltetraline 15.8; naphthalene 10.2; 2-methylnaphthalene 0.9; 1-methylnaphthalene 0.1; other compounds 4.1; sulfur content <0.001) were carried out at 4, 0-5.0 MPa, preferably 4.0 MPa, temperature 400-580°C, preferably 450 °C, ratio of H_2 :feedstock = 12:1 (mol), Mo-containing catalyst on HNaY zeolite. To increase the yield of a product of hydrogenation and improve the quality of benzene and naphthalene, the feedstock was preliminarily subjected to ozonation for 30, 60, 90 minutes, preferably 60 minutes, at 20°C and atmospheric pressure. Ozonation was carried out on a PV-5 laboratory ozonizer at 20°C and atmospheric pressure in a bubble-type reactor with a continuous supply of an ozone-air mixture (2.16 mol% of ozone) with rates of 0.25 and 2.0 ml/min [5]. Considering the results of studies [4] to determine the effect of ozonation on the hydrogenation process of the semi-coking tar of Shubarkol coal, 60 minutes were chosen as the duration of ozonation. Then the ozonized mixture of crude coke-chemical benzene and naphthalene tar fraction was subjected to high-temperature hydrogenation. The results of high-temperature hydrogenation of preliminary ozonated feedstock are shown in table 1.

Table 1 shows that the deposition of coke on the catalyst during the process at 450°C is 1.2% less than at 525°C. However, when hydrogenating the feedstock at 525°C, an increase in the naphthalene yield by 1.6% and a yield of a product of

Table 1 – Results of high-temperature hydrogenation of preliminary ozonated feedstock (4,0 MPa, ozonation time is 60 minutes, benzene:naphthalene fraction = 3:1, H₂:feedstock = 12:1 (mol), Mo-containing catalyst on HNaY zeolite)

Indicator	Temperature, °C	
	450	525
Liquid yield, wt. %	93.8	96.6
Gas yield (C ₁ –C ₄), wt. %	5.2	3.1
Hydrogen consumption, wt. %	1.0	0.8
Coke content on catalyst, wt. %	2.4	3.6
Yield of purified products with precision fractional distillation wt. %:		
benzene	56.0	51.2
naphthalene	22.3	23.9

hydrogenation of 96.6% compared to 93.8% at 450°C was observed. Precision fractional distillation was used to extract commercial benzene and naphthalene from a product of hydrogenation obtained at 525°C. The head fraction was distilled from the a product of hydrogenation, and then benzene, toluene, fractions with a boiling point of 120-150 and 150-180°C (solvents) and naphthalene were extracted.

The products obtained during distillation had the following quality indicators: naphthalene salts – crystallization temperature was of +78.6°C and sulfur content was less than 0.0002%. The crystallization temperature of benzene was +5.41°C, density $\rho_4^{20} = 0.8783$, iodine value was less than 0.05 g J₂/per 100 g of a product, sulfur content was 0.00014%, which meets the requirements of GOST 9572-93 for high-purity benzene for organic synthesis.

The aromatic hydrocarbons C₇-C₉ and C₁₁ should return to the process in the amount of ~ 25-30% in the form of recycled material after extraction of benzene and naphthalene, since feedstock it is not fully converted to benzene, naphthalene and gas during its one pass.

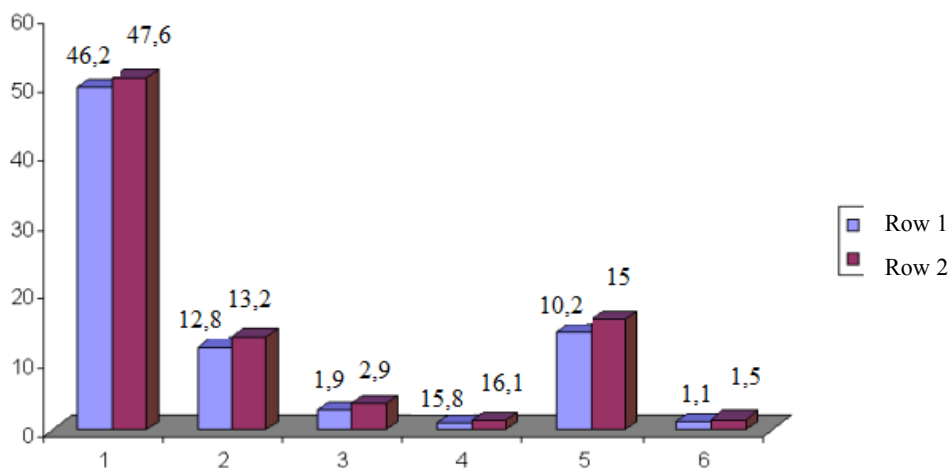
The results of high-temperature hydrogenation of a mixture of crude coke-chemical benzene and naphthalene fraction (3:1) after recycle of residue are shown in table 2 and figure 1.

Table 2 shows that an increase in the yield of a product of hydrogenation was noted – 98.2% with the hydrogenation of hydrotreated feedstock with the addition of residue after naphthalene extraction, compared to 97.0% with hydrogenation of hydrotreated feedstock. The gas yield during hydrogenation of hydrotreated feedstock with the addition of residue after naphthalene extraction is 1.2 wt. %. And also coke content on catalyst increases from 0.6 wt. to 3.6 wt. % Hydrogen consumption during hydrogenation of hydrotreated feedstock with the addition of residue after naphthalene extraction is 0.8 wt. %.

Table 2 – Results of high-temperature hydrogenation of a mixture of crude coke-chemical benzene and naphthalene fraction after recycle of residue

Indicator	Hydrotreated feedstock	Hydrotreated feedstock + residue after naphthalene extraction
Liquid yield, wt. %	97.0	98.2
Gasyield (C ₁ –C ₄), wt. %	2.2	1.2
Hydrogen consumption, wt. %	0.2	0.8
Coke content on catalyst, wt. %	0.6	3.6

Figure 2 shows that the yield of benzene increases by 1.4 and yield of naphthalene increases by 1.9%, respectively, due to hydrodealkylation and hydrocracking of aromatic hydrocarbons in the composition of products with residue recycle.



row 1 – hydrotreated feedstock; row 2 – mixture (75:25) of hydrotreated feedstock and residue after naphthalene extraction. 1 – benzene; 2 – toluene; 3 – decalin and methylindan; 4 – tetralin; 5 – naphthalene; 6 – methylnaphthalenes.

Figure 2 – Chemical composition of high-temperature hydrogenation products of a mixture of crude benzene and naphthalene fraction after residue recycle (wt. %)

Conclusion. Thus, it was shown that the yield of a product of hydrogenation increases up to 98.2% with hydrogenation of hydrotreated feedstock with the addition of residue after naphthalene extraction compared with 97.0% with hydrogenation of hydrotreated feedstock. This increase is due to hydrodealkylation and hydrocracking of aromatic hydrocarbons.

Acknowledgement. The paper is prepared according to the project AP05132699 «Hydrogenation processing of distillate fractions of coal semi-coking tar from the Shubarkol deposit to produce sulfur-free naphthalene, benzene and tetralin».

РЕПЕРЕСЕС

[1] Krichko A.A., Skvortsov D.V., Sovetova L.S. The use of hydrogenation processes in the processing technology of coke-chemical products // Tr. IGI. M.: IOTT Publishing house, 1968. Vol. 13, N 4. P. 172-182.

[2] Krichko A.A., Skvortsov D.V., Sovetova L.S., Titova T.A., Filippov B.S. The use of hydrogenation processes in the processing technology of coke-chemical products // Tr. IGI. M.: IOTT Publishing house, 1970. Vol. 25, N 1. P. 169-174.

[3] Balandin A.A. The current state of the multiplet theory of heterogeneous catalysis. M.: Nauka, 1968. 202 p.

[4] Krichko A.A., Petrov Yu.I., Golovina G.S. High-temperature hydrogenation of C6–C9 aromatic hydrocarbons in the presence of a chromium catalyst // Chemistry of a solid fuel. 1981. Vol. 2. P. 70-75.

[5] Makarov G.N., Kharlampovich G.D. Chemical technology of solid fossil fuels. M.: Chemistry, 1986. 312 p.

[6] Kairbekov Zh.K., Maloletnev A.S., Smagulova N.T., Sabitova A.N. Ozonolysis of coal semi-coking tar of the Shubarkol deposit // Solid fuel chemistry. 2018. N 5. P. 46-53.

Резюме

Ж. Қ. Қайырбеков, Н. Т. Смағұлова, А. С. Малолетнев, Д. С. Жанабаев

ТАС КӨМІР ШАЙЫРЫНЫҢ ДИСТИЛЛЯТТЫҚ ФРАКЦИЯСЫ МЕН ШИКІ
КОКСОХИМИЯЛЫҚ БЕНЗОЛ ҚОСПАСЫН КАТАЛИТИКАЛЫҚ ӨНДЕУ

Тас көмір шайырының дистилляттық фракциясы мен шикі коксохимиялық бензол қоспасын қалдықты рециркулирлеуден кейін жоғары темпетратурада гидроөңдеу, қалдықты рециркулирлеу арқылы алынған өнімдердің құрамында бензол шығымын 1,4 %-ға нафталин шығымын 1,9 %-ға ароматты көмірсутектердің гидрокрекингтелуі және гидроделалкилирленуі нәтижесінде артатындығын көрсетті. Нафталинді бөліп алғаннан кейінгі қалдықты, гидротазаланған шикізатқа қайта қосып гидрогендеу арқылы гидрогенизат шығымының гидротазаланған шикізатты гидрогендеумен салыстырғанда 97,0 %-дан 98,2%-ға артатындығы орныналды.

Түйін сөздер: коксохимиялық шайыр, жартылай кокстеу, тетралин, 180 дейін, 180-230 және 230-280°C қайнайтын шайыр фракциялары, нафталин, бензол.

Резюме

Ж. К. Каирбеков, Н. Т. Смагулова, А. С. Малолетнев, Д. С. Жанабаев

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА СМЕСИ
ДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ
И СЫРОГО КОКСОХИМИЧЕСКОГО БЕНЗОЛА

Показано, что в результате высокотемпературной гидрогенизации смеси сырого бензола и нафталиновой фракции после рециркуляции остатка в составе продуктов увеличивается выход бензола на 1,4 и нафталина на 1,9% соответственно за счет гидродеалкилирования и гидрокрекинга ароматических углеводородов. Установлено, что при гидрогенизации гидроочищенного сырья с добавлением остатка после выделения нафталина увеличился выход гидрогенизата до 98,2 % по сравнению с 97,0 % при гидрогенизации гидроочищенного сырья.

Ключевые слова: коксохимическая смола, полукоксование, тетралин, фракции смолы с т. кип. до 180, 180-230 и 230-280°C, нафталин, бензол.

МАЗМҰНЫ

Хроника

Қазақ КСР Ғылым академиясының ұйымдастырушысы әрі тұңғыш Президенті академик Қаныш Имантайұлы Сатпаевтың туғанына 120 жыл.....	6
Қаныш-ағасенімі (Еділ Ерғожинге).....	7
КСРО Жоғарғы Кеңесінің Қазақ КСР Ғылым академиясы Химия ғылымдары институтын Еңбек Қызыл Ту орденімен марапаттау туралы Жарлығы.....	8
Қазақ КСР Ғылым академиясының жаңа мүшелері.....	9
ҚР ҰҒА-ның академигі Ш. Чокіннің Қазақстан Республикасы Президенті Н.Ә. Назарбаевқа жазған хаты.....	11
Қазақстан Республикасы Президентінің «Қазақстан Республикасында ғылыми қызметті ұйымдастыру жүйесін жетілдіру жөніндегі шаралар туралы» Жарлығы.....	13
Қазақстан Республикасындағы Ұлттық бизнес-рейтинг қорытындысы.....	14
<i>Антон Людмила. Наурыз.....</i>	16
<i>Антон Людмила. Алғыс.....</i>	17
<i>Ерғожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Мельников Е.А. Сорбциялық және мембраналық әдістермен мұнай өңдеу зауыттарының айналма суының сапасын жоғарылату.....</i>	18
<i>Ағатаева А.А., Еркемова Қ.Е., Қайыңбаева Р.А., Чернякова Р.М., Жүсіпбеков Ө.Ж., Түсіпқалиев Е.А. Бірқатар факторлардың $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ және $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ жүйелеріндегі өзара әрекеттесу процесіне әсерін зерттеу. 2-хабарлама. $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$ жүйесіндегі 5-300 мин. аралығында алынған өзара әрекеттесу өнімдерін ИҚ-спектрлік зерттеу.....</i>	28
<i>Джумадилов Т.К., Кондауров Р.Г., Иманғазы А.М. Поли-4-винилпиридин және поли-2-метил-5-винилпиридин гидрогельдері мен сирек жер элементтер иондарының сорбциялық сипаттамалары.....</i>	40
<i>Жуманова Н.А., Малмакова А.Е., Жумакова С.С., Кошетова Ж.А., Макашева Д., Пралиев К.Д., Ю В.К. Куркуминның синтетикалық аналогтары ретіндегі 3,5-бис(арилден)пиперид-4-ондары.....</i>	49
<i>Михайловская Т.П., Воробьев П.Б., Курмақызы Р., Кадирбеков Қ.А. 3-метилпиридиннің парциалдық тотығуында Ti, Sn, Cr тотықтарымен модифицирленген ванадийтотықты катализаторлардың белсенділігі.....</i>	56
<i>Матвеева И.В., Пономаренко О.И., Солтангазиев Н.Б., Нурсапина Н.А., Назаркулова Ш.Н., Гурин А.Н. Алматы облысының топырақтарындағы ауыр металдар (Қазақстан).....</i>	62
<i>Хайдарова Х.А., Ихтиярова Г.А., Хайдаров А.А., Менглиев А.С. <i>Apis Millifera</i> араларынан хитозан алу әдістемесі.....</i>	69
<i>Воробьев П.Б., Михайловская Т.П., Югай О.К., Серебрянская А.П., Курмақызы Р., Иманғазы А.М. Қышқылдар мен негіздер теориясы негізінде каталитикалық тотығу және тотықтыру аммонолизі механизмі туралы түсініктерді қалыптастыру.....</i>	75
<i>Қайырбеков Ж.Қ., Әубәкіров Е.А., Джелдыбаева И.М., Ермолдина Э.Т. Мұнай өнімдерін термиялық өңдеу кезінде тақтатас пен цеолитті пайдалану.....</i>	84
<i>Ахмедов В.Н., Ниязов Л.Н., Рахимов Ф.Ф., Паноев Н.Ш. Гидролизденген полиакрилонитрилдің негізіндегі гидрофобты кремнийорганикалық полимерлердің алыну әдісі.....</i>	90
<i>Серебрянская А.П., Сейлханов Т.М., Воробьев П.Б. 3-метил-4-цианпиридин және пиридин-3,4-дикарбон қышқылы имидінің синтезі және идентификациясы.....</i>	97
<i>Өмірзақова М.Б., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б., Қайнарбаева Ж.Н. Полимерлік қоспалары бар алициклді полиимид негізіндегі үштік композициялар.....</i>	109
<i>Матвеева И.В., Пономаренко О.И., Дияров А.Е., Нурсапина Н.А., Назаркулова Ш.Н., Гурин А.Н., Ким В.И. Қызылорда қаласының (Қазақстан) азық-түлік өнімдеріндегі ауыр металдардың болуына байланысты денсаулық тәуекелі индексі бағалау.....</i>	118

Жусипбеков У., Ошакбаев М., Утелбаева А., Шекеева К., Торбеков О. Мұнай қалдықтарынан тазартылған сазды катализатор тасымалдаушы ретінде пайдалану.....	126
Жақсылықова Г.Ж., Аппазов Н.О., Құдайбергенов Н.Ж., Асан Н.Е. α-олефиндерді көміртек монооксиді және спирттермен палладийдің фосфинді комплекстері қатысында карбонилдеу.....	134
Қайырбеков Ж.Қ., Джелдыбаева И.М., Ермолдина Э.Т. Көмірді гидрогендеу үшін магнитті композиттер негізінде наноөлшемді темір және темірмолибденді катализаторларды алу.....	141
Өмірзақова М.Б., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б. Алициклді полиимидтің полимер қосындылар негізіндегі үштік композициялардың термиялық қасиеттері.....	148
Сатаева С.С. Ағын сулардағы ауыр металдар иондарын анықтауда Ті-электродын қолдану.....	156
Елемесова Ж.К., Мансуров З.А., Лесбаев Б.Т., Шен Р. Метал оксид негізіндегі көміртекқұрамды энергетикалық композициялық пропелланттың лазерлік тұтануы.....	163
Дәуренбек М.Ә., Мажидбаев А.К., Надилов Р.К. Жаңа материалдарды синтездеудің оңтайлы әдістерін таңдау негізі ретінде құрамында күкіртті прекурсор бар металдардың координациялық қосылыстарының микроқұрылымы мен микроморфологиясын зерттеу....	171
Садыков К.А., Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Калиева Б.К., Калмуратова К.М., Байдуллаева А.К. Жаңа хелаттүзгіш полимерлі сорбенттер алу және зерттеу.....	184
Ахметова Г.С., Пірәлиев К.Д., Мақсатова А.М., Датхаев У.М., Омырзақов М.Т., Коротецкая Н.В., Сейлханов Т.М. Арилоксипропаргилпиперидиндердің орынбасқан туындылары қатарынан инфекцияға қарсы препараттарды іздеу.....	190
Ахтаева М.Б., Азимбаева Г.Е. <i>Cichorium intybus</i> L. және <i>Urtica dioica</i> L. өсімдіктерінің элементтік мөлшері.....	201
Есжанов А.Б., Корольков И.В., Горин Е.Г., Гювен О., Здоровец М.В., Досмагамбетова С.С. ПЭТФ тректік мембраналардың мембраналық сүзу үшін дихлордиметилсилан гидрофобизациялау.....	208
Корольков И.В., Горин Е.Г., <u>Қазанцев А.В.</u> , Мухан О., Ташенов А.К. Орынбасқан кумариндер мен олардың карборанды туындылары синтезі ісікке қарсы препараттар ретінде препараттардың және ауыстырылған кумариндердің синтезі.....	219
Қайырбеков Ж.Қ., Смағұлова Н.Т., Малолетнев А.С., Жанабаев Д.С. Тас көмір шайырының дистилляттық фракциясы мен шикі коксохимиялық бензол қоспасын каталитикалық өңдеу.....	230

СОДЕРЖАНИЕ

Хроника

Организатору и первому Президенту академии наук Казахской ССР, академику Канышу Имантаевичу Сатпаеву 120 лет.....	6
Қаныш-аға сенімі (Еділ Ерғожинге).....	7
Указ Президиума Верховного Совета СССР О награждении Института химических наук Академии наук Казахской ССР орденом Трудового Красного Знамени...	8
Новые члены Академии наук Казахской ССР.....	9
Письмо академика НАН РК Ш. Чокина Президенту Республики Казахстан Н. А. Назарбаеву.....	11
Указ Президента Республики Казахстан «О мерах по совершенствованию системы организации научной деятельности в Республике Казахстан».....	13
Заключение Национального бизнес-рейтинга в Республике Казахстан.....	14
<i>Антон Л. Наурыз</i>	16
<i>Антон Л. Благодарность</i>	17
<i>Ерғожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Мельников Е.А.</i> Повышение качества оборотной воды нефтеперерабатывающих заводов сорбционными и мембранными методами.....	18
<i>Ағатаева А.А., Ермекова К.Е., Кайыңбаева Р.А., Чернякова Р.М., Джусипбеков У.Ж., Тусупкалиев Е.А.</i> Изучение влияния ряда факторов на процесс взаимодействия в системах $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ и $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$. Сообщение 2. ИК-спектроскопическое исследование продуктов взаимодействия в системе $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$, полученных в интервале 5-300 мин.....	28
<i>Джумадилов Т.К., Кондауров Р.Г., Имангазы А.М.</i> Сравнительная характеристика сорбционных свойств поли-4-винилпиридина и поли-2-метил-5-винилпиридина по отношению к ионам редкоземельных элементов.....	40
<i>Жуманова Н.А., Малмакова А.Е., Жумакова С.С., Кошетьова Ж.А., Макашева Д., Пралиев К.Д., Ю В.К.</i> 3,5-бис(арилпиридин)пиперидин-4-оны как синтетические аналоги куркумина.....	49
<i>Михайловская Т.П., Воробьев П.Б., Курмақызы Р., Кадирбеков К.А.</i> Каталитическая активность оксидованадиевых катализаторов, модифицированных оксидами Ti, Sn, Cr в парциальном окислении 3-метилпиридина.....	56
<i>Матвеева И.В., Пономаренко О.И., Солтангазиев Н.Б., Нурсапина Н.А., Назаркулова Ш.Н., Гурин А.Н.</i> Тяжелые металлы в почвах Алматинской области (Казахстан).....	62
<i>Хайдарова Х.А., Ихтиярова Г.А., Хайдаров А.А., Менглиев А.С.</i> Методика получения хитозана из подмора пчел <i>Apis Mellifera</i>	69
<i>Воробьев П.Б., Михайловская Т.П., Югай О.К., Серебрянская А.П., Курмақызы Р., Имангазы А.М.</i> Роль теории кислот и оснований в формировании представлений о механизме каталитического окисления и окислительного аммонолиза.....	75
<i>Каирбеков Ж.К., Аубакиров Е.А., Джелдыбаева И.М., Ермолдина Э.Т.</i> Использование сланца и цеолита при термоллизе нефтепродуктов.....	84
<i>Ахмедов В.Н., Ниязов Л.Н., Рахимов Ф.Ф., Панов Н.Ш.</i> Метод получения гидрофобных кремнийорганических полимеров на основе гидролизованного полиакрилонитрила.....	90
<i>Серебрянская А.П., Сейлханов Т.М., Воробьев П.Б.</i> Синтез и идентификация 3-метил-4-цианпиридина и имида пиридин-3,4-дикарбоновой кислоты.....	97
<i>Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б., Кайнарбаева Ж.Н.</i> Тройная композиция на основе алициклического полиимида с полимерными добавками... 109	109

<i>Матвеева И.В., Пономаренко О.И., Дияров А.Е., Нурсапина Н.А., Назаркулова Ш.Н., Гурин А.Н., Ким В.И.</i> Оценка индекса риска здоровья, обусловленного присутствием тяжелых металлов в продуктах питания города Кызылорда (Казахстан).....	118
<i>Жусипбеков У., Ошакбаев М., Утелбаева А., Шекеева К., Торбеков О.</i> Использование очищенного грунта от нефтешлама в качестве носителя катализатора.....	126
<i>Жаксылыкова Г.Ж., Аппазов Н.О., Кудайбергенов Н.Ж., Асан Н.Е.</i> Карбонилирование α -олефинов монооксидом углерода и спиртами в присутствии фосфиновых комплексов палладия.....	134
<i>Каирбеков Ж.К., Джелдыбаева И.М., Ермолдина Э.Т.</i> Получение наноразмерных железных и железо-молибденовых катализаторов для гидрогенизаций угля на основе магнитных композитов.....	141
<i>Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б.</i> Термические свойства тройной композиции на основе алициклического полиимида с полимерными добавками.....	148
<i>Сатаева С.С.</i> Использование Ti-электрода для определения ионов тяжелых металлов в пластовых водах.....	156
<i>Елемесова Ж.К., Мансуров З.А., Лесбаев Б.Т., Шен Р.</i> Лазерное инициирование углеродсодержащих энергетических композиций на основе металлоксидного пропелланта.....	163
<i>Дәуренбек М.Ә., Мажипбаев А.К., Надиоров Р.К.</i> Исследование микроструктуры и микроморфологии координационных соединений металлов с серосодержащим прекурсором как базис выбора оптимальных методов синтеза новых материалов.....	171
<i>Садыков К.А., Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Калиева Б.К., Калмуратова К.М., Байдуллаева А.К.</i> Синтез и исследование новых хелатообразующих полимерных сорбентов.....	184
<i>Ахметова Г.С., Пралиев К.Д., Максатова А.М., Датхаев У.М., Омырзаков М.Т., Коротецкая Н.В., Сейлханов Т.М.</i> Поиск противомикробных препаратов в ряду замещенных производных арилоксипропаргиллиперидинов.....	190
<i>Ахтаева М.Б., Азимбаева Г.Е.</i> Элементный состав <i>Cyclorium intybus</i> L. и <i>Urtica dioica</i> L.	201
<i>Есжанов А.Б., Корольков И.В., Горин Е.Г., Гювен О., Здоровец М.В., Досмагамбетова С.С.</i> Гидрофобизация ПЭТФ трековых мембран дихлордиметилсиланом для мембранной дистилляции.....	208
<i>Корольков И.В., Горин Е. Г., [Казанцев А. В.], Мухан О., Ташенов А.К.</i> Синтез замещенных кумаринов и их карборановых производных как потенциальных противораковых препаратов.....	219
<i>Каирбеков Ж.К., Смагулова Н.Т., Малолетнев А.С., Жанабаев Д.С.</i> Каталитическая переработка смеси дистиллятных фракций каменноугольной смолы и сырого коксохимического бензола.....	230

CONTENTS

Chronicle

To the 120 th Anniversary of the Organizer and First President of the Kazakh SSR Academy of Sciences Academician KanyshImantayevichSatpayev.....	6
Kanysh-aga's trust (to Edyl Ergozhin).....	7
A Decree of Presidium of Supreme Council of USSR to award the Institute of Chemical Sciences of the Kazakh SSR Academy of Sciences with an order of Red Banner of Labor.....	8
New members of the Academy of Sciences of the Kazakh SSR.....	9
Letter from Academician of the National Academy of Sciences of Kazakhstan Sh. Chokin to the President of the Republic of Kazakhstan N. A. Nazarbayev.....	11
A Decree of President of the Republic of Kazakhstan «Regarding measures on improving the organizational system of scientific activity in the Republic of Kazakhstan».....	13
Conclusion of the National Business Rating in the Republic of Kazakhstan.....	14
Anton Lyudmila. Nauryz.....	16
Anton Lyudmila. Gratefulness.....	17
<i>Ergozhin E.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V., Melnikov Ye.A.</i> Improving the quality of recycled water in oil-refineres by sorption and membrane methods.....	18
<i>Agatayeva A.A., Yermekova K.Ye., Kaiynbayeva R.A., Chernyakova R.M., Jussipbekov U.Zh., Tusupkaliyev Ye.A.</i> Study of the influence of some factors on the interaction process in the systems $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ and $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$. Message 2. IR spectroscopic study of the interaction products in the $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$ system obtained in the range of 5–300 min.....	28
<i>Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Imangazy A.M.</i> Comparative characteristics of sorption properties of poly-4-vinilpyridine and poly-2-methyl-5-vinilpyridine in relation to rare-earth elements ions.....	40
<i>Zhumanova N.A., Malmakova A.Ye., Zhumakova S.S., Koshetova Zh.A., Makasheva D., Praliyev K.D., Yu V.K.</i> 3,5-bis(arylidene)piperidin-4-ones as synthetic curcumin analogues.....	49
<i>Mikhailovskaya T.P., Vorobyev P.B., Kurmakyzy R., Kadirbekov K.A.</i> Catalytic activity vanadium oxide catalysts modified by Ti, Sn, Cr oxides in the partial oxidation of 3-methylpyridine.....	56
<i>Matveyeva I.V., Ponomarenko O.I., Soltangazyev N.B., Nursapina N.A., Nazarkulova Sh.N., Gurin A.N.</i> Heavy metals in soils of Almaty region (Kazakhstan).....	62
<i>Khaydarova H.A., Ikhtiyarova G.A., Khaydarov A.A., Mengliyev A.S.</i> Method of obtaining a chitosan aminopolysaccharide from behbat <i>Apis Millifera</i>	69
<i>Vorobyev P.B., Mikhailovskaya T.P., Yugay O.K., Serebryanskaya A.P., Kurmakyzy R., Imangazy A.M.</i> Role of theory acids and bases in the forming concepts of the mechanism catalytic oxidation and oxidative ammonolysis.....	75
<i>Kairbekov Zh.K., Aubakirov E.A., Jeldybayeva I.M., Yermoldina E.T.</i> Thermolysis of petroleum products in the presence of shale and zeolite.....	84
<i>Akhmedov V.N., Niyazov L.N., Rakhimov F.F., Panoev N.Sh.</i> The method of producing hydrophobic organosilicon polymers based on hydrolyzed polyacrylonitrile.....	90
<i>Serebryanskaya A.P., Sailkhanov T.M., Vorobyev P.B.</i> Synthesis and identification of 3-metyl-4-cianpyridine and imide of pyridine-3,4-dicarboxylic acid.....	97
<i>Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sarieva R.B., Kaynarbayeva J.N.</i> Triple composition on the basis of alicyclic polyimide with polymeric additives.....	109
<i>Matveyeva I.V., Ponomarenko O.I., Diyarov A.E., Nursapina N.A., Nazarkulova Sh.N., Gurin A.N., Kim V.I.</i> Estimation of health risk index due to presence of heavy metals in food of Kyzylorda city (Kazakhstan).....	118
<i>Jussipbekov U., Oshakbaev M., Utelbayeva A., Shekeyeva K., Torebekov O.</i> Us purified soil from sludge as a catalyst carrier.....	126

<i>Zhaksylykova G.Zh., Appazov N.O., Kudaibergenov N.Zh., Asan N.E.</i> Carbonylation of α -olefines with carbon monoxide and alcohols in the presence of palladium phosphine complexes.....	134
<i>Kairbekov Zh.K., Jeldybayeva I.M., Yermoldina E.T.</i> Development of nanosized iron and iron-molybdenum catalyst based on magnetic composites for the hydrogenation of coal.....	141
<i>Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sarieva R.B.</i> The thermal properties of triple compositions based on alicyclic polyimide polymer additives.....	148
<i>Satayeva S.S.</i> The use of Ti-electrode for determination of heavy metals ions in produced water.....	156
<i>Yelemessova Zh.K., Mansurov Z.A., Lesbayev B.T., Shen R.</i> Laser ignition of energetic materials based on carbon containing metal oxide propellant.....	163
<i>Daurenbek M.A., Mazhibaev A.K., Nadirov R.K.</i> Coordination metals compounds microstructure and micromorfology investigation including a sulfur – containing precursor as a basis for choosing the best methods for the synthesis of new materials.....	171
<i>Sadykov K.A., Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Kaliyeva B.K., Khalmuratova K.M., Baidullaeva A.K.</i> Synthesis and study of new chelating polymer sorbents.....	184
<i>Akhetmetova G.S., Praliyev K.D., Maksatova A.M., Datkhayev U.M., Omyrzakov M.T., Korotetskaya N.V., Seilkhanov O.T.</i> Search for anti-infectious drugs into a series of substituted derivatives of aryloxypropargilpiperidines.....	190
<i>Akhtayeva M.B., Azimbayeva G.E.</i> Elemental composition of <i>Cyclorium intybus</i> L. and <i>Urtica DIOICA</i> L.	201
<i>Yeszhanov A.B., Korolkov I.V., Gorin Y.G., Güven O., Zdorovets M.V., Dosmagambetova S.S.</i> Enhancement of membrane distillation of PET track-etched membranes by hydrophobization with dichlorodimethylsilane.....	208
<i>Korolkov I.V., Gorin Y.G., Kazantsev A.V., Mukhan O., Tashenov A.K.</i> Synthesis of substituted coumarins and their carborane derivatives as potential anticancer drugs.....	219
<i>Kairbekov Zh.K., Smagulova N.T., Maloletnev A.S., Zhanabaev D.S.</i> Catalytic processing of a mixture of distillate fractions of coal tar and crude coking benzene.....	230

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 встроенной 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. Фбзацный 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, состоящие 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, имеющий ученую степень доктора или кандидата наук, представляют ксерокопию или скан-версию 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 27.05.2019.
Формат 70x100 ¹/₁₆. 15,25 п.л. Бумага офсетная. Тираж 500.