

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

# ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

---

---

## ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

---

---

## CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

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

**4 (64)**

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2018 г.  
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА  
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ  
2018



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

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 ЕРҒОЖАЕВИЧ ЕРҒОЖИН**

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» РКБ), ҚР ҰҒА академигі; **И.К. Бейсембетов** – 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** – Зерттеулер бойынша директор, Жаңа дәрілік заттар жасау институты, Еврей университеті, профессор (Израиль Мемлекеті); **Х. Темель** – Дикле университеті Табиғи және қолданбалы ғылымдары жоғары мектебінің директоры және фармация факультетінің деканы, профессор (Түркия Республикасы); **Б.С. Закиров** – Өзбекстан Республикасы Ғылым академиясының Жалпы және бейорганикалық химия институтының директоры, химия ғылымдарының докторы, профессор (Өзбекстан Республикасы); **Г.А. Мун** – химия ғылымдарының докторы, профессор (Қазақстан Республикасы); **К.Б. Ержанов** – химия ғылымдарының докторы, профессор (Қазақстан Республикасы); **Д.С. Бержанов** – техника ғылымдарының докторы, профессор (Қазақстан Республикасы); **Б.Т. Өтелбаев** – химия ғылымдарының докторы, профессор (Қазақстан Республикасы); **С.У. Усманов** – техника ғылымдарының докторы, профессор (Қазақстан Республикасы)

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

Редакцияның мекен-жайы:

050010 (A26F3Y1), 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** – академик НАН РК; **К.Д. Пралиев** – академик НАН РК; **Д.Х. Халиков** – академик Академии наук Республики Таджикистан; **М.А. Аскарров** – 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** – Директор по исследованиям, Институт по разработке новых лекарственных средств, Еврейский университет, профессор (Государство Израиль); **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](mailto:ics_rk@mail.ru)

---

© АО «Институт химических наук  
им. А. Б. Бектурова», 2018

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** – 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** – Research Director, Institute of Drug Discovery, Hebrew University, Professor (State of Israel); **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](mailto:ics_rk@mail.ru)

## Сложные формулы судьбы

**или Сказ о человеке высокой науки**



«Көк үй» – «синий дом». Так называли это жилище все екпиндинцы – от мала до велика. На фоне приземистых и обветшалых строений аула он смотрелся как дворец, взирая на округу своими большими (на то время) окнами с голубыми ставнями. Он магически притягивал взор каждого, кто когда-либо приезжал в это селение в 30–50-ые годы прошлого столетия...

Собранный из добротной сибирской древесины, этот дом стал объектом детских фантазий и маленького мальчика Едила, уроженца этих мест, и отправной точкой его мечтаний о хорошей жизни, где не было войны, голода и разрухи...

«Вот вырасту и обязательно построю свой «синий дом», в котором будут счастливо и в достатке жить все: родители – отец Ергожа и мама Татим, моя Таттибала апай, мой Елеусиз коке и, конечно, уважаемая всей округой Дау аже – моя защитница и бабушка Толегена (друга)...».

Даже сегодня, с высоты прожитых лет и пройденных дорог, великих свершений и убедительных побед, ученый с мировым именем Едил Ергожин все также верит, что дорога в большую и насыщенную событиями жизнь, в большую науку и мир без границ начинался от той узенькой, заросшей по краям густой крапивой тропинки напротив «синего дома», где босоногий сельский мальчуган дал себе слово «построить свой синий дом счастья».

*Забира САЙДИЛЬДИНА, Почетный журналист РК.*

### «История синего дома»

«Когда я вспоминаю родной аул, у меня перед глазами всегда стоит этот «синий дом». Он стал как бы постоянным атрибутом моих воспоминаний о детстве и отрочестве. Хоть и смутно, но помню, как я пытал свою маму расспросами о том, почему мы не живем в таком доме и почему он один во всей округе. Мама терпеливо объясняла мне – несмышленишу, что это – именной дом. Он специально привезен из Сибири и собран мастерами-строителями для «стахановки» и передовика производства Нурипы Досжановой по указу самого товарища Сталина и что Нурипа апай заслужила этот дом своим героическим трудом, выращивая на полях огромное количество сахарной свеклы...

Конечно, суть и соль всей этой истории я понял куда позже, когда подрос, но слово, что обязательно построю маме такой же красивый и уютный дом, я дал еще тогда, в раннем детстве. А еще я понимал – чтобы построить такой дом, надо было вырасти настоящим мужчиной, с твердым характером и большими знаниями. Вот тогда я и записался в ряды отличников учебы...».

Эти воспоминания я услышала из уст самого Едила ага в 2008 году, когда со своей коллегой – тележурналистом Гульназ Мустафой ездили в командировку в Алматы: я брала интервью для фильма, а Гульназ снимала специальный репортаж с участием всемирно известного ученого. Чуть позже, когда телерепортаж готовился к эфиру, Гульназ долго еще восхищалась своим героем, приговаривая: «Бывают же люди от Бога! Какая глыба! Какой персонаж!».



Среди братьев и сестер. Слева направо: Кулян Нурхатова, Зейнеш Ергожина (1935-1956), Каби Абишев (1936-2000), Едил Ергожин и Елеусиз Ергожин (1923-1982).

Да. Едил Ергожин – это эпоха! На языке современного общества – казахстанский бренд в мировой науке! Его монументальные труды и фундаментальные открытия в области химии давно стали достоянием всего человечества, потому что имя его широко известно далеко за пределами нашей страны. Он стал человеком мира, потому что читает лекции и проводит практические курсы по всей планете – от Нью-Йорка до Токио, от Алматы до Лондона. Он тот человек, о котором казахи говорят: «Елі үшін туған ер!», т.е. тот, кто рожден, чтобы прославить свой народ. А еще, проследившая жизнь Едила Ергожаевича, понимаешь, насколько точны были наши предки, характеризуя человеческую суть такими словами – «Тектіден текті туады, тектілік жолын қуады...». У Едила Ергожина – золотые корни, славная родословная. И природа у него особенная, ведь он – прямой потомок легендарного Ескельды бия, одного из славных сыновей казахского народа.

Возвращаясь к «синему дому» и к детству Едила ага, вспоминаю еще один момент из его рассказа: «Вы знаете о том, что мое раннее детство выпало на суровые годы войны. Есть моменты, которые совсем стерлись из памяти, но есть и такие воспоминания, которые врезались в мою память мертвой хваткой...

Моя тетя Таттибала – мамина сестра, сколько себя помню, жила с нами под одной крышей. Я очень ее любил. И вот однажды я увидел, как она горько плачет... Сказать, что просто плачет – ничего не сказать. Она плакала горько, надрывно, причитая и захлебываясь. Так плачут только от тяжкого горя... Всем маленьким сердцем понимал, что случилось нечто непоправимое, страшное... И я потопал к ней своими неуверенными ножками и, прильнув к ее подолу, сказал: «Апа, хочешь я стану твоим сыном?». Тетя, дрожа всем телом от рыданий и прижимая к себе все крепче и крепче меня, шептала в ответ: «Да, балам! Да!». Конечно, разве можно было унять и облегчить боль и переживания женщины, которая только что получила похоронки на обоих сыновей и мужа? Разве можно было залатать дыры в ее сердце, нанесенные проклятой войной? Но я пытался... А потом я действительно стал ее сыном, купаясь в любви и ласках двух матерей – моей родной и Таттибалы апай...».

Кстати, из семьи Едила ага на войну ушли четверо: родной брат Елеусиз и двое двоюродных братьев и дядя – муж тети Таттибалы. Живым вернулся лишь Елеусиз. Тяжело раненый в сражениях, он долго, можно сказать до конца жизни, испытывал на себе отголоски военного лихолетья... «Женщины нашего рода потом все Бога благодарили за то, что хоть кто-то из мужчин вернулся живым...», – вспоминает Едил ага. Действительно, Всевышний сжалился над этой семьей, вернув с войны живым Елеусиза, ведь через некоторое время все заботы о семье легли на его плечи. Старший брат к тому же заменил маленькому Едилу отца, покинувшего этот свет совсем рано – младшему сыну тогда было всего лишь пять лет.

А потом была школа, где маленький Едил учился с детьми куда постарше, потому как многие мальчишки и девчонки, в связи с войной, запоздали с



обучением. По возрасту – младший, но по природе – талантливый, Едил учился только на пятерки, радуя всю округу своими успехами. Им гордились не только мамы – Татим и Таттибала, зоркий ум и прилежное воспитание братишки вызывали восхищение и у Елеусиза ага, работающего к тому времени парторгом в хозяйстве.

К завершению средней школы Едил Ергожин был номинирован на золотую медаль. Казалось бы, все складывалось как нельзя лучше, пока жизнь не преподнесла ему еще одно серьезное испытание – среди преподавателей произошли какие-то трения (Едил ага позже все-таки узнал причину тех событий) и на последнем выпускном экзамене ему незаслуженно снизили оценку. **(Глядя на его аттестат, поражаешься нелепости – одни пятерки, от которых рябит в глазах и... одна единственная тройка... Кстати, эта тройка потом сыграет свою роковую роль – при поступлении в университет Едил Ергожин набрал высокий балл, но при суммировании ему не хватило всего одного балла, чтобы набрать 25 и поступить в университет).** «В тот год на химфак поступало очень много абитуриентов, – вспоминает Едил ага.

– На одно место по 15-16 человек приходилось. Это связано, наверно, с тем, что в стране была очень востребована специальность химика – особенно в сельском хозяйстве, где, по призыву Никиты Хрущева – Генерального секретаря ЦК КПСС, планировалась химизация полей для поднятия урожая кукурузы...

Так вот, не добрав всего лишь балл, я не поступил на свой вожеленный факультет в КазГУ имени Кирова, хотя меня тут же приглашали в другие учебные заведения, на родственные специальности. Тогда была практика: абитуриентов, набравших высокий балл, но не поступивших по избранной профессии, переводили в другие вузы по их согласию. Меня лично пригласил декан химфака Московского института имени Менделеева, который обещал и стипендию, и общежитие. Можно было бы поехать, если бы не одна пресловутая проблема – у меня просто не было денег на дорогу. Той, небольшой суммы, которую собрал на дорогу мой брат Елеусиз, хватило лишь на житье-бытье в Алматы... А признаться, что нет денег и не на что будет жить в первое время в чужом и далеком городе, я постеснялся. И поэтому придумал банальную причину, что слаб здоровьем и в северной Москве долго не выдержу... Также был приглашен на факультет металлургии политехнического института уже в родном Алматы, но отказываться от своей любимой химии не хотел, поэтому решил испытать судьбу еще раз, в следующем году...».

Вернувшись в родной аул, Едил ага идет работать помощником чабана, несмотря на то, что этот труд был далеко нелегким, и не каждый взрослый человек его выдерживал. Юный, почти еще мальчишка, Ергожин не только выдержал, но и умудрялся находить время для подготовки к следующим вступительным экзаменам, что, естественно, дало свои результаты – он с успехом поступает на химический факультет самого престижного вуза

Республики – Казахский государственный университет имени С.М. Кирова. В жизни юноши из далекого горного аула Екпинды начинаются новый этап и новая дорога, ведущая его к заветной мечте о «синем доме счастья».

### **Университеты жизни**

В университете Ергожин снова оказывается в рядах успевающих на отлично. Активно занимается в научных кружках и загружен общественной работой. Одаренного студента ставят в пример и гордятся его успехами. Замечает его и тогдашний декан факультета, известный ученый Батырбек Ахметович Беремжанов. Как-то, на третьем курсе, пригласив к себе студента Ергожина, учитель спрашивает: «Едил, а что ты собираешься делать после окончания университета?». «Не знаю, ага! Пока не определился... может, в школу пойду преподавать», – отвечает ученик. Но у преподавателя Беремжанова были свои планы в отношении талантливого ученика, поэтому он предлагает тогда еще третьекурснику (!) Ергожину устроиться на работу в Институт химии Академии наук КазССР. Учитель понимал, что нельзя отпускать из науки такой талант, что такие студенты «на дороге не валяются»... Едил Ергожаевич вспоминает, что долго пришлось его учителю уговаривать академика Бектурова – директора Института химии Академии наук КазССР, чтобы тот взял на работу студента. «У меня институт химии, а не детский сад!», – парировал Бектуров, завидев молоденького паренька из сельской глубинки... Но авторитет Беремжанова все-таки взял верх и студент Ергожин был зачислен в штат авторитетного очага науки... пока еще лаборантом... (Это потом, спустя годы, он будет руководить этим же научным институтом).



**В день назначения первым проректором КазГУ им. С.М. Кирова со своим учителем Б.А. Беремжановым, 16 ноября 1983 года.**

«После зачисления в штат, меня тут же, в коридоре института, остановил солидный на вид человек. Это был легендарный химик, академик Сагид Рауфович Рафиков. Узнав «суть да дело», он, так сказать, «не отходя от кассы», проэкзаменовал меня, задавая вопросы из разных разделов химии. Видимо, мои ответы удовлетворили ученого и он воскликнул: «Все! Быть тебе моим учеником!». Тогда, в тот самый момент, я думаю, что Всевышний благословил меня еще раз, послав на моем пути Великого Учителя Рафикова, кто чистой рукой и чистой совестью сделал мою судьбу! Судьбу ученого и судьбу человека! Знаете, мне на хороших людей везло, но я считаю



С учителем академиком С.Р. Рафиковым,  
Парк культуры и отдыха им. Горького, Алма-Ата, 1969 г.

своими настоящими учителями двоих людей – Батырбека Ахметовича Беремжанова и Сагида Рауфовича Рафикова. Эти авторитетные личности в науке тогдашнего Советского Союза стали знаковыми фигурами и в моей жизни... Я обязан всеми своими успехами именно им!». Эти слова Едил ага повторяет на протяжении всей своей жизни и ни разу он не изменял памяти своих наставников. Было время, когда ему приходилось бороться за доброе имя своего учителя Рафикова, когда «некоторые, нечистые на помыслы, людишки» пытались опорочить его. «Я у своего наставника учился не только химии, но и важным человеческим ценностям – совести, порядочности, милосердию... он даже обучал меня правильно говорить по-русски! Это по его настоятельному совету я глубже познал немецкий язык и стал обучаться английскому... Он понимал, что ученый человек – это человек мира... Потом, спустя годы, когда мне приходилось читать доклады на Международных симпозиумах и научных конференциях, я осознал всю правильность политики воспитания Рафикова! Благодаря его поддержке, я, тогда еще двадцатишестилетний молодой ученый, впервые на Братиславском (Чехословакия) Президиуме сделал свой первый научный доклад международного уровня! А сколько их было потом – этих международных выступлений! И все это потому, что есть на свете люди от Бога, как академики Беремжанов и Рафиков!».

Да, своим принципам – принципам справедливости и порядочности, которым обучали наставники, академик Ергожин никогда не изменял. И если есть люди, стоящие на страже казахстанской науки, то в первых его рядах можно увидеть его – неутомимого и бесстрашного Ергожина, кто в трудные перестроечные времена, когда и хлеб не на что было покупать, сделал все, чтобы сохранить Институт химии, да что там Институт химии... он, будучи вице-министром науки и образования страны, радел за все научные институты Казахстана, выбивая финансирование и условия жизни для молодой поросли ученых... И сегодня научный мир Казахстана видит в Ергожине самоотверженного защитника его интересов и авторитетную поддержку.

Проследивая жизненный путь героя моего рассказа и знакомясь с его послужным списком, который прилагается к статье отдельным разделом, приходишь к мысли: «А не перевелись еще в Степи настоящие батыры! В моем случае – батыры от науки! И покуда они есть, значит быть Казахстану в числе технологически развитых и экономически благополучных стран!».

**Коротко о важных вехах жизни:**

**Едил Ергожаевич Ергожин родился 7 ноября 1941 года в селе Екпинды Ескельдинского района Талдыкорганской (ныне Алматинской) области.**

**1957 г.** – окончил среднюю школу в колхозе «Жетысу» Ескельдинского района;

**01.09.58-29.06.63 гг.** – студент химического факультета Казахского государственного университета им. С. М. Кирова (окончил с отличием);

**1962-1963 гг.** – старший лаборант Института химических наук Академии наук Казахской ССР;

**1963-1966 гг.** – аспирант Института химических наук Академии наук Казахской ССР;

**1965-1973 гг.** – ученый секретарь научного совета АН Казахской ССР «Химия полимеров»;

**1966-1967 гг.** – младший научный сотрудник Института химических наук Академии наук Казахской ССР;

**1967-1968 гг.** – старший научный сотрудник Института химических наук Академии наук Казахской ССР;

**1968-1973 гг.** – организатор и первый председатель Совета молодых ученых Академии наук Казахской ССР и заведующий отделом Совета молодых ученых при ЦК ЛКСМ Казахстана;

**1971-1973 гг.** – член бюро Фрунзенского районного комитета ЛКСМ Казахстана, г. Алма-Ата;

**1968-1980 гг.** – заведующий лабораторией ионообменных смол Института химических наук Академии наук Казахской ССР;

**1978-1980 гг.** – профессор кафедры химии высокомолекулярных соединений КазГУ им. С. М. Кирова (по совместительству);

**1980-1988 гг.** – заведующий кафедрой химии высокомолекулярных соединений КазГУ им. С. М. Кирова;

**1980-1983 гг.** – декан химического факультета КазГУ им. С. М. Кирова и председатель ученого совета химического факультета;

**1983-1986 гг.** – первый проректор КазГУ им. С. М. Кирова, первый заместитель председателя ученого совета университета;

**1985-1987 гг.** – депутат Калининского районного Совета народных депутатов г. Алма-Аты и председатель Постоянной комиссии по делам молодежи;

**1986-1988 гг.** – ректор КазГУ им. С. М. Кирова, председатель ученого совета университета;

**1986-1990 гг.** – депутат Верховного Совета Казахской ССР одиннадцатого созыва и председатель Постоянной комиссии по науке и технике;

**1988-2007 гг.** – избран по конкурсу на должность директора Института химических наук Академии наук Казахской ССР, утвержден председателем ученого совета института;

**1994-1995 гг.** – вице-президент Национальной академии наук Республики Казахстан;

**1999-2002 гг.** – утвержден вице-министром науки и высшего образования РК, после реорганизации – вице-министром образования и науки РК;

**в 2009 году** – избран по конкурсу Министерства образования и науки РК на должность директора Института химических наук им. Бектурова;

**С 2010 года и по настоящее время** – Единогласным решением Совета директоров АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова» избран председателем правления (генеральным директором) этого института.

#### **Ученые степени и звания:**

**1966 год** – кандидат химических наук;

**1974 год** – доктор химических наук;

**1978 год** – утвержден в ученое звание профессора по специальности «Химия высокомолекулярных соединений»;

**1982 год** – присуждена Государственная премия КазССР в области науки и техники;

**1983 год** – избран членом-корреспондентом АН КазССР;

**1984 год** – присвоено звание «Заслуженный деятель науки КазССР»;

**1989 год** – действительный член (академик) АН КазССР;

**1994 год** – академик Нью-Йоркской академии, США;

**С 2001 по 2011 гг.** избирается Почетным профессором Павлодарского госуниверситета им. С.Торайгырова (2001) и Жетысуйского госуниверситета им. И.Жансугурова (2001), членом Американского химического общества (2008), Почетным профессором Венского Международного университета, г.Вена (2008), Карагандинского госуниверситета им. Е.А. Букетова (2011) и Казахского национального педагогического университета им. Абая (2011).

**2014 год** – Присвоено почетное звание «Заслуженный изобретатель РК».

В своей научной и научно-организационной деятельности академик Ергожин объездил десятки стран с сотнями докладов на разные темы в области химии и химической технологии. Свои выступления он делает на казахском, русском, английском и немецком языках. За активный вклад в мировую науку был избран действительным членом ряда авторитетных Международных научных организаций и ассоциаций. К тому же, Едил Ергожаевич является академиком Нью-Йоркской академии США и Почетным профессором Венского Международного университета, не считая многочисленных почетных званий и регалий в родной стране. Все его заслуги перед большой наукой в одной газетной статье просто не перечислить... остается лишь дать ему короткую характеристику – Человек и Гражданин своей эпохи!

### Кстати, об эпохе...

Рассуждая об эпохе современной науки, академик Национальной академии наук Республики Казахстан Едил Ергожин говорит: «Мы живем в веке высоких технологий, когда без науки просто невозможно представить свое существование. Реально осознавая глубину этой истины, Казахстан сегодня заявляет миру о себе смелыми прорывами и дельными проектами во всех сферах жизни. И в этом особая заслуга Главы нашего государства Нурсултана Назарбаева, который в каждом своем программном документе красной линией обозначает развитие образования и науки, ставя перед нами новые задачи и предлагая обществу более совершенные пути в организации этого направления. В последние годы резко возрос и размер субсидирования этой сферы. Это говорит о том, что Президент верит в нашу отечественную науку, в отличие от некоторых общественных деятелей, заявляющих время от времени, что у нас в стране нет большой науки... В свою очередь мы – люди науки, понимаем ту полноту ответственности, которая возложена на нас и делаем все от нас зависящее, чтобы мир все чаще говорил о казахстанской науке.

Особенно радует, что ряды ученых пополняются новыми лицами – молодými, дерзкими, амбициозными. Значит, престиж науки еще крепок и эстафета передана в надежные руки... Конечно, нельзя сказать, что все проблемы в этой сфере исчерпаны... Они еще есть и немалые. Например, мы должны взять во внимание вопросы социального стимулирования молодых ученых, создавая им возможность без оглядки заниматься наукой и только наукой!». Оптимизм и крепкую веру академика Ергожина в светлое будущее страны подтверждает и тот факт, что его родные дети тоже занимаются наукой, причем практической, прикладной. Сын Даулет – ученый-экономист, занимал и занимает ключевые посты в Правительстве Республики Казахстан (вице-министр финансов, председатель налогового комитета минфина РК, заведующий Отделом социально-экономического мониторинга Администрации Президента Республики Казахстан, председатель комитета государственных доходов минфина РК, заместитель председателя Комитета национальной безопасности Республики Казахстан, полковник), старшая дочь Саулеш – доктор медицинских наук, средняя дочь Даметкен пошла по стопам отца – кандидат химических наук. Своими успехами в сфере экономики радует и младшая дочь Гаухар. Повезло в этом отношении и с внуками – сегодня в копилке академика-дедушки хранится большое количество похвальных грамот и дипломов, медалей и специальных наград, завоеванных наследниками на многих больших и малых олимпиадах. Большинство из внуков получили и получают образование в университетах Англии, Италии, США, России. Одним словом, Едилу Ергожаевичу вместе с супругой Зеннат Мамбетовой, тоже ученого с именем, кандидатом экономических наук, удалось воспитать достойную смену, которая будет высоко нести по жизни фамилию – Ергожины.

«Мне очень повезло и с учениками!», – делится при встрече Едил ага. И, действительно, академику есть кем гордиться, ведь он воспитал и выпустил в большую жизнь, а, значит, и в большую науку 13 докторов, 95 кандидатов химических наук и 4 доктора философии (PhD).

Академик Ергожин – автор 32 фундаментальных монографий, 7 учебников, написал и обнародовал около полутора тысячи научных статей (из них 550 – международные). Имеет 340 авторских свидетельств СССР, предпатентов, патентов, инновационных патентов Республики Казахстан и зарубежных стран.

Под его редакцией изданы более 20 монографий, биобиблиографий, избранные труды ведущих ученых – химиков Казахстана, материалы республиканских и международных научных конференций.

О жизни и деятельности академика НАН РК Е.Е. Ергожина написаны 3 книги, более 200 статей в различных энциклопедиях, журналах и газетах.

За выдающиеся успехи в развитии химической науки, подготовку высококвалифицированных кадров, внедрение достижений науки в производство Едил Ергожаевич Ергожин внесен в Золотую Книгу Почета Казахстана, ему присвоено звание «Заслуженный деятель науки Казахской ССР». Герой сегодняшнего рассказа также неоднократно награжден орденами и медалями, почетными грамотами и благодарственными письмами нашей страны и многих зарубежных государств. Их перечень составляет не один десяток экземпляров.

В 2001 году Глава государства собственноручно вручил ученому знак «Золотой барс» и объявил Ергожину благодарность за его неоценимый вклад в науку. Из его наград можно еще выделить «Платинового Тарлана» и республиканскую премию «Ел түлғасы» – «Имя Родины». И таких победных моментов у академика Ергожина большое множество – все сразу и не перечислишь... Но самое главное – Едил Ергожаевич и в свои 77 лет активно занимается наукой, претворяя каждое свое открытие в современное производство, т.е. в жизнедеятельность человека. Значит, придет время, и мы снова напишем, но уже «новейшую историю» академика национальной академии, ученого с мировым именем, новатора и Учителя с большой буквы – Едила Ергожаевича Ергожина.

**P.S.** Пока писался этот материал, Едил Ергожаевич Ергожин отметил свой 77-ой День рождения. Редакция газеты «Огни Алатау» от всей души поздравляет Едила ага с этим сакральным и знаковым (две семерки) возрастом и желает ему новых побед и свершений! Пусть Ваша неутомимая энергия мудрости и добра послужит еще долгие годы делу развития и процветания науки! А значит, и процветанию нашей независимой страны!



**Новые достижения  
ордена Трудового Красного Знамени  
Института химических наук имени А.Б. Бектурова**

Институт успешно прошел аккредитацию в системе аккредитации Республики Казахстан на соответствие требованиям ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 с получением Аттестата аккредитации №KZ.T. 02.0855 от 22 октября 2018 года.

Благодаря этому лаборатория физико-химических методов анализа и экологии получила возможность производить испытание продукции на качественно высоком уровне согласно области аккредитации.

Анализы проводятся на современных и высокочувствительных приборах и оборудовании ведущих фирм, таких как «BrukerDaltonikGmbH», Германия, «Agilenttechnologies», США, «Varian, Inc. ScientificInstruments», Австралия.

1. Высокоэффективный жидкостной хроматограф (ВЭЖХ) Agilentсерии 1200 Infinity совмещенный с масс-спектрометром квадрупольно-ионно-циклотронный с преобразованием Фурье solarixESI-Maldi. Фирма «BrukerDaltonikGmbH», Германия. Заводской № 827350000091, Инв. № 01325934.

2. Газовый хроматограф Agilent 6890Nc масс-селективным детектором 5975C и азот-фосфорным детектором NPD, Фирма «Agilenttechnologies», США, Заводской № 10726026, Инв. № 01325909.

3. Атомно-абсорбционный спектрометр AA240 «Varian, Inc. Scientific Instruments», Австралия, Заводской № EL105113672, Инв. № 01325889.

4. Измеритель плотности жидкостей вибрационный ВИП-2МРООО «Термекс» Россия, Заводской № 353001, Инв. № 0139219.

  КАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ИНВЕСТИЦИЯЛАР ЖӘНЕ ДАМУ МИНИСТРЛІГІ  
ТЕХНИКАЛЫҚ РЕТТЕУ ЖӘНЕ МЕТРОЛОГИЯ КОМИТЕТІ  
ҰЛТТЫҚ АККРЕДИТТЕУ ОРТАЛЫҒЫ

---

## АККРЕДИТТЕУ АТТЕСТАТЫ

Аккредиттеу субъектілерінің тізімінде тіркелген

№ KZ.T.02.0855  
2018 жылғы «22» қазаннан  
2023 жылғы «22» қазанға дейін жарамды

---

**«А.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ**  
**Экология және физика-химиялық талдау мен әдістері зертханасы**  
**Алматы қаласы, Медеу ауданы, Уәлиханов көшесі, 106 үй**  
(аккредиттеу субъектісінің атауы, ұйымдастырушылық-құқықтық нысаны, тұрғылықты орны)

---

Қазақстан Республикасының аккредиттеу жүйесінде «Сынақ және калибрлеу зертханаларының құзыреттілігіне қойылатын жалпы талаптар» **ГОСТ ИСО/ХЭК 17025-2009** талаптарына сәйкес аккредиттелген.  
(нормативтік құжаттың атауы)

Сәйкестікті бағалаудың объектілері: аккредиттеу саласына сәйкес өнімдерді сынау.

Аккредиттеу саласы қосымшада берілген.

 Аккредиттеу жөніндегі  
органның басшысы  **М. Өмірханов**  
(қолтаңба)

**002317**



КОМИТЕТ ТЕХНИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ И МЕТРОЛОГИИ  
МИНИСТЕРСТВА ПО ИНВЕСТИЦИЯМ И  
РАЗВИТИЮ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АККРЕДИТАЦИИ

## АТТЕСТАТ АККРЕДИТАЦИИ

Зарегистрирован в реестре субъектов аккредитации

№ KZ.T.02.0855  
от «22» октября 2018 года  
действителен до «22» октября 2023 года

**Лаборатория физико-химических методов анализа и экологии**

**АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова»**

**город Алматы, Медеуский район, улица Уалиханова, дом 106**

*(наименование, организационно-правовая форма, местонахождение субъекта аккредитации)*

аккредитован(а) в системе аккредитации Республики Казахстан на  
соответствие требованиям **ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009** «Общие  
*(наименование нормативного документа)*

требования к компетентности испытательных и калибровочных  
лабораторий».

Объекты оценки соответствия: испытание продукции согласно  
области аккредитации.

Область аккредитации приведена в приложении.



Руководитель  
органа по аккредитации  
М.П.

*(подпись)*

М. Омирханов

002317

Лаборатория физико-химических методов анализа и экологии Института предлагает нижеследующие виды работ и услуг согласно области аккредитации:

Анализируемые компоненты окружающей среды и загрязняющие вещества

Наименование продукции (объекта)	Код КП ВЭД	Код ТН ВЭД ЕВРАЗЭС	Обозначение нормативных правовых актов, нормативных документов на продукцию (объект)	Определяемые характеристики (показатели) продукции (объекта)	Обозначение нормативных документов на методы испытаний для определения характеристик (показателей)
1	2	3	4	5	6
Воды природные (поверхностные, подземные)	36.00.11	2201	СП № 209 от 16.03.2015 г. ГОСТ 2761-84 ГОСТ 2874-82 ТР ТС № 456 от 13.05.2008 г. СТ РК 1432-2005	Отбор проб	СТ РК ГОСТ Р 51592-2003 ГОСТ 17.1.5.04-81
	36.00.1	2201 10 190 0		Вкус, запах	ГОСТ 3351-74, п. 2, п.3
	36.00.12	2201 10 900 0		Мутность	М 01-36-2006 СТ РК ИСО 7027-2007
		2201 90 000 0		Цветность	ГОСТ 31868-2012
		2501 00 100 0		Аммонийный азот	ГОСТ 26449.1-85, п.24
				Взвешенные вещества	ГОСТ 26449.1-85, п.2.3
				Гидрокарбонаты	ГОСТ 26449.1-85, п.7.2
				Кальций	ГОСТ 26449.1-85, п.11.1
				Жесткость	ГОСТ 26449.1-85, п.10
				Магний	ГОСТ 26449.1-85, п.12
				Натрий	ГОСТ 26449.1-85, п.17
				Калий	ГОСТ 26449.1-85, п.18
				Железо общее	ГОСТ 26449.1-85, п.16.1 ГОСТ 9.502-82
				рН	ГОСТ 26449.1-85, п.4
				Азот общий	ГОСТ 26449.1-85, п.23
				Двуокись кремния	ГОСТ 26449.1-85, п.22
				Общая щелочность	ГОСТ 26449.1-85, п.6
				Общая жесткость	ГОСТ 4151-72
				Сухой остаток	ГОСТ 26449.1-85, п.3.1 ГОСТ 18164-72
				Формальдегид	ПНД Ф 14.1:2:4.187-02
				Общий фосфор	ГОСТ 26449.1-85, п.14
				Сульфаты	ГОСТ 26449.1-85, п.13.2 СТ РК 1015-2000
				Кобальт	СТ РК ИСО 8288-2005 СТ РК ГОСТ Р 51309-2003
		Никель	СТ РК ИСО 8288-2005 СТ РК ГОСТ Р 51309-2003		
		Медь	СТ РК ИСО 8288-2005 СТ РК ГОСТ Р 51309-2003		
		Цинк	СТ РК ИСО 8288-2005 СТ РК ГОСТ Р 51309-2003		
		Кадмий	СТ РК ИСО 8288-2005 СТ РК ГОСТ Р 51309-2003		
		Свинец	СТ РК ИСО 8288-2005 СТ РК ГОСТ Р 51309-2003		

1	2	3	4	5	6
				Нитриты	ПНД Ф 14.1:2.4.26-95
				Двуокись углерода	ГОСТ 26449.3-85, р.2
				Аммоний	СТ РК ИСО 5664-2006 ПНД Ф 14.1:2.4.167-2000
				Бромиды	М 01-45-2009 СТ РК ИСО 10304 - 1-2009
				Хлориды	ПНД Ф 14.1:2.4.157-99 СТ РК ИСО 10304 - 1-2009
				Фториды	ПНД Ф 14.1:2.4.157-99 ГОСТ 4386-89 СТ РК ИСО 10359-1-2008 СТ РК ИСО 10304 - 1-2009
				Нитрат	ПНД Ф 14.1:2.4.157-99 ГОСТ 18826-73 ПНД Ф 14.1:2.4.26-95 СТ РК ИСО 10304 - 1-2009
				Нитрит	ПНД Ф 14.1:2.4.157-99 СТ РК ИСО 10304 - 1-2009
				Фосфат	ПНД Ф 14.1:2.4.157-99 СТ РК ИСО 10304 - 1-2009
				Сульфат	ПНД Ф 14.1:2.4.157-99 СТ РК ИСО 10304 - 1-2009
				Хромат	СТ РК ИСО 1881-3-2009
				Йодид	СТ РК ИСО 1881-3-2009 М 01-45-2009
				Сульфит	СТ РК ИСО 1881-3-2009
				Тиосульфат	СТ РК ИСО 1881-3-2009
				Хром (VI)	СТ РК ИСО 18412- 2008
				Хром (III)	СТ РК ИСО 18412- 2008
				Содержание поверхностно-активных веществ	СТ РК ГОСТ Р 51211-2003
				БПК	СТ РК ИСО 5815-1-2010; СТ РК ИСО 5815-2-2010
				Хлорорганические пестициды (ХОП) - α-изомер ГХЦТ; - β-изомер ГХЦТ; - γ-изомер ГХЦТ; - 4,4 - ДДТ - 4,4 - ДДЭ	СТ РК 2011-2010 СТ РК ГОСТ Р 51209-2003
				Марганец	ГОСТ 31870-2012 СТ РК ГОСТ Р 51309-2003
				Алюминий	ГОСТ 31870-2012 ГОСТ 18165-89 СТ РК ГОСТ Р 51309-2003
				Фосфорорганические пестициды	СТ РК 2044-2010
				Галогенорганические соединения: - четыреххлористый углерод; - бромдихлорметан; - 1, 2-дихлорэтан; - тетрахлорэтилен	СТ РК ГОСТ Р 51392-2003

1	2	3	4	5	6
				Бенз (а) пирен	СТ РК ГОСТ Р 51310-2003
				Нефтепродукты	ГОСТ 31953-2012 ПНД Ф 14.1:2:4.128-98 ГОСТ 26449.1-85, п.26
				Ванадий	ГОСТ 31870-2012 СТ РК ГОСТ Р 51309-2003
				Висмут	ГОСТ 31870-2012 СТ РК ГОСТ Р 51309-2003
				Молибден	ГОСТ 31870-2012 СТ РК ГОСТ Р 51309-2003
				Бензол	MP 01.024-22
Сточные воды	37.00.20	2501 00 990 0	ГОСТ 17.4.3.05-86 ПДС на конкретный источник сброса* ПДК загрязняющих веществ в производственных сточных водах, сбрасываемых в канализацию**	Отбор проб	СТ РК ГОСТ Р 51592-2003
				рН	ГОСТ 26449.1-85, п.4
				Сухой остаток	ГОСТ 26449.1-85, п.3.1
				Общая жесткость	ГОСТ 26449.1-85 п.10
				Сульфаты	СТ РК 1015-2000
				Химическое потребление кислорода (ХПК)	СТ РК 1322-2005
				Кобальт	СТ РК ИСО 8288-2005
				Никель	СТ РК ИСО 8288-2005
				Медь	СТ РК ИСО 8288-2005
				Цинк	СТ РК ИСО 8288-2005
				Кадмий	СТ РК ИСО 8288-2005
				Свинец	СТ РК ИСО 8288-2005
				Ртуть	СТ РК ИСО 16590-2007
				Хром (VI)	СТ РК ИСО 18412- 2008
				Хром (III)	СТ РК ИСО 18412- 2008
				Аммоний	СТ РК ИСО 5664-2006 ПНД Ф 14.1:2:4.167-2000
				Калий	ПНД Ф 14.1:2:4.167-2000
				Натрий	ПНД Ф 14.1:2:4.167-2000
				Магний	ПНД Ф 14.1:2:4.167-2000
				Стронций	ПНД Ф 14.1:2:4.167-2000
				Барий	ПНД Ф 14.1:2:4.167-2000
				Кальций	ПНД Ф 14.1:2:4.167-2000
				Бромид	М 01-45-2009
				Хлорид	ПНД Ф 14.1:2:4.157-99
				Фторид	ПНД Ф 14.1:2:4.157-99
				Нитрат	ПНД Ф 14.1:2:4.157-99
				Нитрит	ПНД Ф 14.1:2:4.26-95 ПНД Ф 14.1:2:4.157-99
				Фосфат	ПНД Ф 14.1:2:4.157-99
				Сульфат	ПНД Ф 14.1:2:4.157-99
				Хромат	СТ РК ИСО 1881-3-2009
				Йодид	СТ РК ИСО 1881-3-2009 М 01-45-2009
Сульфит	СТ РК ИСО 1881-3-2009				
Цветность	ГОСТ 29131-91				
БПК	СТ РК ИСО 5815-1-2010 СТ РК ИСО 5815-2-2010				
Хлорорганические пестициды (ХОП)	СТ РК 2011-2010				
Фосфорорганические пестициды	СТ РК 2044-2010				

1	2	3	4	5	6
				Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ)	СТ РК 2542-2014
				Нефтепродукты	ГОСТ Р 52406-2005 ПНД Ф 14.1.2:4.128-98
				Бензол	MP 01.024-22
				Железо	ПНД Ф 14.1.2:4.29-95
				Бериллий	ПНД Ф 14.1.2:4.140-98
				Ванадий	СТ РК 2214-2012
				Висмут	ПНД Ф 14.1.2:4.140-98
				Молибден	СТ РК 2214-2012
				Олово	ПНД Ф 14.1.2:4.140-98
				Свинец	СТ РК 2214-2012
				Хром	СТ РК 2214-2012
				Формальдегид	ПНД Ф 14.1.2:4.187-02
				Марганец	СТ РК 2214-2012
				Алюминий	СТ РК 2214-2012
Атмосферный воздух населенных мест, санитарно-защитной зоны (СЗЗ), селитебной территории			ГОСТ 17.2.3.01-86 ГН №168 от 28.02.2015 г.	Отбор проб	ГОСТ Р ИСО 16017-1-2007 РД 52.04.186-89, п.4 ГОСТ 17.2.3.01 -86
				Азота оксид	МВИ-4215-002-56591409-2009 СТ РК 2.302-2014 РД 52.04.186-89, 5.п
				Азота диоксид	МВИ-4215-002-56591409-2009 СТ РК 2.302-2014 РД 52.04.186-89, 5.п
				Аммиак	МВИ-4215-002-56591409-2009 СТ РК 2.302-2014 РД 52.04.186-89, 5.п
				Диоксид серы	МВИ-4215-002-56591409-2009 СТ РК 2.302-2014
				Сероводород	МВИ-4215-002-56591409-2009 СТ РК 2.302-2014 РД 52.04.186-89, 5.п
				Диоксид углерода	МВИ-4215-002-56591409-2009 СТ РК 2.302-2014
				Оксид углерода (угарный газ)	МВИ-4215-002-56591409-2009 СТ РК 2.302-2014
				Меркаптан	МВИ-4215-002-56591409-2009
				Метан	МВИ-4215-002-56591409-2009 СТ РК 2.302-2014
				Декан	МВИ-4215-007-65914009-2009
				Гексан	МВИ-4215-007-65914009-2009

1	2	3	4	5	6
				Углеводороды нефти C <sub>12</sub> – C <sub>19</sub>	МВИ-4215-007-65914009-2009
				Сероуглерод	МВИ-4215-002-56591409-2009 СТ РК 2.302-2014 РД 52.04.186-89, 5.п
				Фенол	М 02-01-2005 СТ РК 2.302-2014
				Формальдегид	М 02-02-2005 СТ РК 2.302-2014
				Ацетон	МВИ-4215-002-56591409-2009
				Дизельное топливо	МВИ-4215-007-565914009-2009
				Бензин	МВИ-4215-007-565914009-2009 СТ РК 2.302-2014
				Уайт-спирит	МВИ-4215-007-565914009-2009
				Бензол	МВИ-4215-002-56591409-2009
				Керосин	МВИ-4215-007-565914009-2009
				Масло минеральное	МВИ-4215-007-565914009-2009
				Свинец и его соединения	МВИ-4215-002-56591409-2009 РД 52.04.186-89, 5.п СТ РК 2.302-2014
				Ванадий	РД 52.04.186-89, 5.п
				Железо	РД 52.04.186-89, 5.п
				Кадмий	РД 52.04.186-89, 5.п
				Кобальт	РД 52.04.186-89, 5.п
				Магний	РД 52.04.186-89, 5.п
				Медь	РД 52.04.186-89, 5.п
				Цинк	РД 52.04.186-89, 5.п
				Никель	РД 52.04.186-89, 5.п
				Ртуть	РД 52.04.186-89, 5.п
				Серная кислота	РД 52.04.186-89, 5.п
				Углеводороды (по гексану)	МВИ-4215-002-56591409-2009 СТ РК 2.302-2014
				Хлорид водорода	РД 52.04.186-89, 5.п
				Фосфорный ангидрид	РД 52.04.186-89, 5.п
				Фосфорная кислота	РД 52.04.186-89, 5.п
				Предельные углеводороды C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub>	ПНД Ф 13.1:2:3.23-98
				Непредельные углеводороды	ПНД Ф 13.1:2:3.23-98



1	2	3	4	5	6
				Предельные углеводороды C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> Непредельные углеводороды C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> Ароматические углеводороды	ПНД Ф 13.1:2:3.25-99 ПНД Ф 13.1:2:3.25-99 ПНД Ф 13.1:2:3.25-99
Воздух рабочей зоны			ГОСТ 12.1.005-88 ГН № 168 от 28.02.2015 г.	Отбор проб	ГОСТ Р ИСО 16017-1-2007 РД 52.04.186-89, п.4 ГОСТ 17.2.3.01 -86
				Азота оксид	МВИ-4215-001А-56591409-2009 СТ РК 2.302-2014 РД 52.04.186-89, 5.п
				Азота диоксид	МВИ-4215-001А-56591409-2009 СТ РК 2.302-2014 РД 52.04.186-89, 5.п
				Аммиак	МВИ-4215-001А-56591409-2009 СТ РК 2.302-2014 РД 52.04.186-89, 5.п
				Диоксид серы	МВИ-4215-001А-56591409-2009 СТ РК 2.302-2014
				Диоксид углерода	МВИ-4215-001А-56591409-2009 СТ РК 2.302-2014
				Оксид углерода (угарный газ)	МВИ-4215-001А-56591409-2009 СТ РК 2.302-2014
				Гексан	МВИ-4215-001А-56591409-2009
				Формальдегид	МВИ-4215-001А-56591409-2009 М 02-02-2005 СТ РК 2.302-2014
				Бензол	МВИ-4215-002-565914009-2009
				Ксилол	МВИ-4215-001А-56591409-2009
				Фенол	МВИ-4215-001А-56591409-2009 М 02-01-2005 СТ РК 2.302-2014
				Меркаптан	МВИ-4215-002-56591409-2009
				Марганец и его соединения	МВИ-4215-008-56591409-2009 РД 52.04.186-89, 5.п
Пыль (70%>SiO <sub>2</sub> >20%)	МВИ-4215-004А-56591409-2012				
Пыль (взвешенные вещества)	МВИ-4215-004А-56591409-2012				
Пыль древесная	МВИ-4215-004А-56591409-2012 ГОСТ 17.2.6.02-85				

1	2	3	4	5	6
				Пыль (SiO <sub>2</sub> > 70 %)	
				Сажа (углерод)	МВИ-4215-004А-56591409-2012
				Зола (угольная)	МВИ-4215-004А-56591409-2012
				Бенз(а)пирен	СТ РК 1989-2010
				Оксид олова	МВИ-4215-008-56591409-2009
				Оксиды свинца	МВИ-4215-008-56591409-2009
Почвы, грунты	08.12.22	2508 00	ГОСТ 17.4.1.02-83 ГОСТ 17.4.2.01-81 ГН №168 от 28.02.2015 г. ГН №452 от 25.06.2015 г. Совместный приказ МЗ РК, МООС РК № 99 от 27.01.2004 г. Приказ МООС РК №157-п от 21.05.2007 г.	Отбор проб	ГОСТ 17.4.3.01-83 ГОСТ 17.4.4.02-84 ГОСТ 17.4.3.03-85 ГОСТ 28168-89
				Обменная кислотность	ГОСТ 26484-85
				pH	ГОСТ 26483-85; ГОСТ 26423-85
				Карбонаты и бикарбонаты	ГОСТ 26424-85 СТ РК 1286-2004
				Общий азот	ГОСТ 26107-84
				Сульфаты	ГОСТ 26426-85 ПНД Ф 16.1:2.2.3:2.2.69-10
				Сульфиты	ПНД Ф 16.1:2.2.3:2.2.69-10
				Нитраты	ГОСТ 26488-85 ГОСТ 26951-86 ПНД Ф 16.1:2.2.3:2.2.69-10
				Фториды	ПНД Ф 16.1:2.2.3:2.2.69-10
				Фосфат	ПНД Ф 16.1:2.2.3:2.2.69-10
				Натрий и калий	ГОСТ 26427-85 ПНД Ф 16.1:2.2.2:2.3.74-2012
				Кальций	ГОСТ 26487-85, р.2 ГОСТ 26428-85 ПНД Ф 16.1:2.2.2:2.3.74-2012
				Магний	ГОСТ 26487-85, р.2 ГОСТ 26428-85 ПНД Ф 16.1:2.2.2:2.3.74-2012
				Плотный остаток	ГОСТ 26423-85
				Калий обменный	ГОСТ 26210-91
				Натрий обменный	ГОСТ 26950-86
				Сумма поглощенных оснований	ГОСТ 27821-88
				Железо подвижное (+2) (+3)	ГОСТ 27395-87
				Бор (подвижная форма)	ГОСТ Р 50688-94
				Молибден подвижный	СТ РК ГОСТ Р 50689-2008
Марганец (подвижная форма)	СТ РК ГОСТ Р 50685-2008				

1	2	3	4	5	6
				Медь (подвижная форма)	СТ РК ГОСТ Р 50683-2008
				Кобальт (подвижная форма)	СТ РК ГОСТ Р 50683-2008
				Хром (VI)	СТ РК ИСО 18412-2008
				Хром (III)	М-МВИ 80-2008
				Массовая доля нефтепродуктов	ПНД Ф 16.1:2.21-98
				Хлориды	ГОСТ 26425-85 СТ РК 1286-2004 ПНД Ф 16.1:2.2.3:2.2.69-10
				Диоксид кремния	ГОСТ 14047.10-78
				Кобальт	СТ РК ИСО 11047-2008 М-МВИ-80-2008
				Кадмий	СТ РК ИСО 11047-2008 М-МВИ-80-2008 МУ 08-47/203
				Марганец	СТ РК ИСО 11047-2008 М-МВИ-80-2008
				Медь	СТ РК ИСО 11047-2008 М-МВИ-80-2008 МУ 08-47/203
				Никель	СТ РК ИСО 11047-2008 М-МВИ-80-2008
				Хром	СТ РК ИСО 11047-2008 М-МВИ-80-2008
				Цинк	СТ РК ИСО 11047-2008 М-МВИ-80-2008 МУ 08-47/203
				Свинец	СТ РК ИСО 11047-2008 М-МВИ-80-2008 МУ 08-47/203
				Алюминий	М-МВИ-80-2008 ГОСТ 26485-85
				Сурьма	ГОСТ 15934.15-80 М-МВИ-80-2008
				Селен	М-МВИ-80-2008
				Олово	М-МВИ-80-2008
				Висмут	ГОСТ 28407.5-89 М-МВИ-80-2008
				Ртуть	ГОСТ 26927-86 М-МВИ-80-2008
				Сера	СТ РК 1354-2005
				Калий валовый, Фосфор валовый	ГОСТ 26261-84 ГОСТ 26261-84
				Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ)	СТ РК ИСО 14507-2008
				Титан	М-МВИ-80-2008
				Ванадий	М-МВИ-80-2008 СТ РК 1356 - 2005
				Вольфрам	М-МВИ-80-2008
				Литий	ПНД Ф 14.1:2.4.167-2000

1	2	3	4	5	6
Выбросы промышленных предприятий в атмосферу	-	-	ПДВ предприятий на конкретный источник выбросов *  Технический регламент «Требования к эмиссиям в окружающую среду при сжигании различных видов топлива в котельных установках тепловых электрических станций» от 14 декабря 2007года № 1232	Отбор проб (пыль)	СТ РК ГОСТ Р 50820-2005
				Запыленность	СТ РК ГОСТ Р 50820-2005
				Аэродинамические параметры:	ГОСТ 17.2.4.06-90
				Скорость и расход газопылевых потоков	ГОСТ 17.2.4.07-90
				Давление (разрежение)	ГОСТ 17.2.4.07-90
				Температура	ГОСТ 17.2.4.08-90
				Влажность	
				Расчет количества выбросов	СТ РК 1517-2006
				объемный расход газа	
				Пыль неорганическая	СТ РК 2.302-2014
				Диоксид азота	СТ РК 2.302-2014 ПЭП-МВИ-001-12
				Диоксид серы	СТ РК 17.0.0.04-2002 п.6.1 СТ РК 2.302-2014 ПЭП-МВИ-001-12
				Оксид углерода	СТ РК 2.302-2014 ПЭП-МВИ-001-12
				Оксид азота	СТ РК 2.302-2014; СТ РК ГОСТ Р 10849-2010; ПЭП-МВИ-001-12
				Углерод диоксид	СТ РК 2.302-2014; ПЭП-МВИ-001-12
				Углеводороды полициклические ароматические ПАУ	ГОСТ Р ИСО 11338-1-2008 ГОСТ Р ИСО 11338-2-2008
				Сероводород	ГОСТ 12.1.014-84 ПЭП-МВИ-001-12
Сажа	СТ РК ГОСТ Р 50820-2005 ГОСТ 12.1.014-84				
Аммиак	ПЭП-МВИ-001-12				
Кислород	ПЭП-МВИ-001-12				
Меркаптан	МВИ-4215-002-56591409-2009				
Фенол	ПНД Ф 13.1.36-02				
Формальдегид	ПНД Ф 13.1.35-02				
Отходы нефтепереработки, минеральные, синтетические масляные отходы (шламы)	23.20.4	2710.9	ГОСТ 30775-2001 ГОСТ 30774-2001 ГОСТ 982-80	Прозрачность	ГОСТ 982-80
				Обезвоживание	ГОСТ 26378.0-84
				Вода	ГОСТ 26378.1-84
				Предельные углеводороды C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub>	ПНД Ф 13.1.2:3.25-99
				Непредельные углеводороды C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	ПНД Ф 13.1.2:3.25-99
Ароматические углеводороды	ПНД Ф 13.1.2:3.25-99				

1	2	3	4	5	6
				Механические примеси и загрязнения	ГОСТ 26378.2-84
				Двуокись кремния	ГОСТ 26449.4-85, п. 3
				Кальций	ГОСТ 26449.4-85, п. 4
				Магний	ГОСТ 26449.4-85, п. 5
				Железо	ГОСТ 26449.4-85, п. 6
				Медь	ГОСТ 26449.4-85, п. 8
				Алюминий	ГОСТ 26449.4-85, п. 7
				Фосфор	ГОСТ 26449.4-85, п. 1
				Карбонаты	ГОСТ 26449.4-85, п. 11
Нефть и нефте-продукты	11.10.10	2709 00	СТ РК 1347-2005	Методы отбора проб	ГОСТ 2517-85
				Вязкость	
				Фракционный состав	ГОСТ 2177-99
				Содержание воды	ГОСТ 2477-65
				Механические примеси	ГОСТ 6370-83
				Плотность	ГОСТ 3900-85
				Ванадий	ГОСТ 10364-90
				Сероводород	СТ РК 1473-2005
Метилмеркаптан-Этилмеркаптан	СТ РК 1473-2005				

Лиц, заинтересованных в услугах данной лаборатории, просим обратиться в орден Трудового Красного Знамени Институт химических наук имени А.Б. Бектурова.

Адрес: 050010 (A26F3Y1), Республика Казахстан, г. Алматы,  
ул. Ш. Уалиханова, 106,

e-mail: ics\_rk@mail.ru,

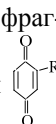
тел.: +7(727) 291-23-89, +7(727) 291-24-64, +7(727) 291-57-70

Е. Е. ЕРГОЖИН, С. Ж. ЖУМАГАЛИЕВ, Б. А. МУХИТДИНОВА,  
К. Х. ХАКИМБОЛАТОВА, А. Т. ТАСМАГАМБЕТ


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

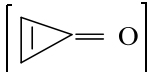
## МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,4-БЕНЗОХИНОНОВ

**Аннотация.** На основе анализа масс-спектров предложены схемы фрагментации МИ некоторых 2-замещенных 1,4-бензохинонов с общей формулой



(I - IX), где R=H (I), - CH<sub>3</sub> (II), - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (III), - Cl (IV), - SCH<sub>3</sub> (V), - C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (VI), - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (VII), - SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (VIII), - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH (IX). Установлено, что большинство 2-замещенных производных 1,4-бензохинонов (I-IX) обладают стабильными молекулярными ионами. Фрагментации молекулярных ионов при ионизации электронами присуще много общих направлений, однако имеются и некоторые различия. Для изученных

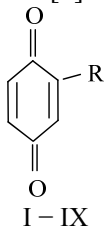
бензохинонов (I-IX) характерно образование ионов: [M-CO]<sup>+</sup>, [M-2CO]<sup>+</sup>, ,

<sup>+</sup>, [HC≡C-R]<sup>+</sup>.

**Ключевые слова:** масс-спектр, фрагментация, молекулярный ион, катион-радикал, бензохиноны, элиминирование.

Путем конденсации полиаминов замещенными хинонами нами получены редокс-полимеры, т.е. иониты с хорошими эксплуатационными характеристиками [1-5]. В связи с этим изучение синтеза некоторых производных бензохинона и их свойств в условиях масс-спектрометрии является актуальным.

В работе проведена сравнительная характеристика масс-спектров 2-замещенных 1,4-бензохинонов (I-IX), с целью выявления особенностей фрагментации их молекулярных ионов (МИ) от природы заместителей в положении 2, характеристика аналитических ионов, позволяющих проводить надежную масс-спектрометрическую идентификацию, нами рассмотрены масс-спектры девяти 1,4-бензохинонов с различными радикалами в положении 2 [6].



I, R = - H; II, R = - CH<sub>3</sub>; III, R = - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; IV, R = - Cl;  
V, R = - SCH<sub>3</sub>; VI, R = - C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; VII, R = - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;  
VIII, R = - SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; IX, R = - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH

Полные масс-спектры (МС) ионизации электронами (ИЭ) рассмотренных 2-замещенных 1,4-бензохинонов (I-IX) приведены в таблице 1. Стабильность их молекулярных ионов ( $W_{ми}$ ) варьируется в пределах 6÷31% (таблица 2).

Таблица 1 – Масс-спектры некоторых 2-замещенных 1,4-бензохинонов (I-IX)

№ соед.	Название соединения	Масс-спектр: $M^+$ , m/z ( $I_{отн}$ в %)
I	п-Бензохинон	109(7), $M^+$ 108(100), 83(2), 82(42), 81(2), 80(34), 62(2), 61(3), 55(4), 54(97), 53(19), 52(29), 51(6), 50(7), 49(3), 41(2), 38(2), 37(4), 28(2), 27(2), 26(52), 25(7), 18(2).
II	2-Метил-п-бензохинон	124(2), 129(8), $M^+$ 122(100), 96(4), 94(66), 83(3), 82(61), 79(2), 68(36), 67(9), 66(52), 65(13), 63(3), 62(2), 61(2), 55(7), 54(73), 53(15), 51(4), 50(4), 40(44), 39(45), 38(15), 37(8), 28(3), 27(4), 26(26), 25(2).
III	2-Этил-п-бензохинон	138(2), 137(5), $M^+$ 136(56), 123(3), 121(4), 109(7), 108(93), 107(29), 91(3), 90(7), 89(4), 83(3), 82(59), 81(7), 80(15), 79(70), 78(7), 77(13), 67(4), 66(5), 65(18), 63(6), 62(4), 61(3), 55(14), 54(100), 53(56), 52(21), 51(27), 50(20), 49(5), 43(5), 41(4), 40(5), 39(61), 38(17), 26(6), 28(13), 27(45), 26(62), 15(13).
IV	2-Хлор-п-бензохинон	145(3), 144(38), 143(7), $M^+$ 142(100), 116(16), 115(3), 114(43), 107(3), 90(12), 89(4), 88(48), 87(5), 86(22), 83(3), 82(65), 80(4), 79(46), 63(3), 62(21), 61(10), 60(57), 59(3), 55(3), 54(88), 53(59), 52(13), 51(27), 50(22), 49(12), 48(4), 47(3), 44(4), 43(3), 41(3), 41(3), 38(4), 37(15), 36(7), 35(6), 31(3), 29(5), 28(13), 27(3), 26(80), 25(32), 24(7), 18(4).
V	2-Метилтио-п-бензохинон	155(10), $M^+$ 154(100), 140(10), 139(54), 127(3), 126(85), 111(52), 98(23), 97(30), 85(50), 83(34), 82(83), 79(20), 72(42), 71(15), 57(40), 54(76), 53(52), 45(36), 39(30).
VI	2-Третбутил-п-бензохинон	165(6), $M^+$ 164(64), 151(4), 150(8), 149(100), 137(3), 136(30), 135(13), 123(9), 122(17), 121(82), 119(3), 117(3), 110(3), 109(8), 108(12), 107(11), 106(4), 105(3), 103(6), 95(10), 94(30), 93(47), 92(4), 91(31), 82(13), 81(7), 80(4), 79(13), 78(9), 77(46), 67(18), 66(8), 65(14), 63(6), 62(3), 57(9), 53(9), 56(3), 55(10), 54(28), 53(17), 52(11), 51(18), 43(13), 41(40), 40(5), 39(37), 38(3), 29(8), 27(12), 26(10).
VII	2-Фенил-п-бензохинон	185(15), $M^+$ 184(100), 157(6), 156(45), 155(4), 129(4), 128(27), 127(4), 102(20), 83(3), 82(65), 77(3), 76(8), 75(4), 74(3), 65(5), 63(4), 54(28), 52(3), 51(10), 50(4), 26(3).
VIII	2-Фенилтио-п-бензохинон	218(5), 217(25), $M^+$ 216(100), 188(30), 187(45), 161(19), 160(31), 147(4), 139(23), 134(80), 115(14), 112(20), 111(18), 102(7), 90(18), 89(13), 85(15), 82(63), 79(18), 77(30), 69(16), 54(45), 53(32), 51(45), 50(18), 39(22).
IX	2-Карбоксифенил-п-бензохинон	229(6), $M^+$ 228(41), 185(5), 184(28), 183(19), 182(4), 157(7), 156(46), 155(25), 146(9), 130(4), 129(25), 128(28), 127(20), 126(7), 115(3), 105(3), 102(6), 101(38), 99(3), 98(5), 89(3), 83(4), 82(100), 77(15), 76(7), 75(29), 74(24), 65(7), 63(14), 62(8), 61(4), 59(3), 55(4), 54(88), 53(18), 52(4), 51(26), 45(11), 44(8), 43(3), 40(5), 39(8), 38(5), 37(3).

Таблица 2 – Стабильность МИ ( $W_{ми}$ ) и характеристических ионов ( $\Phi_1$ – $\Phi_7$ ) от полного ионного тока некоторых 2-замещенных производных п-бензохинонов (I – IX)

№ соед.	$W_{ми}, \%$	m/z ( $I_{шт.}$ в %)						
		$\frac{\Phi_1}{\Phi_1'}$	$\Phi_2$	$\Phi_3$	$\frac{\Phi_4, \Phi_4''}{\Phi_4'}$	$\frac{\Phi_5}{\Phi_5'/\Phi_5''}$	$\frac{\Phi_6}{\Phi_6'/\Phi_6''}$	$\Phi_7/\Phi_7'$
I	25	80(8)	82(10)	54(23)	52(5,5)	26(12)	–	–
II	18	94(10,5)	82(10)	54(12)	$\frac{66(8,5)}{68(6)}$	26(4)	40(7)	39(7)
III	7	$\frac{108(10,5)}{107(3)}$	82(6,5)	54(11)	$\frac{80(2)}{79(8)}$	26(7)	53(6,5)	39(7)
IV	15	114(4,5)	82(6,5)	54(9)	$\frac{86(2)}{88(5)}$ $\frac{79(4,5)}{79(4,5)}$	$\frac{26(8,5)}{25(3)}$	53(6)	–
V	19	$\frac{139(6,5)}{126(10)}$	82(9,5)	54(9)	$\frac{98(2,5)}{111(6)}$ $\frac{85(6)}{85(6)}$	$\frac{72(5)}{57(4,5)}$	$\frac{79(2,5)}{53(6)}$	$\frac{45(4)}{39(3,5)}$
VI	8	$\frac{149(11)}{136(3,5)}$	82(1,5)	54(3)	$\frac{108(1,5)}{121(9)}$ $\frac{93(5)}{93(5)}$	26(1)	$\frac{91(3,5)}{77(5)}$	39(4)
VII	31	156(12)	82(17)	54(7,5)	$\frac{128(7)}{102(5,5)}$ $\frac{76(2)}{76(2)}$	26(1)	–	–
VIII	17	$\frac{188(4)}{187(6)}$	82(8,5)	54(6)	$\frac{161(2,5)}{160(4)}$	$\frac{139(3)}{111(2,5)}$ $\frac{85(2)}{85(2)}$	$\frac{134(10,5)}{77(4)}$ $\frac{51(6)}{51(6)}$	39(3)
IX	6	$\frac{184(3,5)}{183(2,5)}$	82(13)	54(11,5)	$\frac{156(6)}{155(3,5)}$ $\frac{128(3,5)}{128(3,5)}$	$\frac{129(3,5)}{127(2,5)}$	$\frac{146(1)}{101(5)}$ $\frac{75(4)}{75(4)}$	45(1,5)

В качестве модели рассмотрен масс-спектр 1,4-бензохинона (I) (таблицы 1, 2) [7, 8]. Фрагментация МИ (I) протекает по трем направлениям, обеспечивающим высокую характеристичность МС. Первое – расщепление бензохинонового цикла с образованием катион-радикала циклобутендиона с  $m/z82$ , второе – элиминирование молекулы CO с образованием катион-радикала циклопентадиенона с  $m/z80$ . Третье направление реакции распада МИ (I) происходит при расщеплении бензохинонового кольца «пополам» с образованием катион-радикалапропинона или циклопропенона с  $m/z54$ .

Введение алкильных заместителей в положение 2 оказывает существенное влияние на стабильность МИ (таблица 2).

В случае 2-метил-1,4-бензохинона (II)  $W_{ми}$  резко падает – 18%, а для 2-этил-, 2-трет.бутил-1,4-бензохинонов (III, VI)  $-W_{ми}$  еще раз резко падает 7,8% (таблица 2).



Введение радикала фенила в молекулу 1,4-бензохинона повышает стабильность МИ к ИЭ ( $W_{\text{ми}} = 31\%$ , VII, таблица 2).

Фрагментации МИ алкилбензохинонов (II, III, VI) присущи много общих направлений, однако имеются и существенные отличия. Так, у бензохинонов III и VI в МС пик МИ (III, VI) наблюдаются в меньшей степени (III,  $M^+ 136$ ,  $I_{\text{отн}} = 56\%$ ; VI,  $M^+ 164$ ,  $I_{\text{отн}} = 64\%$ ) (таблица 1), а образование иона  $\Phi_2$  с  $m/z$  82 в случае бензохинона (VI) сильно подавлено. Зато в отличие от бензохинонов (II, III) имеется максимальный ион  $\Phi_1$  ( $[M-CH_3]^+$ ,  $m/z$ 149), который последовательно выбрасывает две молекулы CO ( $\Phi_4$ ,  $\Phi_4''$  с  $m/z$ : 121, 93; схема 1).

В случае 2-фенил-1,4-бензохинона (VI) самый стабильный МИ ( $M^+ 184$ ), аналогично 1,4-бензохинону (I) последовательно теряет две молекулы CO, т.е. реакция распада идет по «хинону».

Введение атома Cl в молекулу бензохинона (I) не оказывает особого влияния на характер фрагментации по «хинону». Благодаря двум стабильным изотопам хлора  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$  в соотношении 3:1 в МС (IV) наблюдаются хлорсодержащие ионы  $[M-\text{CO}]^+$  с  $m/z$ : 114, 116,  $[M-2\text{CO}]^+$  с  $m/z$ : 86, 88,  $[M-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_2]^+$  с  $m/z$ : 88, 90 и  $[\text{HC}\equiv\text{CCl}]^+$  с  $m/z$  60, 62 (таблицы 1,2; схема 2).

Фрагментация при ИЭ 2-метилтио-1,4-бензохинона (V) определяется в основном двумя характерными процессами: 1) элиминированием из МИ ( $M^+ 154$ )  $\text{CH}_3$  в виде радикала ( $[M-\text{CH}_3]^+$ ,  $\Phi_1$ ,  $m/z$ 139); 2) по «хинону», т.е. элиминирование молекулы CO из МИ ( $M^+ 154$ ) – ( $[M-\text{CO}]^+$ ;  $\Phi_1'$ ,  $m/z$ 126). Дальнейший их распад приведет к интенсивным пикам в масс-спектрах (схема 2). В процессе фрагментации МИ (V) наряду с интенсивными пиками ионов  $\Phi_1$ ,  $\Phi_1'$ ,  $\Phi_4$ ,  $\Phi_4'$ ,  $\Phi_2$ ,  $\Phi_3$  наблюдаются менее интенсивные пики ионов  $\Phi_5$  ( $[\text{CH}_3-\text{S}-\text{C}\equiv\text{CH}]^+$ ;  $m/z$ 72);  $\Phi_6$  ( $[\text{S}-\text{C}\equiv\text{CH}]^+$ ;  $m/z$ 57); и  $\Phi_7$  ( $[\text{HC}\equiv\text{S}]^+$ ;  $m/z$ 45); но характеристичным ионом.

Следует отметить, что при наличии в цепи четвертичного атома углерода (в случае 2-трет-бутил-1,4-бензохинона, VI) процессы разрыва связей с образованием третичного катиона становятся особенно благоприятными.

Пик иона  $[M-\text{CH}_3]^+$  с  $m/z$ 149 ( $\Phi_1$ , таблицы 1, 2; схема 1) доминирует в МС соединениях VI с трет-бутильной группой.

Однако, в отличие от аналогов (I, III), процесс образования катион-радикала бутендиона ( $\Phi_2$  с  $m/z$  82) происходит в незначительной степени и еще МС (VI) наблюдаются значительные пики с  $m/z$ 91, 77, характерные для ароматических углеводородов. Происхождение этих пиков связано со смещением атомов водорода и углерода, т.е. протеканием процессов рандомизации и скрамблинга ионов в области ниже 93 массовых чисел.

Следует отметить, что 2-фенил-1,4-бензохинон (VII), в отличие от алкильных производных (II, III, VI), резко отличается как по стабильности МИ ( $W_{\text{ми}} = 31\%$ ), так и по доминирующим направлениям распада. Замена фенила на фенилтио в бензохинонах (VII, VIII) оказывает существенное влияние на характер фрагментации и их МС резко различается, а также стабильность

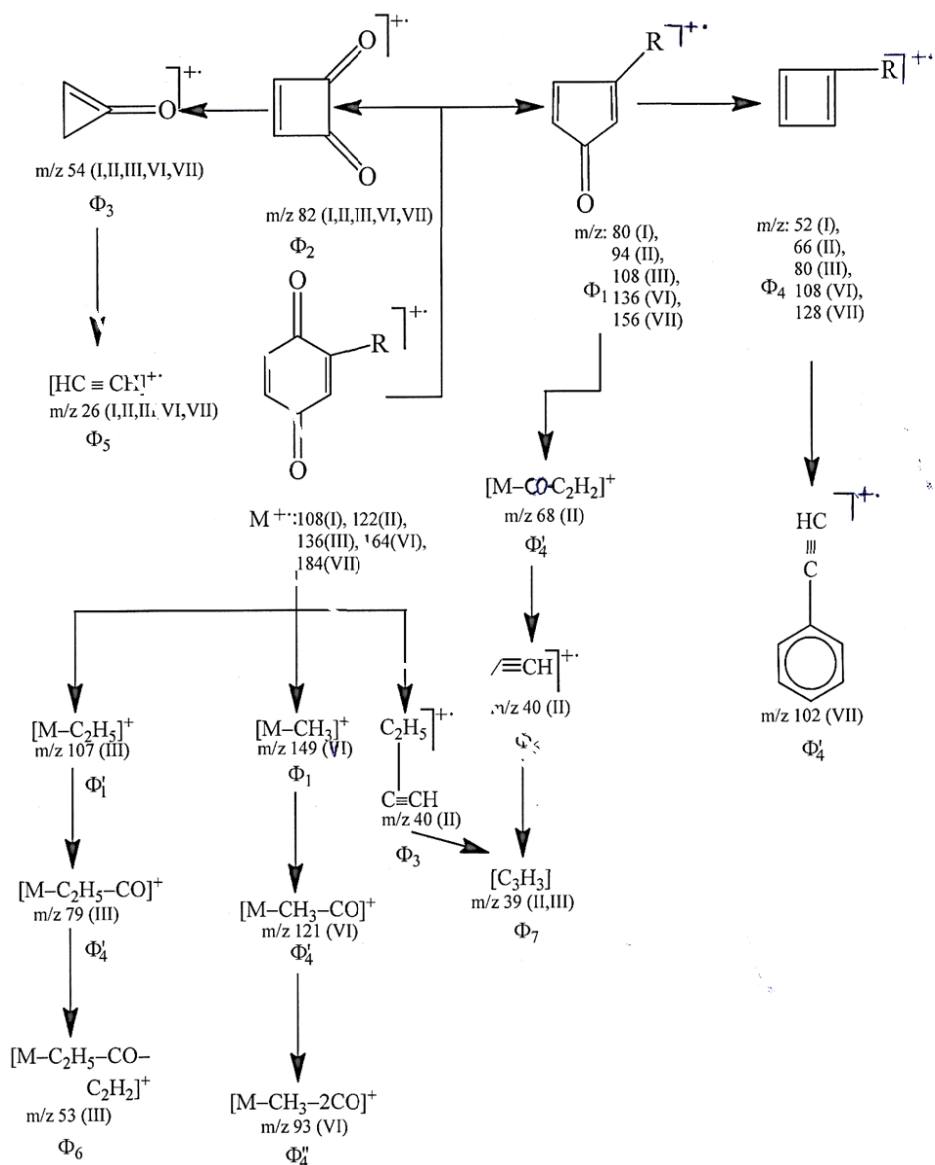


Схема 1 – Фрагментация МИ некоторых 2-замещенных 1,4-бензохинов (I–III, VI, VII)

МИ (VIII,  $W_{ми} = 17\%$ ) намного меньше, чем 2-фенил-1,4-бензохинона (VII,  $W_{ми} = 31\%$ ) (таблицы 1,2, схема 2).

Введение COOH-группы к фенилу в молекуле 2-фенил-1,4-бензохинона (VII) также резко меняет картину МС, соответственно, оказывает сильное влияние на характер фрагментации МИ (IX).



Первыми актами фрагментации МИ (IX) являются элиминирование молекулы диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ) и  $\text{COOH}$  группы с образованием значительных пиков катион-радикала  $[\text{M-CO}_2]^+$  с  $m/z183$  ( $\Phi$ ,  $\Phi_1'$ ; таблицы 1, 2; схема 2). Далее распад этих ионов происходит по и хиноновому сценарию, т.е. последовательное элиминирование двух молекул  $\text{CO}$ .

**1,4-Бензохинон (I).** Для фрагментации МИ ( $\text{M}^+$  108) бензохинона (I) главной является выброс молекулы этина ( $\Phi_2$ ,  $m/z82$ ) и оксида углерода ( $\Phi_1$ ,  $m/z80$ ). Самые интенсивные пики в МС отвечают МИ ( $\text{M}^+$  108) и иону  $\Phi_3$ , ( $m/z54$ ), образуемому за счет расщепления МИ «пополам». Таким образом, первым существенным актом фрагментации МИ (I) является потеря этина с образованием интенсивного иона  $\Phi_2$  с  $m/z$  82.

Типичным направлением распада МИ (I) является выброс молекулы  $\text{CO}$  и этот процесс сопровождается замыканием кольца с образованием иона  $\Phi_1$  с  $m/z80$ .

Далее происходит элиминирование второй молекулы оксида углерода и образование иона  $\Phi_4$  с  $m/z52$  («хиноновый распад»). Следует отметить, что ион  $\Phi_2$  ( $m/z82$ ), по-видимому, имеет структуру циклобутендиона (схема 1) и далее превращается в ион циклопропанона ( $\Phi_3$ ,  $m/z54$ ) в результате выброса молекулы  $\text{CO}$ . В области низких массовых чисел имеется интенсивный пик с  $m/z26$ , который принадлежит катион-радикалу  $\Phi_5$  – этина (таблицы 1, 2; схема 2).

**2-Метил-1,4-бензохинон (II).** Введение метильного радикала в положение 2 в молекулу бензохинона (I) не меняет характер его фрагментации. При распаде МИ (II) наблюдаются те же типы разрывов связей, что и в случае самого 1,4-бензохинона (I).

Самой характерной чертой МС 2-метил-1,4-бензохинона (II) является ярко выраженная тенденция связанная с последовательным выбросом из МИ (II) двух молекул  $\text{CO}$  ( $\Phi_1$ ,  $m/z94$ ,  $\Phi_4$ ,  $m/z66$ ), т.е. "хиноновый распад". Следует отметить некоторые интересные особенности в МС(II). В области низких массовых чисел имеются интенсивные пики ионов  $[\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}]^+$  ( $\Phi_6$ ,  $m/z40$ ),  $[\text{C}_3\text{H}_3]^+$  ( $\Phi_7$ ,  $m/z39$ ) и  $(\text{C}_2\text{H}_2)^+$  ( $\Phi_5$ ,  $m/z26$ ).

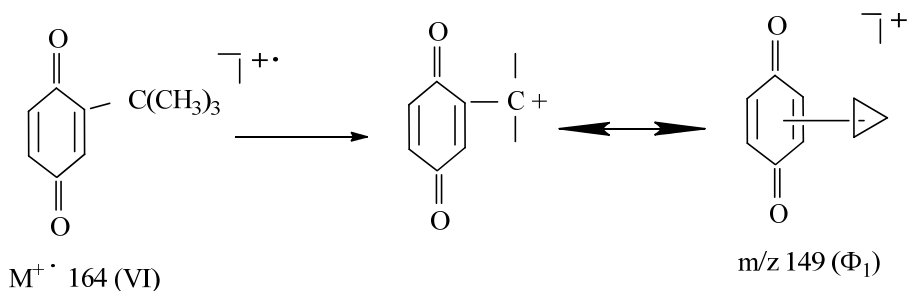
**2-Этил-1,4-бензохинон (III).** В случае 2-этил-1,4-бензохинона (III) основной первичный распад МИ (II) приводит к катион-радикалу 1,4-бензохинона с  $m/z108$  ( $\Phi_1$ ) в результате выброса молекулы этина. Далее этот интенсивный ион  $\Phi_1$  ведет себя аналогично МИ 1,4-бензохинона (I). Однако, в МС (III) имеется значительный пик с  $m/z$  107 и интенсивный пик с  $m/z79$ . Первый из них обусловлен ионами  $[\text{M-C}_2\text{H}_2]^+$ , второй – вызван ионами  $[\text{M-C}_2\text{H}_5\text{-CO}]^+$   $\Phi_4'$ , при образовании которых происходит элиминирования молекулы  $\text{CO}$  из иона  $[\text{M-C}_2\text{H}_5]^+$  ( $\Phi_1$ ,  $m/z107$ ). В области низких массовых чисел аналогично 2-метил-1,4-бензохинону (II) имеются интенсивные пики ионов  $\Phi_3$  ( $m/z54$ ) и  $\Phi_7$  ( $m/z39$ ) и  $\Phi_5$  ( $m/z26$ ). В отличие от МС(II) имеются пики  $\Phi_6$  ( $m/z53$ ) и  $(\text{C}_2\text{H}_3)^+$  ( $m/z27$ ). Самый интенсивный пик в МС (III) иона  $\Phi_3$  с  $m/z54$ , по-видимому, суммарный пик ионов  $[\text{M-C}_2\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{CH-CO}]^+$  ( $m/z54$ ) и  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{CH}]^+$  ( $m/z54$ ).

**2-Хлор-1-4-бензохинон (IV).** Известно, что хлор существует в виде двух стабильных изотопов в соотношении  $^{35}\text{Cl}:^{37}\text{Cl}=3:1$ , поэтому все ионы, в том числе МИ в МС(IV), содержащие наряду с обычными элементами (С,Н,О) хлор, проявляются в МС в виде двух пиков, различающихся на две массовые единицы. Очень стабильный МИ ( $M^+$  142,144) довольно легко теряет молекулу СО ("хиноновый распад"), а затем атом Cl с образованием катион-радикала  $\Phi_1$  с  $m/z$ 114,116 и иона  $\Phi_5'$  с  $m/z$ 79. Последующий распад  $\Phi_1$  обусловлен потерей еще второй молекулы СО ( $\Phi_4$ ,  $m/z$ 86,88) и молекулы этина ( $\Phi_4$ , с  $m/z$ 88,90). Следует подчеркнуть, что из-за этих процессов происходит в МС наложение пиков с  $m/z$ 88 друг на друга благодаря изотопам Cl, которые сказываются на соотношении пиков, содержащих  $^{35}\text{Cl}:^{37}\text{Cl}$  (3:1;  $m/z$ 86, 88, 90). Аналогично МС аналогов I–III наблюдаются интенсивные пики ионов  $\Phi_2$  ( $m/z$ 82),  $\Phi_3$  ( $m/z$ 54),  $\Phi_5$  ( $m/z$ 26).

Следует отметить, что, наряду вышеизложенными пиками, в МС (IV) наблюдается интенсивный пик иона  $[\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{CH}]^+$  ( $m/z$ 60, 62) и значительный пик катиона этинила  $\Phi_5'$  с  $m/z$ 25 ( $[\text{HC}\equiv\text{C}]^+$ ).

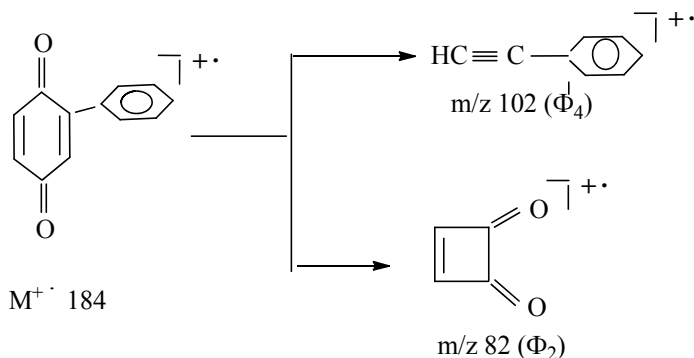
**2-Метилтио-1,4-бензохинон(V).** Масс-спектр 2-метилтио-1,4-бензохинона (V) характеризуется максимальным пиком молекулярного иона V ( $M^+$ 154,  $I_{\text{отн.}}=100\%$ ). За счет атома серы фрагментные ионы тоже имеют интенсивные пики. Основной процесс фрагментации очень стабильного МИ (V) связан с последовательным элиминированием двух молекул СО («хиноновый распад») с образованием катион-радикалов  $\Phi_1$  ( $m/z$ 126) и  $\Phi_4$  ( $m/z$  98). Второе характеристическое направление фрагментации происходит за счет последовательного выброса радикала- $\text{CH}_3$  ( $\Phi_1$ ,  $m/z$ 139) и молекулы СО ( $\Phi_4'$ ,  $m/z$ 111). Наряду с очень стабильными характерными ионами для бензохинонового кольца  $\Phi_2$  ( $m/z$ 82) и  $\Phi_3$  ( $m/z$ 54) наблюдаются интенсивные ионы, содержащие атом серы:  $\Phi_4''$  ( $m/z$ 85),  $\Phi_4'''$  ( $m/z$ 83),  $\Phi_5$  ( $[\text{CH}_3-\text{S}-\text{C}\equiv\text{CH}]^+$ ,  $m/z$ 72), ( $\Phi_5'$  ( $[\text{HC}\equiv\text{C}-\text{S}]^+$ ,  $m/z$ 57),  $\Phi_7$  ( $[\text{HCS}]^+$ ,  $m/z$ 45) (таблицы 1, 2; схема 2).

**2-Трет-бутил -1,4-бензохинон (VI).** Главный путь распада МИ (VI) заключается в простом разрыве С-С и выбросе  $\text{CH}_3$  из трет-бутильного радикала с образованием очень стабильного иона  $\Phi_1$  с  $m/z$ 149. Понятно, что при наличии в цепи четвертичного атома углерода процесс разрыва связей с образованием третичного катиона становится особенно благоприятным.



Ион  $\Phi_1$  ( $m/z149$ ) далее способен последовательно терять две молекулы CO с образованием интенсивных ионов  $\Phi_4$  с  $m/z121$  и  $\Phi_4''$  с  $m/z93$ . Другой диагностически важный процесс фрагментации МИ(VI) включает "хиноновый распад", т.е. последовательный выброс двух молекул CO ( $\Phi_1'$ ,  $m/z136$ ;  $\Phi_4'$ ,  $m/z108$ ). Далее из этих ионов  $\Phi_4'$ , ( $m/z108$ ). И  $\Phi_4''$  ( $m/z93$ ) в результате разрыва связи C-C, C-H и статистической реорганизации (т.е. скрамблинга) и смешении атомов H, C (т.е. рандомизации) осуществляется образование ионов ароматических соединений с  $m/z91$  ( $\Phi_6$ ) и  $m/z77$  ( $\Phi_6'$ ) за счет миграции атомов H и валентной изомеризации атомов углерода. Следует отметить, что 2-трет-бутил-1,4-бензохинон (VI) по характеру фрагментации резко отличается от аналогов (II, III). Трет-бутиловый радикал подавляет процесс раскрытия хинонового кольца и в связи с этим образование катион-радикала циклобутендиона ( $\Phi_2$ ) с  $m/z82$  происходит в незначительной степени (таблицы 1,2; схема 1).

**2-Фенил-1,4-бензохинон(VII).** Фрагментация очень стабильного МИ (VII) похожа на реакции распада самого 1,4-бензохинона (I). Однако имеются небольшие различия в МС (VII). Аналогично 1,4-бензохинону (I) ступенчатый (последовательный) выброс из МИ (VII) двух молекул CO является главным процессом фрагментации МИ (VII). Отличительной особенностью МС (VII) является значительный пик этинил-бензола ( $\Phi_4'$ ) с  $m/z102$ , образование которого связано с расщеплением C-C связей с двух сторон от двойной связи бензохинона с локализацией положительного заряда наряду с ионом  $\Phi_4'$  и большей степени на ионе  $\Phi_2(m/z82)$ .



Далее катион-радикал этинилбензола ( $\Phi_4'$ ) теряет молекулу этина с образованием катион-радикала циклогексадиенина ( $\Phi_4''$ ) с  $m/z76$ , а характерный ион  $\Phi_2$  ( $m/z82$ ) для бензохинонов элиминирует молекулу CO с образованием иона  $\Phi_3$  с  $m/z54$  (схема 1).

**2-Тиофенил-1,4-бензохинон (VIII).** В МС 2-тиофенил-1,4-бензохинона (VIII) достаточно много интенсивных пиков, в том числе МИ ( $M^{+•}216$ ) и общий вид спектра, позволяющий сделать вывод об ароматической природе образца (интенсивные пики с  $m/z$  139, 134, 79, 77, 51). Учитывая заметную

интенсивность пика ионов  $M^{+2}$  ( $m/z$ 218,  $I_{\text{отн}} = 5\%$ ), можно предположить наличие в молекуле атома серы.

Богатство направлений фрагментации МИ (VIII) подразумевает многочисленные варианты разрывов С-С и С-S связей с двух сторон от карбонильной группы, с одной стороны от серы и с двух сторон от двойной связи бензохинона.

Первое направление фрагментации МИ начинается с раскрытия кольца, а затем замыканием кольца, при этом происходит последовательное элиминирование двух молекул СО («хиноновый распад») с образованием вначале иона  $\Phi_1$  с  $m/z$ 188, а затем иона  $\Phi_4$  с  $m/z$ 160 (таблицы 1, 2; схема 2). Второе направление – последовательное отщепление радикала СОН и молекулы этина с образованием ионов  $\Phi_1'$  с  $m/z$ 187 и  $\Phi_4'$  с  $m/z$ 161.

Ещё одной реакцией распада МИ (VIII) является отщепление фенильного радикала ( $\Phi_5$ ,  $m/z$ 139). Основной процесс фрагментации МИ ( $M^+$  216), как и другие рассмотренные производные 1,4-бензохинона (I-VII), связан с раскрытием бензохинонового кольца с расщеплением С-С связей с двух сторон от двойной связи бензохинонового цикла и с последующим замыканием кольца с образованием катион-радикала дикетоциклобутена  $\Phi_2$  с  $m/z$ 82, а также второй по интенсивности катион-радикала тиоэтинилбензола  $\Phi_6$  с  $m/z$ 134 (таблицы 1,2; схема 2). Этот ион  $\Phi_6$  может возникнуть ещё из иона  $\Phi_4$  при потере молекулы этина. В МС(VIII) области низких массовых чисел имеются характерные для ароматических соединений ионы  $\Phi_6'$  с  $m/z$ 77,  $\Phi_6''$  с  $m/z$ 51, а также для аналогов (II, III, V, VI)  $\Phi_7$  с  $m/z$ 39 (табл. 1,2; схема 2).

**2-Карбоксифенил-1,4-бензохинон (IX).** Введение в пара-положение фенильной части карбоксильной группы молекулы 2-фенил-1,4-бензохинона (VII) приводит к резкому снижению стабильности МИ ( $W_{\text{ми}}$ ) 2-карбоксифенил-1,4-бензохинона (таблица 2).

Первым актом фрагментации МИ(IX) является выброс молекулы  $\text{CO}_2$  с образованием катион-радикала ( $\Phi_1$ ,  $m/z$  184) 2-фенил-1,4-бензохинона и за счет миграции атома Н из  $\text{COOH}$  к фенилу, а также происходит выброс  $\text{COOH}$ -группы с образованием катиона ( $\Phi_1'$ ,  $m/z$ 183) фениленил-1,4-бензохинона.

Далее эти ионы  $\Phi_1$ ,  $\Phi_1'$  элиминируют последовательно две молекулы СО ( $\Phi_4$   $m/z$ 156;  $\Phi_4'$   $m/z$  155), ( $\Phi_4''$  с  $m/z$ : 128;  $\Phi_5$   $m/z$  127). Следует отметить, что при распаде МИ (IX) – максимальную интенсивность среди первичных ионов будет иметь пик иона  $[\text{M}-\text{CO}_2]^+$  ( $\Phi_1$ ,  $m/z$ 184), меньшую –  $[\text{M}-\text{COOH}]^+$  ( $m/z$  183,  $\Phi_1'$ ), а максимальную – ион  $[\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}]^+$  ( $\Phi_6$ ,  $m/z$  146).

Основное направление фрагментации 2-карбоксифенил-1,4-бензохинона (IX), аналогично производным бензохинона (I-VIII), связано с расщеплением С-С связей при раскрытии бензохинонового кольца с двух сторон от двойной связи с образованием максимального пика в МС (IX) катион-радикала дикетоциклобутена ( $\Phi_2$ ,  $m/z$ 82) и небольшого пика нечеткоэлектронного иона п-этинил бензойной кислоты ( $\Phi_6$ ,  $m/z$  146).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ергожин Е.Е., Бегенова Б.Е., Остафейчук Н.В., Гайдай А.В. Глицидовые производные для синтеза ионитов // Химический журнал Казахстана. – 2015. – № 2. – С. 36-41.
- [2] Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Хакимболатова К.Х. Редокс-полимеры в качестве сорбентов и окислителей. – Алматы, 2017. – 180 с.
- [3] Mukhitdinova B.A., Ergozhin E.E., Polimbetova G.S., Nikitina A.I., Borangazieva A.K., Khakimbatolova K.Kh., Dauletkulova N.T. Applying Certain Green Chemistry Positions During the Synthesis Of Redox-Polymers, as Sorbents and Oxidants // 10<sup>th</sup> European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Functional Polymers. Université Montpellier. Posters – Session I – PI-7. – 2016.
- [4] Polimbetova G.S., Mukhitdinova B.A., Ergozhin E.E., Borangazieva A.K., Khakimbatolova K.Kh., Tasmagambet A., Dauletkulova N.T., Ibraimova Zh.U. Oxidation of Phosphine with Quinone and Quinoid Redox Polymers in Alcohol Solutions of Copper // Russian J. of Phys. Chem. A. 2017. Vol. 91, N 12. P. 2340-2345.
- [5] Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Хакимболатова К.Х., Никитина А.И., Даулеткулова Н.Т., Тасмагамбет А.Т. Сорбция ионов стронция (II) анионитом ЭДЭ-10П и редокс-полимерами на его основе // Химический журнал Казахстана. – 2017. – № 1. – С. 232-238.
- [6] Mass-spectralLibraryNIST. 2002.
- [7] Lbobera A., Garcia-Raso A. Gas chromatographic behavior of several p-guinones // J. Chromatogr. 1987. 393. P. 305-311.
- [8] Chen P.H., Keeran W.S., Van Ausdale W.A., Schindler D.R., Roberts D.W. Application of Lee retention indices to the confirmation of tentatively identified compounds from GC/MC analysis of environmental samples // Technical paper. Analytical services Division. Environmental Science&Engineering, Inc. PO Box 1703. Gainesville. FL 32602. 2002. 11.

REFERENCES



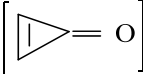
- [1] Ergozhin E.E., Begonova B.E., Ostafejchuk N.V., Gajdaj A.V. Glicidovye proizvodnye dlja sinteza ionitov // Himicheskij zhurnal Kazahstana. 2015. N 2. P. 36-41.
- [2] Ergozhin E.E., Muhitdinova B.A., Hakimbatolova K.H. Redoks-polimery v kachestve sorbentov i okislitelej. Almaty, 2017. 180 p.
- [3] Mukhitdinova B.A., Ergozhin E.E., Polimbetova G.S., Nikitina A.I., Borangazieva A.K., Khakimbatolova K.Kh., Dauletkulova N.T. Applying Certain Green Chemistry Positions During the Synthesis Of Redox-Polymers, as Sorbents and Oxidants // 10th European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Functional Polymers. Université Montpellier. Posters - Session I- PI-7. 2016.
- [4] Polimbetova G.S., Mukhitdinova B.A., Ergozhin E.E., Borangazieva A.K., Khakimbatolova K.Kh., Tasmagambet A., Dauletkulova N.T., Ibraimova Zh.U. Oxidation of Phosphine with Quinone and Quinoid Redox Polymers in Alcohol Solutions of Copper // Russian J. of Phys. Chem. A. 2017. Vol. 91, N 12. P. 2340-2345.
- [5] Ergozhin E.E., Muhitdinova B.A., Hakimbatolova K.H., Nikitina A.I., Dauletkulova N.T., Tasmagambet A.T. Sorbcija ionov stroncija (II) anionitom JeDJe-10Piredokspolimerami na ego osnove // Himicheskij zhurnal Kazahstana. 2017. N 1. P. 232-238.
- [6] Mass-spectralLibraryNIST. 2002.
- [7] Lbobera A., Garcia-Raso A. Gas chromatographic behavior of several p-guinones // J. Chromatogr. 1987. 393. P. 305-311.
- [8] Chen P.H., Keeran W.S., Van Ausdale W.A., Schindler D.R., Roberts D.W. Application of Lee retention indices to the confirmation of tentatively identified compounds from GC/MC analysis of environmental samples // Technical paper. Analytical services Division. Environmental Science&Engineering, Inc. PO Box 1703. Gainesville. FL 32602. 2002. 11.



## Резюме

*Е. Е. Ергожин, С. Ж. Жумағалиев, Б. А. Мухитдинова,  
К. К. Кәкімболатова, А. Т. Тасмағамбет*

1,4-БЕНЗОХИНОН САҚИНАСЫНДА 2-ОРЫН АЛМАСҚАН  
ТУЫНДЫЛАРДЫҢ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУЛЕРІ



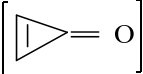
Кейбір 1,4-бензохинон сақинасында 2-орын алмастырған туындылардың жалпы формуласы  (I - IX), болғанда R=H (I), - CH<sub>3</sub> (II), - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (III), - Cl (IV), - SCH<sub>3</sub>(V), - C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (VI), - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (VII), - SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (VIII), - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH (IX) масс-спектрлер анализіне негізделіп МИ фрагментациясының құрылымы ұсынылды. 2-орын алмастырған 1,4-бензохинондардың (I-IX) туындыларының көпшілігі тұрақты молекулалық ионға ие екендігі анықталды. Электрондардың иондалуы кезінде молекулалық иондардың фрагменттелуі көптеген жалпы бағыттарға байланысты, сонымен қатар кейбір айырмашылықтар бар. Зерттелген бензохинондар (I-IX) үшін [M-CO]<sup>+</sup>, [M-2CO]<sup>+</sup>, , <sup>+</sup>, [HC≡C-R]<sup>+</sup> иондарының түзілуі тән.

**Түйін сөздер:** масс-спектр, фрагментация, молекулалық ион, катион-радикал, бензохинондар, элиминирлеу.

## Summary

*E. E. Ergozhin, S. Zh.Zhumagaliev, B. A. Mukhitdinova,  
K. Kh. Khakimbatova, A. T. Tasmagambet*

MASS-SPECTROMETRIC INVESTIGATION  
OF SOME 2-SUBSTITUTED 1,4-BENZOQUINONES

Based on the analysis of mass spectra, schemes for the fragmentation of MI of some 2-substituted 1,4-benzoquinones with the general formula  (I-IX), where R = H (I), -CH<sub>3</sub> (II), -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (III), -Cl (IV), -SCH<sub>3</sub> (V), -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (VI), -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (VII), -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (VIII), -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH (IX). It was found that most 2-substituted derivatives of 1,4-benzoquinones (I-IX) possess stable molecular ions. Fragmentation of molecular ions in ionization by electrons is inherent in many general directions, but there are some differences. For the benzoquinones studied (I-IX), the formation of ions is characteristic: [M-CO]<sup>+</sup>, [M-2CO]<sup>+</sup>, , <sup>+</sup>, [HC≡C-R]<sup>+</sup>.

**Keywords:** mass spectrum, fragmentation, molecular ion, radical cation, benzoquinones, elimination.

А. Е. МАЛМАКОВА<sup>1</sup>, В. К. Ю<sup>1</sup>, В. М. КАН<sup>2</sup>, П. ДАУЛЕТБАЙ<sup>1</sup>,  
Т. Е. ЛИ<sup>3</sup>, А. ДУЛАТБАЕВ<sup>1</sup>, А. Б. ҚАЛДЫБАЕВА<sup>4</sup>, К. Д. ПРАЛИЕВ<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>ТОО «Казахский научно-исследовательский институт почвоведения и агрохимии  
им. У. У. Успанова», Алматы, Республика Казахстан,

<sup>3</sup>РГП «Институт биологии и биотехнологии растений», Алматы, Республика Казахстан,

<sup>4</sup>Казахский государственный женский педагогический университет,  
Алматы, Республика Казахстан

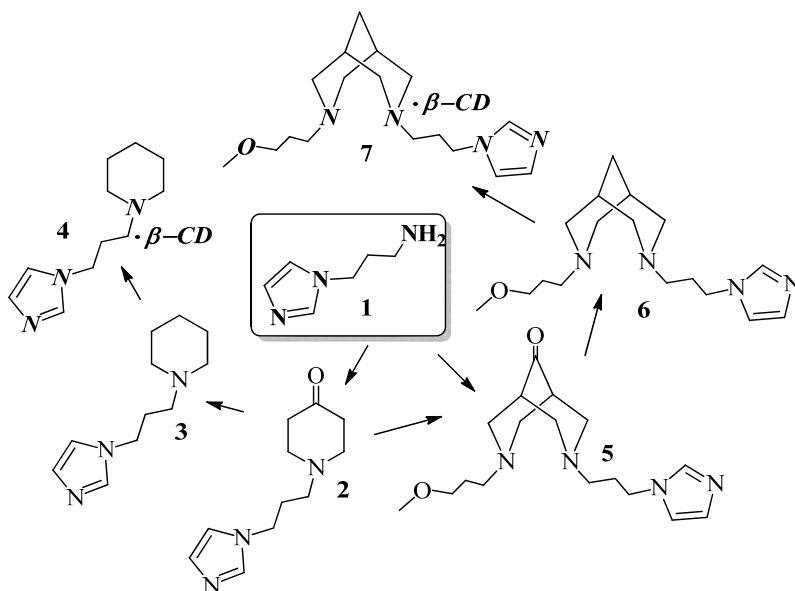
## 1-(3-АМИНОПРОПИЛ)ИМИДАЗОЛ КАК ПРЕКУРСОР СТИМУЛЯТОРОВ РОСТА РАСТЕНИЙ

**Аннотация.** Синтезированы новые производные имидазольного ряда. Синтетически обоснована возможность использования 1-(3-аминопропил)имидазола в качестве исходного реагента для получения пиперидона-4 с дальнейшим превращением в бициклический кетон. Восстановление моно- и бициклических кетонов проведено в условиях реакции Кижнера-Вольфа с образованием имидазолсодержащего пиперидина и биспидина, β-циклодекстриновые комплексы которых стимулируют рост сельскохозяйственных растений. Состав и строение соединений подтверждаются данными элементного анализа, ИК-спектров и спектров ЯМР <sup>13</sup>С.

**Ключевые слова:** 1-[3-(1H-имидазол-1-ил)пропил]пиперидин, 3-(3-метоксипропил)-7-[3-(1H-имидазол-1-ил)пропил]-3,7-диазабисцикло-[3.3.1]нонан, β-циклодекстрин, ростстимулирующая активность.

**Введение.** Центральное положение в современной синтетической органической химии занимают исследования, связанные с развитием методов направленного синтеза сложных органических молекул для получения биологически активных веществ (БАВ) с избирательным действием. Имидазольный гетероцикл входит в состав некоторых аминокислот, алкалоидов, витаминов, ферментов и других БАВ [1-7]; некоторые его производные используются в качестве лекарственных средств веществ (дибазол, метапрот, ксилометазолин и др.) [8]. Предыдущие исследования лаборатории химии синтетических и природных лекарственных веществ [9-12] свидетельствуют о большом биопотенциале пиперидинового цикла. Кроме того, легкость получения производных пиперидина из доступного и дешевого сырья открывает неограниченные возможности для изучения трансформации и получения новых структур с целенаправленно измененными свойствами. Целью настоящих НИР определена синтетическая «сборка» фрагментов пиперидина и имидазола в одной молекуле, а также изучение синтезированных гетероциклов в качестве регуляторов роста растений.

**Синтез новых производных 1-(3-аминопропил)имидазола.** Исходным объектом служит 1-(3-аминопропил)имидазол (**1**) фирмы Sigma-Aldrich, имеющий реакционноспособную первичную аминную группу.



1-[3-(1*H*-Имидазол-1-ил)пропил]пиперидин-4-он (**2**) синтезирован присоединением метилакрилата к 1-(3-аминопропил)имидазолу (**1**) в соотношении 2:1 с последующими циклизацией по Дикману диэфира в присутствии метилата натрия в толуоле и одновременными гидролизом и декарбоксилированием в кислой среде 3-карбметоксипиперидона-4. В ИК- спектре **2** имеются сигналы кетонного карбонила C=O при  $1742\text{ см}^{-1}$  и C=N группы при  $1662\text{ см}^{-1}$ . Образование кетона (**2**) подтверждают спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ . В спектре **2** самый слабopольный синглетный сигнал при 214,2 м.д. принадлежит углероду карбонильной группы.

Одновременной конденсацией 1-(3-имидазолопропил)амина (**1**) с 1-3-метоксипропил-4-оксопиперидином и параформом в уксусно-метанольной среде синтезирован 3-(3-метоксипропил)-7-(3-имидазолопропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он (**5**) с выходом 82%. В ИК- спектре синтезированного 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она (**5**) присутствуют характерные полосы валентных колебаний карбонила в области  $1736\text{ см}^{-1}$ , C=N группы при  $1660\text{ см}^{-1}$ , а также простой эфирной связи при  $1120\text{ см}^{-1}$ . В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  (**5**) самый слабopольный сигнал при 214,5 м.д. принадлежит углероду карбонильной группы (C<sub>9</sub>). Дублетный сигнал C<sub>1,5</sub> в области 57,8 м.д. интенсивностью в два атома углерода и сигналы углеродов заместителей при атомах азота также свидетельствуют об образовании бициклического продукта (**5**). Углеродные атомы имидазолильного фрагмента резонируют при 120,4-136,3 м.д.

1-[3-(1*H*-Имидазол-1-ил)пропил]пиперидин (**3**) (78%) и 3-(3-метоксипропил)-7-[3-(1*H*-имидазол-1-ил)пропил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан (**6**) (60%) получают восстановлением 1-[3-(1*H*-имидазол-1-ил)пропил]пи-

перидин-9-она (**2**) и 3-(3-метоксипропил)-7-[3-(1*H*-имидазол-1-ил)пропил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она (**5**) в условиях реакции Кижнера-Вольфа действием гидразингидрата в триэтиленгликоле в присутствии КОН. Состав и строение соединений (**3**, **6**) подтверждаются данными ИК-спектров и спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Об образовании целевых продуктов свидетельствует отсутствие в ИК-спектрах полосы поглощения карбонильной группы. При сопоставлении спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  новых пиперидиновых соединений (**3**, **6**) со спектрами исходных кетонов (**2**, **5**) видно, что в них отсутствует сигнал атома углерода, характерный для карбонильной группы, при этом в сильнополюсной части спектра появляется триплетный сигнал атома углерода метиленовой группы в 4-м и 9-м положении (22,1 и 32,0 м.д.), соответственно.

Выделение новых соединений **2**, **3**, **5**, **6** производили с помощью колоночной хроматографии, продукты реакций представляют собой вязкие масла, растворимые в органических растворителях. Для исследования биологических свойств [13-14] веществ **2**, **6** получены их кристаллические комплексы с  $\beta$ -циклодекстрином (**4**, **7**) в эквимолярном соотношении, плавящиеся выше 240°C с разложением.

**Ростстимулирующая активность.** Важным элементом современных агрономических технологий в растениеводстве является применение регуляторов роста растений, которые в малых дозах способны влиять на процессы метаболизма в растениях, что приводит к значительным изменениям в росте и развитии [15]. Регуляторы роста рассматриваются как экологически чистый и экономически выгодный способ повышения урожайности сельскохозяйственных культур, позволяющий полнее реализовывать потенциальные возможности растений.

Комплекс 1-[3-(1*H*-имидазол-1-ил)пропил]пиперидина с  $\beta$ -циклодекстрином (**4**) под лабораторным шифром **Каз-18** изучен на ростстимулирующую активность в опытах на фитотроне на модели прорастания семян сои, кукурузы, пшеницы, лука, ячменя и риса в Казахском научно-исследовательском институте почвоведения и агрохимии им. У.У.Успанова в сравнении с показателями Гуми-К (ТУ 2431-005-20672718-2005). Результаты исследования представлены в таблице 1.

В чашки Петри помещают семена растения, заливают 0,001% растворами Гуми-К и **Каз-18**, температура – 25°C. Подсчет проросших семян проводят на 2-е, 3-и, 4-е и 5-сутки с начала замачивания.

**Каз-18** в разной степени стимулирует прорастание семян сои, кукурузы, пшеницы, ячменя и лука. Лучшие результаты показаны на злаковых культурах – пшенице, ячмене и рисе. Хорошая прорастаемость семян наблюдается и на сое (до 67 % на 5-й день после замачивания). **Каз-18** имеет преимущества перед применяемым препаратом Гуми-К.

Комплекс 3-(3-Метоксипропил)-7-[3-(1*H*-имидазол-1-ил)пропил]-3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонана (**7**) под лабораторным шифром **САВ-5** изучен в

Таблица 1 – Процент прорастания семян сельскохозяйственных растений при замачивании в 0,001 % растворе Каз-18, Гуми-К, %

	1-й день	2-й день	3-й день	4-й день	5-й день
Соя					
Каз-18	–	17	35	48	67
Гуми-К	–	9	22	39	55
Кукуруза					
Каз-18	–	–	13	33	51
Гуми-К	–	–	7	20	40
Пшеница					
Каз-18	9	51	95	100	–
Гуми-К	10	50	94	100	–
Лук					
Каз-18	–	5	15	38	44
Гуми-К	–	–	17	29	33
Ячмень					
Каз-18	45	64	73	85	93
Гуми-К	37	52	61	70	85
Рис					
Каз-18	37	51	79	95	100%
Гуми-К	27	48	70	80	85

Институте биологии и биотехнологии растений. Обработка **САВ-5** яровой пшеницы сортов Казахстанская-10, Северянка и Мирас проводилась в процессе прорастания семян в течение 3-сут по общепринятым методикам в концентрации 0,01%. В опытах было два контроля: К1 – без предпосевного протравливания семян пшеницы препаратом; К2 – семена пшеницы проращивали без добавления **САВ-5**, и в дальнейшем не подвергались воздействию моделированной засухи.

Таблица 2 – Биометрические данные пшеницы трех сортов в контроле и в присутствии САВ-5, n=15

	Казахстанская 10		Северянка		Мирас	
	Дл стебля	Дл корня	Дл стебля	Дл корня	Дл стебля	Дл корня
К1 – САВ-5 и - манит	19,67±0,65	11,23±1,84	18,53±1,12	12,63±2,34	17±1,28	9,9±1,54
К2 – САВ-5 и + манит	16,07±1,25	9,1±1,43	16,1±0,92	10,33±1,8	14,33±1,04	8,3±1,41
САВ- 5	<b>17,53±0,46</b> 9%	<b>11,6±2,79</b> 27%	<b>16,43±0,98</b> 2%	<b>10,73±1,7</b> 4%	<b>14,44±1,24</b> 0,8%	<b>9,28±1,66</b> 12%

Оказалось, что у проростков сорта Северянка высота растений выше, чем у остальных, независимо от условий произрастания, даже в условиях засухи, что, по-видимому, обусловлено генетически. У сорта Мирас – утолщенные короткие мочковатые корни. У Казахстанской-10 растения выглядят вялыми, тургор слабый, но это не повлияло на биометрические показатели – на высоту растения и длину корня.

Полученные данные свидетельствуют о стимулирующем действии САВ-5 на рост растений в условиях засухи – и стебля и корневой системы.

**Заключение.** Синтетическая «сборка» фрагментов пиперидина и имидазола в одной молекуле приводит к БАВ как регуляторов роста сельскохозяйственных растений, причем трициклическая система (САВ-5, 7) стимулирует рост стебля и корня в условиях искусственной модели засухи.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ход реакции и индивидуальность соединений контролируют методом ТСХ. ИК-спектры записаны на спектрометре «Nicolet 5700». Спектры ЯМР зарегистрированы на спектрометре JNM-ECA400 фирмы «JEOL» (400 и 100.8 МГц соответственно) в CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт – ГМДС.

*1-[3-(1H-Имидазол-1-ил)пропил]пиперидин-4-он (2).*

А) Смесь 10 г (0,079 М) 1-(3-аминопропил)имидазол (1), 18 г (0,177 М) метилакрилата в 30 мл метанола перемешивают при 60-65°C в течение 5 ч, упаривают растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Получают 1-[3-(1H-имидазол-1-ил)пропил]-бис-[метоксикарбонилпропил]амина (диэфир).

Б) В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и термометром помещают 64 мл абсолютного толуола. Прибавляют к абсолютному толуолу 1,67 г (0,073 М) металлического Na. Реакционную смесь нагревают до 70-80°C на масляной бане до растворения натрия. Затем реакционную смесь охлаждают до 75-80°C и добавляют по каплям 30 мл метилового спирта. К колбе присоединяют прямой холодильник и прикапывают при помощи капельной воронки смесь 23,56 г (0,073 М) диэфира с 15 мл метилового спирта, при этом одновременно отгоняют азеотропную смесь толуола и метанола.

К реакционной смеси при охлаждении и перемешивании постепенно добавляют раствор 47 мл концентрированной соляной кислоты и 47 мл дистиллированной воды. Образовавшиеся органический и водный слои разделяют. Нижний водно-кислый слой кипятят при 100°C в течение 7 ч. Контроль за ходом реакции осуществляют с помощью 1%-ного раствора FeCl<sub>3</sub>. После окончания реакции раствор подщелачивают NaOH до pH 10–11. Экстракцию продукта осуществляют хлороформом. Экстракт упаривают, остаток перегоняют в вакууме и получают 10,5 г (63%) 1-[3-(1H-имидазол-1-ил)пропил]пиперидин-4-она (2) с т. кип. 100-110°C/1 мм рт. ст.

Вычислено: С 63,77; Н 8,21; N 20,29. C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O

Найдено: С 63,72-; Н 8,23; N 20,33.

ИК-спектр: 1742 (ν<sub>C=O</sub>) 1662 (ν<sub>C=N</sub>).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, м.д. (CDCl<sub>3</sub>): 54,4 (C<sub>2,6</sub>), 26,7 (C<sub>3</sub>), 214,2 (C<sub>4</sub>), 26,7 (C<sub>5</sub>), 119,2 (C<sub>11</sub>), 129,3 (C<sub>12</sub>).

*1-[3-(1H-Имидазол-1-ил)пропил]пиперидин (3)*. Смесь 4,0 г (0,0193 моль) соединения (2) и 3,09 г (0,0966 ммоль) гидразин-гидрата (95%) и 13,34 г (0,239 моль) КОН в ТЭГ перемешивают при температуре 160°C. Отгоняют воду и избыток гидразина. После охлаждения добавляют воду, органическую часть экстрагируют эфиром. Растворитель упаривают и получают 2,9 г (78%) 1-[3-(1H-имидазол-1-ил)пропил]пиперидина (3). Очистку сырого продукта осуществляют с помощью колоночной хроматографии (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, бензол:диоксан 7:1), и получают соединение 3 с R<sub>f</sub> 0,30.

Вычислено: С 68,39; Н 9,84; N 15,32. C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>

Найдено: С 68,42; Н 9,80; N 15,29.

ИК-спектр: 1657 (ν<sub>C=N</sub>).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, м.д. (CDCl<sub>3</sub>): 57,7 (C<sub>2,6</sub>), 24,8 (C<sub>3</sub>), 22,1 (C<sub>4</sub>), 23,6 (C<sub>5</sub>), 120,4 (C<sub>11</sub>), 136,3 (C<sub>12</sub>).

*Комплекс 1-[3-(1H-имидазол-1-ил)пропил]пиперидина с β-циклодекстрином (4)*. Для получения комплекса включения смешивают растворы 0,3 (0,0015 М) 1-[3-(1H-имидазол-1-ил)пропил]пиперидина (2) в 20 мл этилового спирта и 1,76 г (0,0015 М) β-циклодекстрина в 40 мл дистиллированной воды. Смесь помещают в сушильный шкаф, выпаривают этанол и воду при 50–55°C. Получают 1,9 г комплекса включения 1-[3-(1H-имидазол-1-ил)пропил]пиперидина с β-циклодекстрином (4) в виде белого порошка, плавящегося с разложением выше 240°C.

Найдено, %: С 47,93; Н 6,71; N 3,17. C<sub>53</sub>H<sub>89</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>

Вычислено, %: С 47,96; Н 6,55; N 3,21.

*3-(3-Метоксипропил)-7-[3-(1H-имидазол-1-ил)пропил]-3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонан-9-он (5)*. В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, деоксигенизируют 150 мл метанола под током азота. Через 30 мин вносят смесь 10 мл 1-(3-имидазолопропил)амина, 9,96 г параформа, 4,4 мл концентрированной соляной кислоты, 6,2 мл ледяной уксусной кислоты и перемешивают в течение 15 мин в атмосфере азота. Затем прикапывают пиперидон в 6,2 мл ледяной уксусной кислоты в 34 мл метанола. После 10-ти часового нагревания реакционной смеси при 60-65°C добавляют второй эквивалент параформа и выдерживают еще 12 ч при той же температуре. В течение всей реакции реакционная смесь продувается током азота. Растворитель упаривают, остаток растворяют в 132 мл воды. Экстракцию нейтральных продуктов осуществляют диэтиловым эфиром. Водный слой при охлаждении подщелачивают NaOH до pH 12, экстрагируют хлороформом, сушат над безводным MgSO<sub>4</sub>. Растворитель упаривают, полученный продукт очищают

колоночной хроматографией на  $Al_2O_3$ , элюент – бензол :изопропанол - 6:1. Получают 19,9 г (82% от теоретического) 3-(3-метоксипропил)-7-[3-(1H-имидазол-1-ил)пропил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она (**5**) с  $R_f$  0,24 ( $Al_2O_3$ , элюент – бензол :изопропанол - 6:1).

Найдено, %: С 64,93; Н 9,60; N 17,85.  $C_{17}H_{28}N_4O_2$

Вычислено, %: С 64,97; Н 9,52; N 17,83.

ИК-спектр: 1736 ( $\nu_{C=O}$ ), 1660 ( $\nu_{C=N}$ ), 1120 ( $\nu_{C-O-C}$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}C$ , м.д. ( $CDCl_3$ ): 57,8 ( $C_{1,5}$ ), 60,8; 61,1 ( $C_{2,4,6,8}$ ), 214,5 ( $C_9$ ), 52,9 ( $C_{10}$ ), 27,7 ( $C_{11}$ ), 70,9 ( $C_{12}$ ), 58,5 ( $C_{13}$ ), 50,1 ( $C_{14}$ ). 29,4 ( $C_{15}$ ), 47,7 ( $C_{16}$ ), 136,3 ( $C_{17}$ ).

3-(3-Метоксипропил)-7-[3-(1H-имидазол-1-ил)пропил]-3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонан (**6**). К смеси из 3,0 г (0,0102 моль) 3-(3-метоксипропил)-7-[3-(1H-имидазол-1-ил)пропил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-она (**5**) и 1,6 г (0,051 моль гидразингидрата (99%-ный р-р) в 20 мл триэтиленгликоля при 60°C добавляют 7,1 г (0,1265 моль) КОН. Реакционную смесь нагревают до 150°C и перемешивают при этой температуре в течение 4 ч. При температуре 190-200°C отгоняют воду и избыток гидразина. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры добавляют 50 мл дистиллированной воды, экстрагируют диэтиловым эфиром, сушат над безводным  $MgSO_4$ . Растворитель упаривают, полученный продукт очищают с помощью колоночной хроматографии на  $Al_2O_3$ , элюент – бензол:изопропанол- 7:1. Получают 1,63 г (60 % от теоретического) 3-(3-метоксипропил)-7-[3-(1H-имидазол-1-ил)пропил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана (**6**) в виде светло-желтого масла с  $R_f$  0,18 ( $Al_2O_3$ , элюент – бензол :изопропанол 7:1).

Найдено, %: С 64,93; Н 9,61; N 17,85.  $C_{17}H_{30}N_4O$

Вычислено, %: С 64,97; Н 9,55; N 17,83.

Спектр ЯМР  $^{13}C$ , м.д. ( $CDCl_3$ ): 28,6 ( $C_{1,5}$ ), 58,1 ( $C_{2,4}$ ), 59,0 ( $C_{6,8}$ ), 32,0 ( $C_9$ ), 52,6 ( $C_{10}$ ), 30,0 ( $C_{11}$ ), 70,4 ( $C_{12}$ ), 58,7 ( $C_{13}$ ), 51,6 ( $C_{14}$ ). 41,9 ( $C_{15}$ ), 138 ( $C_{16}$ ).

Комплекс 3-(3-Метоксипропил)-7-[3-(1H-имидазол-1-ил)пропил]-3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонана (**7**). Для получения комплекса включения смешивают растворы 0,82 г (0,0027 М) 3-(3-Метоксипропил)-7-[3-(1H-имидазол-1-ил)пропил]-3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонана (**6**) в 25 мл этилового спирта и 3,04 г (0,0027 М)  $\beta$ -циклодекстрина в 75 мл дистиллированной воды. Смесь помещают в сушильный шкаф, выпаривают этанол и воду при 50–55°C. Получают 4,0 г комплекса включения 3-(3-Метоксипропил)-7-[3-(1H-имидазол-1-ил)пропил]-3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонана с  $\beta$ -циклодекстрином (**7**) в виде белого порошка, плавящегося с разложением выше 240°C.

Найдено, %: С 49,93; Н 6,86; N 3,80.  $C_{59}H_{89}N_3O_{35}$

Вычислено, %: С 50,00; Н 6,83; N 3,82.

Работа выполнена в рамках гранта AP05131486.



## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Попов С.Я., Дорожкина Л.А., Калинин В.А. Основы химической защиты растений / Под ред. профессора С. Я. Попова. – М.: Арт-Лион, 2003. – 208 с.
- [2] Тютерев С.Л. Химические протравители. Протравливание семян зерновых колосовых культур // Защита и карантин растений. – 2005. – С. 106-109.
- [3] Wahbi Y., Tournaire C., Caujolle R., Payard M., Linas M.D., Seguela J.P. Aliphatic ethers and esters of 1-(2,4-dichlorophenyl)-2-(1H-imidazolyl)ethanol: study of antifungal activity against yeasts and hydrophobic character // Eur. J. Med. Chem. – 1994. – 29. – P. 701-706.
- [4] De Vita D., Scipione L., Tortorella S., Mellini P., Di Rienzo B., Simonetti G., D'Auria F.D., Panella S., Cirilli R., Di Santo R., Palamara A.T. Synthesis and antifungal activity of a new series of 2-(1H-imidazol-1-yl)-1-phenylethanol derivatives // Eur. J. Med. Chem. – 2012. – 49. – P. 334-342.
- [5] EP1675833A1. 1H-imidazole derivatives as cannabinoid receptor modulators / Josephus H.M. Lange, Cornelis G. Kruse Stuivenberg Herman H. VanHiskias G. Keizer. 2011-01-26ю
- [6] WO 2005/095354 20051013. Производные имидазола, активные в отношении рецептора CB1/ Ченг Лейфенг, Линдстедт-Альстермарк Эва-Лотте, Бойе Анна Мария Персдоттер. – 27.12.2009.
- [7]<http://www.findpatent.ru/patent/235/2354650.html>
- [8] <https://www.eurolab.ua/medicine/atc/list/555/>
- [9] Yu V., Praliyev K., Nagimova A., Zazybin A. A simple one-pot synthesis of N-substituted 4-methyl-1-oxa-8-azaspiro[4,5]deca-3-en-3-carboxylic acids // Tetrahedron Letters. – 2015. – Vol. 56. – P.1631-1634. (Impact Factor: 2.39) (Scopus).
- [10] Yu V.K., Kabdrasova A.Zh., Praliyev K.D., Shin S.N., Berlin K.D. Synthesis and properties of novel alkoxy- and phenoxyalkyl ethers of secondary and tertiary ethynyl-piperidin-4-ols possessing unusual analgesic, anti-bacterial, and anti-spasmodic activity as well as low toxicity // Journal of Saudi Chemical Society. – 2009. – 13. – P. 209-217.
- [11] Pichkhadze G.M., Smagulova G.S., Kadyrova D.M., Praliev K.D., Yu V.K. Local Anesthetic Activity of a Promising Piperidine Derivative (LAS-54) in Combination with Epinephrine // Pharmaceutical Chemistry Journal December 2016. Vol. 50, Issue 9. P. 600-602. DOI: 10.1007/s11094-016-1498-7. IF 0,461.
- [12] Berlin K.D., Iskakova T.K., Faskhutdinov M.F., Praliyev K.D., Ch. P. Lee, Ten A.Yu., A. Malmakova Unusual Conformational Behavior of 3,7-Dihetera(N,N-;N,O-;N,S-)bicyclo[3.3.1]nonan-9-ols in CDCl<sub>3</sub> Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2014. Vol. 189. N 7-8. P. 864-872.
- [13] Астахова А.В., Демина Н.Б. Современные технологии лекарственных форм: получение, исследование и применение комплексов включения лекарственных веществ с циклодекстринами // Хим.-фармац. журн. – 2004. – Т. 38, № 2. – С. 46-49.
- [14] Sharipov R.A., Sharapov K.S., Kemelbekov U.S., Volynkin V.A., Yu V.K., Panyushkin. The structure and pharmacological properties of the 4-acetoxy-1-(2-ethoxyethyl)-4-phenylpiperidine inclusion complex with  $\beta$ -cyclodextrin // Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2016. 20 December. P. 1-8. DOI 10.1007/s10847-016-0685-1.
- [15] Ткачук О.А., Павликова Е.В., Орлов А.Н. Эффективность применения регуляторов роста при возделывании яровой пшеницы в условиях лесостепной зоны Среднего Поволжья // Молодой ученый. – 2013. – № 4. – С. 677-679.

## REFERENCES

- [1] Popov S.Ja. Dorozhkina L.A., Kalinin V.A. Osnovy himicheskoy zashhity rastenij / Pod red. professora S. Ja Popova. M.: Art-Lion, 2003. 208 P.
- [2] Tjuterev S.L. Himicheskie protraviteli. Protravlivanie semjan zernovykh kolosovykh kul'tur // Zashhita i karantin rastenij. 2005. P. 106-109.

[3] Wahbi Y., Tournaire C., Caujolle R., Payard M., Linas M.D., Seguela J.P. Aliphatic ethers and esters of 1-(2,4-dichlorophenyl)-2-(1H-imidazolyl)ethanol: study of antifungal activity against yeasts and hydrophobic character // Eur. J. Med. Chem. 1994. 29. P. 701-706.

[4] De Vita D., Scipione L., Tortorella S., Mellini P., Di Rienzo B., a Simonetti G., D'Auria F.D., Panella S., Cirilli R., Di Santo R., Palamara A.T. Synthesis and antifungal activity of a new series of 2-(1H-imidazol-1-yl)-1-phenylethanol derivatives // Eur. J. Med. Chem. 2012. 49. P. 334-342

[5] EP1675833A1. 1H-imidazole derivatives as cannabinoid receptor modulators / Josephus H.M. Lange, Cornelis G. Kruse Stuivenberg Herman H. VanHiskias G. Keizer. 2011-01-26.

[6] WO 2005/095354 20051013. Proizvodnye imidazola, aktivnye v otnoshenii receptora SV1/ Cheng Lejfeng, Lindstedt-Al'stermark Jeva-Lotte, Boije Anna Marija Persdotter. 27.12.2009.

[7] <http://www.findpatent.ru/patent/235/2354650.html>

[8] <https://www.eurolab.ua/medicine/atc/list/555/>

[9] Yu V., Praliyev K., Nagimova A., Zazybin A. A simple one-pot synthesis of N-substituted 4-methyl-1-oxa-8-azaspiro[4,5]deca-3-en-3-carboxylic acids // Tetrahedron Letters. 2015. Vol. 56. P. 1631-1634. (Impact Factor: 2.39) (Scopus).

[10] Yu V.K., Kabdraissova A.Zh., Praliyev K.D., Shin S.N., Berlin K.D. Synthesis and properties of novel alkoxy- and phenoxyalkyl ethers of secondary and tertiary ethynyl-piperidin-4-ols possessing unusual analgesic, anti-bacterial, and anti-spasmodic activity as well as low toxicity // Journal of Saudi Chemical Society. 2009. 13. P. 209-217.

[11] Pichkhadze G. M., Smagulova G.S., Kadyrova D.M., Praliyev K.D., Yu V.K. Local Anesthetic Activity of a Promising Piperidine Derivative (LAS-54) in Combination with Epinephrine // Pharmaceutical Chemistry Journal December 2016. Vol. 50, Issue 9. P. 600-602. DOI 10.1007/s11094-016-1498-7. IF 0,461.

[12] Berlin K.D., Iskakova T.K., Faskhutdinov M.F., Praliyev K.D., Ch. P. Lee, Ten A Yu., Malmakova A. Unusual Conformational Behavior of 3,7-Dihetera(N,N-;N,O-;N,S-)bicyclo[3.3.1]nonan-9-ols in CDCl<sub>3</sub> Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2014. Vol. 189, N 7-8. P. 864-872.

[13] Astahova A.V., Demina N.B. Sovremennye tehnologii lekarstvennyh form: poluchenie, issledovanie i primeneniye kompleksov vkljucheniya lekarstvennyh veshhestv s ciklodekstrinami // Him.-farmac. zhurn. 2004. Vol. 38, N 2. P. 46-49.

[14] Sharipov R.A., Sharapov K.S., Kemelbekov U.S., Volynkin V.A., Yu V.K., Panyushkin. The structure and pharmacological properties of the 4-acetoxy-1-(2-ethoxyethyl)-4-phenylpiperidine inclusion complex with  $\beta$ -cyclodextrin // Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 2016. 20 December. P. 1-8. DOI 10.1007/s10847-016-0685-1.

[15] Tkachuk O.A., Pavlikova E.V., Orlov A.N. Jefferktivnost' primeneniya reguljatorov rosta pri vzdelyvanii jarovoj pshenicy v usloviyah lesostepnoj zony Srednego Povolzh'ja // Molodoj uchenyj. 2013. N 4. P. 677-679.

## Резюме

*А. Е. Малмакова, В. К. Ю, В. М. Кан, П. Даулетбай,  
Т. Е. Лу, А. Дулатбаев, А. Б. Қалдыбаева, Қ. Ж. Пірәлиев*

### 1-(3-АМИНОПРОПИЛ)ИМИДАЗОЛ ӨСІМДІКТЕР ӨСІМІН ЫНТАЛАНДЫРУШЫ ПРЕКУРСОР РЕТІНДЕ

Жаңа имидазол туындылары қатары синтезделді. 1-(3-Аминопропил)имидазолды пиперидон-4 синтездеуге қолданып, ары қарай бициклді кетонды алудағы бастапқы реагент ретіндегі мүмкіндіктері синтетикалық тұрғыда негіделген. Моножәне бициклді кетондарды тотықсыздандыру Кижнер-Вольф реакциясы жағ-

дайында имидазолды пиперидин мен биспидин түзілуіне әкелді. Олардың  $\beta$ -циклодекстринді кешендері ауылшаруашылық өсімдіктерінің өсімін ынталандырады. Қосылыстардың құрамы және құрылысы элементтік сараптама, ИҚ спектрлер мен ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектрлерімен дәлелденген.

**Түйін сөздер:** 1-[3-(1*H*-имидазол-1-ил)пропил]пиперидин, 3-(3-метоксипропил)-7-[3-(1*H*-имидазол-1-ил)пропил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан,  $\beta$ -циклодекстрин, өсім реттеуші белсенділік.

### Summary

*A. E. Malmakova, V. K. Yu., V. M. Kan, P. Dauletbai, T. E. Li,  
A. Dulatbaev, A. B. Kaldybaeva, K. D. Praliyev*

#### 1-(3-AMINOPOPOPYL)IMIDAZOL AS A PRECURSOR OF PLANT GROWTH STIMULATORS

Novel imidazole derivatives had been synthesized. The possibility of using 1-(3-aminopropyl)imidazole as a starting reagent is synthetically justified for the preparing of piperidone-4 with following conversion into a bicyclic ketone. The reduction of mono- and bicyclic ketones had been carried out under Kizner-Wolf reaction conditions to imidazole-containing piperidine and bispidine, whose  $\beta$ -cyclodextrin complexes stimulate the growth of agricultural plants. The composition and structure of the compounds are confirmed by elemental analysis, IR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra.

**Key words:** 1-[3-(1*H*-imidazol-1-yl)propyl]piperidine, 3-(3-methoxypropyl)-7-[3-(1*H*-imidazol-1-yl)propyl]-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane,  $\beta$ -cyclodextrin, growth-stimulating activity.

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

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

## STUDY OF INTERACTION IN HEXACIANO Ferrate (III) -, VANADYL - AND NICKEL (II) - CONTAINING SYSTEMS

### Post 2.

### Study of the system $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$

**Abstract.** In this paper considered study of interaction process in the system  $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ , using the pH metric titration method in the pH range 2-12. It was established that the nature of the titration curves of an aliquot of the studied system with sodium hydroxide solution depends on its concentration. The most complex character is the titration curve of 0.1 mol/L sodium hydroxide, on which mild leaps are recorded at pH 3.4 and 4.0 and intense leaps at pH 5.6 and 7.7. Conditions for the formation of complex compounds of vanadium and nickel ferrocyanides in acidic medium are created. In this system as well as vanadium and nickel hydroxides were formed in alkaline medium. Precipitates of various shapes and colors, the color characteristic of which corresponds to the above-mentioned compounds, are separated from the studied system.

**Key words:** potassium hexacyanoferrate (III), titration, vanadyl sulfate, nickel (II) sulfate, complexation, pH.

**Introduction.** Large amounts of waste are formed at the present stage of development of oil production technology in the exploitation of oil fields. Thus there is environmental pollution with hydrocarbons. This occurs at all stages of working with them, starting with the development of the field and ending with the storage of finished petroleum products. In addition, not only oil and gas but also by-products get into the natural environment. Thus, along with emissions of associated gases, drilling muds are poured during drilling of oil wells, and, formation water comes out during production along with oil, which is poured. When oil is transported through the pipeline, gaseous products are leaking due to the leakiness of the locking fittings and valves. Sources of environmental pollution during the development of fields are exploratory drilling, well operation, oil and gas spills in the container, their transportation and emergency situations. Poisoning of wastewater from boreholes and drill cuttings contributes to soil and water poisoning. A significant part of oil waste predominantly accumulates in sludge collectors and sludge pits.

The problem of neutralization and utilization of industrial waste is important and relevant for most oil and gas companies in developed countries. This is mainly due to the fact that waste-free technologies, as we know, do not exist, and with almost complete elimination of harmful emissions into the atmosphere or water, the bulk of toxic components are concentrated in the form of solid or pasty

(semi-liquid) waste [1]. According to the data of American specialists, about 40 thousand tons of solid or pasty oily wastes accumulate at large oil refineries (15–16 thousand tons per day) per year. It should be noted that there is no unified method for processing oil sludge and barn oil for the purpose of neutralization and disposal. Their disposal and neutralization solves two important tasks: protecting the environment from hazardous pollution and using secondary raw materials contained in them. Despite the enormous costs of solving this global problem in many highly developed countries, such as the USA, Japan, Germany, etc., there are still no optimal ways to recycle the oil industry.

Search for solutions to this problem and various methods of innovative technologies by large oil and gas companies of the country are continuing. However, the existing methods of utilization of oil waste or their use as a secondary raw material in Kazakhstan so far only remains at the level of scientific research and do not find wide industrial use. The complexity of the problem of disposal of oil waste is not only in its scale, but also in the development of criteria and methods of processing. This is associated with complex and non-permanent waste, which makes it difficult to choose a unified approach to solving the problem [2, 3].

The process of processing oil sludge is a complex scientific and technical challenge and is carried out by various technological methods. Especially important is oil sludge from various components, including from a number of heavy metals, especially nickel and vanadium present in it [4]. Vanadium-, nickel-containing compounds in oil sludge and barn oil pollute the environment, but both components are valuable metals that are necessary for the economy of Kazakhstan [5].

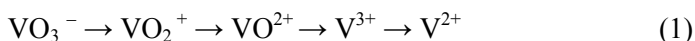
Vanadium and its compounds have unique physicochemical properties, which leads to their use in many areas - ferrous and nonferrous metallurgy, aircraft manufacturing, space technology, marine shipbuilding, nuclear energy, chemical industry. In the world, the volume of vanadium production is growing, making 76 thousand tons in 2013 [6]. Over 85% of vanadium is used in ferrous metallurgy as an effective alloying additive in the production of various steel grades. Approximately 8% of vanadium is used in non-ferrous metallurgy, mainly in the form of aluminum-vanadium alloys used in aircraft manufacturing, space technology and in marine shipbuilding [7]. The rest of the consumed vanadium (5%) accounts for the chemical industry, in particular, the production of batteries and catalysts for the production of sulfuric acid, the processes of oil cracking, the production of acetic acid, and many other products.

Vanadium is predominantly in the dispersed state and is found in iron ores, oils, asphalt, bitumen, oil shale, coal, etc. The total reserves of vanadium are at least 60 million tons and concentrated in 19 countries. Moreover, 90% are in South Africa, Russia, Venezuela, USA, and China. Production in these countries amounts to 50-60 thousand tons (in the United States, 2/3 of the oil comes from the source) [7-9].

In Kazakhstan, vanadium ores were found in the Cambrian shales in the north-east of Karatau, in the Talas Alatau and Terskey-Alatau ridges. The largest

deposits are Balasauskandyk, Kurumsak, Zhabagly (about 3 million tons of vanadium pentoxide). Vanadium accompanies the Mangistau oil fields. Karazhanbas and Talgyztyuban oil fields (Mangyshlak, Kazakhstan) are unique; in one tonne it contains more than 250 g of vanadium [10]. In addition, it is possible to produce vanadium from vanadium-containing bauxite, coal-uranium, phosphate and titanium-zirconium deposits. Reserves of vanadium ores in Kazakhstan are significant, but a significant part of them are not yet involved in the operation [11, 12].

Vanadium refers to the group V of the periodic system. It exhibits variable valence from +2 to +5 in compounds. The transition of vanadium from the highest oxidation state +5 to the lowest +2, through all intermediate oxidation states, can be observed when the sodium metavanadate solution in an acidic medium interacts with zinc:

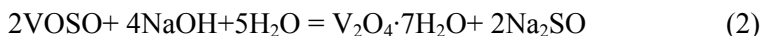


Compounds of divalent and trivalent vanadium are unstable and are strong reducing agents. The greatest practical importance are the derivatives of pentavalent vanadium. However, it is characterized by a fairly easy transition from the valence of  $\text{V}^{5+}$  to the valence of  $\text{V}^{4+}$  and back. Moreover, in oxygen compounds, the most stable oxidation state is +4 (in an acidic medium) and +5 (in neutral and alkaline environments). Compounds of tetravalent vanadium are still relatively stable [13].

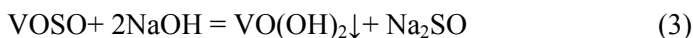
Vanadium (IV) salts (vanadyls) are oxo salts (oxovanadium (IV) ions, or vanadyl  $\text{VO}^{2+}$ ). Hydrated vanadyl salts isolated from the solution are blue, anhydrous salts are green or brown. The vanadyl ion ( $\text{VO}^{2+}$ ) resulting from this reaction is very stable and retained not only in aqueous solutions of salts, but also in the composition of vanadium hydroxide (+4)  $\text{VO}(\text{OH})_2$  [14]. The color of aqueous solutions of vanadium (IV) compounds is blue, which gives them hydrated ion  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  (vanadyl ion or oxovanadium (IV)) [15]. Vanadium exists in aqueous solution in the oxidation state (IV) at certain pH values (0.1–4), usually in the form of a  $\text{VO}^{2+}$  vanadyl ion [16]. Light blue acid hydrates of vanadyl sulfate  $2\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  crystallize from solutions with an excess of sulfuric acid during evaporation; it is also called dioxotrisulfate divanadic (IV) acid  $\text{H}_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_3]$ .

The alkali metal salts of tetravalent vanadium crystallize from solutions in the form of hydrates of the composition  $\text{M}_2\text{V}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Vanadates (IV) of other compositions were obtained in the anhydrous state. They hydrolyze with water and decompose with mineral acids [17].

When alkalis act on vanadyl solutions, a dirty gray hydrate  $\text{V}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  drops out:

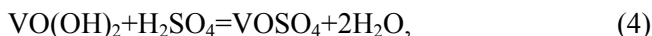


When alkali is added to solutions of vanadium (IV) salts, a pink-brown precipitate of vanadium hydroxide (oxohydroxide)  $\text{VO}(\text{OH})_2$  is formed:



Crystalline  $\text{VO}(\text{OH})_2$  consists of octahedra  $[\text{VO}_6]$ , interconnected in a chain. Vanadium (IV) hydroxide, like oxide, has amphoteric properties, i.e., it is soluble in acids and alkalis [18].

When dissolved in acids, derivatives of vanadyl-ion ( $\text{VO}^{2+}$ ) are formed:



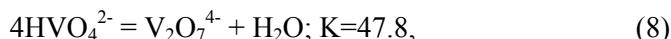
and when dissolved in alkali, vanadates (IV) (vanadites) of different composition are formed:



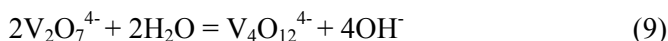
Vanadates (IV) are substances of brown color, stable in alkaline medium and easily oxidized in air. In a strongly alkaline medium at  $\text{pH} > 13$ , monomeric orthovanadate ions  $\text{VO}_4^{3-}$ , which are regular tetrahedra, predominate [19]. They correspond to solid orthovanadates, for example,  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ ,  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$ , which are isostructural with similar orthophosphates. At lower pH orthovanadate is protonated:



then the individual tetrahedra are merged first into dimers:



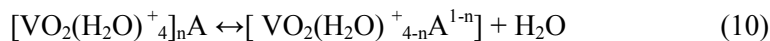
then into cyclic or linear oxo anions:



Since vanadium (IV) easily transforms into vanadium (V), and the transition is reversible, it is necessary to describe pentavalent vanadium. Vanadates (V) - salts color of which from light yellow (lemon) to orange. The oxidation state +5 for vanadium is realized in oxocations  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{VO}^{3+}$  (vanadyl ions) and oxoanions  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ , etc. (vanadate (V) -ions). Vanadium (V) is in solution in the form of the cation  $\text{VO}^{2+}$ , neutral compounds  $\text{VO}(\text{OH})_3$ , anions: decavanadate ( $\text{V}_{10}\text{O}_{26}(\text{OH})_2^{4-}$ ,  $\text{V}_{10}\text{O}_{27}(\text{OH})^{5-}$  and  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ ), monovanadate -  $\text{VO}_2(\text{OH})^{2-}$ ,  $\text{VO}_3(\text{OH})^{2-}$  and  $\text{VO}_4^{3-}$  and polyvanadate -  $\text{V}_2\text{O}_6(\text{OH})^{3-}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$  and  $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$  [19,20]. Metavanadate and decavanadate ions exist at concentrations of vanadium lower than 0.1 mol/l.

Vanadium exists mainly in the form of  $\text{VO}^{2+}$  cations and the decavanadate anion  $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$  at  $\text{pH} < 2.40$ , when the content of  $\text{V}_2\text{O}_5$  is 2-3 g/l.

In acidic solutions, V (V) forms an aqua complex  $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4^{4+}]$ . Therefore, in many cases, the complexation of V (V) in aqueous solutions of acids is advisable to consider as the process of replacing water molecules with ligands located in the inner sphere of the aqua complex [16]:



In strongly alkaline solutions, it is part of the mononuclear particle - orthovanadate ion. With decreasing alkali concentration, polynuclear anionic particles appear, the maximum degree of condensation, equal to 10, is characteristic of weakly acid solutions [21, 22].

According to the proposed model of polycondensation in an acidified solution containing  $\text{VO}_4^{3-}$  [23, 24], the distribution of vanadium (V) polyanions in the range of pH 1-13 at different ratios of the total concentration of hydrogen in solution to the total concentration of vanadium Z is in the range of 0-3, 00 on the background of nitrate ions proceeds as follows. There are metapolyvanadate anions  $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ ,  $\text{HV}_3\text{O}_9^{2-}$ ,  $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$  and  $\text{HV}_4\text{O}_{12}^{3-}$  at  $1.75 < Z < 2.40$ , and decavanadate anion  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$  at  $Z > 2.40 - 3.00$ . The existence of tetravanadate and hydrometavanadate anions was confirmed by chemical and IR spectroscopic methods of the synthesized salts  $\text{Na}_6\text{V}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_3\text{HV}_4\text{O}_{12} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

There is an extensive class of vanadium complex compounds [25, 26]. During their formation, vanadium participates in any of the known oxidation states. The charge of its cations in solutions does not exceed three. Vanadium in oxidation states +4 and +5 forms stable oxocations  $\text{VO}^{2+}$  and  $\text{VO}_2^{3+}$ , as well as  $\text{VO}^{3+}$ . According to their ability to co-ordinate predominantly in complex compounds with donor atoms of the N, O and S ligands, vanadium (IV) and (V) cations form a stronger bond with oxygen than with nitrogen, in contrast to vanadium (III) cations. Heterocycles arise in the formation of complex compounds, in which vanadium cations are acceptors of electronic pairs of oxygen and nitrogen.

Vanadium forms a series of complex salts, the so-called heterocomplexes: vanadium molybdates, vanadium phosphates, uranium vanadates, vanadium volphramates. A series of hetero compounds of vanadium and molybdenum can be expressed by the formula:  $m\text{MeO} \cdot n\text{V}_2\text{O}_5 \cdot p\text{MoO}_3 \cdot g\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} - \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ba}^{2+}$ ;  $m = 2-3$ ;  $n = 1-2$ ;  $p = 4-5$ ;  $g=4-48$ ); vanadium hetero compound series with tungsten –  $m\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{V}_2\text{O}_5 \cdot p\text{WO}_3 \cdot g\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} - \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ba}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Cu}^{2+}$ ;  $m = 2-3$ ;  $n = 1-3$ ;  $p = 4-6$ ;  $g = 6-24$ ) [18].

In all oxidation states, vanadium, as a rule, has a coordination number of 6. In the degrees of oxidation (IV) and (V), compounds with a coordination number of 4 are also formed (for example, in meta-, di-, and orthovanadates), as well as 5 and 8 [20, 27].

Many studies have been devoted to elucidating the forms of the state of vanadium in aqueous solutions, but so far this issue is far from complete resolution. The variety of ionic forms of vanadium in solutions leads to the formation of a large number of compounds with different ratios of metals and vanadium, as well as complex compounds with inorganic and organic ligands.

As far as ferrocyanides are concerned, the tri- and tetra valence of the  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  and  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  anions allows for a huge variety of variations in the production of mixed ferrocyanides, in combination with vanadium, of different composition with a change in wide the limits of both the number of outer-sphere cations and the ratio between them, as well as the possibility of introducing the anion into the inner sphere.



However, ferrocyanides of tetravalent vanadium (formal ferrocyanide  $V^{4+}$ ) are not sufficiently described in the scientific literature. It is known that when vanadyl salts are exposed to solutions of ferrocyanide salts, a slightly soluble yellow-green precipitate  $(VO)_2[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$  is deposited. The possibility of excess absorption of the salt of  $Na_4[Fe(CN)_6]$  by precipitate formed in the system  $VOSO_4 - Na_4[Fe(CN)_6]$  [28]. The precipitate begins to coagulate with the formation of phases of variable composition  $x(VO)_2[Fe(CN)_6] \cdot y Na_4[Fe(CN)_6]$  at  $n > 1$ . A mixed vanadyl and potassium ferrocyanide  $K_2(VO)_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$  was obtained in the  $VOSO_4 - K_4[Fe(CN)_6] - H_2O$  system, which in its composition is of the type of mixed ferrocyanides of divalent cations.

If vanadyl sulfate  $VOSO_4$  containing the anion  $VO^{2+}$  ( $V^{4+}$ ) is used as the vanadium salt, and salt with the anion  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  as the ferrocyanide-containing component then it can be expected that redox accompanied by a change in the valence of vanadium and the reorganization of the ferricyanide anion into a ferrocyanide anion in a system under certain conditions [29, 30].

Summarizing the above and considering the joint presence of nickel and vanadium in the oil-containing raw material and wastes, it can be noted that the selected objects for the study and  $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 - NiSO_4 - H_2O$  system based on them are very interesting in terms of chemistry complex compounds. Although full charge compensation of the  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  anion is achieved only on tetravalent elements, but considering that the tetravalent vanadium salt exhibits redox properties, i.e., reversible transition  $V^{4+} \leftrightarrow V^{5+}$  is characteristic for vanadium, then we can expect the formation of mixed salts in the studied system. It is possible the occurrence of various combinations of cations present in the solution.

The purpose of the study is to determine the effect of pH on the method of titration with sodium hydroxide solution on the interaction process in the ternary system  $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ .

## EXPERIMENTAL PART

The method of titration of the  $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O$  water-salt three-component system was used with sodium hydroxide solution (NaOH). Using the method of pH metrics in the study of complexation in complex systems enables to determine not only the formation of complexes, but also their stability.

The salts of vanadyl sulfate  $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ , nickel sulfate  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ , potassium (III) hexacyanoferrate (ferrocyanide)  $K_3[Fe(CN)_6]$  were used.

For the study, mixtures of  $K_3[Fe(CN)_6]$  and  $VOSO_4 \cdot 3H_2O$  solutions with a concentration of  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/l, as well as  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  with a concentration of  $2 \cdot 10^{-2}$  mol/l, taken in a ratio of 1:1:1, were used.

Titration of an aliquot of the studied system was carried out with a solution of sodium hydroxide NaOH with a concentration of 0.01 mol/l, 0.1 mol/l and 0.2 mol/l at room temperature. The pH value was measured on a universal pH meter 150 MI at room temperature. Glass electrode ELS 6307 used as the

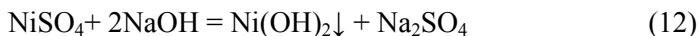
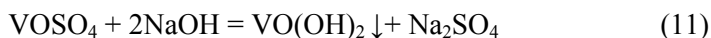
indicator electrode. The reference electrode was a saturated silver chloride EVL-1M3 electrode.

## RESULTS AND DISCUSSION

It was previously established that an aqueous solution of  $K_3[Fe(CN)_6]$  has a neutral medium (pH 6.7). A solution of  $VOSO_4 \cdot 3H_2O$  has an acidic medium and its pH is 3.1, and a solution of  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  - weakly acidic medium (pH 5.03). When merging the above solutions in a 1: 1: 1 ratio, the  $K_3[Fe(CN)_6]$ – $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ – $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – $H_2O$  ternary system becomes an acidic medium with a pH value of 4.1.

The figure shows the pH – metric titration curves of an aqueous solution of the ternary system  $K_3[Fe(CN)_6]$  –  $VOSO_4 \cdot 3H_2O$  –  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  with a total concentration of components  $6 \cdot 10^{-8}$  mol/L by sodium hydroxide solution of different concentrations. It ensues from the obtained results that as the concentration of sodium hydroxide solution increases, the consumption of alkali for titration is noticeably reduced, and the nature of the titration curves changes slightly.

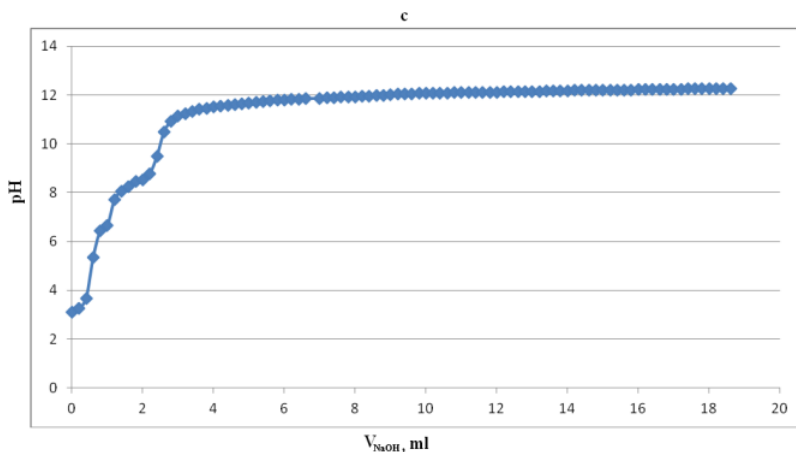
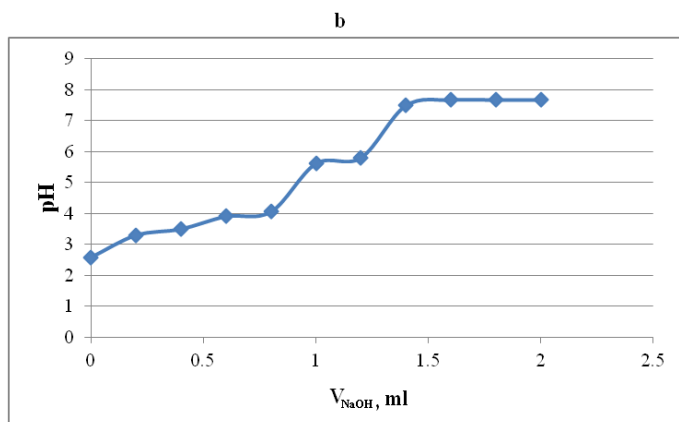
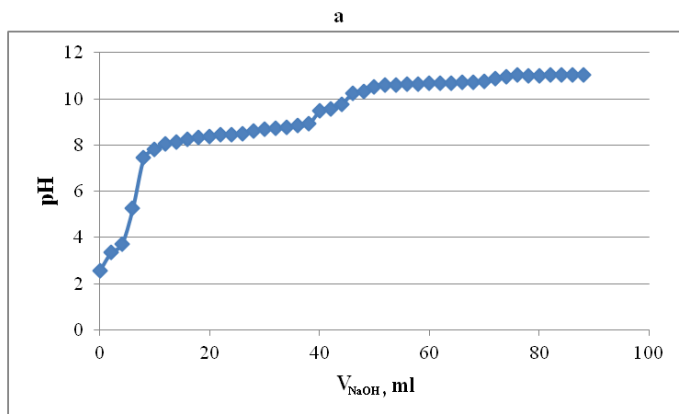
Two leaps are recorded on the curve of the aliquot titration with a NaOH solution of weak concentration (0.01 mol/l) (figure a). The first intense leap is observed in the pH range 3.7–7.8 and the second less intense leap in the pH range 8.6–10.5. Considering the wide range of pH values of the first leap, it can be attributed to the formation of complex compounds of vanadium and nickel with hexacyanoferrate (III) potassium of the type  $(VO)K[Fe(CN)_6]$ ,  $(VO)_3 [Fe(CN)_6]$  and  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$  [28,31-33]. The second leap relates to the alkaline medium and, apparently, due to the formation of nickel  $(Ni(OH)_2)$  and vanadium  $(VO(OH)_2)$  hydroxides:



At higher pH, i.e. yellow-brown-green solutions are formed in the conditions of excess alkali. In this case, the dissolution of vanadium hydroxide is possible with the formation of various vanadates (IV) - ions [34].

Increasing the concentration of sodium hydroxide solution to 0.1 mol/L leads to the appearance of two additional leaps on the titration curve (figure b). The acidic medium is characterized by two weakly leaps at pH 3.4 and 4.0 and an intensive leap at pH 5.6. The first two leap apparently relate to the formation of two different types of complex compounds - vanadium hexacyanoferrates.

The leap on the titration curve in a very weakly acidic medium at pH 5.6 correspond to the formation of nickel hexacyanoferrate  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$ . Increasing the pH of the solutions to 7.7 leads to an intense leap in the curve and corresponds to the appearance of vanadium and nickel hydroxides and vanadates in the system.



$C_{K_3[Fe(CN)_6]} = C_{VOSO_4 \cdot 3H_2O} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ;  $C_{NiSO_4 \cdot 7H_2O} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$   
 $C_{NaOH}$ : a – 0,01 mol/L, b – 0,1 mol/L, c – 0,2 mol/L  
 Titration curves of solutions in the triple system  
 $K_3[Fe(CN)_6]$ – $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ – $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – $H_2O$

The leaps in the acidic medium disappear on the titration curve in the conditions of titration of an aliquot of the ternary system with a concentrated solution of NaOH (0.2 mol/L), (figure c). That is, during the titration of an aliquot of the ternary system with a concentrated solution of NaOH, the formation of complex compounds is accelerated and overlapped by the formation of metal hydroxide.

The separated precipitate from the triple system  $K_3[Fe(CN)_6]-VOSO_4 \cdot 3H_2O-NiSO_4 \cdot 7H_2O-H_2O$  contained differently colored crystals of various shapes. It was possible to select needle-shaped crystals that had a light yellow color, corresponding to the complexes of vanadium hexacyanoferrate, fine-crystalline brownish-yellow crystals, indicating the presence of  $VO(OH)_2$ , bluish-greenish crystals in the form of fluffy twigs, which characterize the presence of  $Ni(OH)_2$ , and gray-green crystals related to nickel hexacyanoferrate.

Thus, the obtained data indicate a complex process of complexation in the triple system  $K_3[Fe(CN)_6]-VOSO_4 \cdot 3H_2O-NiSO_4 \cdot 7H_2O-H_2O$ . At the same time, complexes of different composition are formed depending on the pH of the solution, and vanadium and nickel hydroxides are present in the alkaline medium.

#### REFERENCES

- [1] Sukhanov A.A., Yakutseni, Petrova Yu.E. Evaluation of the prospects for the industrial development of the metal-bearing potential of oil and possible ways of its implementation // Oil and gas geology. Theory and practice. 2012. Vol. 7, N 4. P. 1-23 (in Rus.).
- [2] Marakushev A.A., Marakushev S.A. The nature of the geochemical characteristics of oil // Report AS. 2006. Vol. 441, N 1. P. 111-117 (in Rus.).
- [3] Yakutseni S.P. Deep zonality in hydrocarbon enrichment with heavy impurity elements // Oil and Gas Geology. Theory and practice. 2010. Vol. 5, N 2: based on site materials: URL: [http://www.ngtp.ru/rub/7/30\\_2010.pdf](http://www.ngtp.ru/rub/7/30_2010.pdf) (in Rus.).
- [4] Sukhanov A.A., Petrova Yu.E. Resource base of associated components of heavy oils in Russia // Oil and gas geology. Theory and practice. 2008. Vol. 3, N 2: based on site materials: URL: [http://www.ngtp.ru/rub/9/23\\_2008.pdf](http://www.ngtp.ru/rub/9/23_2008.pdf) (in Rus.).
- [5] Baymanova A.E., Rsymbetova A.U. Studying the issues of technogenic migration of heavy metal elements from the composition of oils // Scientific and technological development of the oil and gas complex: Report of V Int. scientific Nadirov readings. Almaty: Aktobe, 2007. P. 442-446 (in Rus.).
- [6] U.S. Geological Survey. Mineral commodity summaries. 2014. 196 p.
- [7] Brent Nykoliati. Corporate Development at Energizer Resources Inc. Lenbrook. Canada, 2013: based on site materials: URL: <http://energizerresources.com/vanadium/vanadium-andsteel.html>.
- [8] Yaschenko I.G. Heavy vanadium-containing oils of Russia // Herald of Tomsk Polytech. Univ. 2012. Vol. 321, N 1. P. 105-11 (in Rus.).
- [9] Based on site materials: [tu.kz/files/publicate/3...](http://tu.kz/files/publicate/3...) Kazakhstan in the world market.
- [10] Based on site materials: [cln.ucoz.ru/news/dobycha\\_vanadiya/2012-01-15-34](http://cln.ucoz.ru/news/dobycha_vanadiya/2012-01-15-34).
- [11] Based on site materials: [vuzlit.ru...sovremennoe...syrevoy...vanadiya\\_kazahstane](http://vuzlit.ru...sovremennoe...syrevoy...vanadiya_kazahstane).
- [12] Based on site materials: [lib.kstu.kz:8300/tb/books/Prom@ishlenn@ie\\_tip@i...](http://lib.kstu.kz:8300/tb/books/Prom@ishlenn@ie_tip@i...)
- [13] Based on site materials: [ereport.ru/articles/commod/vanadium.htm](http://ereport.ru/articles/commod/vanadium.htm).
- [14] Costigan M., Cary R., Dobson S. Vanadium pentoxide and other inorganic vanadium compounds // Concise International Chemical Assessment Documents 115 World Health Organization, Geneva. 2001. P. 59.
- [15] Nwe Schwann U. Sorption extraction of vanadium (V) from dilute solutions / D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia. Cand. of Tech.sciences: 05.17.02 – techno-

logy of rare, scattered and radioactive elements. M., 2014. 124 p. Based on site materials: [diss.muotr.ru/media/dissertations/2014/06/](http://diss.muotr.ru/media/dissertations/2014/06/) (in Rus.).

[16] Mizin V.G., Rabinovich E.M., Sirina, TP, Dobosh V.G. and others. Complex processing of vanadium raw materials: chemistry and technology. Yekaterinburg: Ural Branch of the RAS, 2005. 416 p. (in Rus.).

[17] Kosandrovich E.G., Soldatov V.S. Fibrous Ion Exchangers // Ion Exchange Technology I: Theory and Materials. Chapter 9. Inamuddin and M. Luqman (eds.). Springer Science, Business Media B.V. 2012. P. 299-371.

[18] Podval'naya N.V., Volkov V.L. Composition and formation kinetics of sodium polyvanadates in vanadium (IV, V) solutions // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2006. Vol. 51(3). P. 404-408.

[19] Zeng L., Li Q.G., Xiao L.S., Zhang Q.X. A study of the vanadium species in an acid leach solution of stone coal using ion exchange resin // Hydrometallurgy. 2010. Vol. 105. P. 176-178.

[20] Wang Li, Yimin Zhang, Tao Liu, Jing Huang, Yi Wang. Comparison of ion exchange and solvent extraction in recovering vanadium from sulfuric acid leach solutions of stone coal // Hydrometallurgy. 2013. Vol. 131-132. P. 1-7.

[21] Baes C.F., Mesmer R.E. The Hydrolysis of Cations. Malabar, Florida: Robert E. Krieger, 1986. 489 p. P. 197-210.

[22] Zhou X.J., Wei C., Li M.T., Qiu S., Li X.B. Thermodynamics of vanadium-sulfur-water systems at 298 K // Hydrometallurgy. 2011. Vol. 106. P. 104-112.

[23] Rozantsev G.M., Sazonova O.I., Kholin Yu.V. Some clarifications of the state of vanadium (V) in aqueous solution // Journal of Inorganic Chemistry. 1999. Vol. 44. P. 2019-2104 (in Rus.).

[24] Chen L., Liu F.Q., Li D.B. Precipitation of crystallized hydrated iron (III) vanadate from industrial vanadium leaching solution // Hydrometallurgy. 2011. Vol. 105. P. 229-233.

[25] Muzgin V.N., Khamzina L.B., Zolotavin V.L., Bezrukov I.Ya. Analytical chemistry of vanadium. –M.: Science. – 1981. – 216 p (in Rus.).

[26] Zaw K., Sutherland L., Yui T-F. at all. LA-ICP-MS Trace Element and Oxygen Isotope Variation of Vanadium-Rich Ruby and Sapphire within Mogok Gemfield, Myanmar. Goldschmidt 2013 Conference Abstracts // Mineralogical Magazine. 2013. 77(5). P. 2575-2582.

[27] Livage J. Synthesis of polyoxovanadates via "chimie douce" // Coordination Chemistry Rev. 1998. Vol. 178-180, N 2. P. 999-1018.

[28] Tananaev I.V., Seyfer G.B. and others. Chemistry of ferrocyanides. M.: Science, 1971. 320 p. (in Rus.).

[29] Chernyakova R.M., Dzhusipbekov U.Zh., Abetaeva S.A. Study of the process of interaction of ferri- and ferrocyanide with iron (II) sulfate in aqueous media // Chemical Journal of Kazakhstan. 2013. N 4. P. 98-107 (in Rus.).

[30] Chernyakova R.M., Zhusipbekov U.Zh. IR spectroscopic and X-ray diffraction studies of ferrocyanide compounds obtained in systems « $K_3[Fe(CN)_6] \cdot FeSO_4 \cdot 7H_2O \cdot H_2O$ » and  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot FeSO_4 \cdot 7H_2O \cdot H_2O$  // Chemical Journal of Kazakhstan. 2013. N 4. P. 132-139 (in Rus.).

[31] Rylkov A.S., Divin V.V. Deposition of vanadium and iron compounds from the sulphate solution of leaching of spent vanadium catalysts: based on site materials: [mekhanobrchor-met.com.ua/storage...articles...2012.pdf](http://mekhanobrchor-met.com.ua/storage...articles...2012.pdf) (in Rus.).

[32] Ziyatdinova G.K., Nizamova A.M., Samigullina A.I., Budnikov G.K. Electrogenerated hexacyanoferrate (III) – ions in coulometric analysis // Scientific notes of Kazan State University. Natural Sciences. 2009. Vol. 151. P. 32-36 (in Rus.).

[33] Amelina G.N., Zherin I.I. Vanadium partial reactions. Tomsk: TPU, 2014. 22 p. (in Rus.).

[34] Tokareva A.A., Neelova O.V. Vanadium oxides and hydroxides, their properties and production // International Student Scientific Journal. 2015. N 3-4. URL: <http://eduherald.ru/ru/article/view?id=14206> (in Rus.).

**Резюме**

*Р. А. Қайыңбаева, А. А. Ағатаева, Р. М. Чернякова,  
Қ. Е. Ермакова, Ө. Ж. Жүсіпбеков*

ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТ (III) –, ВАНАДИЛ – ЖӘНЕ НИКЕЛЬ (II) –  
ҚҰРАМДЫ ЖҮЙЕЛЕРДЕГІ ӨЗАРА ӘРЕКЕТТЕСУ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ  
2-хабарлама.

$K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$  жүйесін зерттеу

Компоненттері 1:1:1 қатынасында алынған  $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$  жүйесіндегі өзара әрекеттесу процесін рН 2-12 аралығында рН метрлік титрлеу әдісі арқылы зерттеу нәтижелері келтірілген. Зерттеліп отырған жүйені натрий гидроксиді ерітіндісімен титрлеу қисықтарының сипаты оның концентрациясына тәуелді болатыны анықталды. Ең күрделі сипатқа 0,1 моль/л натрий гидроксидімен титрлеу қисығы ие болып табылады, онда рН 3.4 және 4.0 болған кезде әлсіз байқалатын тербелістер мен рН 5.6 және 7,7 болғанда қарқынды тербелістер пайда болады. Зерттелетін жүйеде қышқыл ортада кешенді қосылыстар, яғни ванадий және никель ферроцианидтері, сондай-ақ сілтілік ортада ванадий және никель гидроксидтері түзілу жағдайлары беріледі. Зерттеліп отырған жүйеден пішіндері мен түстері әртүрлі тұнбалар бөлініп алынды, олардың түс сипаттары жоғарыда аталған қосылыстарға сай келеді.

**Резюме**

*Р. А. Қайыңбаева, А. А. Ағатаева, Р. М. Чернякова,  
К. Е. Ермакова, У. Ж. Джусипбеков*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТ (III)-,  
ВАНАДИЛ- И НИКЕЛЬ (II) - СОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ

Сообщение 2.

Исследование системы  $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$

Представлены результаты исследования процесса взаимодействия в системе  $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ , компоненты которой взяты в соотношении 1:1:1, с помощью метода рН метрического титрования в интервале рН 2-12. Установлено, что характер кривых титрования аликвоты исследуемой системы раствором гидроксида натрия зависит от его концентрации. Наиболее сложный характер имеет кривая титрования 0,1 моль/л гидроксидом натрия, на которой прописываются слабо выраженные скачки при рН 3.4 и 4.0 и интенсивные скачки при рН 5.6 и 7,7. В исследуемой системе создаются условия образования комплексных соединений – ферроцианидов ванадия и никеля в кислой среде. а также гидроксидов ванадия и никеля в щелочной среде. Из исследуемой системы выделены осадки различной формы и окраски, цветовая характеристика которых соответствует выше указанным соединениям.

*E. TAKEY<sup>1</sup>, B. R. TAUSSAROVA<sup>1</sup>, A. VIG<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan,

<sup>2</sup>Budapest University of Technology and Economics, Budapest, Hungary

## **SOL-GEL COMPOSITION ON THE BASIS OF SODIUM SILICATE AND AMMONIUM POLYPHOSPHATE FOR OBTAINING FIRE-RESISTANT CELLULOSE TEXTILE MATERIALS**

**Abstract.** The article gives a new method for producing fire-resistant cellulose textile materials using the sol-gel method, where the sol-gel precursor is sodium silicate. A new sol-gel method is proposed for the formation on a fiber of a functional coating based on sodium silicate and nitrogen-phosphorus-containing compounds. The effect of processing parameters on the fire resistance and on the discontinuous characteristics of the obtained materials was studied. The method of scanning electron microscopy was used to study the structure of the surface of treated fibers. The thermal stability and index of the limiting oxygen index of control and processed cellulose textile materials with a sol-gel composition were studied.

**Key words:** fire resistance, sol-gel, sodium silicate, cellulose textile materials.

**Introduction.** At present, a large number of easily combustible fabric materials, representing a significant fire hazard, are used in living quarters. Investigations of the causes of fires show that the interior elements of textiles (curtains, upholstery fabrics, carpeting) not only contribute to the rapid spread of fire, but also are a source of a number of asphyxiating gases in a fire. Reduction of fire danger is possible with the help of measures carried out by chemical methods of fire protection of soft and hard fabric materials. Preventing the development of fire, chemical means of fire protection facilitate firefighting, and in some cases exclude the possibility of a fire [1].

The problem of imparting fireproof properties to textile materials of various nature and purpose has become increasingly important in recent years [2]. This is due to the fact that they are a serious source of danger during fires, it is easily ignited, promotes the spread of the flame and, when burning, emits a large amount of smoke and gases. One of the urgent tasks is the replacement of traditional technologies of making fireproof properties of textile materials cheaper and environmentally safe [3]. With the traditional technology of final finishing of cellulose cotton textile materials, it is possible to impart certain properties to them by modification with special dressing agents. In connection with this, it is important to develop new methods for imparting fire resistance to textile materials, which would significantly increase the stability of the modifying effects. To modify cellulosic materials and impart technical properties to textile materials, a sol-gel method was used in the work [4]. The main advantage of the sol-gel method over others is that it allows you to control the structure of the resulting materials, the particle size, the pore volume and volume, the surface area of the films, in order

to obtain a material with desired properties. This method does not require unique equipment and expensive initial reagents and therefore is a relatively cheap method of synthesis. Coatings obtained by the sol-gel method are a suitable tool for the modification of a large number of materials, such as glass, paper, synthetic polymers, wood, metal and textiles [5].

**The purpose of this study** is to produce textile materials with flame retardant properties using sol gel technology based on sodium silicate and ammonium polyphosphate.

**Objects and methods of research.** As an object of study in the work was: cotton fabric article 1030, sodium silicate, ammonium polyphosphate, thiourea. Samples of cotton linen weave are treated with an aqueous solution of sodium silicate, the hydrolysis catalyst is 70% CH<sub>3</sub>COOH impregnation at 25-300C for 1 minute, then spinning on a two-shaft plus with a degree of 90%. The fabric was then dried at a temperature of 750C for 8-10 minutes. Next, the treated fabric was heat treated at 110, 130, 150 °C for 1 minute, in the second stage impregnated with an aqueous solution of ammonium polyphosphate and thiourea, after pressing 90%, drying at 75 °C for 3 minutes in a oven, followed by washing in distilled water and dried at room temperature.

*Characterization techniques.* Tests of fire-retardant effectiveness of the developed compositions were carried out in accordance with GOST R 50810-95, which establishes a method for determining the ability of textile materials (fabrics, non-woven fabrics) to resist ignition, sustainable burning, and also to assess their fire retardancy (table 1). The standard is applied to all combustible decorative textile materials supplied to the consumer.

Table 1 – Results of the test of flame retardant efficiency and breaking load of treated cellulose materials

№	Concentration of substances, g/L			Length of the char section, mm			Breaking load, N			
	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	CS (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	flamee-tardant	Heat treatment temperature, °C						
				110	130	150	110	130	150	
1	Control sample			220	220	220	202	202	202	
2	cot_si-5	50	60	200	116	144	136	205	206	219
3				300	109	115	128	212	209	222
4				400	98	111	107	218	212	219
5	cot_si-10	100		200	123	138	137	206	214	223
6				300	114	110	113	209	206	217
7				400	115	131	104	217	217	219
8	cot_si-15	150		200	115	108	124	220	209	209
9				300	94	90	90	219	211	211
10				400	90	99	94	223	216	219



The surface morphology of the treated samples was studied an auto-emission scanning electron microscope JSM-6490LA (Japan) with the X-ray spectral analyzer system JED-2300 Analysis Station. Based on the result of scanning electron microscopy (figure 1).

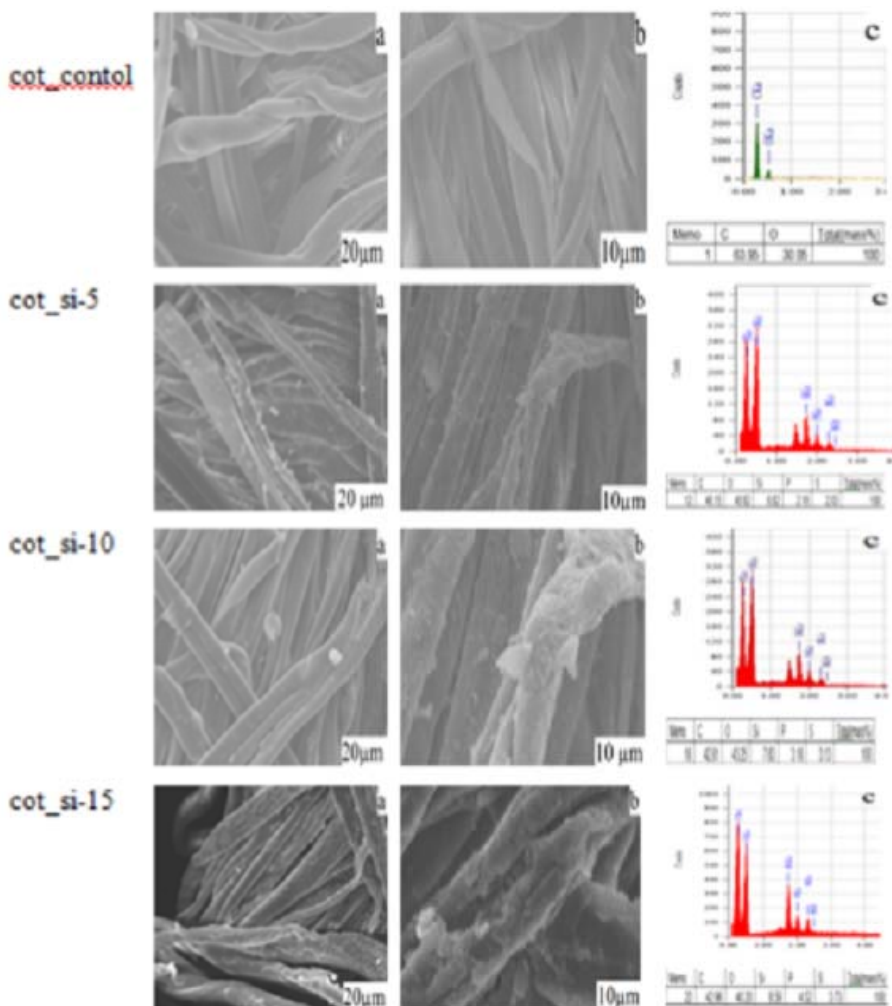


Figure 1 – Electron microscopic images of cotton fabric and treated with flame retardant composition with different resolution and energy dispersive microanalysis

The thermal stability of the fabrics was evaluated by thermogravimetric (TG) analyses from 50 to 600 °C with a heating rate of 10 °C/min, both in nitrogen and in air (figure 2 and table 3). To this aim, a TAQ500 thermogravimetric balance was used, placing the samples in open alumina pans (ca. 10 mg). The experimental error was 0.5% on the weight and 1 °C on the temperature.

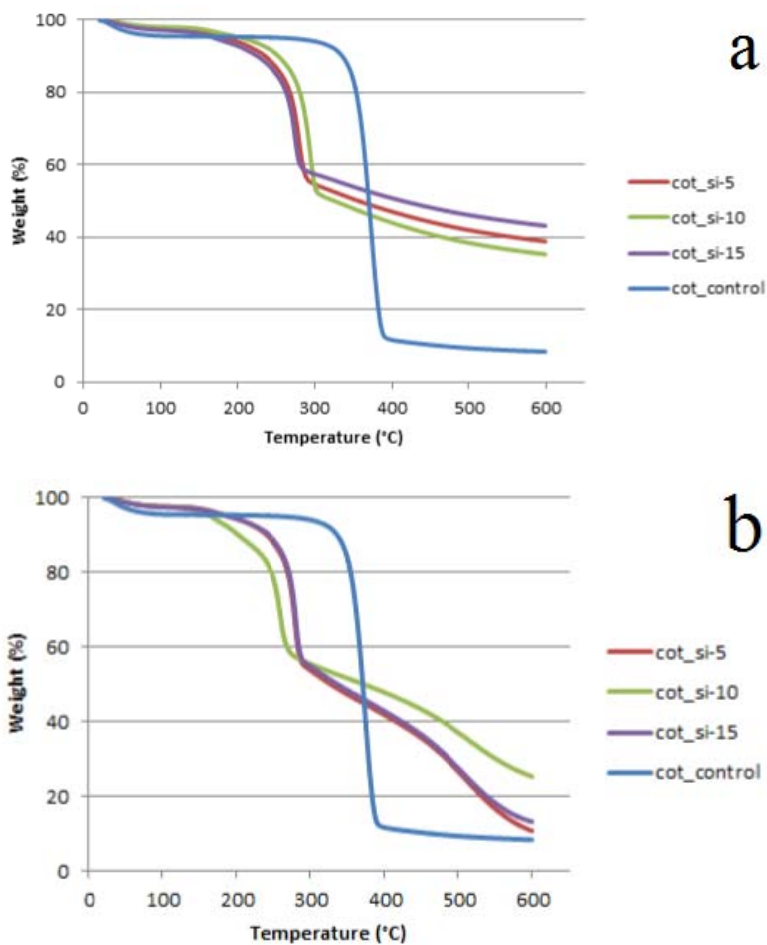


Figure 2 – Comparison between TG curves of cotton control and sol-gel treated cotton fabrics in nitrogen and air

Table 2 – Average elemental composition of untreated and modified cotton fabrics, obtained on the basis of the results of energy-dispersive microanalysis

#	Sample	Mass fraction, %				
		C	O	Si	P	S
1	cot_control	54.95	45.05			
2	cot_si-5	48.15	40.82	6.82	2.18	2.03
3	cot_si-10	42.81	43.25	7.63	3.18	3.13
4	cot_si-15	42.96	40.20	8.59	4.52	3.73

The determination of the Limiting Oxygen Index (LOI) is the minimum concentration of oxygen, expressed as a percentage, that will support combustion of a polymer. It is measured by passing a mixture of oxygen and nitrogen over a burning specimen, and reducing the oxygen level until a critical level is reached. The determination of the Limiting Oxygen Index (LOI) (table 4) was carried out according to ASTM D2863-09 standard, using an OXINDEX apparatus, built by MÜKI.

**Results and discussion.** The results of the test of flame retardant efficiency are shown in table 1. As can be seen from the table, the sol-gel composition used provides a high degree of fire resistance and does not affect the physical and mechanical characteristics of cellulosic textile materials. This indicates the presence of SiO<sub>2</sub> coating and fixation of the fire retardant.

Investigation of the morphology of the surface of the fibers of textile materials and elemental microanalysis of the fiber surface structure used an auto-emission scanning electron microscope JSM-6490LA (Japan) with the X-ray spectral analyzer system JED-2300 Analysis Station. Based on the result of scanning electron microscopy, a polymeric layer is formed on the surface of the treated tissues in the form of an oxide-silicon matrix (figure 1). Figure 1 clearly shows that fire retardant particles are present on the treated fiber on the surface of the fiber, fire retardant plates of various shapes are noticeable.

According to electron-scanning microscopy and conducted energy-dispersive microanalysis (table 2), pure cotton fabric contains C-69.95% O-30.05%. After the modification, the particles formed on the surface of the treated fabric: Si – 6.82%, P – 2.18%, S – 2.03% which are distributed rather unevenly. It is shown that with the increase in the concentration of the flame retardant in the modified composition in the treated samples, the content of phosphorus and sulfur increases to 8.59% and 3.73%, respectively.

The thermal and thermal oxidation stability of sol-gel treated samples was evaluated by thermogravimetric analysis and compared with the thermal stability of untreated cotton. Tables 3 collected data on nitrogen and air; build the TG curves of the samples in both atmospheres. As already demonstrated, thermal degradation of a honeycombton in nitrogen occurs in one stage during which maximum weight loss is registered in 390 °C.

Table 3 – TGA data of untreated and sol-gel treated cotton fabrics in nitrogen and air

Sample	nitrogen				air			
	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Residue at T <sub>max</sub> (%)	Residue at 600 °C (%)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Residue at T <sub>max</sub> (%)	Residue at 600 °C (%)
cot_control	345	390	10	8	350	390	12	10
cot_si-5	275	300	55	39	290	300	55	12
cot_si-10	295	310	50	35	250	290	57	23
cot_si-15	275	295	58	44	290	300	55	13

The limiting oxygen index was also studied, the results of which are given in Table 4. As shown in the table, the untreated tissue has a low oxygen index, compared to the processed samples with sol-gel composition.

Table 4 – LOI data of untreated and sol-gel treated cotton fabrics

#	Sample	LOI(%)
1	cot_control	19
2	cot_si-5	34
3	cot_si-10	35
4	cot_si-15	36

**Conclusion.** A sol-gel composition based on sodium silicate and ammonium polyphosphate was first developed to impart flame retardant properties to cellulosic textile materials. The processed materials of the present composition have a high fire resistance and physical-mechanical properties. The processing parameters of cellulose materials have been determined. It is shown that the heat resistance and oxygen index of the treated textile samples are higher compared to the untreated ones.

#### REFERENCES

- [1] Visakh P.M. AraoYoshihiko. Flame Retardants // Polymer Blends, Composites and Nano-composites. 2015. P. 247.
- [2] Malucelli G., Carosio F., Alongi J., Fina A., Frache A., Camino G. Materials engineering for surface-confined flame retardancy // Materials Science and Engineering R. 2014. 84. P. 1-20.
- [3] Alongi J., Ciobanu M., Malucelli G. Novel flame retardant finishing systems for cotton fabrics based on phosphorus-containing compounds and silica derived from sol-gel processes // Carbohydrate Polymers. 85 (2011). P. 599-608.
- [4] Khalifah A. Salmeia., Gaan S., Malucelli G. Recent Advances for Flame Retardancy of Textiles Based on Phosphorus // Polymers. 2016. Vol. 8. P. 319.
- [5] Stęplewski W., Wawro D., Kazimierzak J. Novel Method of Preparing Flame Retardant Cellulose-Silicate Fibres. Fibres & Textiles in Eastern Europe. 2010. Vol. 18, N 3(80). P. 24-32.

#### Резюме

*Е. Такей, Б. Р. Таусарова, А. Виг*

#### ОТҚА ТӨЗІМДІ ЦЕЛЛЮЛОЗАЛЫ ТЕКСТИЛЬ МАТЕРИАЛДАРЫН НАТРИЙ СИЛИКАТЕ МЕН ПОЛИФОСФАТ АММОНИЯ НЕГІЗІНДЕ ЗОЛ-ГЕЛЬ КОМПОЗИМЕН АЛУ

Мақалада натрий силикатын қолдана отырып золь-гель әдісімен отқа төзімді целлюлозалы текстиль материалын алу технологиясы сипатталған. Зерттеу жұмысының негізгі нәтижесі болып экологиялық қауіпсіз отқа төзімді золь-гель алу әдісі болып табылады. Бұл әдіс екі деңгейде жүзеге асады, біріншісі: текстиль материалының үлгісін золь прекурсорында сіңіріп, екінші деңгейде антипиренмен өңдейміз.

Өңдеу параметрлерінің отқа төзімділік пен үзілу жүктемесіне, сонымен қатар өңдеу композициясының тұрақтылығына әсері зерделенді. Қолданылған электронды микроскоп әдісінің нәтижесі бойынша өңделген текстиль материалының бетінде функционалды жабын мен антипиреннің берік бекітілгенін көрсетті. Сонымен қатар пайда болған жабынның текстиль материалына зияны жоқ екені физико-механикалық көрсеткіштерді зерделеу барысында анықталды. Зерттеу нәтижелері толыққанды болу үшін текстиль материалдарының термотұрақтылығы мен оттегі индексінің мөлшнірі анықталды. Зерттеу нәтижелерін целлюлозалы текстиль материалдарын өңдеу өндірісінде қолдануға болады.

**Түйін сөздер:** целлюлозалы текстиль материалдары, отқа төзімділік, золь-гель, натрий силикаты, антипирен.

### Резюме

*Е. Такей, Б. Р. Таусарова, А. Виг*

#### ЗОЛЬ-ГЕЛЬ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТА НАТРИЯ И ПОЛИФОСФАТА АММОНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОГНЕСТОЙКИХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В статье приведен новый способ разработки огнестойких целлюлозных текстильных материалов золь-гель методом на основе силиката натрия. Основным результатом проведенного исследования является разработанная экологически безопасная технология получения огнестойкой золь-гель композиции, которая протекает в двух стадиях. На первой стадии текстильный материал пропитывается в прекурсоре в течение 1 мин, а на второй стадии пропитывается в ванне с антипиреном. Исследовано влияние параметров обработки на эффективность огнезащитности на физико-механические свойства ткани. Применен метод электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом на элементный состав необработанного и обработанных текстильных материалов, результаты которого доказывают наличие функционального покрытия и фиксации антипирена в его объеме. Так же методом термогравиметрического анализа изучена термостойкость необработанного и обработанных целлюлозных текстильных материалов. Результаты исследования могут быть применены в отделочном производстве текстильных целлюлозосодержащих материалов.

**Ключевые слова:** огнестойкость, золь-гель, силикат натрия, целлюлозные текстильные материалы, антипирен.

*Е. Е. ЕРГОЖИН, К. М. КАЛМУРАТОВА,  
Н. А. БЕКТЕНОВ, А. К. БАЙДУЛЛАЕВА, Г. Е. АБДРАЛИЕВА*

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

## **КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЙ КАТИОНИТ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ЭПОКСИАКРИЛАТА И НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ**

**Аннотация.** Изучены возможности получения комплексобразующего катионита на основе двойного сополимера глицидилметакрилата, акрилонитрила и нефтяных остатков с последующим модифицированием оксиэтилендифосфоновой кислотой. Найден оптимальные условия синтеза и исследованы физико-химические свойства катионита.

**Ключевые слова:** комплексобразующий катионит, фосфорнокислые катиониты, сополимеризация, сорбент, ионный обмен, нефтяные остатки.

В настоящее время потребность в ионитах с существующими мощностями не удовлетворяется. Помимо традиционных потребителей возрастает необходимость в ионообменниках для ядерной энергетики. Ионы используются для расщепления топлива, обескислороживания, очистки воды количества, пригодных для радиационно-химической технологии. Поэтому проблема изыскания новых дешевых видов сырья, на основе которых по существующей технологии могут быть получены новые виды сорбентов, является актуальной задачей. Рассмотрена возможность синтеза и исследования полиэлектролитов, полученных на основе многотоннажных промышленных тяжелых нефтяных остатков, являющихся доступным природным органическим сырьем [1-3].

Фосфорнокислые катиониты в настоящее время занимают особое место среди известных ионитов. Они обладают всеми свойствами сильно- и слабокислотных катионитов, а также комплексобразующими свойствами. Для них характерны высокая обменная емкость, селективность к ряду металлов. Вследствие повышенной селективности ко многим ионам тяжелых и переходных металлов представляется перспективным их применение в различных отраслях промышленности и научных исследованиях [4, 5].

Следует отметить также химическую, термическую устойчивость катионитов со связью углерод-фосфор, которая значительно выше, чем для ионитов со связями углерод-сера, углерод-азот и углерод-углерод, термическое разрушение которых начинается именно с деструкцией связей, закрепляющих ионогенные группы в матрице полимера [6]. Высокая радиационная устойчивость фосфорнокислых катионитов по сравнению с другими типами ионитов позволяет использовать их в средах с высокой радиационной устойчивостью [7].

Известные промышленные иониты со слабокислотными группами отличаются малоудовлетворительными кинетическими свойствами, низкой

селективностью и проницаемостью. В связи с этим актуальной проблемой является разработка перспективных методов получения комплексообразующих ионообменников на основе эпоксиакрилатов, обладающих высокой реакционной способностью и широкой возможностью синтеза на их основе полиэлектролитов с заданными свойствами.

Цель работы – синтез и исследование физико-химических свойств комплексообразующих катионитов на основе двойного сополимера глицидилметакрилата (ГМА), акрилонитрила (АКН) с нефтяными остатками из Каражанбасской нефти и комплексона оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеризацию ГМА и АКН проводили методом радикальной полимеризации в растворе диметилформамида (ДМФА) в присутствии инициатора пероксида бензоила (ПБ).

*Проведение синтеза.* В коническую колбу вливали мономеры в соотношениях ГМА-АКН (70:30), затем добавляли растворитель ДМФА и инициатор ПБ (в количестве 0,22% от массы мономера, в кристаллическом виде). Полученную смесь вливали через воронку в ампулу, нагревали до 80<sup>0</sup>С и выдерживали при этой температуре в течение 1ч 40 мин. Полученный сополимер (ГМА-АКН) отмывали от непрореагировавших мономеров и сушили при комнатной температуре в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы.

*Модифицирование сополимера на основе ГМА-АКН.* В трехгорлую колбу с мешалкой, контактном термометром и капельной воронкой загружали 5 г набухшего сополимера ГМА-АКН в растворе ДМФА, нефтяной битум (НБ) 2,5 г, и добавляли 30 г (45,15%) оксиэтилендифосфоновой кислоты в растворе ДМФА при массовом соотношении сополимер:нефтяной битум:оксиэтилендифосфоновая кислота 1,0:0,5:6,0. Смесь нагревали и отверждали при температуре 80-90<sup>0</sup>С в течение 12 ч, затем образовавшийся продукт выгружали и отмывали дистиллированной водой до нейтральной среды. Выход катионита составляет 77,5%, статическая обменная емкость (СОЕ) по 0,1 н. раствору NaOH достигает 4,1 мг-экв/г.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимальные условия синтеза комплексообразующего катионита на основе двойного сополимера ГМА-АКН-НБ-ОЭДФ приведены в таблице 1. Установлено, что повышение в исходной смеси количества ОЭДФ в реакционной смеси от 1,0 до 6,0 массовых частей приводит к возрастанию обменной емкости от 1,6 до 4,1 мг-экв/г. Дальнейшее повышение количества оксиэтилендифосфоновой кислоты незначительно влияет на обменную емкость катионита.

Таблица 1 – Влияние соотношения исходных компонентов на СОЕ катионита

№	ГМА-АКН:НБ:ОЭДФ, масс.ч.	T, °C	Время отверждения, ч	Выход, %	СОЕ по 0,1 н. раствору NaOH, мг- экв/г
1	1,0:0,5:1,0	80-90	12	74,0	1,6
2	1,0:0,5:3,0			77,2	3,2
3	1,0:0,5:6,0			77,5	4,1

При оптимальном соотношении (1,0:0,5:6,0 масс.ч) исходных компонентов изучали температуру отверждения геля на свойства полиэлектролита (таблица 2).

Таблица 2 – Изменение СОЕ комплексообразующего катионита на основе ГМА-АКН:ОЭДФ:НБ от температуры отверждения

Температура отверждения геля, T°C	40-50	60-70	80-90	>100
СОЕ по 0,1 н. раствору NaOH, мг-экв/г	2,03	3,3	4,1	3,8

Как видно из таблицы 2, повышение температуры от 80-90°C способствует увеличению обменной емкости полимера до 4,1 мг-экв/г. Дальнейшее повышение температуры отверждения приводит к снижению СОЕ, это обусловлено образованием в начальный период реакции слабо сшитых полиэлектролитов, содержащих в своем составе свободные эпоксидные и фосфорные группы. Таким образом, повышение температуры отверждения приводит к дополнительному сшиванию и увеличению густоты сетки и, соответственно, к снижению доступности активных центров для ионного обмена, о чем свидетельствует уменьшение обменной емкости полимера.

Таблица 3 – Зависимость СОЕ комплексообразующего катионита на основе ГМА-АКН:НБ:ОЭДФ от продолжительности отверждения геля при (80-90)°C

Время отверждения, ч	4	8	12	16
СОЕ по 0,1 н. раствору NaOH, мг-экв/г	1,3	2,9	4,3	3,6

В результате исследований, наиболее оптимальным режимом получения катионита на основе ГМА-АКН:НБ:ОЭДФ является 12 ч, при массовом соотношении сополимер:НБ:ОЭДФ, равным 1,0:0,5:6,0 при температуре до 80-90°C и соответственно СОЕ составляет 4,3 мг-экв/г по 0,1 н. раствору NaOH.

Структуру синтезированного комплексообразующего катионита исследовали методом ИК-спектроскопии.

Известно [8], что методом ИК-спектроскопии можно идентифицировать структурные группировки битумов. Наблюдаемые в спектре исходной нефти отчетливые (2960, 2930, 2870, 1465-1445, 1380-1377, 1260-1235, 1170,



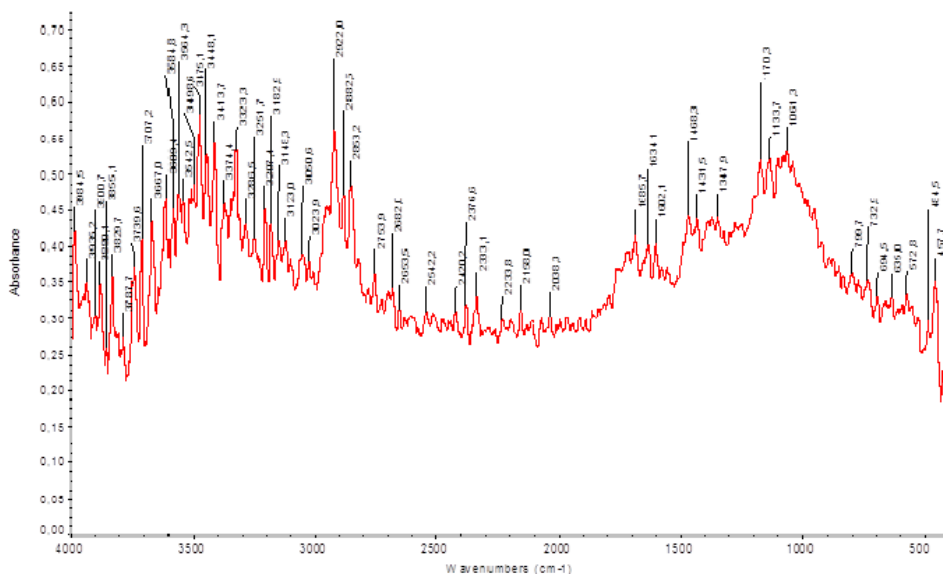


Рисунок 1 – ИК-спектры катионита на основе ГМА-АКН:НБ:ОЭДФ

775-730  $\text{cm}^{-1}$ ) и слабые (700-600  $\text{cm}^{-1}$ ) полосы поглощения, в спектре синтезированного катионита теряют свою интенсивность (рисунок 1). Происходит исчезновение частоты при 1250  $\text{cm}^{-1}$  в результате раскрытия эпоксидного кольца сополимера, уменьшение интенсивности полос ароматических структур (747, 870  $\text{cm}^{-1}$ ), усиление поглощения в области 2550-2700  $\text{cm}^{-1}$ , характерной для фосфорсодержащих групп. Появление частоты  $\text{C}\equiv\text{N}$  – колебаний в области 2240-2220  $\text{cm}^{-1}$ , подтверждает наличия нитрильных групп.

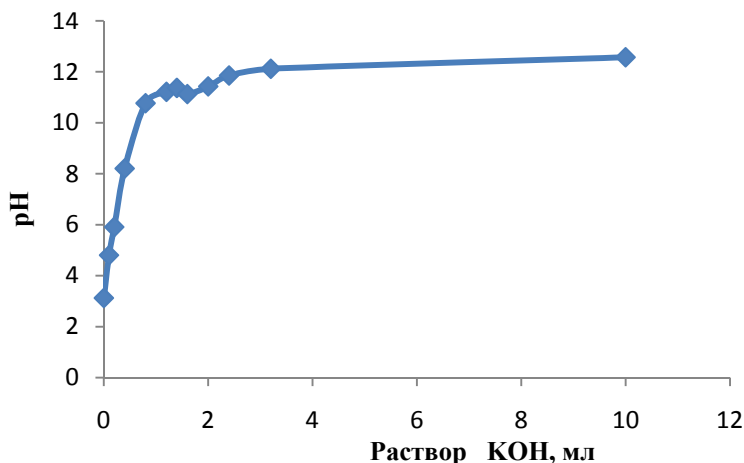


Рисунок 2 – Кривые потенциометрического титрования катионита на основе ГМА-АКН:НБ:ОЭДФ

Пологий характер потенциометрического титрования (рисунок 2) определяется качественным составом катионитовых групп, имеющих в ионите. Согласно форме кривых титрования, катиониты являются полифункциональными. Раздельное определение констант кислотно-основной диссоциации различных функциональных групп в водной среде затруднено из-за их близких значений и отсутствия четких перегибов на потенциометрических кривых.

Результаты испытаний химической устойчивости ионитов показали (таблица 4), что полученный комплексообразующий катионит достаточно инертен к химическим реагентам. Степень потери емкости синтезированного катионообменника на основе ГМА-АКН:НБ:ОЭДФ не превышает 7% при обработке растворами кислот, щелочей и окислителя.

Таблица 4 – Химическая устойчивость полученного комплексообразующего катионита

Катионит на основе ГМА-АКН:НБ:ОЭДФ	СОЕ исх. по 0,1н раствору NaOH, мг-экв/г	Хим. стойкость в растворах, %		
		5н NaOH	5н HCl	1н HNO <sub>3</sub>
1,0:0,5:6,0	4,3	93,00%	93,75%	91,55%

Таким образом, предложенный способ синтеза обеспечивает получение комплексообразующих катионитов на основе сополимеров эпоксиакрилатов с нефтяными остатками и оксиэтилендифосфоновой кислоты с улучшенными физико-химическими характеристиками. Кроме того, осуществление данного способа с использованием доступных реагентов не требует специального оборудования. Полученный катионит может быть использован для практического применения на гидromеталлургических предприятиях и в опреснительных установках.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ергожин Е.Е., Бегенова Б.Е. Полиэлектролиты и комплексоны. – Алматы; Prints, 2010. – 164 с.
- [2] Бостанова Ж.Л. Ионообменники на основе некоторых сополимеров глицидилметакрилата: Дис. канд. хим. наук: 02.00.06. Алматы, 2003. – С. 117.
- [3] Электронный ресурс chemanalytica.com
- [4] Пимнева Л.А. Особенности совместной сорбции ионов иттрия, бария и меди в фазе фосфорнокислого катионита // Электронный научный журнал. Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 2 (часть 2).
- [5] Лейкин Ю.А., Даванков А.Б., Сергеева Л.М., Черкасова Т.А., Коршак В.В. Синтез монофункциональных фосфорсодержащих катионитов с группами моноалкилзамещенной полистиролфосфиновой кислоты // Высокомолекул. соед. – 1967. – Т. 9, № 10. – С. 744-748.
- [6] Inamuddin Mohammad Luqman. Ion Exchange Technology-I. Theory and Materials. Springer Science + Business Media B. V. 2012. 550 p.
- [7] Рахимова Л.С. Исследование физико-химических свойств полученного фосфорнокислого катионита на основе фурфурола // Электронный научный журнал. Universum: Химия и биология. – 2016. – № 8(26).
- [8] Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М. Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров. – Алматы: ЭВЕРО, 2004. – 271 с.

## REFERENCES

- [1] Ergozhin E.E., Beganova B.E. Polijelektrolity i kompleksony. Almaty; Prints, 2010. 164 з.
- [2] Bostanova Zh.L. Ionoobmenniki na osnove nekotoryh sopolimerov glicidilmetakrilata: Dis. kand. him. nauk: 02.00.06. Almaty, 2003. P. 117.
- [3] Jelektronnyj resurs chemanalytica.com
- [4] Pimneva L.A. Osobennosti sovmestnoj sorbcii ionov ittrija, barija i medi v faze fosforno-kislogo kationita // Jelektronnyj nauchnyj zhurnal. Sovremennye problemy nauki i obrazovanija. 2015. N 2 (part 2).
- [5] Lejkin Ju.A., Davankov A.B., Sergeeva L.M., Cherkasova T.A., Korshak V.V. Sintez monofunkcional'nyh fosforsoderzhashhih kationitov s grup-pami monoalkilzameshhennoj polistirolfosfinostoj kisloty // Vysokomolek. soed. 1967. Vol. 9, N 10. P. 744-748.
- [6] Inamuddin Mohammad Luqman. Ion Exchange Technology-I. Theory and Materials. Springer Science + Business Media B.V. 2012. 550 p.
- [7] Rahimova L.S. Issledovanie fiziko-himicheskikh svojstv poluchennogo fosfornokislogo kationita na osnove furfurola // Jelektronnyj nauchnyj zhurnal. Universum: Himija i biologija. 2016. N 8(26).
- [8] Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Akimbaeva A.M. Polijelektrolity na osnove glicidilmetakrilata i ego sopolimerov. Almaty: JeVERO, 2004. 271 c.

## Резюме

*Е. Е. Ергожин, К. М. Калмуратова, Н. А. Бектенов,  
А. К. Байдуллаева, Г. Е. Абдралиева*

МҰНАЙ ҚАЛДЫҒЫ ЖӘНЕ ЭПОКСИАКРИЛАТТАР НЕГІЗІНДЕГІ  
КОМПЛЕКСТҮЗУШІ КАТИОНИТ

Оксиэтилендифосфон қышқылымен модификацияланған мұнай қалдығы мен глицидилметакрилат және акрилонитрил қосырланған сополимері негізіндегі комплекстүзгіш катионитті алу мүмкіндігі қарастырылды. Синтездің оңтайлы жолдары анықталып, катиониттің физика-химиялық қасиеттері зерттелінді.

**Түйін сөздер:** комплекстүзуші катионит, фосфор қышқылды катиониттер, сополимерлену, сорбент, ион алмастыру, оксиэтилендифосфон қышқылы, мұнай қалдықтары.

## Summary

*E. E. Ergozhin, K. M. Kalmuratova, N. A. Bektenov,  
A. K. Baidullaeva, G. E. Abdralieva*

COMPLEXING CATIONITE BASED  
ON EPOXYACRYLATE COPOLYMER AND OIL RESIDUES

The possibility of obtaining a complex-forming cation exchanger based on a double copolymer of glycidyl methacrylate, acrylonitrile and petroleum residues was studied, followed by modification with oxyethylenediphosphonic acid.

**Key words:** complexing cationite, phosphoric acid cationite exchangers, copolymerization, sorbent, ion exchange, oil residues.

T. V. KHARLAMOVA, K. D. PRALIYEV

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

**MICROWAVE RADIATION, ITS INFLUENCE  
ON SOLUTIONS AND USE FOR EXTRACTION  
OF COMPONENTS OF PLANT MATERIAL  
1-st Report. The systems of microwave-assisted extraction  
and their application for extraction of natural compounds**

**Abstract.** The review discusses the basic principles of microwave extraction and its difference from convection extraction methods. Microwave extraction systems and their application for distinguishing various classes of natural compounds are considered.

**Key words:** microwave radiation, natural compounds, microwave extraction.

**Introduction.** Extraction is the main step in the production of plant components. Conventional extraction methods include infusion, soaking, maceration, extraction in a Soxhlet apparatus and other procedures that require a long extraction time and which involve the risk of thermal decomposition of thermolabile active compounds. In recent decades, intensive development has been directed towards improving the processes of complex processing of plant raw materials and creating highly efficient methods for the isolation of biologically active substances, one of which is microwave-assisted extraction (MAE) [1-4].

**1. The basic principles of MAE.** Microwave extraction (MAE), originally introduced in 1994 by Paré and co-workers [1] as the "microwave-assisted process" (MAP). Currently, it is one of the areas of analytical "green" chemistry, which quickly gained the position of one of the most effective methods for isolating compounds.

The effect of microwaves on lots of liquids and solids, which consisting polar molecules and ions leads into their heating. The reason for this phenomenon is the interaction of the electrical component of the electromagnetic field with molecules of the irradiated substance. This interaction contains several physical effects. There are two mechanisms that cause heat generation, namely, dipole rotation and ionic conductivity.

The ability of a material to convert electromagnetic energy into heat is characterized by the tangent of the dielectric loss angle  $\tan \alpha$  and is calculated by the following formula (1):

$$\operatorname{tg} \delta = \varepsilon''/\varepsilon' \quad (1)$$

where  $\varepsilon''$  is the coefficient of dielectric losses, which characterizes the efficiency with which the energy of the electromagnetic field is converted into heat, and  $\varepsilon'$  is the dielectric constant.

The values of these quantities depend on nature and state of the substance, the frequency of the electromagnetic field, and temperature. Usually, with increasing frequency,  $\epsilon'$  decreases, and  $\epsilon''$  passes through a maximum. The value of  $\tan \delta$  has maximum values in the microwave range of electromagnetic radiation.

The contribution of dipole polarization or ionic conductivity is largely determined by the temperature. For water molecules and other solvents, the dielectric losses due to the contribution of dipole rotation are decreased with increasing temperature, and the dielectric loss due to ionic conductivity, on the contrary, increases with increasing sample temperature [9-11].

When extracting, dry plant materials are usually used, but plant cells contain small traces of moisture that serve as a target for microwave heating. Thanks to the microwave effect, when moisture is heated inside the plant cell, it evaporates and creates enormous pressure on the cell wall from inside. Pressure pushes the cell wall from within, stretches and eventually destroys it, which helps the components from the destroyed cells to escape into the surrounding solvent.

This process can be more intense if the plant matrix is impregnated with solvents with a higher heating efficiency under the action of microwaves (i.e., with a higher  $\tan \delta$  value). The higher temperature achieved throughout this process can hydrolyse the cellulose ether bonds that are present in the cell wall and reduce its mechanical strength, and this in turn helps the solvent to have easier access into the cell. During the rupture process, rapid release of chemical compounds from the cell to the surrounding solvent occurs. This microwave extraction mechanism, based on the exposure of analytes to the solvent by cell rupture, differs from the convection extraction mechanism, which depends on a series of permeability and solubilization processes to remove the analytes from the plant matrix. In addition, the transfer of dissolved ions enhances the penetration of the solvent into the matrix, which facilitates the release of substances. A microwave heating strongly depends on the dielectric susceptibility of both the solvent and the solid plant matrix. Basically, the sample is placed in one solvent or a mixture of solvents that absorb microwave energy. Temperature helps increase the penetration capacity of the solvent into the matrix and, as a result, the components are released into the environment of the hot solvent. However, in some cases only selective heating of the sample matrix is achieved by immersing the sample in a transparent solvent (hexane, chloroform). This approach is particularly useful for thermolabile components to prevent their degradation.

In conventional solvent extraction, mass transfer from the inside to the outside occurs, while heat transfer occurs in the opposite direction. In MAE, these transport phenomena occur in one direction, and the increase in the extraction rate can be due to a synergistic combination of two transport phenomena: mass and heat, which act in one direction. At MAE, heat is dissipated to the entire volume inside the irradiated medium, while in thermal extraction, heat is transferred from the coolant through the outer part of the sample to the inner part. This leads to an important difference between conventional and microwave heating. Heat transfer

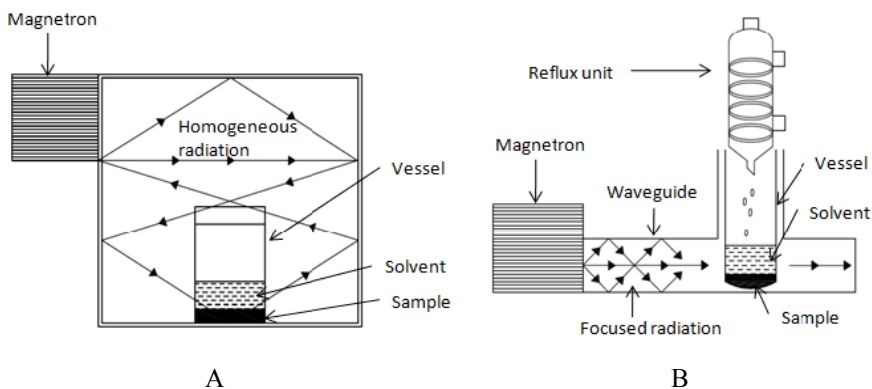
depends on the thermal conductivity, and in the case of liquids, it is due to convection currents. As a result, a fairly slow increase in temperature is observed.

In contrast, microwave heating, due to the heating effect affecting the entire volume. It can be obtained much more quickly. The rise of temperature will depend on the power of the microwaves and the dielectric loss factor of the material that is irradiated. Evaporation occurs, when microwaves come into contact with tiny traces of moisture within the cell matrix. It creates intense pressure on the cell wall, which is ruptured and causes release of the active components. Higher throughput can be achieved by carefully selecting conditions such as temperature, since a rise in temperature promotes a faster penetration of the solvent into the matrix of cells. Among other parameters that affect the performance of MAE, the solid-liquid ratio, extraction time, microwave power, character of the samples and mixing should be noted.

The effect of microwaves on extraction is to increase the speed and increase the degree of extraction of components. This is due to a specific microwave effect. It consists in raising the temperature of the extraction system and in selective action on plant material and the solvent used. This is achieved by selective heating of the phase or individual components, as well as in reducing the risk of thermal decomposition of thermolabile active compounds [5-9].

**2. The systems of microwave-assisted extraction and its main components.** Since the first publication of Adu-Samra et al. [12] on the use of microwave treatment in chemistry, which used a household microwave oven for the laboratory analysis of trace amounts of metals in biological media, the technique and technology of microwave extraction has been further developed. Commercial reactors have been developed for conducting MAE as in both closed reactors as and in atmospheric systems [13].

In general, MAE systems are classified into a multi-mode system and a focused-mode system (mono-mode) according to the type of distribution of microwave energy in the resonator [13-15]. Schematically, according to [16, 17], both systems are shown in figure.



Types of microwave systems [16, 17]:

A) microwave system of "closed" type; B) microwave system of "open" type

Multimode and focused microwave devices contain four main components, namely: a microwave generator or a "magnetron" that generates microwave energy; waveguide used to propagate microwaves from a source to a microwave cavity; an applicator that is a device for placing a sample that can be multimode in which the microwaves are randomly distributed or the waveguide and circulator itself being a three- or four-port device, usually consisting of magnets and a ferrite material used to control the direction of the signal flow in the microwave system.

When microwaves enter the multimode furnace chamber, they are reflected from its walls. When reflecting from the chamber walls in three directions standing stationary waves – modes are generated. Usually, in the chamber of a household furnace, from 3 to 6 such modes are created, providing uniform heating. However, the field intensity in the multimode chamber is not the same, which contributes to the formation of so-called "hot" and "cold" zones, in which the degree of sample heating can vary significantly, especially if the sample is small in size. In addition, the non-uniform distribution of electromagnetic energy is facilitated by the periodic operation of the magnetron. Part of the energy is absorbed by the sample, the other part is dissipated as heat to the environment. To equalize the energy density throughout the volume, the chamber is provided with dissectors and rotating pallets [13].

If the multimode system produces a random dispersion of microwave radiation in the cavity, the monomode system allows focusing of microwave radiation in a confined zone and the energy is directed directly to the object being processed through the waveguide. In a monomode system, only one type of frequency is generated in the cavity, allowing only one resonance mode to be excited. In this case, the sample must be placed in a certain position in order to obtain the maximum of the microwave energy. This method provides direct and efficient use of microwave energy of high density by the sample matrix, inducing rapid heating of the medium with rapid extraction of the analyte. However, monomodule systems are very limited in the volume and quantity of the used sample, which can be extracted. On the other hand, the multimode systems can be used for a larger quantity of raw materials using several different configurations of the extraction vessel. The energy losses of monomode reactors are minimal, so it is characterized by lower power consumption compared to the multimode system.

Microwave systems can operate under pressure or at atmospheric pressure. The first experiments on the extraction of organic compounds were carried out in a household microwave oven (multimode system) in closed vessels without pressure control.

Typically, a multi-mode system is associated with high pressure, while a monomode system is used at atmospheric pressure, but can also operate at high pressure. To avoid confusion in the MAE classification, the terms "closed system" and "open system", which operates under pressure and at atmospheric pressure, are used to designate the system used, respectively [16, 18-20].

In a closed MAE system, the extraction is carried out in a sealed vessel with different microwave conditions. Extraction is usually carried out with uniform microwave heating. High operating pressure and system temperature ensure fast and efficient extraction. The pressure within the extraction vessel is controlled in such a way that it does not exceed the working pressure of the vessel, while the temperature can be adjusted above the normal boiling point of the extraction solvent. The results of research in this direction led to the development of a nitrogen-protected microwave-assisted extraction (NPMAE) technique [20].

**3. Advantages and disadvantages of the "closed" and "open" system of microwave-assisted extraction.** The advantages of a "closed" system include the following:

- 1) higher temperatures can be achieved in them than in an open vessel, because the increased pressure within the vessel increases the boiling point of the solvents used;
- 2) reducing the time required for microwave treatment;
- 3) the loss of volatile substances is practically eliminated;
- 4) less solvent is needed, since evaporation does not occur and there is no need to constantly add a solvent;
- 5) reduced the risk of contamination in the air;
- 6) the vapors formed during the acid microwave treatment are contained inside the vessel;

As weaknesses it is possible to note:

- 1) high pressure inside the vessel reduces the safety of the process;
- 2) a limited amount of a sample that can be processed;
- 3) the procedure excludes the addition of reagents during operation;
- 4) cooling the vessel before opening, to avoid loss of volatile components;
- 5) the materials used must withstand high temperatures.

The "open" system reduces some of the security problems, since it operates under milder conditions and is considered more suitable for extracting thermo-labile connections. This system has a higher sample throughput, and more solvent can be added to the system at any time. The "open" MAE system operates at atmospheric pressure, and only part of the vessel is directly exposed to the propagation of microwave radiation. The upper part of the vessel is connected to a reflux condenser to condense the solvent or substance.

The use of atmospheric pressure provides significant advantages over pressure vessels:

- 1) increased safety performance;
- 2) the possibility of adding reagents;
- 3) the use of vessels of various materials (glass and quartz);
- 4) ease of removal of excess solvent;
- 5) the possibility of processing more material;
- 6) no requirements for cooling or sealing;
- 7) low cost of necessary equipment;
- 8) suitable for heat-labile joints.



Despite their numerous advantages, the "open" type systems also have some disadvantages:

1) the bandwidth is lower, since most open systems can not process multiple samples at the same time, while systems with a closed type can handle 8-14 samples at a time;

2) the operating time required to obtain results similar to systems of "closed" type usually is longer [21].

**4. Application of the "closed" and "open" system of microwave-assisted extract for the isolation of natural compounds.** Some examples of the use of the "closed" and "open" MAE system for the extraction of natural compounds are presented in table 1 and 2.

Table 1 – The use of a "closed" MAE system for the extraction of natural compounds

N	Plant material	Compounds	Equipment	Extraction parameters	Ref.
1	2	3	4	5	6
1	Citrus mandarin peels	Phenolic acids	Microwave extractor CW-2000, 800 W (Xintuo Technology, Shanghai, China)	Solvent - 66% methanol, liquid / solid ratio substance - 16 ml/g, power - 152 W, time - 49 s	22
2	Peanut peels	Phenolic compounds	Microwave system MES-1000, 950 W	Solvent -30% ethanol, liquid / solid ratio substance - 25 ml/g, power - 855 W, time-30 s	23
3	Dactylis glomerata, Festucarubra L., Festuca ovina L., Bromusinermis и Bromus marginatus, Hypericum perforatum, Thymus vulgaris L., Tilia cordata, Uncaria tomentosa	Phenolic compounds	Microwave system Ethos SEL (Millestone, Sorisole, Italy)	Solvent - aq. HCl (2 mol / 1 HCl), time - 20 min, T = 70 ° C.	24
4	Bark, core and roots of apple Malus domestica	Phenolic compounds	Microwave system MARS-X, 1500 W (CEM, Mathews, NC, USA).	Solvent - ethanol: water 60:40 vol. / vol.) liquid / solid ratio substance - 20:0.1 ml/g, time - 20 min., T = 100 ° C.	25

<i>Continuation of table 1</i>					
1	2	3	4	5	6
5	Leaves Stevia rebaudiana Bertoni	Phenolic compounds	Microwave system Multiwave 3000 SOLV (Anton Paar, Graz, Austria).	Solvent - 75% ethanol, liquid / solid ratio substance - 10 ml/g, time- 15 min, T = 100 °C.	26
6	Leaves Cyclocarya paliurus (Batal.)	Flavonoids	Microwave system MDS-2002AT (Shanghai Sineo Microwave Chemical Technology Co., Shanghai, China).	Solvent - 63.2% ethanol, liquid / solid ratio substance - 21.4:1 ml/g, time -15 min, T = 76.8 ° C.	27
7	Leaves Pistacia lentiscus var.	Phenolic compounds and flavonoids	Microwave system Start D (Milestone, Soriso, Italy).	Solvent - water, liquid / solid ratio substance - 12: 0.6 ml/g power - 400 W, time - 60 min, T = 100 °C.	28
8	Roots Radix astragali	Flavonoids	Microwave system Ethos*T (Milestone, Soriso, Italy)	Solvent - 90% ethanol, liquid / solid ratio substance - 25 ml/g, power - 1000 W, time - 25 min, 2 extraction cycles (total - 50 min.), T = 110 °C	29
9	Citrus unshiu	Hesperidin	Microwave system MicroSYNTH labstation, 1000 W (Milestone, Soriso, Italy)	Solvent - 70% ethanol, liquid / solid ratio substance - 10 ml/g, time - 8 min, T = 140 °C	30
10	Purple corn (Zea mays L.)	Anthocya- nins (cya- nidin-3- glucoside, pelargonidi ne-3-glu- coside, neonidine- 3-gluco- side)	Microwave extractor NJL07-3, 1100 W (Jiequan microwave equipment)	Solvent - 15 M HCl: 95% ethanol in a ratio of 15:85, liquid / solid ratio substance - 20 ml/g, power - 555 W, time - 19 min	31
11	Grape skins	Antho- cyanins	Microwave extractor Ethos 1600, (Milestone, Soriso, Italy)	Solvent - 40% methanol, liquid / solid ratio substance - 2.5 ml/g, power - 500 W, time - 5 min, T = 100 °C	32

<i>Continuation of table 1</i>					
1	2	3	4	5	6
12	Leaves <i>Pigeonpea (Cajanus cajan (L.) Millsp.)</i>	3-Hydroxy-4-phenyl-methoxy-stilbene-2-carboxylic acid, pinostobin	Microwave system MARS-II, 1000 W (CEM, Corp. (Mathews, NC, USA))	Solvent - 80% ethanol, liquid / solid ratio substance - 30 ml/g, power - 300 W, time - 1 min 2 extraction cycles (total - 2 min.), T = 65 °C	33
13	Roots <i>Morinda citrifolia</i>	Anthraquinones	Microwave system MARS 5, 1200 W (CEM Corp. (Mathews, NC, USA))	Solvent - 80% aqueous ethanol, liquid / solid ratio substance - 100 ml/g, power - 720 W, time - 15 min, T = 60 °C.	34
14	Flowering part <i>Melilotus officinalis L.</i>	Coumarin, <i>o</i> -coumaric acid, melilotic acid	Microwave system Discover®LabMate, CEM Corp. (Mathews, NC, USA)	Solvent - 50% aqueous ethanol, liquid / solid ratio substance - 20 ml/g, power - 100 W, time - 5 min, 2 extraction cycles (total- 10 min)	35
15	Fruit <i>Pastinaca sativa</i>	Coumarins	Microwave system Plazmotronika UniClever BMZ I (Wroclaw, Poland)	Solvent - 80% methanol, power - 240 W, time- 1 min power - 360 W, time-30 min (total - 31 min.)	36
16	<i>Ganoderma atrum</i>	Triterpene saponins	Microwave extractor MDS 3003 (Shanghai Xinyi company, Shanghai, China)	Solvent - 95% ethanol, liquid / solid ratio substance - 25 ml/g, power - 800 W, time - 5 min 2 extraction cycles (total - 10 min.), T = 78 °C	37
17	Roots <i>Panax ginseng</i>	Saponins	Microwave extractor Microdigest 3.6, 250 W, (Prolabo, Fontenay-sous-Bois, France)	Solvent - 60% ethanol, liquid / solid ratio substance - 10 ml/g, power - 162 W, time - 30 s	38

<i>Completion of table 1</i>					
1	2	3	4	5	6
18	Silybum marianum L.	Silymarin	Microwave extractor Ethos-1, 1600 W (Milestone, Sorisole, Italy)	Solvent - 82% ethanol, liquid / solid ratio substance - 38 ml/g, time - 60 min, T = 112 °C	39
19	G. Sibiricum Linne	Alkaloids (corilagin, geraniin)	Microwave extractor (Shanghai Sineo Microwave Chemical Technology Co., Ltd., Shanghai, China)	Solvent-water, liquid / solid ratio substance - 40 ml/g, power - 500 W, time - 20 min, T = 33 °C	40
20	Stephania sinica	Alkaloids (sinoacutine, palmatine, isocorydine, /-tetrahydropalmatine)	Microwave system MDS-8 (Shanghai Sineo Microwave Chemical Technology Co., Ltd., Shanghai, China)	Solvent - 65% ethanol, liquid / solid ratio substance - 24 ml/g, power - 150 W, time - 90 s, T = 60 °C.	41
21	Leaves Vernonia amygdalina	Hydrocarbons, alcohols, esters, fatty acids and ketones	Microwave extractor Ethos (Milestone, Sorisole, Italy)	Solvent - dist. water, liquid / solid ratio substance - 10 ml/g, power - 416 W, time - 7 min., T = 100 °C.	42

Table 2 – The use of an "open" MAE system for the extraction of natural compounds

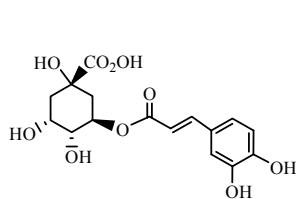
№	Plant material	Compounds	Equipment	Extraction parameters	Ref.
1	2	3	4	5	6
1	Dried cortex Eucommia ulmodies oliv.	Geneposide and chlorogenic acid	Modified microwave oven LG, 700 W	Solvent - 80% ethanol (for geneposidic acid), 20% ethanol (for chlorogenic acid), liquid / solid ratio substance - 20 ml/g, power - 350 W, time - 30 - 40 s	43
2	Leaves of tobacco	Solanesol	Modified household microwave oven with magnetic stirrer, temperature control and time.	Solvent -hexa-ne: ethanol (1: 3), NaOH 0.05 mol / L, liquid / solid ratio substance - 10 ml/g, power - 700 W, time - 40 min., T = 60 °C	44

<i>Continuation of table 2</i>					
1	2	3	4	5	6
3	Tribulus terrestris	Steroid Saponins	Microwave system MAS-II (Sineo, 900 W)	Solvent - 70% ethanol, liquid / solid ratio substance - 20 ml/g, power - 500 W, time - 5 min.	45
4	Roots Radix Bupleuri	Saponins (saikosaponin A, C, D)	Microwave system made to order	Solvent- 47 - 50% ethanol, liquid / solid ratio substance - 30 ml/g, power - 360-400 W, time - 6 min, T = 73-74 °C	46
5	Rhizomes Rodgersia aesculifolia Batal	Fatty acids (oleic, linoleic and palmitic acid), steroids	Modified microwave oven LG, 800 W	Solvent - 80% ethyl ether, liquid / solid ratio substance - 2 ml/g, power - 320 W, time - 40 s	47
6	Roots Radix astragali	Astragalosides I-IV	Microwave system MARS-II (CEM, 1000 W)	Solvent-80% ethanol, liquid / solid ratio substance - 25 ml/g, power - 700 W, time - 5 min 3 extraction cycles (total - 15 min), T = 70 °C	48
7	Leaves Gymnema sylvestres	Oleanolic acid	Microwave extractor CATAR (Catalyst Systems, 700 W)	Solvent - 90% ethanol, liquid / solid ratio substance- 25 ml/g, power - 500 W, time - 8 min.	49
8	Leaves green tea	Polephenols, caffeine	Modified microwave oven (National, Japan, 700 W) with magnetic stirrer	Solvent -50% ethanol, time - 4 min.	50
9	Roots licorice	Glycyrrhizic acid	Modified microwave oven (National, Japan, 700 W) with magnetic stirrer	Solvent -50-60% ethanol and 1-2% ammonia solution, liquid / solid ratio substance - 10 ml/g, time - 4-5 min.	51
10	Nothapodytes foetida	Camptothecin, 9-methoxycamptothecin	Microwave oven MCG-LG, MG583, (Mumbai, India)	Solvent - 90% methanol, liquid / solid ratio substance - 20 ml/g, power - 100 W, time - 3 min.	52

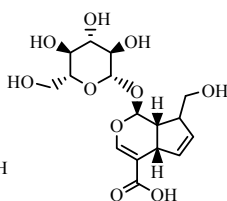
<i>Continuation of table 2</i>					
1	2	3	4	5	6
11	Roots Salvia miltiorrhiza	Diterpenes (tanshinone I, tanshi- none IIA, cryptotanshi none)	Modified microwave oven (National, Japan, 700 W) with magnetic stirrer	Solvent - 95% ethanol, liquid / so- lid ratio substance - 10 ml/g, time - 2 min.	53
12	Leaves Pistacia lentiscus L.	Polyphenol compounds	Modified microwave oven (NN-S674MF, Samsung, Malaysia)	Solvent - 46% etha- nol, liquid / solid ratio substance - 28 ml/g, power density - 17.86 W / ml, time - 60 s	54
13	Leaves and fruits Prunus laurocerasus	Chlorogenic acid, 3-glu- coside of quercetin, 7-glucoside luteolin, 7-glucoside apigenin, 3-glucoside kaempfe- rola and naringenin	Modified microwave oven «Samsung» (M1712N, Malaysia)	Solvent - methanol, liquid / solid ratio substance - 10 ml/g, power - 300 W, time - 4 min, total - 15 min.	55
14	Terminalia chebula Retz.	Flavonoids	Modified micro- wave oven R-219T, (SHARP, Japan)	Solvent - water, liquid / solid ratio substance - 40: 1 ml/g, time - 1 min, T = 100 °C.	56
15	Peel Citrus sinensis	Phenolic compounds	Modified microwave oven «Samsung» model: NN-S674MF, Kuala Lumpur, Malaysia)	Solvent - 51% aqueous acetone, liquid / solid ratio substance - 25 ml/g power - 500 W, time - 122 sec.	57
16	Grape peels	Phenolic compounds	Microwave system Microdigest 301d with a maximum power of 200 W (Prolabo, France)	Solvent -50:50 (v/v) ethanol-water with 0.8% (v / v) HCl, liquid / solid ratio substance - 10 ml/g, power - 140 W, time - 10 min.	58
17	Fruit Morus alba L.	Gallic acid, chlorogenic acid, p-cou- maric acid, ferulic acid, rutin, (+) catechin	Microwave system Microdigest (Soxwave 100, Prolabo, France)	Solvent - 40% etha- nol, liquid / solid ratio substance - 25 ml/g, power - 210 W, time - 8 min.	59

<i>Continuation of table 2</i>					
1	2	3	4	5	6
18	Raspberries Rubus Coreanus Miq.	Anthocya- nins, phenolic compounds	Microwave system Microdigest (Soxwave 100, Prolabo, France).	For anthocyanins: solvent - 27.5% ethanol, liquid / solid ratio substance - 10 ml/g, power - 219 W, time - 5.9 min.  For phenolic compounds: solvent - 24.4% ethanol, liquid / solid ratio substance -10 ml/g, power - 166 W, time - 4.5 min.	60
19	Cherry Pomace	Phenolic compounds	Modified micro- wave oven Ethos D, 1000 W (Milestone, Italy)	Solvent - etha- nol-water, 1: 1 v/v), liquid / solid ratio substance - 20 ml/g, power - 700 W, time is 12 min.	61
20	Prunus laurocerasus L.	Phenolic compounds	Modified micro- wave oven «Samsung», type M1712N (Malaysia)	Solvent -methanol, liquid / solid ratio i substance - 20 ml/g, power - 550 W, time - 25 min.	62
21	Hawthorn fruits Crataegus pinnatifida Bge.	Chlorogenic acid, procyanidin B and C, epicatechin, rutin	Microwave system XH-100B, 850 Br. (Xianghu Science and Technology Co., Ltd., Beijing, China)	Solvent -83% ethanol liquid / solid ratio substance - 20 ml/g, power - 440 W, time -13 min.	63
22	Dimocarpus Longan Lour.	Phenolic compounds	Microwave system XH-100A (Beijing XiangHu Science and Tech- nology Develop- ment Co., Ltd., Beijing, China)	Solvent -95% ethanol, liquid / solid ratio substance - 10 ml / g, power - 500 W, time - 30 min., T = 80 ° C.	64
23	Памело Citrus grandis (L.) Osbeck	Polypheno- lic com- pounds	Microwave system (MAS-II; Shanghai Xinyi Microwave Chemistry Techno- logy Co., Ltd., Shanghai, China)	Solvent -85% ethanol, liquid / solid ratio substance - 15 ml/g, power - 1000 W, time - 45 min.	65
24	Clinacanthus nutans	Polypheno- lic compounds	Microwave system CEM Discover®, 300 W (CEM Corporation, Matthews, NC, USA).	Solvent - 50% ethanol, liquid / solid ratio substance - 14 ml/g, power - 300 W, time - 15 s	66

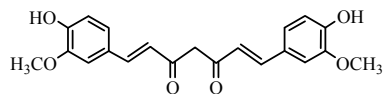
<i>Completion of table 2</i>					
1	2	3	4	5	6
25	Bark <i>Quercus robur</i> L.	(+) - Catechin, (-) - epicatechin, (-) - epicatechin gallate, p-coumaric acid, naringenin	Microwave system NEOS-GR, 230V-50 Hz, 900 W (Milestone, Italy)	Solvent - 33% ethanol, pH 10.75, liquid / solid ratio substance - 20 ml/g, power - 45 W, time - 60 min, particle size 0.5 cm.	67
26	<i>Curcuma longa</i> L.	Curcumin, dimethoxycurcumin urcumin bis-dimethoxycurcumin	CEM Discover system equipped with a 2455 MHz magnetron and infrared fiber optic probe. (CEM Corporation, Matthews, NC, USA).	Solvent - ethanol, 75% ethanol, methanol, 75% methanol IL: 0.3 mol / l 1-octyl-3-methylimidazolium bromide Optimum conditions: liquid / solid ratio substance - 30:0.5 ml / g, time - 2 min, T = 70 ° C.	68



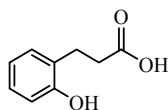
Chlorogenic acid



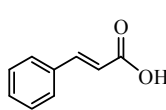
Geneposidic acid



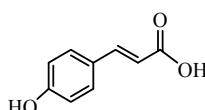
Curcumin



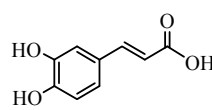
Melilotic acid



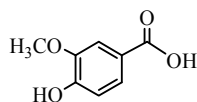
Cinnamon acid



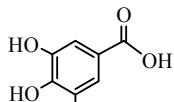
n-Cumaric acid



Caffeic acid



Vanillic acid



Gallic acid



Solanesol



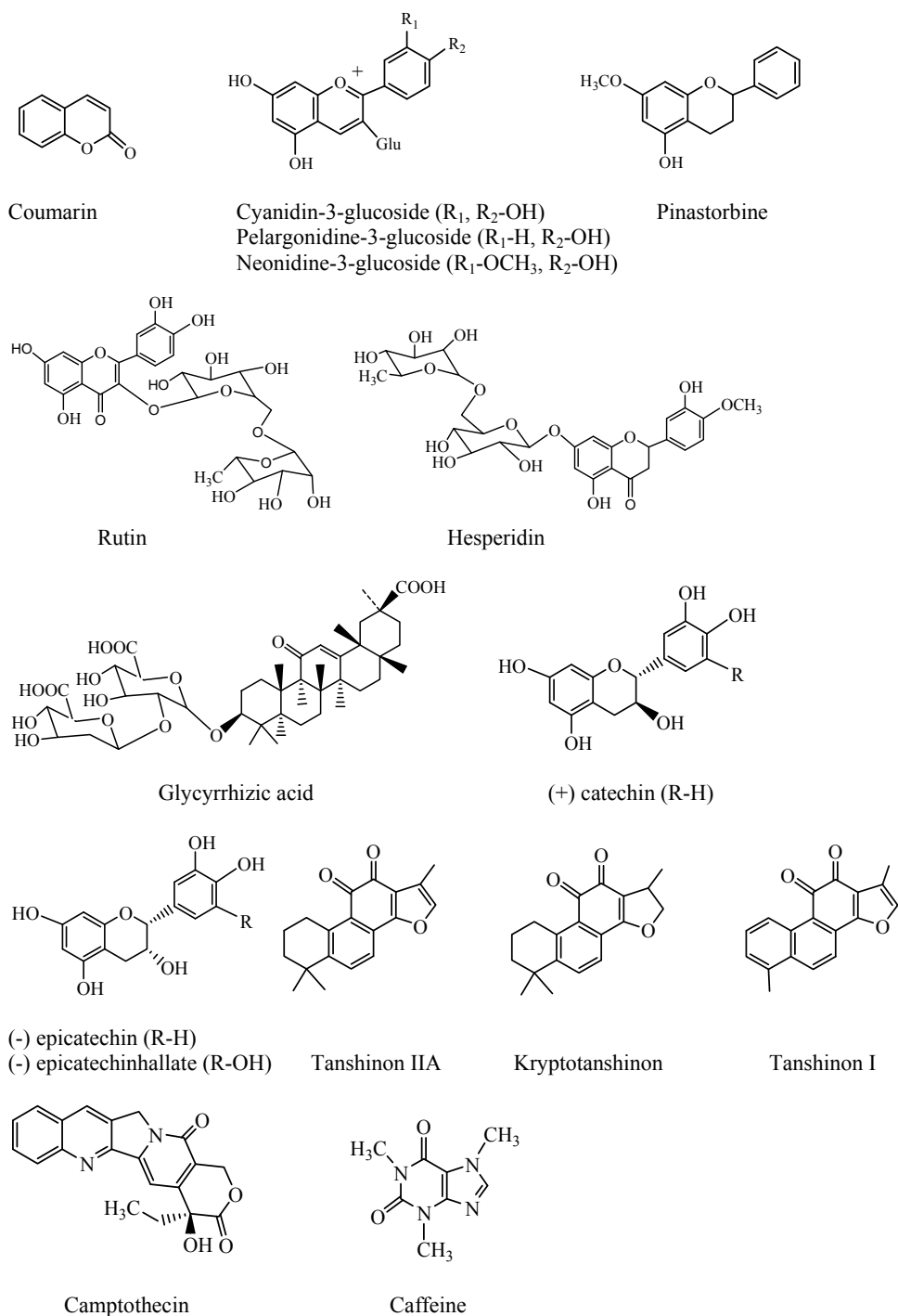


Figure 2 – Chemical structures of some derivatives presented in table 1 and 2

The choice of the extraction solvent is crucial for MAE and depends on the solubility of the analyte being studied. The interaction of the solvent and the plant matrix, and the microwave absorbing properties of the solvent. Accordingly, the solvent should be highly selective, eliminating the removal of unwanted components. A key role in microwave extraction is played by the dielectric properties of the solvent, since both the efficiency and the selectivity of MAE strongly depend on the dielectric constant of the extracting solvent or its mixture. For example, in the case of extraction of furanocoumarins from plant tissues of *Pastinaca sativa* [36], petroleum ether is usually used, while more polar coumarins containing hydroxyl groups are extracted with methanol. Since the use of petroleum ether in MAE is ineffective, 80% methanol was used, however, the yields of furanocoumarins at use were significantly lower than when extracted in a Soxhlet apparatus and with ultrasonic extraction. Typically, in MAE, in most cases, solvents or solvent mixtures with good microwave heating efficiency (with a high  $\tan \delta$  value) are used. Water-organic solvents, in particular acetone, ethanol and methanol, are most often used for extraction than the corresponding mono-component solvent systems [69]. This is confirmed by the data given in tables 1, 2. Thus, the use of aqueous methanol is described for the extraction of phenolic acids [22], anthocyanins [32], coumarins [35, 36], alkaloids [52]; aqueous ethanol was used to extract phenolic compounds [23, 25-27, 50, 52], flavonoids [27, 29, 33, 58], anthraquinones [34], saponins [37, 38, 45, 46], alkaloids [41], gneposidic and chlorogenic acids [43], fatty acids [47, 49], diterpenes [53], catechins [67]; and the largest yield of polyphenols from *Citrus sinensis* [57] was recorded using 50% aqueous acetone. In addition, the use of water [28, 40, 42, 67], acidified aqueous alcoholic mixtures [24, 31], 50-60% ethanol with 1-2% ammonia solution, for example, for the isolation of glycyrrhizic acid [51] or the use of ionic liquids (IL) (1-octyl-3-methylimidazolium bromide [68]) was reported.

The efficiency of extraction is influenced by the percentage of alcohol-water extractable mixture of solvents. Among the various ethanol concentrations, the use of 95% ethanol showed the best optimal results for the MAE tanshinone (tanshinone IIA, cryptotanshinone, tanshinone I) from the roots of *Salvia miltiorrhiza* [52], and the use of 80% aqueous methanol was optimal for extraction of chlorogenic and gneposide acid [43]. When studying the concentration of ethanol to isolate flavonoids from *Cyclocarya paliurus* (Batal.) [27], it was shown that the yield of flavonoids increased when the concentrations of aqueous ethanol ranged from 30% to 70% and at an ethanol concentration above 70% the yield decreased. Similar patterns were also observed with MAE saponins from *Panax ginseng* [38]; an increase in the yield of the derivatives was observed with varying the concentration of ethanol from 30% to 60%, and a yield reduction using 75% and 90% ethanol, as with a microwave power of 88 W, and as of at 162 W. In the case of extraction of phenolic compounds from *Morus alba* L. [59], the highest yield of the derivatives was achieved with 40% ethanol, while using 30, 40, 50 and 60% ethanol, the quantitative yield was lower. In MAE an increase in the yield of the derivatives of phenolic compounds from *Stevia rebaudiana*, was observed with a variation in the ethanol concentration from 0 to 75%, and the use

of 100% ethanol reduced indices were obtained [26]. A study of the concentration of ethanol for the isolation of glycyrrhizic acid [51] showed that an increase in the concentration of ethanol from 0 to 50-60% leads to an increase in the degree of recovery, whereas at concentrations from 60 to 100%, the yield is sharply reduced. To improve recovery, the use of 1-2% ammonia with 50-60% ethanol was tested and it was shown that the yield of glycyrrhizic acid was significantly increased, due to the formation of a salt having better solubility in the employed solvent system. Extraction using 0.3 mol/l of 1-octyl-3-methylimidazolium bromide was successfully used to extract curcumin and its derivatives from *Curcuma longa* L. [68].

The decisive factor for the effectiveness of MAE is the volume of the used solvent and the characteristics of the plant matrix. The volume of the solvent must be sufficient to ensure that the plant matrix is completely immersed in the solvent during the entire extraction time. In most cases, a higher ratio of solvent volume to solid matrix can be effective in conventional extraction methods. However, in MAE, a higher ratio may result in lower sample recovery, which may be due to inadequate solvent mixing when exposed to microwaves. Such characteristics of the matrix as the particle size of the sample and the state in which it is presented for MAE can have a tremendous effect on the extraction of compounds. Fine powders can increase the extraction process, providing a larger surface area, which provides better contact with the solvent, but it should also take into account the ability of the plant material to swell and the ability to mix the extracted raw material during extraction, as well as the subsequent processing, especially at the filtration stage. Typically, the studies provide data on the size of the extractable particles of the plant matrix and/or the liquid/solid ratio. Thus, the study [27] showed that the yield of flavonoids tended to increase (from  $14.56 \pm 0.22$  to  $15.42 \pm 0.45$  mg/g) with an increase in the ratio of solvent to material from 10:1 to 20:1, but the recovery rate quickly decreased at a ratio above 20:1. This is probably due to inadequate stirring of the solvent under microwave irradiation. On average, the liquid/solid ratio is in the range of 10 ml/g [26, 30, 38, 42, 44, 51, 53, 55, 60, 64] to 20-25 ml/g [22, 23, 27-29, 31, 32, 37, 41, 43, 45, 48, 49, 52, 54, 57, 61-63, 65].

Another factor, the influence of which must be taken into account, is the extraction time. Typically, by increasing the extraction time, the number of extracted substances can increase, but the risk of degradation of the derivatives should be taken into account. Thus, from the data in Tables 1 and 2, it can be seen that the extraction time varies from 15 s to 60 min, but on the average, 10-20 min is sufficient for extraction [24-27, 31, 34, 35, 37, 40, 55, 61-63]. Thus, in a number of studies good results in 15-90 s were obtained [22, 23, 33, 41, 43, 47, 54, 56, 57, 66]; however it was demonstrated that, for example, for the extraction of active components from *Pistacia lentiscus* var in [28], silymarin from *Silybum marianum* L. [39] or phenolic compounds from *Quercus robur* L. [67] extraction took 60 min. Optimizing the extraction time is an important factor in the efficiency of the process, since the extraction time may vary depending on the

part of the used plant and the kind of microwave extraction. The time of irradiation is also affected by the dielectric properties of the solvent. According to Chan et al. [20] and Veggi et al. [70] thermal degradation and oxidation of sensitive compounds are related to the time of microwave irradiation. Solvents such as ethanol, methanol and water can be strongly heated by prolonged exposure, thereby increasing the risk of destruction of thermolabile components. Thus, in the study of MAE compounds from *Morus alba* L. [59] it was shown that when the irradiation time was extended from 1 to 7 min, the maximum values of the polyphenols and flavonoids were recorded, but longer heating reduced the yield of the derivatives due to the thermal decomposition of the polyphenolic compounds.

Microwave power and extraction time are two factors that greatly affect each other. The use of low and medium microwave power with longer exposure to the extracted material may be a more reasonable approach. As a result rapid destruction of the cell wall occurs at a higher temperature and a higher power. Along with the desired components, impurities pass into the solvent. At low power levels, the cell wall rupture can occur gradually, which makes it possible to carry out selective MAE. Thus, the extraction of saponins using the MAE method [38], took 30 s at a power of 250 W and 180 s at a power of 88 W, whereas for a conventional thermal extraction at 80 °C took 3 h. In a closed vessel system, the selected power settings depend on the number of samples to be extracted, since up to 12 vessels can be used during one extraction run. A reasonable choice of the used power avoids an excessive temperature, which can lead to sample degradation and excessive pressure inside the vessel, in the case of a closed MAE system. In [27], data on the yield of flavonoids from *C. Paliurus* on the effect of temperature ( $T = 40, 50, 60, 70, 80$  and  $90^{\circ}\text{C}$ ), at a fixed extraction time of 5 minutes, the solvent to material ratio 20:1 and using 90% ethanol as the solvent are presented. At a solvent temperature of 40 to 80 °C, the extraction efficiency (from  $6.17 \pm 0.32$  to  $12.99 \pm 0.25$  mg/g) was significantly increased, which may be due to the fact that a higher temperature leads to an increase in the molecular interaction and increased solubility. However, higher extraction temperatures  $T = 80\text{--}100^{\circ}\text{C}$  showed no significant improvement in extraction, and further heating may have negative consequences caused by degradation or conversion of the analytes.

Microwave power and temperature are related to each other and require special attention, especially when working with a closed vessel system. In a closed vessel system, the temperature can be much higher than the boiling point of the used solvent. This increased temperature leads to an increase in recovery efficiency due to an increase in the desorption of the sample from the active sites in the matrix. Moreover, solvents have a greater ability to solubilize the analytes at higher temperatures. At the same time, the surface tension and viscosity of the solvent are reduced, which improves the wetting of the sample and increases the ability of the solvent to penetrate into the matrix. The efficiency of the solvent

heating is also important, since the evaporation of the solvent will depend on how quickly it heats under the action of microwaves. Therefore, optimization of this parameter is also of paramount importance. An investigation of the influence of different temperature regimes on the extraction of flavonoids in [27] showed that the yield first rapidly increased with increasing temperature of the solvent from 40 to 80 °C, and then slowed down at  $T > 80$  °C. Such effect can be explained by the fact that the initial increase in temperature leads to an increase in solubility, and higher temperatures have negative consequences caused by degradation or conversion of the analytes. The optimum temperature  $T = 100$  °C was determined for MAE flavanoids from *Stevia rebaudiana* [26], and the process at  $T = 125$  °C and  $T = 150$  °C reduced the yield of the derivatives.

The use of the MAE method significantly reduces the process time compared to conventional extraction methods, as well as by ultrasonic extraction. Thus, the MAE method of extraction of phenolic compounds from *Pistacia lentiscus* var. [28] took 60 min, whereas during extraction in the Soxhlet apparatus it took 3–4 h and 3 extraction cycles. When extracting coumarin, o-coumaric acid and melilotic acid from *Melilotus officinalis* (L.), it took 8 h in the Soxhlet apparatus, 60 min for ultrasound extraction, whereas for MAE it took only 5 min and two extraction cycles. In MAE, tanshinones from the roots of *Salvia miltiorrhiza* is required only 2 min, and extraction at room temperature, ultrasound extraction and extraction in the Soxhlet apparatus requires 24 h, 75 min and 90 min, respectively [52]. In the case of extraction of polyphenolic compounds from the leaves of *Pistacia lentiscus* [54], the MAE process took only 60 s, the ultrasonic extraction was 15 min, and the extraction using heating was 120 min, while the total yield of polyphenolic compounds was higher with MAE than with ultrasound and heating.

**Acknowledgements.** The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (№ BR05234667/PCF «Physico-chemical bases of creation of inorganic, organic, polymer compounds, systems and materials with the pre-set properties» and on the project «The search for new medicinal substances on the basis of available synthetic analogues of natural derivatives of anthraquinone» (IRN: AP05131788)).

## REFERENCES

- [1] Paré J.R.J., Bélanger J.M.R., Stafford S.S. Microwave-assisted process (MAPTM): a new tool for the analytical laboratory // *TrAC, Trends in Analytical Chemistry*. 1994. Vol. 13. P. 176-184.
- [2] Camel V. Microwave-assisted solvent extraction of environmental samples // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2000. Vol. 19, Issue 4. P. 229-248.
- [3] Ondruschka B., Asghari J. Microwave-Assisted Extraction – A State-of-the-Art Overview of Varieties // *Chimia. International Journal for Chemistry*. 2006. Vol 60, Issue 6. P. 321-325.
- [4] Markin V.I., Cheprasova M.Yu., Bazarnova N.G. The main directions of the use of microwave radiation during processing of plant raw materials // *Chemistry of plant materials*. 2014. N 4. P. 21-42.
- [5] Saha S., Singh A.K., Keshari A.K., Raj V., Rai A., Maity S. Chapter 2. Modern Extraction Techniques for Drugs and Medicinal Agents // *Ingredients Extraction by Physicochemical Methods in Food (A volume in Handbook of Food Bioengineering)*. 2018. P. 65-106.

- [6] Mingos D.M.P., Baghurst D.R. Tilden Lecture. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry // *Chemical Society Reviews*. 1991. N 20. P. 1-47.
- [7] Zhang H-F., Yang X.-H., Wang Y. Microwave assisted extraction of secondary metabolites from plants: Current status and future directions // *Trends in Food Science and Technology*. 2011. Vol. 22, Issue 12. P. 672-688
- [8] Kokolakis A.K., Golfopoulos S.K. Microwave-assisted techniques (MATs); a quick way to extract a fragrance: A review // *Natural Product Communications*. 2013. Vol. 8, N 10. P. 1493-1504.
- [9] Kurbakova I.V. Microwave Irradiation in Analytical Chemistry: Opportunities and Prospects of Use // *Russian Chemical Reviews*. 2002. Vol. 71, N 4. P. 327-340.
- [10] Decareau R.V. *Microwaves in the Food Processing Industry*. New York: Academic Press, 1985.
- [11] Smith F.E., Arsenault E.A. Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry // *Talanta*. 1996. Vol. 43, Issue 8. P. 1207-1268.
- [12] Abu-Samra A., Morris J.S., Koirtiyohama S.R. Wet ashing of some biological samples in a microwave oven // *Analytical Chemistry*. 1975. Vol. 47, Issue 8. P. 1475-1477.
- [13] Shavshukova S.Yu. Historical stages of the development of microwave technology for scientific research and industrial processes: Abstract of diss. Doctor of Tech. Science. Ufa, 2008. 48 p. (specialty 07.00.10 - History of science and technology).
- [14] Pastor A., Vazquez E., Ciscar R., De la Guardia M. Efficiency of the microwave-assisted extraction of hydrocarbons and pesticides from sediments // *Analytica Chimica Acta*. 1997. Vol. 344, Issue 3. P. 241-249.
- [15] Luque-García J.L., Luque de Castro M.D. Focused microwave assisted Soxhlet extraction: devices and applications // *Talanta*. 2004. Vol. 64. P. 571-577.
- [16] Letellier M., Budzinski H. Microwave assisted extraction of organic compounds // *Analisis*. 1999. Vol. 27. P. 259-271.
- [17] Mandal V., Mohan Y., Hemalatha S. Microwave assisted extraction – An innovative and promising extraction tool for medicinal plant research // *Pharmacognosy Reviews*. 2007. Vol. 1, N 1. P. 7-18
- [18] Metaxas A.C. Meredith R.J. *Industrial Microwave Heating*. London: Peter Peregrinus, 1983.
- [19] Datta A.K., Ananteswaran R.C. *Handbook of Microwave Technology for Food Applications*. New York: Marcel Dekker, 2001.
- [20] Chan C.-H., Yusoff R., Ngho G.-C., Kung F.W.-L. Microwave-assisted extractions of active ingredients from plants // *Journal of Chromatography A*. 2011. Vol. 1218, Issue 37. P. 6213-6225.
- [21] Luque-García J.L., Luque de Castro M.D. Where is microwave-based analytical equipment for solid sample pre-treatment going? // *TrAC, Trends in Analytical Chemistry*. 2003. Vol. 22. Issue 2. P. 90-98.
- [22] Hayat K., Hussain S., Abbas S., Farooq U., Ding B., Xia S., Jia C., Zhang X., Xia W. Optimized microwave-assisted extraction of phenolic acids from citrus mandarin peels and evaluation of antioxidant activity in vitro // *Separation and Purification Technology*. 2009. Vol. 70, Issue 1. P. 63-70.
- [23] Ballard T.S., Mallikarjunan P., Zhou K., O'Keefe S. Microwave-assisted extraction of phenolic antioxidant compounds from peanut skins // *Food Chemistry*. 2010. Vol. 120. P. 1185-1192.
- [24] Sterbova D., Matejicek D., Vlcek J., Kuban V. Combined microwave assisted isolation and solid-phase purification procedures prior to the chromatographic determination of phenolic compounds in plant materials // *Analytica Chimica Acta*. 2004. Vol. 513, Issue 2. P. 435-444.
- [25] Moreira M.M., Barroso M.F., Boeykens A., Withouck H., Morais S., Delerue-Matos C. Valorization of apple tree wood residues by polyphenols extraction: Comparison between conventional and microwave-assisted extraction // *Industrial Crops and Products*. 2017. Vol. 104. P. 210-220.

- [26] Ciulu M., Quirantes-Piné R., Spano N., Sanna G., Borrás-Linares I., Segura-Carretero A. Evaluation of new extraction approaches to obtain phenolic compound-rich extracts from *Stevia rebaudiana* Bertoni leaves // *Industrial Crops and Products*. 2017. Vol. 108. P. 106-112.
- [27] Xie J.-H., Dong C.-J., Nie S.-P., Li F., Wang Z.-J., Shen M.-Y., Xie M.-Y. Extraction, chemical composition and antioxidant activity of flavonoids from *Cyclocarya paliurus* (Batal.) Iljinskaja leaves // *Food Chemistry*. 2015. Vol. 186. P. 97-105.
- [28] Bampouli A., Kyriakopoulou K., Papaefstathiou G., Louli V., Aligiannis N., Magoulas K., Krokida M. Evaluation of total antioxidant potential of *Pistacia lentiscus* var. chia leaves extracts using UHPLC–HRMS // *Journal of Food Engineering*. 2015. Vol. 167. P. 25-31.
- [29] Xiao W., Han L., Shi B. Microwave-assisted extraction of flavonoids from *Radix Astragali* // *Separation and Purification Technology*. 2008. Vol. 62. P. 614-618.
- [30] Inoue T., Tsubaki S., Ogawa K., Onishi K., Azuma J. Isolation of hesperidin from peels of thinned Citrus unshiu fruits by microwave-assisted extraction // *Food Chemistry*. 2010. Vol. 123, Issue 2. P. 542-547.
- [31] Yang Z., Zhai W. Optimization of microwave-assisted extraction of anthocyanins from purple corn (*Zea mays* L.) cob and identification with HPLC–MS // *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 2010. Vol. 11, Issue 3. P. 470-476.
- [32] Liazid A., Guerrero R.F., Cantos E., Palma M., Barroso C.G. Microwave assisted extraction of anthocyanins from grape skins // *Food Chemistry*. 2011. Vol. 124, Issue 3. P. 1238-1243.
- [33] Kong Y., Zu Y.G., Fu Y.J., Liu W., Chang F.R., Li J., Chen Y.H., Zhang S., Gu C.B. Optimization of microwave-assisted extraction of cajaninstilbene acid and pinostrobin from pigeonpea leaves followed by RP-HPLC-DAD determination // *Journal of Food Composition and Analysis*. 2010. Vol. 23, Issue 4. P. 382-384.
- [34] Hemwimon S., Pavasant P., Shotiprue A. Microwave assisted extraction of antioxidative anthraquinones from roots of *Morinda citrifolia* // *Separation and Purification Technology*. 2007. Vol. 54. P. 44-50.
- [35] Martino E., Ramaiola I., Urbano M., Bracco F., Collina S. Microwave assisted extraction of coumarin and related compounds from *Melilotus officinalis* L. as an alternative to Soxhlet and ultrasound assisted extraction // *Journal of Chromatography A*. 2006. Vol. 1125. P. 147-151.
- [36] Waksmundzka-Hajnas M., Petruczynik, Dragan A., Wianowska D., Dawidowicz A.L., Sowa I. Influence of the extraction mode on the yield of some furanocoumarins from *Pastinaca sativa* fruits // *Journal of Chromatography B*. 2004. Vol. 800. P. 181-187.
- [37] Chen Y., Xie M.Y., Gong X.F. Microwave-assisted extraction used for the isolation of total triterpenoid saponins from *Ganoderma atrum* // *Journal of Food Engineering*. 2007. Vol. 81, Issue 1. P. 162-170.
- [38] Kwon J., Lee G., Belanger J.M.R., Pare J.R.J. Effect of ethanol concentration on the efficiency of extraction of ginseng saponins when using a microwave assisted process // *Journal of Food Science and Technology*. 2003. Vol. 38. P. 615-622.
- [39] Zheng X., Wang X., Lan Y., Shi J., Xue S.J., Liu C. Application of response surface methodology to optimize microwave-assisted extraction of silymarin from milk thistle seeds // *Separation and Purification Technology*. 2009. Vol. 70, Issue 1. P. 34-40.
- [40] Yang Y.C., Li J., Zu Y.G., Fu Y.J., Luo M., Wu N., Liu X.L. Optimisation of microwave-assisted enzymatic extraction of corilagin and geraniin from *Geranium sibiricum* Linne and evaluation of antioxidant activity // *Food Chemistry*. 2010. Vol. 122, Issue 1. P. 373-380.
- [41] Xie D.-T., Wang Y.-Q., Kang Y., Hu Q.-F., Su N.-Y., Huang J.-M., Che C.-T., Guo J.-X. Microwave-assisted extraction of bioactive alkaloids from *Stephania sinica* // *Separation and Purification Technology*. 2014. Vol. 130. P. 173-181.
- [42] Alara O.R., Abdurahman N.H., Olalere O.A. Optimization of microwave-assisted extraction of flavonoids and antioxidants from *Vernonia amygdalina* leaf using response surface methodology // *Food and Bioproducts Processing*. 2018. Vol. 107. P. 36-48.
- [43] Li H., Chen B., Zhang Z., Yao S. Focused microwave-assisted solvent extraction and HPLC determination of effective constituents in *Eucommia ulmoides* Oliv. (*E. ulmoides*) // *Talanta*. 2004. Vol. 63, Issue 3. P. 659-665.

[44] Zhou H.-Y., Liu C.-Z. Microwave assisted extraction of solanesol from tobacco leaves. // Journal of Chromatography A. 2006. Vol. 1129, Issue 1. P. 135-139.

[45] Li T., Zhang Z., Zhang L., Huang X., Lin J., Chen G. An improved facile method for extraction and determination of steroidal saponins in *Tribulus terrestris* by focused microwave-assisted extraction coupled with GC-MS // Journal of Separation Science. 2009. Vol. 32, Issue 23-24. P. 4167.

[46] Hu Z., Cai M., Liang H.H. Desirability function approach for the optimization of microwave-assisted extraction of saikosaponins from *Radix Bupleuri* // Separation and Purification Technology. 2008. Vol. 61, Issue 3. P. 266-275.

[47] Lu Y., Yue X.F., Zhang Z.Q., Li X.X., Wang K. Analysis of *Rodgersia aesculifolia* Batal. Rhizomes by Microwave-Assisted Solvent Extraction and GC-MS // Chromatographia. 2007. Vol. 66, Issue 5-6. P. 443-446.

[48] Yan M.M., Liu W., Fu Y.J., Zu Y.G., Chen C.Y., Luo M. Optimisation of the microwave-assisted extraction process for four main astragalosides in *Radix Astragali* // Food Chemistry. 2010. Vol. 119, N 4. P. 1663-1670.

[49] Mandal V., Mandal S.C. Design and performance evaluation of a microwave based low carbon yielding extraction technique for naturally occurring bioactive triterpenoid: Oleanolic acid // Biochemical Engineering Journal. 2010. Vol. 50, Issue 1-2. P. 63-70.

[50] Pan X., Niu G., Liu H. Microwave assisted extraction of tea polyphenols and tea caffeine from green tea leaves // Chemical Engineering and Processing. 2003. Vol. 42. P. 129-133.

[51] Pan X., Liu H., Jia G., Shu Y.Y. Microwave assisted extraction of glycyrrhizic acid from licorice root // Biochemical Engineering Journal. 2000. Vol. 5. P. 173-177.

[52] Fulzele D.P., Satdive R.K. Comparison of techniques for the extraction of the anticancer drug camptothecin from *Nothapodytes foetida* // Journal of Chromatography A. 2005. Vol. 1063. P. 9-13.

[52] Pan X., Niu G., Liu H. Microwave assisted extraction of tanshinones from *Salvia miltiorrhiza* bunge with analysis by high performance liquid chromatography // Journal of Chromatography A. 2001. Vol. 922. P. 371-375.

[54] Dahmoune F., Spigno G., Moussi K., Remini H., Cherbal A., Madan K. Pistacia lentiscus leaves as a source of phenolic compounds: Microwave-assisted extraction optimized and compared with ultrasound-assisted and conventional solvent extraction // Industrial Crops and Products. 2014. Vol. 61. P. 31-40.

[55] Karabegović I.T., Stojičević S.S., Veličković D.T., Todorović Z.B., Nikolić N.C., Lazić M.L. The effect of different extraction techniques on the composition and antioxidant activity of cherry laurel (*Prunus laurocerasus*) leaf and fruit extracts // Industrial Crops and Products. 2014. Vol. 754. P. 142-148.

[56] Krishnan R.Y., Chandran M.N., Vadivel V., Rajan K.S. Insights on the influence of microwave irradiation on the extraction of flavonoids from *Terminalia chebula* // Separation and Purification Technology. 2016. Vol. 170. P. 224-233.

[57] Nayak B., Dahmoune F., Moussi K., Remini H., Dairi S., Aoun O., Khodir M. Comparison of microwave, ultrasound and accelerated-assisted solvent extraction for recovery of polyphenols from *Citrus sinensis* peels // Food Chemistry. 2015. Vol. 187. P. 507-516.

[58] Peralbo-Molina A., Priego-Capote F., Luque de Castro M.D. Comparison of extraction methods for exploitation of grape skin residues from ethanol distillation // Talanta. 2012. Vol. 101. P. 292-298.

[59] Teng H., Lee W.Y. Optimization of Microwave-assisted Extraction of Polyphenols from Mulberry Fruits (*Morus alba* L.) Using Response Surface Methodology // Journal Korean Soc. Appl. Biol. Chem. 2013. Vol. 56. P. 317-324.

[60] Teng H., Lee W.Y., Choi Y.H. Optimization of microwave-assisted extraction for anthocyanins, polyphenols, and antioxidants from raspberry (*Rubus Coreanus* Miq.) using response surface methodology // Journal Separation Science. 2013. Vol. 36. P. 3107-3114.

[61] Simsek M., Sumnu G., Sahin S. Microwave Assisted Extraction of Phenolic Compounds from Sour Cherry Pomace // Separation Science and Technology. 2012. Vol. 47. P. 1248-1254.



[62] Karabegović I.T., Stojičević S.S., Veličković D.T., Nikolić N.C., Lazić M.L. Optimization of Microwave-Assisted Extraction of Cherry Laurel Fruit. // Separation Science and Technology. 2014. Vol. 49. P. 416-423.

[63] Liu J.-L., Yuan J.-F., Zhang Z.-Q. Microwave-assisted extraction optimised with response surface methodology and antioxidant activity of polyphenols from hawthorn (*Crataegus pinnatifida* Bge.) fruit // International Journal of Food Science and Technology. 2010. Vol. 45. P. 2400-2406.

[64] Pan Y., Wang K., Huang S., Wang H., Mu X., He C., Ji X., Zhang J., Huang F. Antioxidant activity of microwave-assisted extract of longan (*Dimocarpus Longan* Lour.) peel // Food Chemistry. 2008. Vol. 106. P. 1264-1270.

[65] Ru Q., Cai R., He J. Comparison of Different Extraction Methods for Antioxidant Property of Flavonoids from Pomelo Peel // Advanced Materials Research. 2013. Vols. 652-654. P. 443-448.

[66] Mustapa A.N., Martin A., Gallego J.R., Mato R.B., Cocero M.J. Microwave-assisted extraction of polyphenols from *Clinacanthus nutans* Lindau medicinal plant: Energy perspective and kinetics modeling // Chemical Engineering and Processing. 2015. Vol. 97. P. 66-74.

[67] Bouras M., Chadni M., Barba F.J., Grimi N., Bals O., Vorobiev E. Optimization of microwave-assisted extraction of polyphenols from *Quercus* bark // Industrial Crops and Products. 2015. Vol. 77. P. 590-601.

[68] Liang H., Wang W., Xu J., Zhang Q., Shen Z., Zeng Z., Li Q. Optimization of ionic liquid-based microwave-assisted extraction technique for curcuminoids from *Curcuma longa* L. // Food and Bioproducts Processing. 2017. Vol. 104. P. 57-65.

[69] Spigno G., Tramelli L., De Faveri D.M. Effects of extraction time, temperature and solvent on concentration and antioxidant activity of grape marc phenolics // Journal of Food Engineering. 2007. Vol. 81, Issue 1. P. 200-208.

[70] Veggi P., Martinez J., Meireles M.A. Fundamentals of microwave extraction // In: Chemat, F., Cravotto G. (Eds.) Microwave-Assisted Extraction for Bioactive Compounds. Food Engineering Series. Springer, 2013. US. P. 15-52.

[71] [www.cem.com](http://www.cem.com)

[72] [www.milestone.com](http://www.milestone.com)

[73] [www.mls-mikrowellen.de](http://www.mls-mikrowellen.de)

[74] [www.biotage.com](http://www.biotage.com)

[75] [www.anton-paar.com](http://www.anton-paar.com)

[76] [www.sineomrowave.com](http://www.sineomrowave.com)

## Резюме

*Т. В. Харламова, К. Д. Пралиев*

### МИКРОВОЛНОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ, ЕГО ВЛИЯНИЕ НА РАСТВОРЫ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ КОМПОНЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Сообщение 1. Системы микроволновой экстракции  
и их использование для экстракции природных соединений

В обзоре обсуждаются основные принципы микроволновой экстракции и ее отличительные особенности. Рассматриваются системы микроволновой экстракции, их преимущества и недостатки. Проведен анализ использования «закрытой» и «открытой» системы микроволновой экстракции для извлечения различных классов природных соединений.

**Ключевые слова:** микроволновое излучение, природные соединения, микроволновая экстракция.

**Резюме**

*Т. В. Харламова, Қ. Ж. Пірәлиев*

**МИКРОТОЛҚЫНДЫ СӘУЛЕЛЕНУ, ОНЫҢ ЕРІТІНДІЛЕРГЕ ӘСЕР ЕТУІ  
ЖӘНЕ ӨСІМДІК ШІКІЗАТТЫҢ КОМПОНЕНТТЕРІНІҢ  
ЭКСТРАКЦИЯ ҮШІН ҚОЛДАНУЫ.**

1-ші хабарлама. Микротолқынды экстракция жүйелері және олардың түрлері табиғи қосылыстарды алу үшін қолданыңыз

Зерттеуде микротолқынды экстракцияның негізгі принциптері және оның ерекшеліктері қарастырылады. Микротолқын шығару жүйелері, олардың артықшылықтары мен кемшіліктері қарастырылады. Табиғи қосылыстардың әртүрлі сыныптарын алу үшін «жабық» және «ашық» микротолқынды экстракция жүйесін пайдалануды талдау жүргізілді.

**Түйін сөздер:** микротолқынның сипаттамасы, табиғи қосылыстар, микротолқынмен қыздыру.

T. K. JUMADILOV, R. G. KONDAUROV

JSC « Institute of chemical sciences named after A. B. Bekturov», Almaty, Republic of Kazakhstan

## COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF SORPTION PARAMETERS OF INTERGEL SYSTEMS BASED ON POLYACRYLIC AND POLYMETHACRYLIC ACIDS AND POLY-4-VINYLPYRIDINE AT SIMULTANEOUS EXTRACTION OF LANTHANUM AND CERIUM IONS

**Abstract.** The work shows features of simultaneous extraction of lanthanum and cerium ions by intergel systems 33%hPAA-67%hP4VP and 17%hPMAA-83%hP4VP from common solution. It is found that formation of optimal ionization of the initial hydrogels for sorption lanthanum ions occurs at this composition. Results showed that during of the all time of sorption the intergel systems manifest selectivity to lanthanum. Extraction degree (at 48 hours) are: 82.87% and 42.65% for 33%hPAA-67%hP4VP and 72.55% and 32.22% for 17%hPMAA-83%hP4VP for lanthanum and cerium ions respectively. Polymer chain binding degree (in relation to lanthanum and cerium ions) are: 68.74% and 35.38% for 33%hPAA-67%hP4VP and 60.18% and 26.73% for 17%hPMAA-83%hP4VP respectively. Effective dynamic exchange capacity (in relation to lanthanum and cerium ions) are: 5.52 mmol/g and 2.84 mmol/g for 33%hPAA-67%hP4VP and 4.84 mmol/g and 2.15 mmol/g for 17%hPMAA-83%hP4VP.

**Keywords:** intergel systems, polyacrylic acid, polymethacrylic acid, poly-4-vinylpyridine, sorption, La<sup>3+</sup> ions, Ce<sup>3+</sup> ions.

**Introduction.** Previous studies of the intergel systems, which were devoted to sorption of various metals, showed that there is a formation of high density of ionized groups due to mutual activation at remote interaction of rare-crosslinked polymer hydrogels of acid and basic nature [1, 2]. Result of this phenomenon is significant increase of sorption parameters comparatively with individual hydrogels [3-6]. The goal of the work is study of sorption parameters of intergel systems 33%hPAA-67%hP4VP and 17%hPMAA-83%hP4VP at simultaneous extraction of lanthanum and cerium ions.

### EXPERIMENTAL PART

**Equipment.** Measurements of optical density for further calculation of lanthanum and cerium ions concentration were carried out on spectrophotometer Jenway-6305 (UK).

**Materials.** Hydrogels of polyacrylic and polymethacrylic acids were synthesized in presence of cross-linking agent N,N-methylene-bis-acrylamide and red-ox system K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Hydrogel of poly-4-vinylpyridine (hP4VP) (2% of cross-linking agent) was synthesized by «Sigma Aldrich» company. Synthesized hydrogels were put together to create intergel pairs 33%hPAA-67%hP4VP and 17%hPMAA-83%hP4VP. Swelling degrees of the hydrogels are:  $\alpha_{(hPAA)}=27.93$  g/g;  $\alpha_{(hPMAA)}=20.65$  g/g;  $\alpha_{(hP4VP)}=3.27$  g/g.

*Experiment.* Experiments were carried out at a room temperature. The intergel systems were put into solution, which contains lanthanum and cerium ions (0.005 M solution of 6-water lanthanum and cerium nitrates). After that, aliquots were taken for further calculation of rare-earth elements ions concentration during 48 hours.

*Methodology of lanthanum and cerium ions determination.* Methodology of lanthanum and cerium ions determination in solution is based on formation of colored complex compound of organic analytic reagent arsenazo III with rare-earth metals ions [7].

Lanthanum and cerium ions extraction degree (sorption degree) was calculated in accordance with equation:

$$\eta = \frac{C_{\text{initial}} - C_{\text{residual}}}{C_{\text{initial}}} * 100\%$$

where  $C_{\text{initial}}$  is initial concentration of the metals in solution, g/L;  $C_{\text{residual}}$  is residual concentration of the metals in solution, g/L.

Total polymer chain binding degree was calculated as follows:

$$\theta = \frac{v_{\text{sorbed}}}{v} * 100\%$$

where  $v_{\text{sorbed}}$  is quantity of polymer links with sorbed metal, mol;  $v$  is total quantity of polymer mass (if there are 2 hydrogels in solution, it is calculated as sum of each polymer hydrogel mass), mol.

Effective dynamic exchange capacity was determined by calculations in accordance with equation:

$$Q = \frac{v_{\text{sorbed}}}{m_{\text{sorbent}}}$$

where  $v_{\text{sorbed}}$  is amount of sorbed metal, mol;  $m_{\text{sorbent}}$  is sorbent mass (if there are 2 hydrogels in solution, it is calculated as sum of their masses), g.

## RESULTS AND DISCUSSION

These composition (33%hPAA-67%hP4VP and 17%hPMAA-83%hP4VP) of hydrogels in the intergel systems were taken for selective sorption of lanthanum ions from the solution, which contains ions of lanthanum and cerium. The mentioned ratios were selected due to the fact that in the intergel system hPAA-hP4VP and hPMAA-hP4VP there is an occurrence of maximum lanthanum sorption [8,9].

As seen from table 1, the extraction of lanthanum ions by the intergel system 33%hPAA-67%hP4VP is more intensive comparatively with cerium extraction. The main reason of it is formation of optimal ionization for lanthanum ions sorption. During of time of sorption of the mentioned above rare-earth elements amount of extracted lanthanum is almost 2 times higher in comparison with cerium. As a consequence, extraction degree of the intergel system at 48 hours has the following values: 82.87% for lanthanum and 42.65% for cerium.

Table 1 – Extraction degree of lanthanum and cerium ions  
by intergel systems 33%hPAA-67%hP4VP and 17%hPMAA-83%hP4VP

$\tau$ , h	33%hPAA-67%hP4VP		17%hPMAA-83%hP4VP	
	$\eta$ (La <sup>3+</sup> ), %	$\eta$ (Ce <sup>3+</sup> ), %	$\eta$ (La <sup>3+</sup> ), %	$\eta$ (Ce <sup>3+</sup> ), %
0.5	21.84	9.88	12.35	3.35
1	32.36	15.32	23.29	8.85
2	38.94	23.02	30.23	11.65
6	51.45	24.49	41.52	17.63
24	70.73	34.27	63.13	24.46
48	82.87	42.65	72.55	32.22

As can be seen from table 1, sorption degree of lanthanum ions is almost 2 times higher comparatively with this parameter in sorption of cerium at simultaneous sorption of the rare-earth elements by intergel system 17%hPMAA-83%hP4VP. Sharp increase of extraction degree is observed during first 6 hours, the parameter has values: 41.52% for lanthanum ions and 17.63% for cerium ions. Further increase of sorption degree of the both metals occurs not so intense. As seen from the obtained data, at 24 hours of the hydrogels remote interaction 61.13% of lanthanum and 24.46% of cerium is extracted from the solution, at 48 hours – 72.55% of lanthanum and 32.22% of cerium is extracted from the solution. These data show that selectivity is manifested to lanthanum ions.

In table 2 represented dependence on polymer chain binding degree (in relation to lanthanum and cerium ions) of the intergel systems 33%hPAA-67%hP4VP and 17%hPMAA-83%hP4VP versus of duration. Obtained data shows, that sorption of the both metals by intergel system 33%hPAA-67%hP4VP provides selectivity to lanthanum ions. At 6 hours of remote interaction of hydrogels of PAA and P4VP 42.67% of lanthanum and 20.31% of cerium is extraction from the solution. Maximum values of binding degree of the both rare-earth elements are reached at 48 hours. At this time 68.74% of lanthanum and 35.38% of cerium is bind from the solution.

Intensive binding of lanthanum and cerium ions from the common solution is observed during 6 hours of remote interaction of polymer hydrogels of polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine. At this time the intergel system 17%hPMAA-83%hP4VP binds 34.44% of lanthanum and 14.62% of cerium.

Table 2 – Polymer chain binding degree (in relation to lanthanum and cerium ions)  
of intergel systems 33%hPAA-67%hP4VP and 17%hPMAA-83%hP4VP

$\tau$ , h	33%hPAA-67%hP4VP		17%hPMAA-83%hP4VP	
	$\theta$ (La <sup>3+</sup> ), %	$\theta$ (Ce <sup>3+</sup> ), %	$\theta$ (La <sup>3+</sup> ), %	$\theta$ (Ce <sup>3+</sup> ), %
0.5	18.11	8.19	10.24	2.78
1	26.84	12.70	19.32	7.34
2	32.30	19.09	25.08	9.66
6	42.67	20.31	34.44	14.62
24	58.67	28.43	52.37	20.29
48	68.74	35.38	60.18	26.73

High values of polymer chain binding degree point to highly ionized state of initial hydrogels in the intergel pair. At 48 hours 60.18% of lanthanum and 26.73% of cerium is bind by the intergel system hPMAA-hP4VP. Obtained results show that selectivity is mainly manifested to lanthanum ions.

Table 3 represents dependence of effective dynamic exchange capacity (in relation to lanthanum and cerium ions) of the intergel systems hPAA-hP4VP and hPMAA-hP4VP from time. In case with intergel system 33%hPAA-67%hP4VP values of exchange capacity in case of lanthanum sorption are much higher comparatively to cerium sorption. Strong increase of effective dynamic exchange capacity (in relation to the both metals) is observed during 6 hours of the hydrogels interaction, what, in turn, indicates to high level of polymer structures ionization in result of their mutual activation. Obtained data show that final values of effective dynamic exchange capacity (at 48 hours) at lanthanum ions extraction are almost 2 times higher in comparison with cerium sorption.

Table 3 – Effective dynamic exchange capacity (in relation to lanthanum and cerium ions) of intergel systems 33%hPAA-67%hP4VP and 17%hPMAA-83%hP4VP

$\tau$ , h	33%hPAA-67%hP4VP		17%hPMAA-83%hP4VP	
	Q (La <sup>3+</sup> ), mmol/g	Q (Ce <sup>3+</sup> ), mmol/g	Q (La <sup>3+</sup> ), mmol/g	Q (Ce <sup>3+</sup> ), mmol/g
0.5	1.46	0.66	0.82	0.22
1	2.16	1.02	1.55	0.59
2	2.60	1.53	2.02	0.78
6	3.43	1.63	2.77	1.18
24	4.72	2.28	4.21	1.63
48	5.52	2.84	4.84	2.15

Table 3 also shows dependence of effective dynamic exchange capacity of the intergel system 17%hPMAA-83%hP4VP from time. High ionization level of the initial polymer structures of PMAA and P4VP in the intergel system provides significant increase of the parameter. Sharp increase during the remote interaction of the hydrogels occurs during 6 hours. At 48 hours of interaction the maximum values of exchange capacity are reached, values of capacity at lanthanum sorption are over 2 times higher comparatively with cerium sorption.

**Conclusion.** Basing on obtained results of the conducted studies it is possible to conclude that the intergel systems 33%hPAA-67%hP4VP and 17%hPMAA-83%hP4VP extract ions of lanthanum and cerium from the common solution, wherein selectivity is manifested to lanthanum ions. Extraction degree of lanthanum and cerium ions (at 48 hours) is: 82.87% and 42.65% for 33%hPAA-67%hP4VP and 72.55% and 32.22% for 17%hPMAA-83%hP4VP. Polymer chain biding degree (in relation to lanthanum and cerium ions) is: 68.74% and 35.38% for 33%hPAA-67%hP4VP and 60.18% and 26.73% for 17%hPMAA-83%hP4VP. Effective dynamic exchange capacity (in relation to lanthanum and cerium ions) is: 5.52 mmol/g and 2.84 mmol/g for 33%hPAA-67%hP4VP and 4.84 mmol/g and 2.15 mmol/g for for 17%hPMAA-83%hP4VP.

**Acknowledgment.** The work was financially supported (the work was made due to the grant funding of 2 Projects: AP05131302 and AP05131451) by the Committee of Science of Ministry of education and science of the Republic of Kazakhstan.

#### REFERENCES

- [1] Kondaurov R.G., Abilov Zh.A., Jumadilov T.K. Application of intergel systems for selective sorption of rare-earth elements // *Industry of Kazakhstan*. 2014. N 4. P. 38-41.
- [2] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kondaurov R.G. Influence of mutual activation of hydrogels of polymethacrylic acid and poly-2-methyl-5-vinylpyridine of sorption ability of the intergel system in relation to lanthanum ions // *Chemical journal of Kazakhstan*. 2014. N 4. P. 128-136.
- [3] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kondaurov R.G. Intergel systems in recovery of precious and rare earth metals // *International journal of applied and fundamental research: site*. 2015. N 1. URL: <http://www.science-sd.com/460-24777>
- [4] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kondaurov R.G. Intergel systems – highly effective instrument for rare earth elements extraction from industrial solutions // *Proceedings of 4<sup>th</sup> International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials, Batumi, Georgia, 2015*. P. 64.
- [5] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Grazulevicius J.V., Kondaurov R.G., Akimov A.A. Investigation of sorption ability of intergel system hydrogel of polyacrylic acid – hydrogel of poly-4-vinylpyridine in relation to lanthanum ions // *Materials of VI international seminar special polymers for protection of environment, oil industry, bio-, nanotechnology and medicine, Semey, Kazakhstan, September 2015*. P. 123
- [6] Zhunusbekova N.M., Kondaurov R.G., Eskalieva G.K., Akimov A.A., Umerzakova M.B., Jumadilov T.K. Sorption extraction of lanthanum on mutual active intergel sorbents // *Chemical journal of Kazakhstan*. 2016. N 3. P. 152-161.
- [7] Petruhin O.M. Practice book on physico-chemical methods of analysis. M.: Chemistry, 1987. P. 77-80.
- [8] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Abilov Zh.A., Grazulevicius J.V., Akimov A.A. Influence of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels mutual activation in intergel system on their sorption properties in relation to lanthanum (III) ions // *Polymer Bulletin*. 2017. Vol. 74. P. 4701-4713. doi:10.1007/s00289-017-1985-3.
- [9] Jumadilov T., Abilov Zh., Grazulevicius J., Zhunusbekova N., Kondaurov R., Agibayeva L., Akimov A. Features of lanthanum ions sorption by intergel system based on polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels // *Proceedings of International scientific-technical conference “The modern technologies of polymer materials obtaining and processing”*, Lviv, Ukraine, September 2016. P. 95.

#### Резюме

*Т. Қ. Жұмаділов, П. Г. Кондауров*

ПОЛИАКРИЛ ЖӘНЕ ПОЛИМЕТАКРИЛ ҚЫШҚЫЛДАРЫ МЕН  
ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИН НЕГІЗІНДЕГІ ИНТЕРГЕЛЬДІ ЖҮЙЕЛЕРДІҢ  
ЛАНТАН ЖӘНЕ ЦЕРИЙ ИОНДАРЫН БІР МЕЗГІЛДЕ АЛУ КЕЗІНДЕГІ  
СОРБЦИЯЛЫҚ ПАРАМЕТРЛЕРІНІҢ САЛЫСТЫРМАЛЫ СИПАТТАМАСЫ

Жұмыста 33%гПАК-67%гП4ВП және 17% гПМАК-83% гП4ВП интергельді жүйелермен лантан және церий иондарын жалпы ерітіндіден бір мезгілде алу ерекшеліктері қарастырылған. Осы қатынас кезінде лантан иондарын сорбциялау үшін қышқылдық және негіздік бастапқы полимерлік гидрогельдерінің оңтайлы иондануы пайда болатыны анықталды. Алынған мәліметтерден, қашықтықтан өзара

әрекеттесудің барлық уақыты ішінде интергельді жүйелердің лантан иондарына селективтілік танытатынын көруге болады. Лантан және церий иондарын алу дәрежесі мынадай мәндерге ие (48 сағат өткеннен кейін): 33% гПАК-67% гП4ВП үшін - 82,87 және 42,65% және 17% гПМАК-83% гП4ВП үшін - 72,55 және 32,22%. Полимерлік тізбектің байланысу дәрежесі (лантан және церий иондарына қатысты) мынадай мәндерге ие: 33% гПАК-67% гП4ВП үшін - 68,74 және 17% гПМАК-83% гП4ВП үшін 35,38% - 60,18 және 26,73%. Тиімді динамикалық алмасу сыйымдылығы (лантан және церий иондарына қатысты): 33% гПАК-67% гП4ВП үшін - 5,52 және 2,84 ммоль/г және 17% гПМАК-83% гП4ВП үшін - 4,84 және 2,15 ммоль/г құрайды.

**Түйін сөздер:** гидрогельдер, полиакрил қышқылы, полиметакрил қышқылы, поли-4-винилпиридин, сорбция,  $\text{La}^{3+}$  иондары,  $\text{Ce}^{3+}$  иондары.

### Резюме

*Т. К. Джумадилов, Р. Г. Кондауров*

#### СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СОРБЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ИНТЕРГЕЛЕВЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ И ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ИЗВЛЕЧЕНИИ ИОНОВ ЛАНТАНА И ЦЕРИЯ

В работе рассмотрены особенности одновременного извлечения ионов лантана и церия интергельвыми системами 33%гПАК-67%гП4ВП и 17%гПМАК-83%гП4ВП из общего раствора. Установлено, что при данных соотношениях образуется оптимальная ионизация исходных полимерных гидрогелей кислотной и основной природы преимущественно для сорбции ионов лантана. Из полученных данных видно, что на протяжении всего времени дистанционного взаимодействия интергельные системы проявляют селективность к ионам лантана. Степень извлечения ионов лантана и церия имеет следующие значения (по истечении 48 ч): 82,87 и 42,65% для 33%гПАК-67%гП4ВП и 72,55 и 32,22% для 17%гПМАК-83%гП4ВП. Степень связывания полимерной цепи (по отношению к ионам лантана и церия) имеет следующие значения: 68,74 и 35,38% для 33%гПАК-67%гП4ВП и 60,18 и 26,73% для 17%гПМАК-83%гП4ВП. Эффективная динамическая обменная емкость (по отношению к ионам лантана и церия) составляет: 5,52 и 2,84 ммоль/г для 33%гПАК-67%гП4ВП и 4,84 и 2,15 ммоль/г для 17%гПМАК-83%гП4ВП.

**Ключевые слова:** гидрогели, полиакриловая кислота, полиметакриловая кислота, поли-4-винилпиридин, сорбция, ионы  $\text{La}^{3+}$ , ионы  $\text{Ce}^{3+}$ .



*E. O. BATYRBEKOV<sup>1</sup>, T. K. JUMADILOV<sup>1</sup>, M. B. UMERZAKOVA<sup>1</sup>, A. E. BORISOVA<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences JSC, Almaty, Republic of Kazakhstan

<sup>2</sup>Kazakh-British Technical University, Almaty, Republic of Kazakhstan

## **RELEASE OF ANESTHETIC DRUGS FROM HYDROGEL BASED ON POLYHYDROXYETHYLMETHACRYLATE**

**Abstract.** The release of anesthetic drugs from polymeric hydrogel based on polyhydroxyethylmethacrylate has been studied. The influence of various factors on process of release drugs from polymeric hydrogels was described. Anesthetic, evenly dissolved in polymeric matrix, was released in model media by the mechanism of diffusion with rate reduction.

**Keywords:** release, polymeric hydrogel, polyhydroxyethylmethacrylate, lidocaine, novocaine.

The large perspectives in the field of biotechnology are connected to polymeric hydrogels - the materials capable to absorb abnormal amount of water and dissolved the low-molecular substances. Despite of rather recent history hydrogels have already found wide application in various areas of biomedicine such as eye contact lenses, cosmetic artificial limbs, hygienic and dressing means, dental products and orthopedic materials [1-3]. Good compatibility with tissue of living organism, high permeability for various substances, transparency, hydrophilicity, nontoxicity are the basic advantages of hydrogels.

The wide application of hydrogels on the basis of synthetic polymer polyhydroxyethylmethacrylate (poly-HEMA) has received in the medicine. Polymeric gels based on poly-HEMA have high biocompatibility, elasticity similar to consistence to soft tissues of organism, have no antigenic and irritating properties [4]. Research of behaviour of materials from poly-HEMA in various environments has shown that catalytic active surroundings of organism do not cause destruction hydrogels for a long time.

The perspective and interesting field of HEMA-hydrogels application is systems of controlled delivery of medicinal substances. Earlier we have shown the possibility of application of such systems for treatment of infected cavities and purulent wounds.

Purpose of the present work is the study of various factors influenced on process of anesthetic drugs release from polymeric hydrogels based on poly-HEMA.

### **EXPERIMENTAL PART**

Local anesthetics lidocaine and novocaine were used pharmaceutical grade purity. Hydroxyethylmethacrylate company "Aldrich" (USA) was used without further purification.

Polymeric hydrogels on a basis poly-HEMA were synthesized according to the below-mentioned procedure. Materials in form of soft elastic plate were received by polymerization of reacting mixture consisting from hydroxyethylmethacrylate (25-28 weight%), hydroxyethylmethacrylate (1,2-2,5 %), water (65-70 %), ammonium persulphate (0,05 %) and drug (4-5 %). Reacting mixture was placed on Petri dishes and heated at 90-100°C within 2,5 h. As result the soft porous plate in form of disk in diameter 20-25 cm and thickness 0,4-0,5 cm containing dispersed drugs was received.

The release of drugs from polymer samples was studied under conditions *in vitro* at 37°C with help of the UV-spectroscopy. Spectra were recorded in quartz cuvette with thickness of 1 cm at spectrophotometer "Specord UV-VIS" (Japan).

## RESULTS AND DISCUSSION

In order to estimate prolongation period of drugs the influence of different factors such as immobilization method, concentration of branching agent, content of water and drug on process of drug release from polymeric hydrogels was investigated. It was shown that drugs could be introduced into polymeric matrix not only during polymerization but also by way of sorbtion from water solutions. It is established that change of drug concentration in solution does not exert essential influence on sorbtion rate by hydrogel. At the same time, with increase of drug concentration in solution the increase of its limiting concentration in polymer was observed. The nature of drugs and its chemical structure rendered the certain influence on sorbtion process. The rate of diffusion was inversely proportional to the size of drug molecule.

The release of drugs from polymeric hydrogels in water was studied by means of method of UV-spectroscopy. It was established that process of release occurs on the mechanism of diffusion with reduction of rate. It was shown that values of diffusion coefficients of drugs was not differ both at their introduction in polymer by sorbtion and at introduction during polymerization. Drugs were not interacted chemically with polymeric matrix and dissolved in water filling pores of hydrogel. Typical curves of novocaine release are presented at figure 1.

The values of the diffusion coefficients of novocaine release are summarized in the table. The rate of drug release from hydrogels can be regulated by changing of the physical structure of polymer. With the increase of water content in poly-HEMA the release rate of drugs increases. The most suitable to the use as the carrier of drugs is hydrogel with the content of water from 65 up to 75 %. The increase of the water content is higher than those limits results in deterioration of durability and uniformity of hydrogel. The polymers consisting amount of water less than 65 % became rigid and fragile.

The influence of concentration of branching agent on rate of diffusion of lidocaine hydrogel was investigated. It was shown that this dependence had extreme character (figure 2). At increase of concentration diethyl ether of dimethacrylic acid up to the certain limit (from 1,0 up to 2,5 wt %) the diffusion

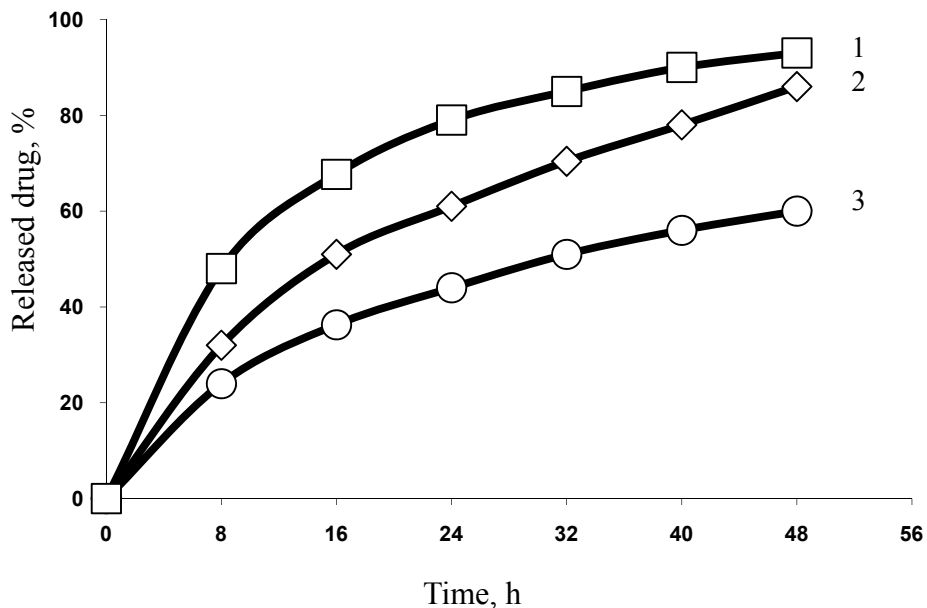


Figure 1 – Release of novocaine from poly-HEMA hydrogels at different H<sub>2</sub>O content: 1 – 75, 2 – 70, 3 – 65 %

#### Diffusion coefficients of novocaine release from poly-HEMA hydrogels

H <sub>2</sub> O content: (wt.%)	D, · 10 <sup>-6</sup> , cm <sup>2</sup> /s
60,0	3,4
65,0	4,1
70,0	4,2
75,0	4,4
80,0	5,8

coefficient of drug decreases. Concentration of branching agent in these limits is optimum as it provides the optimum pore sizes within the limits of  $10^{-5}$  -  $10^{-3}$  cm. The time of dosed and prolonged release of drugs achieved up to 1,5-2,0 days. The increase of concentration of branching agent higher than 2,5 wt %, resulted in sharp increase of rate of drug diffusion from hydrogel. In this case the desorption of drug occurred only from surface of hydrogel. With increase of drug content in polymer the release rate insignificantly reduces.

Medical and biologic tests of poly-HEMA hydrogel have shown that received material did not render toxic, irritating and allergenic actions on the organism of experimental animals (white rats, guinea pigs). Clinical tests established that the bandage from hydrogel was antitraumatic, easily modeled to

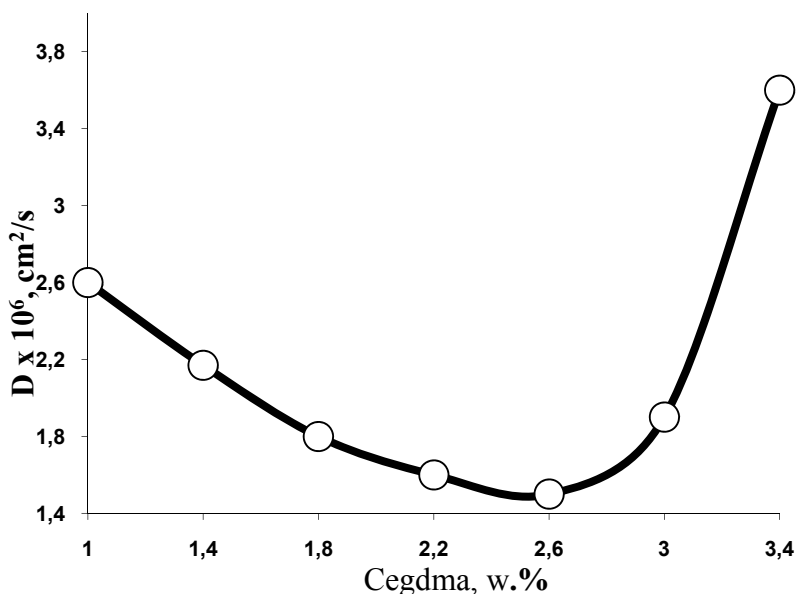


Figure 2 – Dependence diffusion coefficient of lidocaine release versus concentration of branching agent

wounds, absorbs purulent liquid. Moreover, it promoted the long release of drug into wounds resulted in their fast sanitation.

**Conclusion.** The researches have shown the opportunity of regulation of drug release from hydrogels based on hydroxyethylmethacrylate depending on chemical compound and physical structure of polymer. The sustained drug release from gels provides prolonged therapeutic effect. The developed polymeric materials with controlled anesthetic action have shown the high efficiency for pain treatment.

The research was carried out according to the scientific and technical program No. BR05234667 within the framework of program-targeted financing CS MES RK.

#### REFERENCES

- [1] Peppas N.A. ed. Hydrogels in medicine and Pharmacy. CRC Press, Boca Raton: FL, 1987. 182 p.
- [2] Wichterle O., Lim D. Hydrophilic gels for biological use // Nature. 1986. Vol. 185. P. 117-118.
- [3] Kinam P., Shalaby S.W., Haesun P. Biodegradable Hydrogels for Drug Delivery. Technomic Publ., 1993. 252 p.
- [4] Mack E.J., Okano T., Kim S.W. Biomedical application of poly-(2- hydroxyethylmethacrylate) and its copolymers // Hydrogels in medicine and pharmacy. – CRC Press, Boca Raton: FL, 1987. Vol. 2. P. 65-93.

**Резюме**

*Е. О. Батырбеков, Т. Қ. Жұмаділов, М. Б. Өмірзакова, А. Е. Борисова*

**ПОЛИГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТ НЕГІЗІНДЕГІ  
ГИДРОГЕЛЬДЕРДЕН АНЕСТЕТИКТЕРДІ БӨЛУ**

Полигидроксиэтилметакрилат негізіндегі полимерлік гидрогельден анестетиктердің бөлінуі зерттелінді. Полимерлік гидрогельден дәрілік заттардың шығуына әртүрлі факторларның әсері көрсетілген. Полимер бойында еріген дәрілік зат жылдамдығын баяулай отырын диффузия механизмі бойынша модельді ортаға шығады.

**Түйін сөздер:** босату, полимерлі гидрогель, полигидроксиэтилметакрилат, лидокаин, новокаин.

**Резюме**

*Е. О. Батырбеков, Т. К. Джумадилов, М. Б. Умерзакова, А. Е. Борисова*

**ВЫСВОБОЖДЕНИЕ АНЕСТЕТИКОВ ИЗ ГИДРОГЕЛЕЙ  
НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА**

Изучено высвобождение анестетиков из полимерных гидрогелей на основе полигидроксиэтилметакрилата. Описано влияние различных факторов на процесс высвобождения лекарственных препаратов из полимерных гидрогелей. Анестетик, равномерно растворенный в полимерной матрице, высвобождается в модельные среды по механизму диффузии с уменьшением скорости.

**Ключевые слова:** высвобождение, полимерный гидрогель, полигидроксиэтилметакрилат, лидокаин, новокаин.

A. A. TALTENOV, G. K. SHAMBILOVA

Dosmukhamedov Atyrau State University, Atyrau, Republic of Kazakhstan

E-mail: shambilova\_gulba@mail.ru

## PHASE STATE AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SOLUTIONS OF POLYAMIDE BENZIMIDAZOLE IN DIMETHYLACETAMIDE

**Abstract.** The article explores solutions poliamidbenzimidazole used to obtain high-strength heat-resistant fibers and reinforced plastics produced by using precipitants. Investigated rheological properties 5% of the reaction mixtures and solutions poliamidbenzimidazole with polysulfone in DMAA with addition of 3% LiCl, to improve solubility of the polymer. Is constructed part of the phase diagram corresponding to the investigated area of concentration. Shown that viscosimetric and optical methods clearly indicate the existence of a thermodynamic transition in the system poliamidbenzimidazole-DMAA. Also were investigated viscosity properties of mixtures of the solutions poliamidbenzimidazole with PSF in DMAA at different temperatures.

**Keywords:** poliamidbenzimidazole, a rigid chain polymer, the liquid crystal phase, dimethylacetamide, phase diagrams, rheological properties, solutions of polymer, viscosity.

**Introduction.** Polyamidobenzimidazole (PABI) is a typical representative of rigid-chain polymers. It is used to produce heat-resistant high-strength fibers and reinforced plastics, including in a mixture with conventional thermoplastics [1]. Sulfuric acid solutions of PABI can form a liquid-crystalline (LC) phase, the nematic order is retained in the PABI after the polymer is separated from the solution by the action of precipitators. At the same time, in the solutions in dimethylacetamide (DMAA) containing up to 20% of the polymer, the formation of the LC phase was not observed due to the fact that the rigidity of the polymer chain in this solvent decreases [2]. However, this does not exclude the appearance of an LC state at higher concentrations of PABI.

Fibers based on PABI are obtained by spinning from reaction solutions (polycondensation syrups) directly formed during its synthesis, in particular in DMAA medium, by a "wet method", i.e. using precipitators at room temperature. In this case, the conditions for spinning fibers from solutions are determined by the evolution of the phase states of solutions through the stages of the process (precipitation, gel fiber extraction, drying, heat treatment, etc.). Hence the problem arises of estimating the rheological properties of PABI solutions in connection with its phase state. The main role in this is played by the temperature factor, since the concentration of PABI solutions can vary only within very narrow limits.

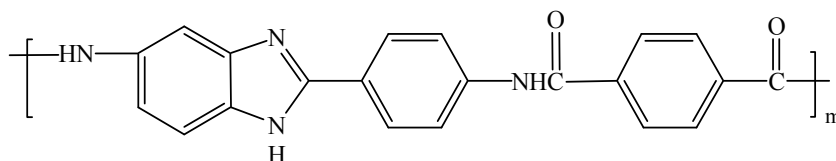
As already mentioned above, the viscosity properties of solutions of rigid-chain polymers are very sensitive to phase transitions. This is particularly pronounced in the formation of the LC phase [3] or in the amorphous separation of

solutions or mixtures of polymers. Not being a thermodynamic parameter, the viscosity, however, turns out to be a sensitive indicator of phase transformations in solutions.

## EXPERIMENT

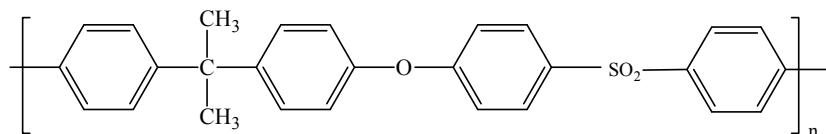
Proceeding from the above, the following problems were solved in the article. First, the study of the rheological properties of 5% reaction solutions of PABI and its mixtures with polysulfone (PSU) in DMAA supplemented with 3% LiCl, improving the solubility of the polymer [4], and, secondly, the detection and description of temperature transitions in these systems that are associated with the phase changes occurring in the system when it is heated.

*Characteristics of objects.* The PABI sample of the following chemical structure was used:



Its molecular weight was determined from the intrinsic viscosity  $[\eta]$  measured at 20°C. in DMAA supplemented with 3% LiCl. It is  $[\eta] = 7.2$  dl/g. When calculating using the data of [4], this value of the intrinsic viscosity corresponds to a average viscosity molecular weight of  $7.1 \cdot 10^4$ .

As a second component of the mixture PSU obtained on the basis of diphenylolpropane and 4-dichlorodiphenylsulfone, was used. The structural formula of this polysulfone is:



Estimates of the molecular weight of the sample used, based on its intrinsic viscosity, gave a value of  $4 \cdot 10^4$ , i.e. the value is close to the molecular mass of the PABI sample.

Solutions containing 5% PABI were obtained directly during polymer synthesis in DMAA + 3% LiCl. From this, solutions of lower concentration were prepared by dilution. Solutions of PABI-PSU mixtures containing a total of 5% of these polymers, but with a different ratio of components, were obtained by adding to the initial 5% PABI solution the necessary amounts of an equiconcentrated PSU solution.

All PABI solutions remained clear and stable at room temperature for at least 6-8 months under conditions of their protection against air moisture. According to

the measurement of their turbidity spectra [5, 6], these solutions are practically homogeneous systems. Estimates of the size of heteroformations showed that their effective diameter does not exceed 0.02 microns, which corresponds to the lower limit of the sensitivity of the method.

The PABI-PSF systems in DMAA with the addition of 3% LiCl remained visually transparent for several tens of hours (depending on the ratio of the polymers). However, later they became turbid. This indicates that these systems can be considered only as kinetically compatible, but from the thermodynamic point of view the components in these systems are incompatible.

## RESULTS AND DISCUSSION

*Rheological properties and phase state of PABI solutions.* In figure 1 presents experimental data on the dependence of the effective viscosity of  $\eta$  5% PABI solutions on the shear rate  $\dot{\gamma}$  at various temperatures.

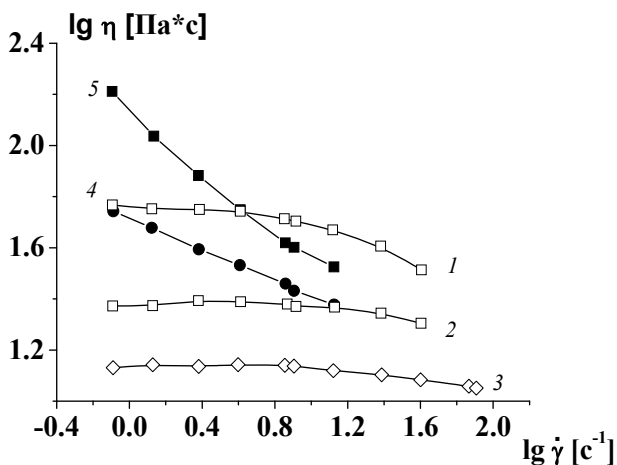


Figure 1 – Curves of the flow of 5% PABI solutions in DMAA at different temperatures: 20 (1), 60 (2), 108 (3), 116 (4), 121 ° C (5)

In all cases, a non-Newtonian flow characteristic of polymer solutions is observed with a drop in the effective viscosity with increasing shear rate. However, experimental data also demonstrate another significant difference in the behavior of solutions at low temperatures (curves 1-3) and at elevated temperatures (curves 4 and 5) with a change in the character of the rheological properties between 108 and 116°C. In the low-temperature region, a region of Newtonian flow is reached in a rather wide range of shear rates, which indicates that the structure of the solution remains unchanged. An increase in temperature in this range leads, as usual, to a decrease in viscosity. Qualitatively, in a similar way, the change in  $\eta$  with the shear rate and temperature also occurs in the case of solutions with a lower PABI content.



Of particular interest is the high-temperature region. As can be seen, in this case the tendency to reach a region of constant (the highest Newtonian) viscosity vanishes when the shear rate decreases in the region of low velocities, as is observed at lower temperatures. Similar behavior is observed at other concentrations of PABI.

It was found that the relationship between the speed and the shear stress of the system in this case (i.e., in the high-temperature region) is well described by the well-known Casson equation [4]:

$$\tau^{0.5} = \tau_Y^{0.5} + \alpha \dot{\gamma}^{0.5} \quad (2.8)$$

where  $\tau$  – is the shear stress;  $\tau_Y$  – is the fluidity limit;  $\alpha$  – is a parameter that depends on the composition of the system.

The applicability of this equation to the systems studied is illustrated in figure 2. As you can see, the experimental points really lie on the straight lines constructed in the coordinates of the Casson equation. The Casson equation is widely used to represent the rheological properties of many heterophase low- and high-molecular systems, such as paints containing a pigment, greases, polymers filled with active fillers. A characteristic feature of all these systems is the presence of a structural framework in them, subject to failure at shear stresses exceeding the fluidity limit, which is thus a measure of the strength of the solid structure of the substance. For a 5% solution of PABI, the value of  $\tau_Y$  at 118°C turned out to be 78.0 Pa.

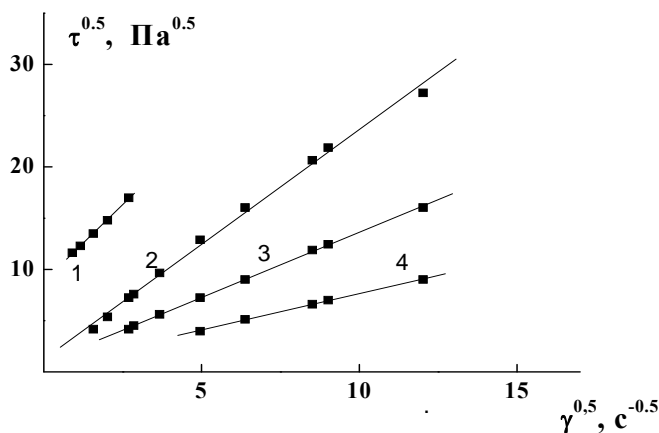


Figure 2 – Experimental data of a mixed 5% solution of PABI and PSU in DMAA of the dependence of shear stress on velocity in the coordinates of the Casson equation. The ratio of PABI: PSU = 100: 0 (1), 90:10 (2), 70:30 (3), 50:50 (4). The temperature is 118°C

Thus, if in the low-temperature region the systems studied were solutions, then upon transition to the high-temperature region they undergo an obvious transition with formation of a structure and transformation into visco-plastic

bodies possessing a definite and quite noticeable strength of structure. At the same time, it should be noted that the partial replacement of the PABI on the PSU (sequential transition from graph 1 to graphs 2, 3 and 4) leads to a decrease in the yield strength, i.e. structures formed with the participation of PSU, have less strength than PABI.

For completeness of the viscous properties of PABI solutions, the obtained data on the concentration dependence of viscosity are also given. This is done in figure 3, where the concentration dependence of the activation energy of viscous flow is also shown. The data presented here relate to the Newtonian flow region, i.e. to systems in an equilibrium state.

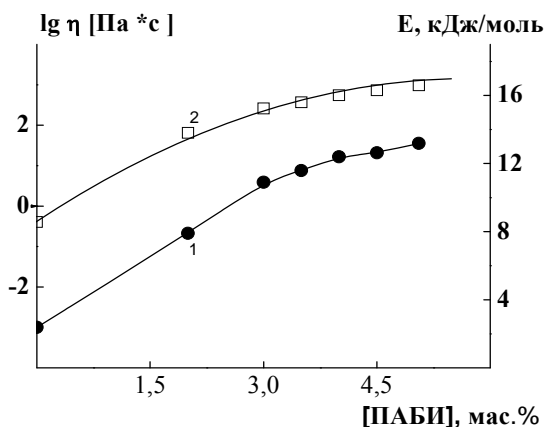


Figure 3 – Dependence of the viscosity and activation energy of the viscous flow of PABI solutions in DMAA in the region of existence of homogeneous systems

As can be seen, when passing from a pure solvent to a 5% solution, the viscosity significantly increases – by more than four decimal orders, which is typical for solutions of rigid-chain polymers. Comparison of the viscous properties of 5% solutions of PABI and flexible non-polar polyisobutylene in isoctane [7, 8] shows that for an equal degree of polymerization of both polymers, the viscosity of the 5% PABI solution is  $\sim 3 \cdot 10^4$  times higher than the solution of polyisobutylene. This is characteristic of rigid-chain polymers and indicates a relatively high degree of structuring of PABI solutions with the formation of apparently quite stable associates. Nevertheless, judging by the stability of the rheological properties, it can be said that the PABI-DMAA system in this composition region forms an equilibrium solution.

In accordance with the high rigidity of the PABI macromolecules, and the activation energy of the flow of the 5% PABI solution (figure 1), calculated from the data of Fig. 3 in the region  $\sim 20-100^\circ\text{C}$  using the usual exponential equation of the Arrhenius equation type, it turns out to be  $\sim 2$  times more than in the case of a flexible-chain polymer solution. These rheological data confirm the initial idea that PABI is a rigid-chain polymer.

For the purposes of this study, in which the evolution of rheological properties is closely related to the phase state of the system, the analysis of the temperature dependence of viscosity is of fundamental importance. From Fig. 1 that there are certain anomalies here, since, when passing through a critical temperature region, the viscosity can decrease. This question was considered in detail in [9, 10].

The main experimental result related to this field of research is the observed effect of an extreme change in the viscosity of the PABI-DMAA system with a clearly pronounced minimum observed in the same temperature range as in Fig. 1 there is a change in the character of the rheological behavior of the system with the transition from the state of a viscous liquid to a viscoplastic medium. This effect is shown in figure 4.

It should be noted that this graph shows the values of the effective viscosity at a sufficiently high shear rate when it comes to a structure partially destroyed by deformation. Naturally, such a dependence can not be constructed for the low-stress region, since there is no flow of the systems under consideration in the high-temperature region.

The lower point of the "fracture" -the transition from the falling branch of the temperature dependence of the viscosity to the increasing branch of this dependence will be denoted as  $T_{min}$ . The physical meaning of the existence of the point  $T_{min}$  is quite obvious: this is a transition between two different states of the system, which leads to a change in its structure and corresponding changes in the rheological properties.

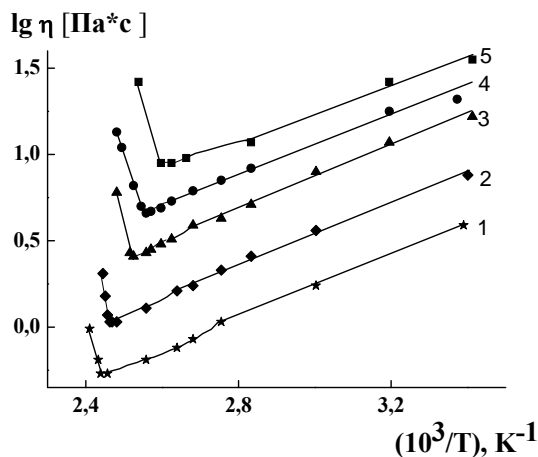


Figure 4 – Temperature dependences of the viscosity of the PABI-DMAA system at a polymer concentration of 3.0 (1), 3.5 (2), 4.0 (3), 4.5 (4) and 5.0 wt. %. Shear rate =  $13.5 \text{ s}^{-1}$

Changes in rheological properties are as follows: a viscous liquid is transformed into a viscous plastic medium, which at the same time begins to show

elasticity. The latter is expressed by the fact that, at elevated temperatures, the Weissenberg effect is clearly pronounced [3, 4]: the sample under study begins to "crawl" out of the working gap between the stationary and rotating surfaces in a rotational instrument.

The drop in viscosity with increasing temperature in the low-temperature region seems quite trivial, but its growth after passing through the point  $T_{min}$  is a specific feature of solutions of rigid-chain polymers. Previously, a similar effect was described for some other solutions of rigid-chain polymers - aqueous solutions of methylcellulose and polymethacrylic acid [11] and was associated with gelation of solutions – the formation of a non-flowing gel.

The data in figure 4 allow us to construct a section of the phase diagram corresponding to the investigated concentration region. It is shown in figure 5.

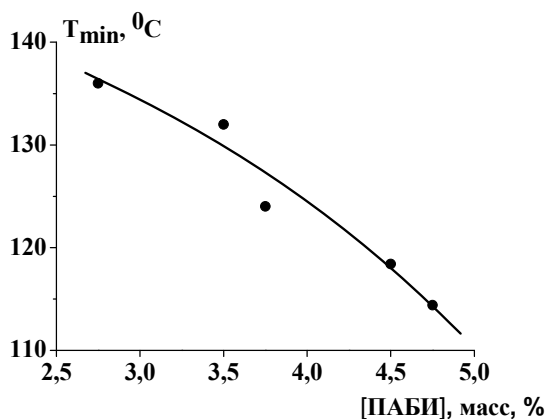


Figure 5 – Section of the phase diagram showing the concentration dependence of the transition temperature from a viscous liquid to a viscoplastic medium for the PABI-DMAA system

Studies have shown that an increase in viscosity with increasing temperature after passing through a minimum is reversible, and when cooled, the viscosity reaches its initial value. This means that the transition shown in figure 5, is reversible and can be regarded as a true thermodynamic transition.

An additional independent evidence of the existence of a transition at  $T_{min}$  is the results of measurements of the temperature dependence of turbidity  $\theta$ . The corresponding experimental data are shown in figure 6.

These data clearly show the existence of a transition at a temperature  $T_{tr}$ , detected by increasing the turbidity of the system, which indicates the appearance of heterogeneity of the system due to the formation of a new phase.

Some discrepancies in the values of the transition temperature, found when comparing figures 4 and 6 are explained by the features of the applied techniques and, in particular, by the kinetic nature of the transition inherent in polymer systems.

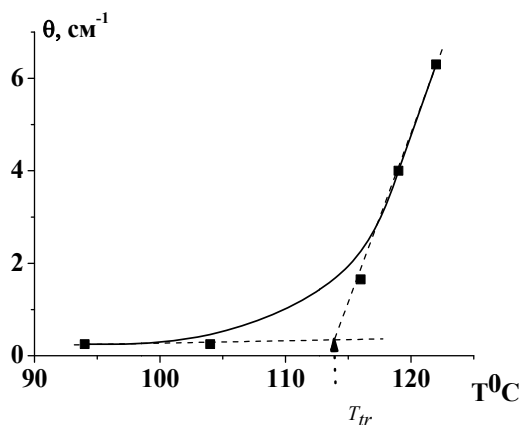


Figure 6 – Dependence of turbidity of 5% PABI-DMAA systems on temperature

A direct proof of the heterogeneity of the structure in the PABI-DMAA system formed in the high-temperature region is the microphotography of the systems (figure 7).

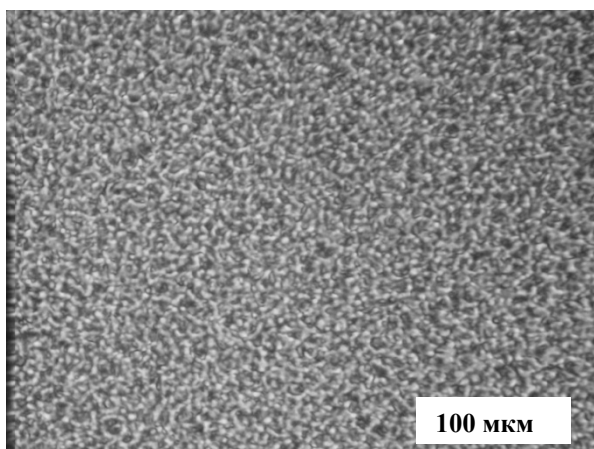


Figure 7 – Microphotography of the 5% PABI-DMAA system at 128<sup>o</sup>C

The particles visible on this photomicrograph with average diameters and lengths of the order of 5 and 25  $\mu\text{m}$ , respectively, are already secondary formations formed as a result of agglomeration of the polymer phase during the syneresis of the solvent. Their size, in principle, should depend on the heating mode. As for the manifestation of birefringence by these particles, this can be caused either by the mesophase nature of the highly concentrated system or by the photoelastic effect known for the polymer jelly effects due to shrinkage phenomena in the process of syneresis.

Thus, both viscometric and optical methods clearly indicate the existence of a thermodynamic transition in the PABI-DMAA system.

If we follow the Papkov classification [11], then the detected transition should be treated as a liquid-gel transition. At the same time, the mechanism of decay of the systems under study when heated into separate phases requires special discussion. Such a discussion is connected with some general considerations based on the known for many systems polymer-solvent and polymer-polymer phase decay by the spinodal mechanism [11]. In this case, as the binodal is approached, an anomalous increase in the viscosity and activation energy of the flow is observed, which is believed to be due to the formation of associates of macromolecules [12]. The transition to the metastable region between the binodal and the spinodal can be accompanied by a strong decrease in viscosity. After passage of the spinodal and completion of the decomposition of the system into separate phases, the viscosity is determined by the morphology of the mixture, and the viscosity of its components and, as a rule, increases due to gelling.

As for the PABI-DMAA system under investigation, it was established in [13, 14] that the initial solutions of PABI containing up to 20% of the polymer, as well as the fibers obtained from them, are in the amorphous state before the heat treatment stage. This suggests that the decay of PABI solutions upon heating should also take place in a liquid-liquid manner, i.e. by the mechanism of amorphous nucleation. It should also be added that the character of the section of the phase diagram shown in figure 5, can be considered as an additional argument in favor of the amorphous separation of the system. These experimental results suggest that the PABI-DMAA system has a lower critical mixing temperature.

It should be taken into account that PABI, being a rigid-chain polymer, tends to form an LC phase in a number of solvents. Therefore, it can be assumed that on the threshold of amorphous delamination, when the DMAA content decreases, precipitation forms mesophase meshes of anisodiametric form.

The loss of the solubility of PABI in DMAA at elevated temperatures appears to be due to the breakdown of the hydrogen bonds between the amide groups of the polymer and the solvent, especially when the temperature rises above 80°C. As is known [15], there is also a significant drop in the intrinsic viscosity of PABI solutions in DMAA. LiCl, capable of strong interaction with both components of the solution, should lead to the formation of complexes, whose strength decreases with increasing temperature, and at certain temperatures they decay. Both effects: the destruction of the network of H-bonds and the decomposition of complexes lead to loss of solubility of PABI in a complex solvent and, as a consequence, to phase disintegration of solutions.

*Solutions of mixtures of polyamidobenzimidazole with polysulfone.* Along with PABI solutions, the viscosity properties of solutions of PABI mixtures with PSU in DMAA at different temperatures were studied. In the mixtures studied, the total concentration of polymers in the system was 5%, and the ratio of polymer components varied widely.

As an example, figure 8 shows the viscosity versus shear rate at different temperatures for solutions with a ratio of PABI to PSU equal to 1: 1.

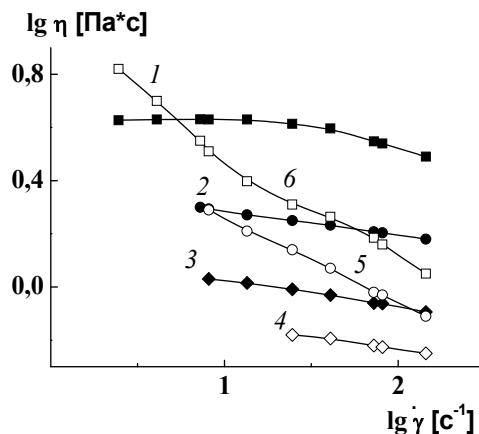


Figure 8 – Dependence of viscosity on the shear rate of PABI mixtures: PSU = 1: 1 in DMAA at temperatures of 20 (1), 60 (2), 95 (3), 121 (4), 124 (5), 134°C (6)

As can be seen, the nature and position of the curves in figure 8 are completely similar to that which was obtained for solutions of pure PABI and is shown in Fig. 1. It is obvious that at temperatures up to about 100°C the systems under consideration behave as non-Newtonian fluids whose viscosity decreases with increasing shear rate. However, this effect is generally small. In addition, the viscosity of the solutions decreases with increasing temperature. Just as in the case of solutions of pure PABI, when a certain temperature threshold is exceeded, the behavior of the solutions changes and the transition from a viscous liquid to a viscoplastic body with an explicit yield strength. The nature of the change in the yield stress as a function of the relative content of PABI and PSF in the mixture was shown in figure 2.

Practical and theoretical interest is the change in the viscosity of solutions of mixtures as a function of the ratio of PABI:PSF in the low-temperature (homogeneous) region. The corresponding experimental data are shown in figure 9.

It is important to compare the viscometric data with the results of measurements of the dependence of the activation energy of viscous flow in the single-phase region of solution states on the content of polymer components. This dependence is shown in figure 10.

The obtained dependence of the activation energy of the viscous flow on the composition of the mixture clearly demonstrates that three regions can be distinguished on it. If we assume that the values of the activation energy reflect the flow mechanism, then it can be assumed that in the concentration range of ~0-30% of the PSU, the continuous phase is a solution of PABI in DMF, and in the concentration range of ~70-100%, the PSU is a PSU solution. In the inter-

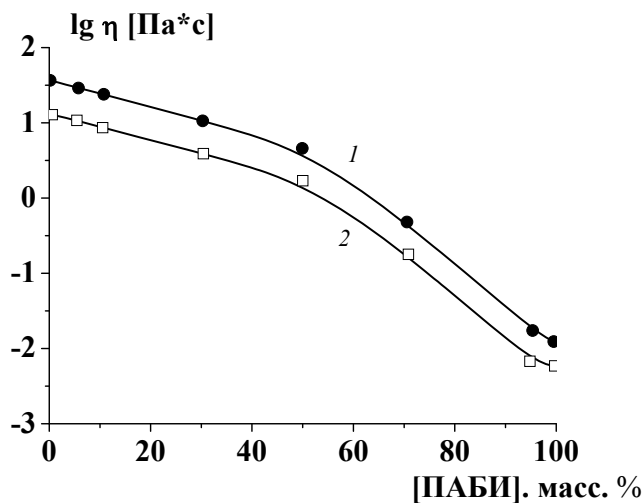


Figure 9 – Dependence of viscosity at 20°C (1) and 80°C (2) on the concentration of PSA in mixture with PABI. The shear rate is  $\dot{\gamma}=13.5 \text{ s}^{-1}$

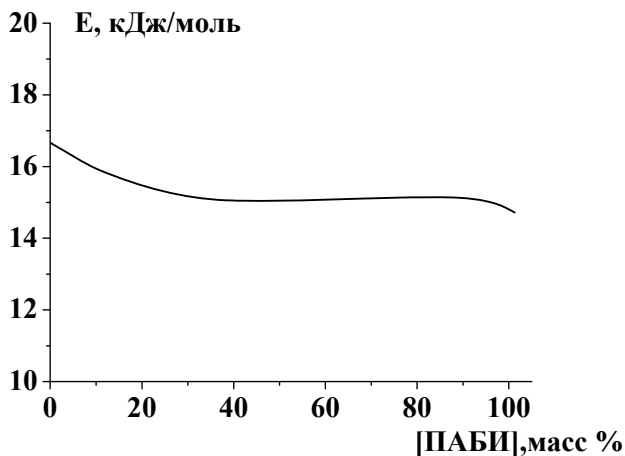


Figure 10 – Dependence of the activation energy of viscous flow on the concentration of PSU in a mixture with PABI. The shear rate is  $\dot{\gamma}=13.5 \text{ s}^{-1}$

mediate region of the compositions (in which the activation energy remains practically constant), the solutions of both polymers probably form a system of coexisting phases.

Similarly, like the solutions of pure PABI, the temperature dependences of the viscosity of solutions of mixtures with a different ratio of components behave (figure 11).



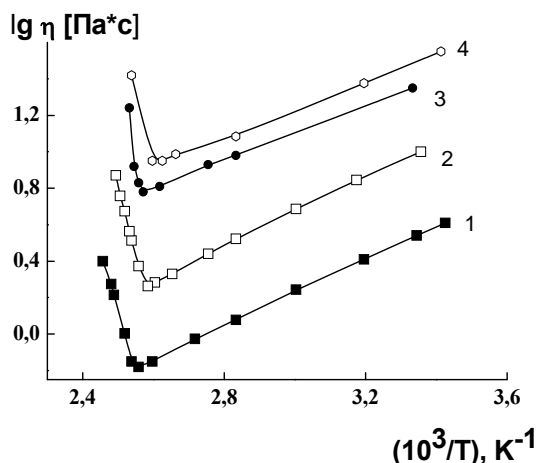


Figure 11 – Temperature dependences of the viscosity of solutions of PABI-PSU mixtures in DMAA. The content of PSU in the mixture: 50 (1), 30 (2), 10 (3), 0% (4). Shear rate  $\dot{\gamma} = 13.5 \text{ s}^{-1}$

Here, also, the temperature dependence of the viscosity is anomalous with the existence of two regions: a low-temperature one, in which the standard (Arrhenius) temperature dependence of viscosity and the high-temperature dependence with an anomalous temperature dependence of viscosity take place. The minimum points are the phase transition region. The transition temperature  $T_{min}$  remains practically the same for systems with different component ratios. This experimental fact, as well as the monotonous decrease in the yield stress  $\tau_y$  with the addition of PSU to PABI, should apparently be considered as evidence that PSF does not participate in a specific interaction with the components of the solution and should be considered only as a modifying "rheological additive" which reduces the viscosity of the system as a whole.

Thus, from the experimental data obtained, it follows that the phase diagrams of PABI solutions in DMAA in the studied range of compositions (up to 5% polymer concentration) are characterized by the presence of a lower critical mixing temperature. Addition of up to 50% by weight of the polymer to the polymer. PSU does not affect this transition temperature, but leads to a significant decrease in the viscosity of the system, playing the role of a "modifier" of the viscous properties of the system.

#### REFERENCES

- [1] Kotomin S.V., Molecular composites and blends polyamidbenzimidazol-polyarilensulfon // *VysokomolekulyarnyeComm. Ser. A*, 2003, 45, 3, 460-467 (in Rus.).
- [2] Iovleva M.M., Banduryan S.I. Some ways to achieve a liquid crystal structure in the systems spinning polymer-solvent // *Chem. Fiber*. 1995, 2, 9-12 (in Rus.)
- [3] Papkov S.P. Rheological properties of abisotropic poly-(para-benzamide) solutions // *J. Polymer Sci.: Polymer Phys Ed.* 1973, 12, 9, 1753-1770.

- [4] Iovleva M.M. Phasediagramsoffiber-formingpolymers // Chem. Fiber, 2000, 4, 20-25 (in Rus.).
- [5] KleninV.I. Thermodynamics of systems with flexible chain polymers / Ed. Saratov State University, 1995 (in Rus.)
- [6] Smirnova V.M., Iovleva M.M., Methods range turbidity and research solutions of fiber-forming polymers. M.: НИТЕХИМ, 1980. 40 p. (in Rus.).
- [7] Dreval' V.E., Malkin A.Ya., Vinogradov G.V., Tager A.A., Effect of the solvent nature on the rheological properties of concentrated solutions of different polymers // Europ. Polymer J. 1973, 9, 1, 85-99.
- [8] Dreval' V.E., Malkin A.Ya., Botvinnik G.O., Approach to generalization of concentration dependencies of zero-shear viscosities in polymer solutions // J. Polymer Sci.: Polymer Phys Ed. 1973, 11, 6, 1055-1076.
- [9] Shambilova G.K. Anomalous temperature dependence of the viscosity of solutions of rigid polymers as a result of the phase transition // Vestnik KazNTU. 2009. 6(76). 182-184 (in Rus.).
- [10] Shambilova G.K., Dreval' V.E., Kotomin S.V., Kulichikhin V.G. The viscosity and thermal transitions in solutions polyamidbenzimidazole and mixtures there of with polysulfone in dimethylacetamide // Vysokomolekulyarnye Comm. Ser. A, 2010, 52, 1, 3-10 (in Rus.)
- [11] Papkov S.P. The gelatinous state of polymers. M.: Chemistry, 1974. 450 p. (in Rus.).
- [12] Kuleznev V.N. Association of macromolecules and its effect on the mutual solubility of polymers // Vysokomolekulyarnye. Comm. Ser. B, 1993, 35, 8, 1391-1402 (in Rus.).
- [13] Iovleva M.M., Konovalova L.Ya., Negodyaeva G.S., Sokira A.N., Avrorova L.V., Volokhina A.V., Papkov S.P. Structural features of polymers detected by the method of water vapor sorption // Vysokomolekulyarnye. Comm. Ser. B, 1983, 25, 10, 776-778 (in Rus.).
- [14] Smirnova V.N., Prozorova G.E., Iovleva M.M., Papkov S.P., By the estimation of the stiffness of the macromolecules in solution polyamidbenzimidazole // Vysokomolekulyarnye Comm. Ser. B, 1983, 25, 7, 527-529 (in Rus.).
- [15] IovlevaM.M., Physico-chemical aspects of the review of the role and mechanisms of action of lithium chloride in solution of fiber-forming polymers // Chem.fiber. 2001, 3, 10-13 (in Rus.).

## Резюме

*А. А. Талтенов, Г. Қ. Шамбилова*

### ПОЛИАМИДБЕНЗИМИДАЗОЛДЫҢ ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДТЕГІ ЕРІТІНДІЛЕРІНІҢ ФАЗАЛЫҚ КҮЙЛЕРІ ЖӘНЕ РЕОЛОГИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Мақалада беріктілігі жоғары жылуға төзімді талшықтар мен күшейтілген пластиктерді алуға қолданылатын полиамидбензимидазолдың ерітінділері зерттелінді. Қатты тізбекті полимерлердің тұтқырлық қасиеттерінің фазалық ауысуларға өте сезімталдығы анықталды. Ол әсіресе сұйық кристалды фазаның түзілуі және полимерлер ерітінділерінің және қоспаларының аморфтық қабаттарға бөлінуі кезінде анық байқалады. 5%-дық ПАБИ реакциялық ерітіндісінің және полимердің ерегiштігін жақсарту үшін 3%-дық LiCl қосылған ПАБИ-дің полисульфонмен ДМАА-дағы қоспаларының реологиялық қасиеттері зерттелінді. Осы жүйеледегі қыздыру кезіндегі жүретін фазалық өзгерістерге байланысты болатын температуралық ауысулар анықталынды және сипатталынды. Фазалық диаграмманың концентрацияның зерттелген обылысына сәйкес бөлігі тұрғызылды. Вискозиметриялық және оптикалық әдістердің ПАБИ-ДМАА жүйесіндегі термодинамикалық ауысуларды дәл көрсететіндігі анықталды. Сонымен қатар ПАБИ-дің ПСФ-мен қоспасы-

ның ДМАА-тегі ерітінділерінің тұтқырлық қасиеттері әртүрлі температурада зерттелді. ПАБИ-дің ДМАА-тегі ерітінділерінің зерттелген құрамдық диапазонының фазалық диаграммаларының төменгі критикалық араласу температурасының бар екендігімен сипатталады.

**Түйін сөздер:** полиамидбензимидазол, қатты тізбекті полимер, сұйық кристалдық фаза, диметилацетамид, фазалық диаграммалар, реологиялық қасиеттері, полимер ерітінділері, тұтқырлық.

### Резюме

*А. А. Талтенов, Г. К. Шамбилова*

#### ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИАМИДБЕНЗИМИДАЗОЛА В ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДЕ

В статье исследованы растворы полиамидбензимидазола, применяемого для получения теплостойких высокопрочных волокон и армированных пластиков с использованием осадителей. Показано, что вязкостные свойства растворов жесткоцепных полимеров весьма чувствительны к фазовым переходам, что особенно ярко выражено при формировании ЖК-фазы или при аморфном расслоении растворов или смесей полимеров. Изучены реологические свойства 5%-ных реакционных растворов ПАБИ и смесей ПАБИ с полисульфоном в ДМАА с добавкой 3% LiCl, улучшающей растворимость полимера. Обнаружены и описаны температурные переходы в этих системах, связанные с фазовыми изменениями, происходящими в системе при ее нагревании. Построен участок фазовой диаграммы, отвечающей исследованной области концентраций. Показано, что вискозиметрический и оптический методы четко указывают на существование термодинамического перехода в системе ПАБИ–ДМАА. Также изучены вязкостные свойства растворов смесей ПАБИ с ПСФ в ДМАА при различных температурах. Фазовые диаграммы растворов ПАБИ в ДМАА в изученном диапазоне составов характеризуются наличием нижней критической температурой смешения.

**Ключевые слова:** полиамидбензимидазол, жесткоцепной полимер, жидкокристаллическая фаза, диметилацетамид, фазовые диаграммы, реологические свойства, растворы полимеров, вязкость.

ZH. K. KAIRBEKOV, E. T. YERMOLDINA, I. M. JELDYBAYEVA, T. AKHMETOV

Al-Farabi Kazakh National University Republican State Enterprise  
Research Institute of New Chemical Technologies and Materials Affiliated State Enterprise,  
Almaty, Republic of Kazakhstan.  
E-mail: zh\_kairbekov@mail.ru

## EFFECTIVE USE OF OIL SHALE FROM THE KENDYRLYK FIELD

**Abstract.** The chemical composition of the oil shales of the Kendyrylyk field (for comparison, the coals of both the Oi-Karagai and Kendyrylyk fields), and the physical and chemical properties (moisture, ash content, volatile-matter yield) are studied in this article, and the results of the study on hydrogenation of shale and coal for the production of motor fuels components, assessment of the state and prospects for application of the method of joint hydrogenation of oil shale and coal under low pressure. Samples of oil shale from the Kendyrylyk field and coals of both the Kendyrylyk and Oi-Karagai fields were used as raw materials for hydrogenation. It is shown that oil shales differ from coal by high ash content (60.5%), and high hydrogen content (9%). The results of the conducted experimental studies definitely show undoubted advantages of thermal coal liquefaction in a mixture with shale.

**Key words:** oil shale, Kenderlyk, hydrogenation, coal, Oi-Karagay.

**Introduction.** Possibility of efficient use of low-grade hydrocarbons not only increases the general resources of energy carriers, but also drastically changes the geopolitical situation in the world [1-3]. It increases the interest in such a source of hydrocarbons as oil shale.

Having considered the variety of historically formed definitions of oil shales, it is possible to suggest the following on the basis of developing modern representations: "Oil shale is a complex fuel organomineral mineral deposit, for its nature being a dispersed mixture of a high-polymeric heteroatomic organic formation based on a sapropelic composition, an admixture of humic substance and mineral mass of different chemical content" [4].

The organic matter of shale is called kerogen, its chemical composition includes: carbon, hydrogen, oxygen, nitrogen and sulfur. Carbon is the main element determining heat of combustion of fossil fuels. Its content in the organic matter of combustible shales can vary from 55 to 85%. Hydrogen is the second most important heat-producing element, which plays an important role in the energy potential of kerogen, since its heat of combustion (129.8 MJ/kg) is almost 4 times higher than that of carbon (34 MJ/kg). The hydrogen content varies between 7-12%. Compared to other solid fossil fuels, the organic matter of oil shales is distinguished by an increased (2-3 times more than for coal) hydrogen content and the best ability to transfer to liquid and gaseous products during thermocatalytic destruction. Strengthening of requirements for the quality of the resulting

products lead to significant changes in flow sheets and methods of using these types of raw materials [5, 11-13].

To date about 25 fields and manifestations of oil shales dated to the Upper Devonian, Lower Carboniferous, Upper Paleozoic, Middle and Upper Jurassic and Paleogene deposits have been identified on the territory of Kazakhstan. They differ in the composition of the initial substance and the conditions of formation, which to a large extent determined their qualitative and processing characteristics. All these fields, except for both Kendyrylyk and Chernozatonsky, have been studied extremely poorly [6].

Oil shale deposits are concentrated in three regions – Eastern Kazakhstan (Kendyrylyk, etc.), Kyzylorda Region (Baykhozha), and Western Kazakhstan (Priuralskaya and Aktobe groups). The explored reserves of oil shale are about 800 million tons. Within the limits of Western Kazakhstan, where the Upper Jurassic schistose deposits are widely developed, five promising areas have been identified (Barbartinskaya, Zapadno-Chaganskaya, Irtyepenskaya, Novoemenovskaya and Ozinskaya) with estimated reserves of oil shales exceeding 13 billion tons or about 2 billion tons of shale oil (with an average yield of primary resin of about 15%). Oil shales of Kazakhstan are characterized by a high yield of primary resins (up to 13-23%, sometimes more than given numbers). The most valuable in quality are the oil shales of the Kendyrylyk field [6-10].

On the basis of oil shale, it is necessary to create a new branch of industry in the republic – shale oil refining. With the integrated industrial use of oil shale, it is possible to obtain numerous chemical, fuel-energy products, extraction of associated valuable metals, etc. In Sweden, the production of uranium and alloying metals, heat energy and sulfuric acid, aluminum and iron oxides, potassium and magnesium sulfates [10] are provided in the processing of 1 million tons of shale per year on the basis of clay shales in Ranstad. Among the complex of fuel and energy products, raw materials for which is resin and shale gas, various oils (fuel, carburetor, and diesel ones), bitumen, fuel oil, gasoline, kerosene, etc. should be noted. The heat of gas combustion at a reactor temperature of 900°C is 6415 kcal/m<sup>3</sup>, 1000 °C – 4500, and 1100 °C – 6045 kcal/m<sup>3</sup>. While low-temperature carbonization, the resin yield was 16-18% on dry shale with a high content of hydrocarbons in shale. Distillation of resin showed the possibility of using shale to produce artificial fuel [11-14].

The chemical composition of the oil shales of the Kendyrylyk field (for comparison, the coals of both the Oi-Karagai and Kendyrylyk fields) and the physical and chemical properties (moisture, ash content, volatile-matter yield) are studied in this article, and the results of the study on hydrogenation of shale, and coal for the production of motor fuels components.

## EXPERIMENTAL PART

The classification of shale fines was carried out using the AS Control 200 particle size analyzer with a set of screens from 4 mm to less than 125 μm. Sample weight is 1 kg, amplitude is 2 mm/g, and classification time is 15 minutes.

In order to determine the chemical composition, material samples were used, which were fine granular powders. The physical and chemical properties of the oil shales of the Kendyrylyk field and coals of both the Kedyrylyk and Oi-Karagai fields were studied using the following methods:

*Determination of total moisture* was carried out according to GOST 11014-2001 Brown coals, bituminous coals, anthracite and oil shales. Shortened methods of moisture determination. A subsample of 2 g mass, taken from shales of 2 mm - 125  $\mu\text{m}$  in size, was dried in the BINDER drying cabinet at a temperature of  $(105\pm 5)^\circ\text{C}$ , the mass fraction of moisture was calculated from the mass loss.

*Ash content of oil shale* was determined in accordance with GOST 11022-95 Solid mineral fuels. Methods for determination of ash. A shale sample of 2 g mass was burned in the SNOL-8.2/1100 muffle furnace at a temperature of  $(815\pm 10)^\circ\text{C}$ , and held at a given temperature until a constant mass. Ash content was calculated by mass of residue after calcination.

*Volatile-matter yield* was determined by heating a sample of 1 g mass in a porcelain crucible with a ground lid in the SNOL-8.2/1100 muffle furnace at  $850^\circ\text{C}$  for 7 minutes.

## RESULTS AND THEIR DISCUSSION

The results of the determination of the chemical composition of solid fossil fuels are presented in tables 1 and 2.

Table 1 – Physical and chemical properties and elemental composition of fossil fuels

Characteristics	Bituminous coal from the Kendyrylyk field	Brown coal of the Oi-Karagai field	Oil shale of the Kendyrylyk field
Moisture of the analytical sample ( $W^A$ , %)	8,0	7,8	9,6
Ash in a dry state ( $A^d$ , %)	15,2	12,0	60,5
Volatile matters ( $V^{daf}$ , %)	38,2	35,8	40,2
Total carbon in a dry state ( $C^{daf}$ , %)	65,2	74,1	65,2
Hydrogen in a dry state ( $H^{daf}$ , %)	3,9	4,7	9,0
Total sulfur in a dry state ( $S^{daf}$ , %)	1,3	0,1	1,2
Total oxygen in a dry state ( $O^{daf}$ , %)	27,9	20,1	23,6
Total nitrogen in a dry state ( $N^{daf}$ , %)	1,7	1,0	1,7

Table 2 – Chemical composition of the mineral part of solid fossil fuels

Component	Content of components in ash, wt. %						
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{SO}_3$	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$
Oil shale of the Kendyrylyk field	58.2	17.2	7.6	2.3	1.0	3.4	10.3
Brown coal of the Oi-Karagai field	35.2	25.8	13.5	19.6	2.9	2	1
Bituminous coal from the Kendyrylyk field	64.7	21.6	3.6	7.5	1.0	0.6	1

According to the studies of the chemical composition of oil shales, it is established that oxygen (23.6%) contained in the organic part prevails in the organic part of the oil shales, while oxides such as  $\text{SiO}_2$  (58.2% by weight),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (17.2 % wt.), and  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  (10.3 % wt.) prevail in the mineral part of the oil shale.

According to the results presented in Table 1, it is seen that oil shales differ from coal by high ash content (up to 60.5%), and high hydrogen content (9%). Analyzing the data presented above, it is possible to draw conclusions on the possibility of using the mineral part of oil shales as a fluxing addition in the processes of recovery and use of oil shale and shale-ash waste as a sorption material for water purification from organic pollutants (oil and petroleum products).

Further, the results of studies on hydrogenation of Kendyrylk oil shale and coals for obtaining components of motor fuels, an estimation of a state and prospects of application of a method of hydrogenation under low pressure of hydrogen are presented in the work.

Samples of oil shale and coal from the Kendyrylk field were used as raw materials for hydrogenation. Heavy residue of Karazhambas oil boiling at a temperature above 500 °C was used as a pasting agent. Hydrogenation was carried out in an intensively shaken reactor with a volume of 0.2 liters. Physical and chemical characteristics and elemental composition of oil shale and coal are presented in tables 1, 2.

The results of the thermocatalytic hydrogenation of the Kendyrylk oil shale and coal of the Kendyrylk field are presented in table 3.

Table 3 – Characteristics of the process of thermocatalytic hydrogenation of shale and coal from the Kendyrylk field (Ratio of coal, shale : pasting agent – 1.0 : 1.0, pressure, MPa – 5.0, temperature, °C – 420, duration, minutes – 15, catalyst - Bauxite-094, wt.% – 2.0)

Indicator	Bituminous coal from the Kendyrylk field	Oil shale of the Kendyrylk field	Coal 35% + shale 15% + 50% pasting agent
Liquid yield, wt. %:	51.3	43.5	70.1
with a boiling point up to 320 °C	23.4	23.3	29.9
with a boiling point above 320 °C	27.9	20.2	41.0
Gas yield, wt. %:	6.0	20.1	4.1
Sludge yield + losses, wt. %	42.7	36.4	25.9

As can be seen from the Table, during thermocatalytic hydrogenation of solid fossil fuels under the accepted conditions, liquid yield of products is: from coal of the Kendyrylk field – 51.3%, and from shale – 43.5%. Thermocatalytic cracking of shale proceeds with significant gas formation (20.1 wt. %).

During hydrogenation of coal with the addition of 15% shale, the process proceeds with a slight gas formation (4.1%), which ensures a high liquid yield (70.1%). The resulting gas consists mainly of  $\text{C}_1\text{-C}_4$  hydrocarbons.

The results of the conducted experimental studies definitely show undoubted advantages of a new process of thermal coal liquefaction in a mixture with shale.

The results of the studies showed that the catalytic properties of oil shales make it possible under optimal conditions to carry out the process of hydrogenolysis of the organic mass of coal with a high degree of conversion into liquid distillates without coke formation. The degree of conversion of a mixture of the organic mass of shale and coal and shale is much higher than that of coal.

Thus, creation of a shale-refining industry in the Republic can be considered an immutable business, which can ease tensions in providing consumers with gasoline, kerosene and other motor fuel, etc. It should be noted that some of epy oil shales in Kazakhstan are enriched with such a rare element as rhenium.

#### REFERENCES

- [1] Strizhakova Yu.A., Usova T.V, Tretyakov V.F. Combustible slates are a potential source of raw materials for the fuel and energy and chemical industries // Vestnik MITHT. Chemistry and technology of organic substances. 2006. N 4. P. 76-85.
- [2] Yudovich Ya.E. Oil shale of the Komi Republic. Problems of development. Syktyvkar: Geoprint, 2013. 90 p.
- [3] Grushevenko E. Shale oil in the US: what will the price decline lead to // Forbes. URL: <http://www.forbes.ru/mneniya-column/konkurentsia/278477-slantsevaya-neftv-ssha-k-chemu-privedet-snizhenie-tsen> (reference date: 06.10.2016).
- [4] Strizhakova Yu.A., Usova T.V. Modern directions of pyrolysis of oil shales (review) // Chemistry of solid fuels. 2008. N 4. P. 7-12.
- [5] Krichko A.A., Maloletnev A.S., Khadzhev S.N. // Russian Journal of Journalism (Journal of the Russian Academy of Sciences named after D. I. Mendeleev). 1994. Vol. XXXVIII, N 5. P. 100.
- [6] Reference book Basins and deposits of coal and oil shale / Edited by Abdullin A.A., Bespaeva Kh.A., Votsalevsky ES, Daukeev S.Zh., Miroshnichenko L.A. Almaty, 1997. 112 p.
- [7] Monograph "Geology of coal deposits and combustible schists of the USSR". M.: Nedra. Vol. 5. "Corner basins and deposits of Kazakhstan" book 1 and 2. 1973.
- [8] Monograph "Geology of Coal and Combustible Shale Deposits in the USSR". M.: Nedra. Vol. 4 "Ural Basins and Deposits". 1967.
- [9] Monograph "Geology of Coal and Combustible Shale Deposits in the USSR". M.: Nedratom 6. "Corner Basins and Deposits of Central Asia". 1967.
- [10] Monograph "Geology of Coal and Combustible Shale Deposits in the USSR". M.: Nedra. Vol. 11 "Combustible Shales of the USSR". 1968.
- [11] Kairbekov Zh.K., Lyzlov O.A., Yakupova E.N., Emelyanova V.S., Shakieva T.V., Myltykbaeva Zh.K. Thermocatalytic processing of brown coal and oil shale of the Kenderlyk deposit // Bulletin of KazNU. Ser. chem. 2011. N 1(61). P. 505-509.
- [12] Karabalin U., Serikov F., Lyzlov O., Yakupova E., Makishev E., Kairbekov Zh., Ismagulov M. Prospects of processing of solid hydrocarbons of the Kenderliksk coal-slate deposit of the East Kazakhstan region of the Republic of Kazakhstan // Bulletin of KazNU. Ser. chem. 2011. N 1(61). P. 61.
- [13] Kairbekov Zh.K., Karabalin U.S., Yakupova E.N., Emelyanova V.S., Shakieva T.V., Myltykbaeva Zh.K. Oxidation of the Kenderlikskoye oil shale with nitric acid and air oxygen // Bulletin of KazNU. Ser. chem. 2011. N 1(61). P. 502-507.
- [14] Gulmaliev A.M., Kairbekov Zh.K., Maloletnev A.S., Emelyanova V.S., Myltykbaeva Zh.K. Thermodynamic analysis of the gasification of the Kenderlikskoye oil shale // Chemistry of Solid Fuel. 2013. N 6. P. 49-53.



### Резюме

*Ж. Қ. Қайырбеков, Э. Т. Ермолдина, И. М. Джелдыбаева, Т. Ахметов*

#### КЕНДЕРЛІК КЕН ОРНЫ ТАҚТАСЫН ТИІМДІ ПАЙДАЛАНУ

Берілген жұмыста Кендерлік кен орнының жанғыш тақтатасының химиялық құрамы (салыстырмалы түрде Ой-Қарағай және Кендерлік кен орны көмірлері алынды) мен физико-химиялық қасиеттері (ылғалдылығы, күлділігі, ұшқыш заттар шығымы), сонымен қатар мотор отындарының компоненттерін алу үшін тақтатас пен көмірді гидрогендеу үрдісін зерттеу нәтижелері, төмен қысымда тақтатас пен көмірді бірегей гидрогендеу әдісін қолдану болашағы мен күйін бағалау келтірілген. Гидрогендеу үрдісінің шикізаты ретінде «Кендерлік» кен орнының жанғыш тақтасы мен Кендерлік және Ой-Қарағай кен орны көмірлері пайдаланылды. Көмірден жанғыш тақтас жоғары күлділігімен (60,5%) және сутегінің жоғары құрамымен (9%) ерекшеленетіні көрсетілген. Жүргізілген тәжірибелік зерттеулердің нәтижелері көмірді сланецтің қоспасымен термиялық сұйылтудың күмәнсіз артықшылықтарын дәлелдейді.

**Түйін сөздер:** жанғыш тақтатас, Кендерлік, гидрогендеу, көмір, Ой-Қарағай.

### Резюме

*Ж. К. Каирбеков, Э. Т. Ермолдина, И. М. Джелдыбаева, Т. Ахметов*

#### ЭФФЕКТИВНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА МЕСТОРОЖДЕНИЯ КЕНДЫРЛЫК

В статье изучены химический состав горючих сланцев Кендырлыкского месторождения (для сравнения угли Ой-Карагайского и Кендырлыкского месторождений) и физико-химические свойства (влажность, зольность, выход летучих веществ), а также приведены результаты исследования по гидрогенизации сланца и угля для получения компонентов моторных топлив, оценка состояния и перспективы применения метода совместной гидрогенизации сланца и угля под невысоким давлением. В качестве сырья для гидрогенизации применяли образцы горючего сланца месторождения «Кендырлык» и углей месторождений «Кендырлык» и «Ой-Карагай». Показано, что горючие сланцы отличаются от углей высокой зольностью (60,5%) и высоким содержанием водорода (9%). Результаты проведенных экспериментальных исследований однозначно свидетельствуют о несомненных преимуществах термического ожижения угля в смеси со сланцем.

**Ключевые слова:** горючий сланец, Кендырлык, гидрогенизация, уголь, Ой-Карагай.

Т. В. ХАРЛАМОВА, С. Ж. ЖУМАГАЛИЕВ

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

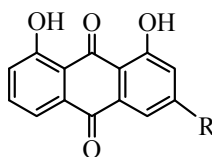
## ОСОБЕННОСТИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО РАСПАДА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХРИЗАЗИНА

**Аннотация.** В статье представлен анализ масс-спектрометрической фрагментации молекулярных ионов некоторых производных 1,8-дигидрокси-9,10-антрахинона (хризазина) (1), содержащих в 3 положении антрахиноновой системы метил, гидроксиметил и карбоксигруппу (2-4) и рассматриваются основные направления распада молекулярных ионов (МИ) соединений при электронной ионизации, а также сравнение особенностей механизма фрагментации в зависимости от химической природы заместителя. Показано, что рассматриваемая группа соединений характеризуется интенсивным пиком молекулярного иона (МИ) ( $I = 100\%$ ), а его стабильность изменяется в пределах  $W_{mi} = 33,3-50,2\%$ . Предложены схемы масс-спектрометрической фрагментации производных и показано, что первоначальное элиминирование двух молекул CO характерно для МИ хризазина, хризофанолола и реина.

**Ключевые слова:** масс-спектр, молекулярный ион, фрагментация, ионизация электронами, элиминирование, производные 9,10-антрахинона.

Производные 1,8-дигидрокси-9,10-антрахинона (хризазина) (1) представляют достаточно большую группу природных хинонов, которые выявлены в растениях семейств крушиновые (Rhamnaceae), гречишные (Polygonaceae), бобовые (Fabaceae), лилейные (Liliaceae), зверобойные (Nuragicaceae) и др. Особенно широко в этой группе представлены соединения, содержащие в качестве заместителей гидрокси-, метокси-, гидроксиметильные группы, углеводные заместители [1,2]. Особое значение этой группы лекарственных растений, содержащих производные антрахинона, таких как алоэ, крушина, жостер, ремень, щавель, марена, связано с их биологической активностью, а также с тем, что их использование длительно опробовано народной медициной и описано в большинстве руководств по применению лекарственных растений. Следует отметить, что производные хризазина входят в состав разнообразных комплексных препаратов, применяемых в медицинской практике [3-5].

В продолжение работ по исследованию масс-спектральной фрагментации производных антрахинона [6-9], в данной статье рассматриваются масс-спектры некоторых производных 1,8-дигидрокси-9,10-антрахинона (хризазина) (1), содержащих в 3 положении антрахиноновой системы метил-, гидроксиметил- и карбоксигруппу (2-4) с целью выявления основных направлений распада молекулярных ионов (МИ) соединений при электронной ионизации (ЭИ), а также сравнения особенностей механизма фрагментации в зависимости от химической природы заместителя. Структурные формулы рассматриваемых молекул приведены ниже:



1-4

R-H (1), R-CH<sub>3</sub> (2), R-CH<sub>2</sub>OH (3), R-COOH (4)

В таблице 1 представлены пики молекулярных ионов производных антрахинона (1-4) и наиболее характерные пики в масс-спектрах производных. Стабильность МИ к электронной ионизации ( $W_{ми}$ ), а также интенсивности основных фрагментных ионов ( $F_1-F_7$ ) от полного ионного тока представлены в таблице 2. Из таблицы 1 видно, что интенсивность МИ рассматриваемых соединений (1-4) составляет 100%, а величина стабильности МИ к ЭИ ( $W_{ми}$ ) (таблица 2) находится в пределах 33,3-50,2%.

**1,8-Дигидрокси-9,10-антрахинон (хризазин) (1).** Как было показано ранее [10], в масс-спектре 9,10-антрахинона имеется четыре интенсивных пика, которые соответствуют МИ ( $M^{+}$  208), фрагментным ионам  $[M-CO]^{+}$  ( $m/z$  180) и  $[M-CO-CO]^{+}$  ( $m/z$  152), образование которых происходит после последовательного элиминирования двух молекул оксида углерода, и пик

Таблица 1 – Масс-спектры производных 9,10-антрахинона (1-4)

№	Название соединения	Масс-спектр: $M^{+}$ , $m/z$ ( $I_{отн}$ в %)*
1	1,8-Дигидрокси-9,10-антрахинон	241 (15), $M^{+}$ 240 (100), 239 (4), 223 (7), 222 (3), 212 (15), 211 (4), 184 (16), 183 (3), 155 (7), 139 (3), 138 (12), 137 (3), 128 (9), 127 (7), 120 (5), 102 (4), 92 (13), 77 (5), 75 (6), 128 (9), 127 (7), 120 (5), 102 (4), 92 (13), 77 (5), 75 (6), 74 (4), 69 (4), 64 (7), 63 (14), 62 (6), 51 (5).
2	1,8-Дигидрокси-3-метил-9,10-антрахинон (хризифанол)	255 (16), $M^{+}$ 254 (100), 239 (3), 237 (4), 226 (11), 225 (5), 211 (1), 209 (1), 198 (6), 197 (6), 181 (2), 180 (2), 169 (2), 152 (6), 151 (3), 141 (3), 139 (2), 127 (3), 115 (4), 77 (3), 76 (4), 75 (3), 63 (5), 62 (2), 53 (2), 51 (3), 39 (3).
3	1,8-Дигидрокси-3-гидроксиметил-9,10-антрахинон (алое-эмодин)	271 (20), $M^{+}$ 270 (100), 253 (6), 252 (7), 242 (5), 241 (28), 226 (13), 224 (11), 213 (20), 197 (9), 196 (6), 185 (6), 183 (3), 168 (12), 157 (6), 154 (9), 139 (25), 121 (27), 92 (21), 91 (25).
4	1,8-Дигидрокси-3-карбокси-9,10-антрахинон (реин)	286 (25), $M^{+}$ 284 (100), 267 (12), 266 (2), 256 (14), 254 (3), 241 (9), 240 (15), 228 (4), 212 (4), 210 (12), 200 (1), 199 (5), 184 (5), 183 (7), 182 (2), 172 (3), 171 (1), 165 (2), 155 (9), 128 (2), 127 (10), 126 (15), 92 (10), 91 (7).
* Пики молекулярного иона (МИ) и наиболее интенсивных фрагментных ионов.		

Таблица 2 – Стабильность молекулярных ионов ( $W_{ми}$ ) и характеристических ионов ( $F_1$ - $F_7$ ) ( $W_{ф}$ ) от полного ионного тока производных 9,10-антрахинона (1-4)

№	$W_{ми}, \%$	$m/z$ ( $W_{ф}$ )						
		$F_1$	$F_2$	$F_3$	$F_4$	$F_5$	$F_6$	$F_7$
1	37,0	212 (4,9)	184 (3,6)	155 (1,2)	239 (9,8)	211 (1,6)	183 (2,8)	223 (0,3)
2	50,2	239 (1,4) 211 (0,4)	237 (1,7) 209 (0,5)	226 (4,9) 198 (2,4)	180 (1,0) 152 (2,4)	225 (2,0) 197 (2,4)	169 (1,0) 141 (1,3)	151 (1,7)
3	33,3	253 (1,7)	252 (2,0) 224 (3,0) 196 (1,7) 168 (3,4) 139 (6,9)	242 (1,5)	241 (7,8) 213 (5,5)	226 (3,6) 197 (2,5)	185 (1,7)	157 (1,7)
4	35,1	256 (4,9)	228 (2,9)	210 (4,1) 199 (1,8)	267 (4,1)	241 (3,3)	240 (5,1)	212 (1,4) 184 (1,7)

иона 1,2-дегидробензола с  $m/z$  76. Наличие в структуре 9,10-антрахинона заместителей приводит к изменению масс-спектральной фрагментации и наряду с последовательным отрывом CO групп в спектрах наблюдаются дополнительные каналы распада МИ с появлением других характеристических ионов. Масс-спектрометрическая фрагментация 1,8-дигидроксиантрахинона (1) также связана с последовательным элиминированием двух молекул оксида углерода. После отрыва первой молекулы CO образуется катион-радикал дигидроксифлуоренона  $F_1$   $[M-CO]^{+}$  с  $m/z$  212 ( $I=15\%$ ), а после отщепления второй молекулы CO – ион дигидроксибифенилена  $F_2$   $[M-CO-CO]^{+}$  с  $m/z$  184 ( $I=16\%$ ) (схема 1). Последующая фрагментация связана с элиминированием из иона  $F_2$  группы атомов HCO, которая приводит к образованию иона  $F_3$   $[M-CO-CO-HCO]^{+}$  с  $m/z$  155, с интенсивностью  $I=7\%$ . Следует отметить, что катион-радикал  $F_1$  с  $m/z$  212 похож на МИ дигидроксифлуоренона и пики со значениями  $m/z$  184, 183, 155, 128, 102 соответствуют его фрагментации.

В спектре имеются также слабоинтенсивные пики ионов со значением  $m/z$  239 ( $I=4\%$ ),  $m/z$  211 ( $I=4\%$ ) и  $m/z$  183 ( $I=3\%$ ) (таблица 1). Первый ион  $F_4$   $[M-H]^{+}$  отвечает потере атома водорода. При фрагментации ион-фрагмента  $F_4$   $[M-H]^{+}$  в масс-спектре наблюдается пик иона  $F_5$   $[M-H-CO]^{+}$  с  $m/z$  211, который может образоваться и при элиминировании группы атомов HCO из МИ. Последующая потеря молекулы CO приводит к образованию фрагментного иона  $F_6$   $[M-H-CO-CO]^{+}$  с  $m/z$  183.

Следует также отметить, что среди первичных актов распада молекулярного иона в спектре имеется малоинтенсивный пик, который отвечает ион-фрагменту  $F_7$   $[M-OH]^{+}$  с  $m/z$  223 ( $I=7\%$ ).

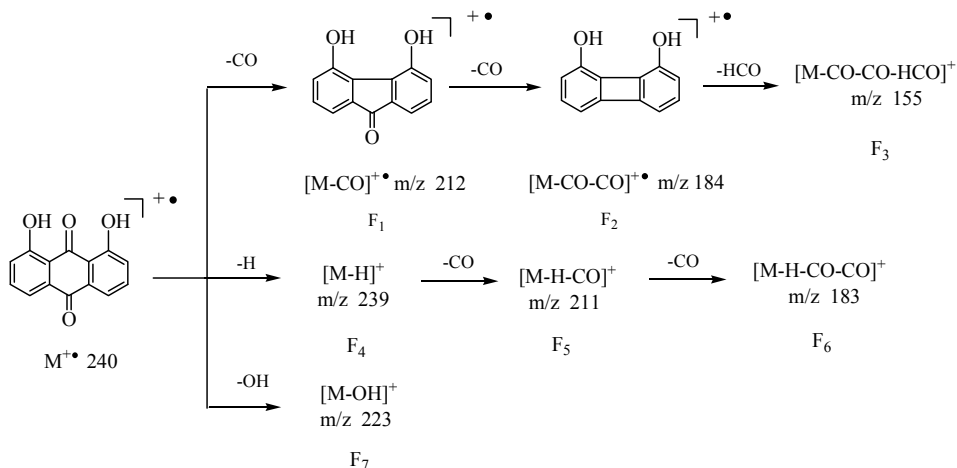


Схема 1 – Фрагментация молекулярного иона  
1,8-дигидрокси-9,10-антрахинона (1)

**1,8-Дигидрокси-3-метил-9,10-антрахинон (хризифанол) (2).** Введение метильной группы в 3 положение молекулы хризазина приводит к резкому увеличению стабильности МИ, которое для хризифанола (2) составляет  $W_{\text{ми}}=50,2\%$  (таблица 2) и появлению новых направлений фрагментации. Распад МИ хризифанола (2) начинается с отщепления метильного радикала, с образованием иона F<sub>1</sub>  $[M-CH_3]^+$  с m/z 239 и отрыва OH, приводящего к формированию ион-фрагмента F<sub>2</sub>  $[M-OH]^+$  с m/z 237. Интенсивность образующихся ионов F<sub>1</sub> и F<sub>2</sub> составляет I=3% и I=4% соответственно. Элиминирование оксида углерода из этих ионов приводит к образованию ионов F<sub>1</sub>'  $[M-CH_3-CO]^+$  с m/z 211 (I=9%) и F<sub>2</sub>'  $[M-OH-CO]^+$  с m/z 209 (I=1%) (схема 2).

«Антрахиноновый путь» распада МИ хризифанола, связанный с последовательным элиминированием молекул оксида углерода из кольца В, приводит к формированию иона 1,8-дигидрокси-3-метил-флуоренена F<sub>3</sub>  $[M-CO]^{+\bullet}$  с m/z 225 (I=11%) и иона 1,8-дигидрокси-3-метил-бифенилена F<sub>3</sub>'  $[M-CO-CO]^{+\bullet}$  с m/z 198 (I=6%). Далее, из иона F<sub>3</sub>'  $[M-CO-CO]^{+\bullet}$  происходит выброс молекулы воды с образованием слабоинтенсивного иона F<sub>4</sub>  $[M-CO-CO-H_2O]^{+\bullet}$ , из которого после отщепления молекулы CO идет образование иона F<sub>4</sub>'  $[M-CO-CO-H_2O]^+$  с m/z 152 (I=6%).

Еще одно направление распада молекулы хризифанола связано с выбросом группы атомов CONH из МИ с образованием слабоинтенсивного пика ион-фрагмента F<sub>5</sub>  $[M-CONH]^+$  с m/z 225 (I=5%). Элиминирование из иона F<sub>5</sub> молекулы оксида углерода приводит к более интенсивному иону F<sub>5</sub>'  $[M-CONH-CO]^+$  с m/z 197, а при последовательном отщеплении от него молекул CO и H<sub>2</sub>O образуются фрагментные ионы F<sub>6</sub>  $[M-CONH-CO-CO]^+$  с m/z 169, F<sub>6</sub>'  $[M-CONH-CO-CO-CO]^+$  с m/z 141 и F<sub>7</sub>'  $[M-CONH-2CO-H_2O]^+$  с m/z 151, интенсивность которых составляет I=3%.

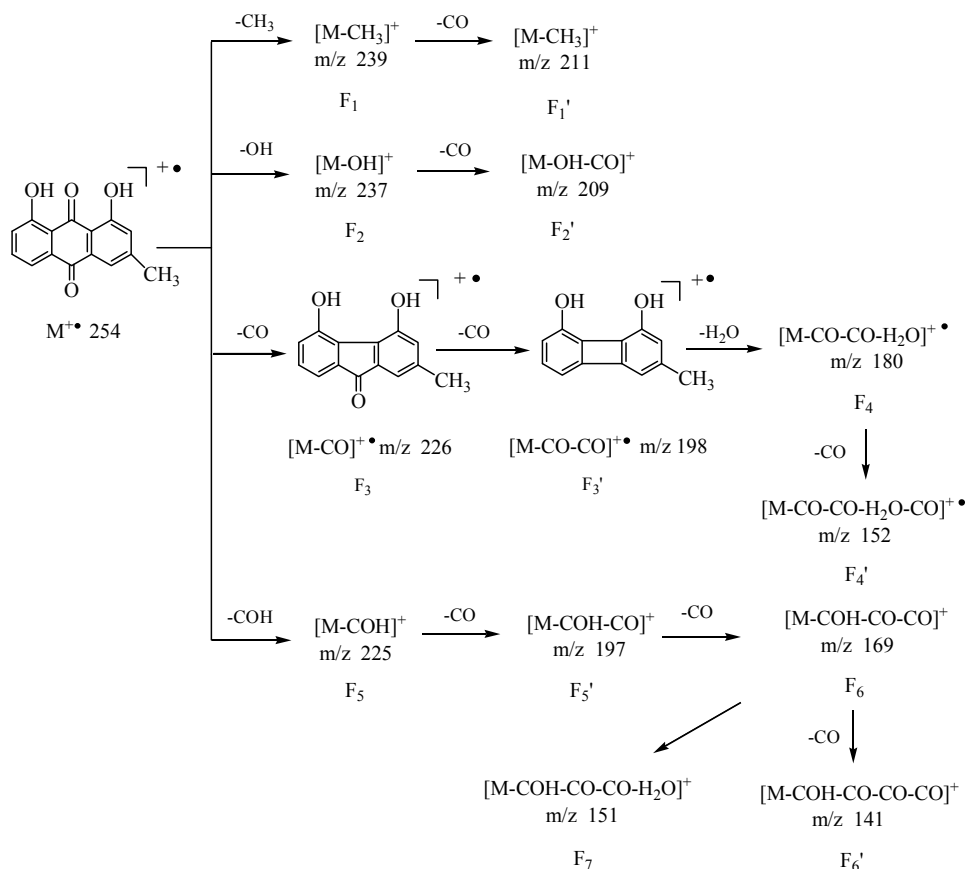


Схема 2 – Фрагментация молекулярного иона 1,8-дигидрокси-3-метил-9,10-антрахинона (2)

**1,8-Дигидрокси-3-гидроксиметил-9,10-антрахинон (алоэ-эмодин) (3).** Пик молекулярного иона соединения (3) является самым интенсивным в масс-спектре с  $I=100\%$ , а его распад происходит в пяти направлениях, и начинается с выброса OH, молекулы воды и оксида углерода, частиц COH и молекулы CO<sub>2</sub>. В результате в спектре наблюдаются ионы F<sub>1</sub> [M-OH]<sup>+</sup> с m/z 253, F<sub>2</sub> [M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> с m/z 252, F<sub>3</sub> [M-CO]<sup>+</sup> с m/z 256, F<sub>4</sub> [M-COH]<sup>+</sup> с m/z 241 и F<sub>5</sub> [M-CO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> с m/z 226. Наиболее интенсивный пик в масс-спектре отвечает иону F<sub>4</sub> с  $I=28\%$ , который возникает в результате элиминирования группы атомов COH непосредственно их молекулярного иона, несколько менее интенсивный ион - F<sub>5</sub> [M-CO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ( $I=13\%$ ), а для ионов F<sub>1</sub>-F<sub>3</sub> интенсивность составляет 5-7% (таблица 1). Далее, из первоначально образующихся ионов происходит элиминирование в различной последовательности CO или COH (схема 3).

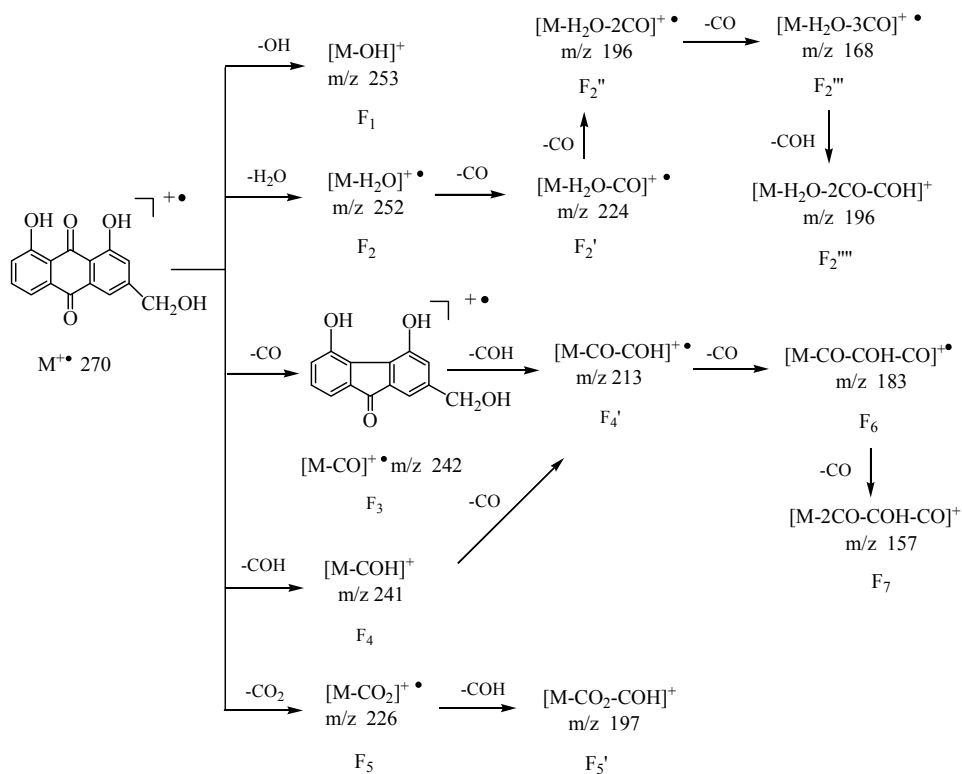


Схема 3 – Фрагментация молекулярного иона 1,8-дигидрокси-3-гидрокси-метил-9,10-антрахинона (3)

Фрагмент  $F_4$ , являясь началом основного направления фрагментации МИ, последовательно выбрасывает две молекулы CO с образованием ионов  $F_6$   $[M-\text{COH}-\text{CO}-\text{CO}]^{\bullet+}$  с m/z 183 (I=20%) и  $F_7$   $[M-\text{COH}-3\text{CO}]^{\bullet+}$  с m/z 157 (I=6%).

Другое направление фрагментации, связанное с элиминированием из молекулярного иона молекулы CO, приводит к слабоинтенсивному иону  $F_3$   $[M-\text{CO}]^{\bullet+}$ , из которого происходит образование иона  $F_6$   $[M-\text{CO}-\text{COH}]^{\bullet+}$  с m/z 157 за счет выброса группы атомов COH. Если в случае  $\beta$ -гидрокси-метилантрахинона интенсивность пика  $[M-\text{CO}]^{\bullet+}$  составляет I=26%, а иона  $[M-\text{COH}]^{\bullet+}$  I=100% [3], то для молекулы (3) интенсивность ионов  $F_3$   $[M-\text{CO}]^{\bullet+}$  и  $F_4$   $[M-\text{COH}]^{\bullet+}$  - I=5% и 28 % соответственно.

**1,8-Дигидрокси-3-карбоксо-9,10-антрахинон (реин) (4).** Замена гидроксиметильной группы в 3 положении антрахиноновой системы на карбоксигруппу не оказывает существенного влияния на стабильность МИ, и для молекулы реина  $W_{\text{ми}}=35,1\%$  (таблица 2). Основным направлением фрагментации МИ (4) является последовательное элиминирование двух молекул CO и молекулы воды с образованием катион-радикалов  $F_1$   $[M-\text{CO}]^{\bullet+}$  с m/z 256 (I=14%),  $F_2$   $[M-\text{CO}-\text{CO}]^{\bullet+}$  с m/z 228 (I=4%) и  $F_3$   $[M-\text{CO}-\text{CO}-\text{H}_2\text{O}]^{\bullet+}$  с m/z 210

(I=12%) (схема 4). Наряду с этими ионами в спектре наблюдаются заметные пики ионов F<sub>4</sub> [M-OH]<sup>+</sup> с m/z 267 (I=12%) и F<sub>6</sub> [M-CO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> с m/z 240 (I=15%), которые характерны для масс-спектрального распада ароматических карбоновых кислот.

В отличие от масс-спектрального распада β-карбоксихантрахинона, в котором из ионов [M-OH]<sup>+</sup> и [M-CO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> последовательно происходит элиминирование двух молекул оксида углерода [3], в масс-спектре соединения (4) данной фрагментации не наблюдается. В спектре имеется слабоинтенсивный пик иона F<sub>7</sub> [M-CO<sub>2</sub>-CO]<sup>+</sup> с m/z 212 (I=4%), который возникает при отщеплении молекулы оксида углерода из иона F<sub>6</sub> [M-CO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

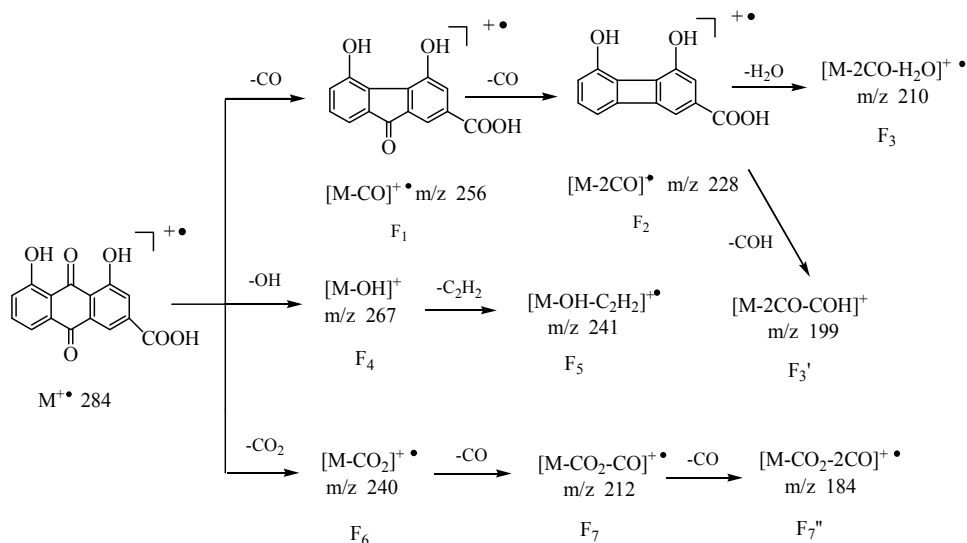


Схема 4 – Фрагментация молекулярного иона 1,8-дигидрокси-3-карбокси-9,10-антрахинона (4)

Таким образом, анализ масс-спектральной фрагментации МИ рассмотренной группы производных показал, что если распад 1,8-дигидроксиантрахинона (1) связан с последовательным элиминированием двух молекул оксида углерода с образованием катион-радикал дигидрокси-флуоренона F<sub>1</sub> [M-CO]<sup>+</sup> с m/z 212 (I=15%) и дигидроксибифенилена F<sub>2</sub> [M-CO-CO]<sup>+</sup> с m/z 184 (I=16%), то для соединений (2-6) на характер фрагментации оказывает влияние заместитель в 3 положении антрахиноновой системы.

«Антрахиноновый путь» распада МИ, связанный с первоначальным последовательным элиминированием двух молекул оксида углерода из МИ, наблюдается в масс-спектре хризофанолола (2) и реина (4). В случае хризофанолола (3) это приводит к формированию иона 1,8-дигидрокси-3-метилфлуоренона F<sub>3</sub> [M-CO]<sup>+</sup> с m/z 225 (I=11%) и иона 1,8-дигидрокси-3-метил-



бифенилена  $F_3'$   $[M-CO-CO]^{++}$  с  $m/z$  198 ( $I=6\%$ ). Параллельно с этим процессом в спектре наблюдается образование слабоинтенсивных ион-фрагментов  $F_1$   $[M-CH_3]^+$ ,  $F_2$   $[M-OH]^+$  и  $F_5$   $[M-COH]^+$ , из которых в дальнейшем происходит элиминирование CO. В случае масс-спектрометрического распада молекулы реина (4) при элиминировании двух молекул CO образуются катион-радикалы 1,8-дигидрокси-3-карбоксивфлуоренона  $F_1$   $[M-CO]^{++}$  с  $m/z$  256 ( $I=14\%$ ) и 1,8-дигидрокси-3-карбоксивбифенилена  $F_2$   $[M-CO-CO]^{++}$  с  $m/z$  228 ( $I=4\%$ ). Наряду с этими ионами в спектре наблюдаются заметные пики ионов  $[M-OH]^+$  и  $[M-CO_2]^+$ . Наличие гидроксиметильной группы в молекуле алое-эмодина (3) приводит к тому, что масс-спектр МИ распадается в пяти направлениях с образованием ионов  $F_1$   $[M-OH]^+$ ,  $F_2$   $[M-H_2O]^{++}$ ,  $F_3$   $[M-CO]^{++}$ ,  $F_4$   $[M-COH]^+$  и  $F_5$   $[M-CO_2]^{++}$ , из которых происходит элиминирование CO или COH.

*Работа поддержана Министерством образования и науки Республики Казахстан и выполнена по научно-технической программе № BR05234667 по теме: «Физико-химические основы создания неорганических, органических, полимерных соединений, систем и материалов с заранее заданными свойствами».*

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Thomson R.H. Naturally Occuring Quinones III. New York: Chapman & Hall, 1987. P. 345-524.
- [2] Карпук В.В. Фармакогнозия: Учеб. пособие. – Минск: БГУ, 2011. – 340 с.
- [3] Меньшикова З.А., Меньшикова И.Б., Попова В.Б. Энциклопедия лекарственных растений. – М.: Эксмо, 2007. – 496 с.
- [4] Машковский М.Д. Лекарственные средства. – М.: РИА «Новая волна», 2007. – 1206 с.
- [5] Регистр лекарственных средств. Энциклопедия лекарств. – М.: РЛС, 2000. – 1520 с.
- [6] Харламова Т.В., Жумагалиев С.Ж., Пралиев К.Д. Сравнительный анализ масс-спектров некоторых монозамещенных производных 9,10-антрахинона // Химический журнал Казахстана. – 2017. – № 1. – С. 73-92.
- [7] Харламова Т.В., Жумагалиев С.Ж. Масс-спектры и характеристика фрагментации молекулярных ионов некоторых дизамещенных производных 9,10-антрахинона. Сообщение 1 // Химический журнал Казахстана. – 2017. – № 2. – С. 179-190.
- [8] Харламова Т.В., Жумагалиев С.Ж. Масс-спектры и характеристика фрагментации молекулярных ионов некоторых дизамещенных производных 9,10-антрахинона. Сообщение 2 // Химический журнал Казахстана. – 2017. – № 3. – С. 15-27.
- [9] Харламова Т.В., Жумагалиев С.Ж. Масс-спектры и характеристика фрагментации молекулярных ионов некоторых дизамещенных производных 9,10-антрахинона. Сообщение 3 // Химический журнал Казахстана. – 2017. – № 3. – С. 73-88.
- [10] Будзикович Г.Б., Джерасси К., Уильямс Д. Интерпретация масс-спектров органических соединений. – М.: Мир, 1966. – С. 248-250.

#### REFERENCES

- [1] Thomson R.H. Naturally Occuring Quinones III. New York: Chapman & Hall, 1987. P. 345-524.
- [2] Karpuk V.V. Farmakognozija: Ucheb. posobie. Minsk: BGU, 2011. 340 p.
- [3] Men'shikova Z.A., Men'shikova I.B., Popova V.B. Jenciklopedija lekarstvennyh rastenij. M.: Jeksmo, 2007. 496 p.
- [4] Mashkovskij M.D. Lekarstvennye sredstva. M.: RIA «Novaja volna», 2007. 1206 p.

- [5] Registr lekarstvennyh sredstv. Jenciklopedija lekarstv. M.: RLS, 2000. 1520 p.
- [6] Harlamova T.V., Zhumagaliev S.Zh., Praliev K.D. Sravnitel'nyj analiz mass-spektrov nekotoryh monozameshennyh proizvodnyh 9,10-antrahinona // Himicheskij zhurnal Kazahstana. 2017. N 1. P. 73-92.
- [7] Harlamova T.V., Zhumagaliev S.Zh. Mass-spektry i harakteristika fragmentacii molekulyarnykh ionov nekotorykh dizameshennyh proizvodnyh 9,10-antrahinona. Soobshhenie 1 // Himicheskij zhurnal Kazahstana. 2017. N 2. P. 179-190.
- [8] Harlamova T.V., Zhumagaliev S.Zh. Mass-spektry i harakteristika fragmentacii molekulyarnykh ionov nekotorykh dizameshennyh proizvodnyh 9,10-antrahinona. Soobshhenie 2 // Himicheskij zhurnal Kazahstana. 2017. N 3. P. 15-27.
- [9] Harlamova T.V., Zhumagaliev S.Zh. Mass-spektry i harakteristika fragmentacii molekulyarnykh ionov nekotorykh dizameshennyh proizvodnyh 9,10-antrahinona. Soobshhenie 3 // Himicheskij zhurnal Kazahstana. 2017. N 3. P. 73-88.
- [10] Budzikevich G.B., Dzherassi K., Uil'jams D. Interpretacija mass-spektrov organicheskikh soedinenij. M.: Mir, 1966. P. 248-250.

### Резюме

*Т. В. Харламова, С. Ж. Жұмағалиев*

#### ХРИЗАЗИННІҢ КЕЙБІР ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ МОЛЕКУЛАРЛЫҚ ИОНДАРЫНЫҢ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯЛЫҚ ҰДЫРУ ЕРЕКШІЛІКТЕРІ

Мақалада 1,8-екігидрокси-9,10-антрахионның 3 жағдайында метил-, гидроксиметил- және карбоксил ұтаған кейбір туындыларының молекулалық иондарының масс-спектрометриялық фрагментация сараптамасы көрсетілген. Олардың молекулалық иондарының электронды ионизациялау кезіндегі негізгі ыдырау бағыттарын анықтау мақсаты қойылған. Сонымен қатар орынбасарлардың химиялық табиғатына байланысты фрагментация механизмдерінің ерікшіліктері талданған. Қарастырылған қосылыстар тыбының МИ қарқынды шық ( $I=100\%$ ) сипатты. Туындылардың масс-спектрометриялық фрагментация схемасы ұсынылған. CO екі молекуласының бастапқы элиминирленді хризазин, хризофанол және реин МИ сипаттылығы көрсетілген.

**Түйін сөздер:** масс-спектр, молекулалық ион, фрагментациялау, ионизациялау электрондармен, элиминирлеу, 9,10-антрахион туындылары.

### Summary

*T. V. Kharlamova, S. Zh. Zhumagaliyev*

#### PECULIARITIES OF MASS-SPECTROMETRIC DECAY MOLECULAR IONS OF SOME DERIVATIVES OF CHRYSAZIN

The paper presents an analysis of the mass-spectrometric fragmentation of molecular ions of certain derivatives of 1,8-dihydroxy-9,10-anthraquinone (chryszazin) (1) containing the methyl, hydroxymethyl and carboxy group (2-4) in the 3 position of the anthraquinone system revealing the main directions of the decay of molecular ions (MI) of compounds in electron ionization, and also comparing the features of the fragmentation mechanism depending on the chemical nature of the substituent. It is shown that the considered group of compounds is characterized by an intense MI peak ( $I=100\%$ ), and its stability varies within  $W_{mi} = 33.3\div 50.2\%$ . Schemes of mass spectrometric fragmentation of derivatives are proposed and it is shown that the initial elimination of two CO molecules is characteristic for MI of chrysziazin, chrysofanol and rhein.

**Key words:** mass spectrum, molecular ion, fragmentation, electron ionization, elimination, derivatives of 9,10-anthraquinone.

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

JSC « Institute of chemical sciences after A. B. Bekturov», Almaty, Republic of Kazakhstan

**FEATURES OF ELECTROCHEMICAL AND  
CONFORMATIONAL BEHAVIOR  
OF HYDROGELS POLYACRYLIC AND  
POLYMETHACRYLIC ACIDS, POLY-4-VINYLPYRIDINE  
AND POLY-2-METHYL-5-VINYLPYRIDINE  
IN AQUEOUS MEDIUM AND LANTHANUM NITRATE  
SOLUTION**

**Abstract.** Electrochemical and volume-gravimetric behavior of rare-crosslinked polymer hydrogels of polyacrylic acid (hPAA), polymethacrylic acid (hPMAA), poly-4-vinylpyridine (hP4VP) and poly-2-methyl-5-vinylpyridine (hP2M5VP) were studied by methods of conductometry and pH-metry. It is found that in aqueous medium specific electric conductivity increases, pH decreases for polyacids and for polybases, swelling degree increases. The most significant changes occur during 6 hours, further increase is not so intense, what indicates that system reaches equilibrium state. In lanthanum nitrate solution electric conductivity, pH also decreases and swelling degree of hydrogels decreases as a result of sorption lanthanum ions by polyacids and polybases.

**Keywords:** hydrogels, polyacrylic acid, polymethacrylic acid, poly-4-vinylpyridine, poly-2-methyl-5-vinylpyridine.

**Introduction.** The appearance of selectivity in functional polymers is due to the affinity of heteroatoms to metal ions and flexibility of polymer chain, allowing several ligands simultaneous interaction with complexing agent [1-2]. Heteroatoms in flexible chains can form spirals or spiral-like structures. Chains with volumetric side substituents are particularly prone to such conformational transformations. If the dimensions of pores of spirals or similar structures match the size of ion, maximum binding of the metal ion by the polymer is observed. The hydrated shell of metal ions is completely or partially replaced by the heteroatoms of the hydrogel units [3-9].

As known, in aqueous solutions and salt solutions there is an electrochemical equilibrium. Any intervention in the solution leads to a change in this balance.

Most hydrogels are polyelectrolytes [10]. The conformational behavior of polyelectrolytes is greatly influenced by degree of ionization of macromolecular globes [11-13]. Macromolecules interact with the ions present in the solutions.

Polyacids are prone to dissociation of carboxyl groups, sorption of lanthanum ions by its addition to the oppositely charged carboxylate anion. The polybases are subjected to protonization of nitrogen heteroatoms, leading to a change in their conformation.

## EXPERIMENTAL PART

*Equipment.* For measurement of electric conductivity a conductometer MARK 603 (Russia) was used, solutions pH was measured on pH-meter Metrohm 827 pH-Lab (Switzerland). Mass of swelled samples for further calculation of swelling degree ( $\alpha$ ) was determined by weighing on analytic scales SHIMADZU AY220 (Japan).

*Materials.* Studies were carried out in distilled water and in 0.005M solution of lanthanum nitrate. Hydrogels of polyacrylic (PAA) and polymethacrylic (PMAA) acids were synthesized in presence of crosslinking agent N,N-methylene-bis-acrylamide and redox system  $K_2S_2O_8$ – $Na_2S_2O_3$ . Hydrogels of poly-4-vinylpyridine (P4VP) was synthesized by «Sigma Aldrich» company (2% of crosslinking agent). Hydrogel of poly-2-methyl-5-vinylpyridine (P2M5VP) was synthesized in medium of dimethylformamide in presence of crosslinking agent epichlorohydrin. Swelling degrees of the hydrogels are:  $\alpha_{(hPAA)}=27.93$  g/g,  $\alpha_{(hPMAA)}=20.65$  g/g;  $\alpha_{(hP4VP)}=3.27$  g/g,  $\alpha_{(hP2M5VP)}=3.20$  g/g.

*Experiment.* Experiments were carried out at a room temperature. Calculated amount of each hydrogel was put into distilled water and 0.005M solution of lanthanum nitrate. After that measurement of parameters (specific electric conductivity, pH and mass of the samples) was made during 48 hours. Measurements of conductivity and pH were made in absence of the hydrogels in solutions. Swelling degree was calculated in accordance with equation:

$$\alpha = \frac{m_2 - m_1}{m_1}$$

where  $m_1$  – mass of dry hydrogel, g;  $m_2$  – mass of swelled hydrogel, g.

## RESULTS AND DISCUSSION

*Study of electrochemical and volume-gravimetric properties of PAA hydrogel.* Figure 1 shows dependence of change of specific electric conductivity of water solution and lanthanum nitrate solution in presence of PAA hydrogel from time. Electric conductivity increases with time, strong increase occurs during 6 hours after beginning of the contact of hPAA with water.

Sharp increase of electric conductivity points to the fact of absence of carboxylate anions in solution in initial moment, however, amount of them increases with time and carboxyl groups dissociation degree reaches threshold of dissociation. Taking in account slight increase of conductivity in time interval 24–48 h it is possible to conclude that at 48 h equilibrium is reached in an aqueous medium.

As seen from figure 1, electric conductivity of lanthanum nitrate decreases with time in presence of hPAA. Along with dissociation of carboxyl groups hPAA sorbes ions of lanthanum from the solution. During first 30 min there is a sharp decrease of conductivity. Minimum values of the parameter are observed at 48 h.

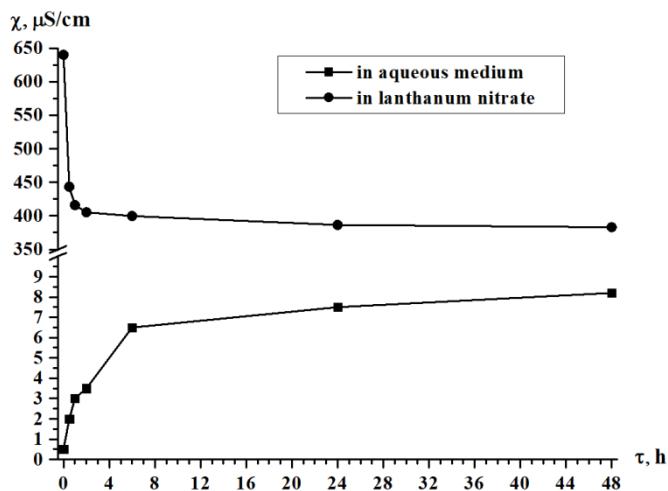


Figure 1 – Dependence on specific electric conductivity of PAA hydrogel in aqueous medium and lanthanum nitrate solution versus of duration

Figure 2 shows dependence of hydrogen ions concentration in water solution from time in presence of hPAA. Strong release of protons occurs during first 2 h. Decrease of pH after 24 h occurs very slightly, minimum values are reached at 48 h. In turn it indicates to equilibrium in the solution. Such change of pH may evidence about occurrence of dissociation of functional carboxyl groups providing increase of protons concentration in an aqueous medium.

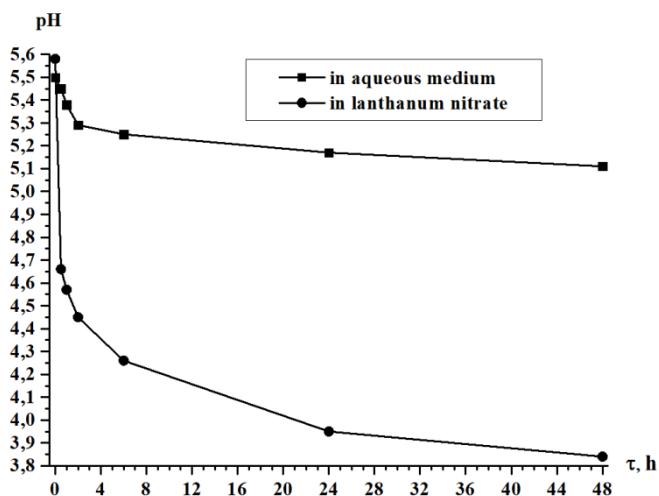


Figure 2 – Dependence on pH of PAA hydrogel in aqueous medium and lanthanum nitrate solution versus of duration

In lanthanum nitrate solution decrease of pH in presence of hPAA is observed. Overwhelming majority of protons is released during 6 hours. Increase of hydrogen ions concentration is due to sorption of lanthanum ions by polymer hydrogel of PAA, due to what there is an imbalance between carboxylate anions and protons and the equilibrium shifts to the right (proton formation).

Figure 3 shows change of swelling degree of hydrogel of PAA in time. During 6 hours in water there is a significant increase of swelling degree of the hydrogel. It is due to unfolding of the macromolecular globe. After that there is a slight increase of swelling degree in time interval 24-48 h. Maximum values of the parameter are observed at 48 h of contact of the polymer hydrogel of PAA with water medium.

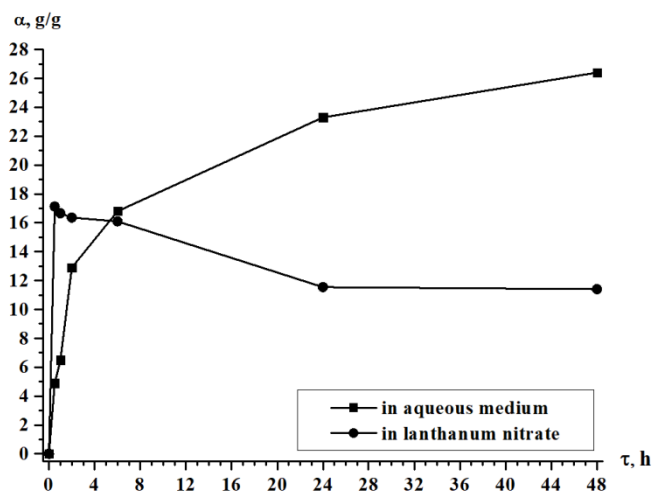


Figure 3 – Dependence on swelling degree of PAA hydrogel in aqueous medium and lanthanum nitrate solution versus of duration

Swelling behavior of the hydrogel of PAA in salt solution is radically different comparatively to swelling in water medium. Main reason of this is sorption of  $\text{La}^{3+}$  ions. During first 30 min of interaction there is a strong increase of hPAA swelling degree, what is due to it's ionization during interaction with the salt solution. After that there is decrease of swelling due to folding of macromolecular globe.

*Study of electrochemical and volume-gravimetric properties of PMAA hydrogel.* Figure 4 represents dependence of specific electric conductivity of water medium and lanthanum nitrate from time in presence of PMAA hydrogel. Strong increase of the parameter occurs during first 6 h of interaction of hPMAA with water. This is due to dissociation of functional groups on inter-node links of the macromolecule. The result of this phenomenon is release of hydrogen ions into the solution along with carboxylate anions formation. Further increase up to 24 h occurs not so intense. After that up to 48 hours electric conductivity increases very slightly, what points to electrochemical equilibrium.

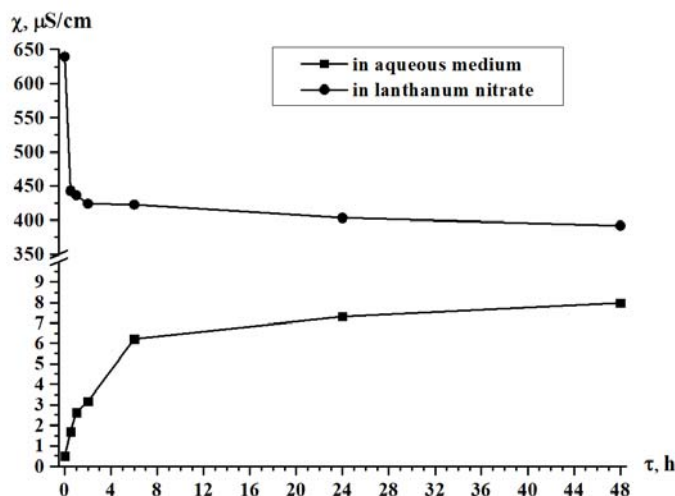


Figure 4 – Dependence on specific electric conductivity of PMAA hydrogel in aqueous medium and lanthanum nitrate solution versus of duration

In lanthanum nitrate solution there is occurrence of hPMAA along with lanthanum ions sorption. Result of this is decrease of electric conductivity. Exact decrease is observed during 2 h. This provides conclusion that sorption mechanism is predominantly coordinating. In case of ionic exchange there should be increase of conductivity due to the fact that ionic mobility of hydrogen ions is much higher comparatively with ions, which formed during lanthanum nitrate dissociation.

Figure 5 shows dependence on pH of hydrogel PMAA in aqueous medium and lanthanum nitrate solution versus of duration. At initial moment of time there is occurrence of significant decrease of pH, what evidences about release of protons during electrolytic dissociation of carboxyl groups. Further increase of protons concentration is observed up to 24 h. Reason of it is dissociation of  $\text{-COOH}$  groups on  $\text{H}^+$  and  $\text{-COO}^-$ . After 24 hours dissociation occurs slowly, what indicates reaching of electrochemical equilibrium. Contact of hPMAA with the salt solution provides release of protons, main part of which is released during 6 h. Additional release of hydrogen ions occurs due to shift of electrochemical equilibrium to the right due to lanthanum ions sorption.

Dependence of hPMAA swelling degree from time is shown on figure 6. Sharp increase of swelling is observed during 2 h. This is due to dissociation of functional groups and unfolding of polymer globe. Further increase of swelling degree occurs slowly, what points to equilibrium in the system.

Behavior of hPMAA in the salt solution is radically different from interaction of hPMAA with water. During the 1 h there is an increase of swelling degree, which is accompanied by further decrease. Minimum values of the parameter are reached at 48 h of interaction of hydrogel of polymethacrylic acid

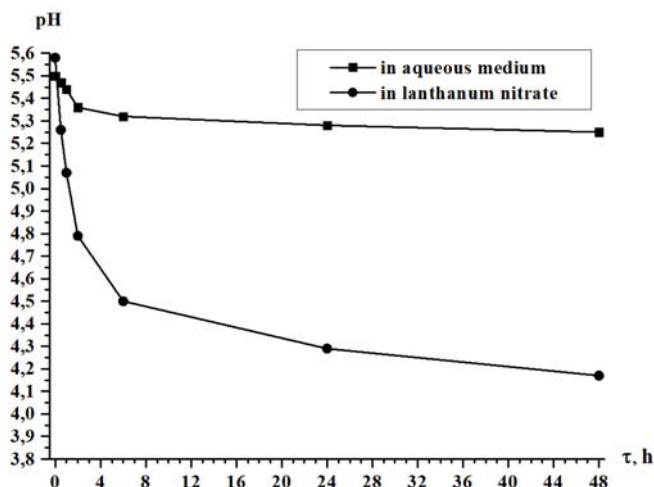


Figure 5 – Dependence on pH of PMAA hydrogel in aqueous medium and lanthanum nitrate solution versus of duration

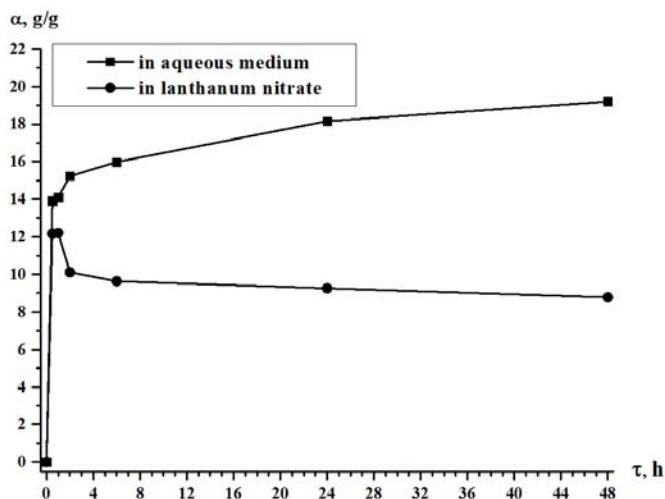


Figure 6 – Dependence on swelling degree of PMAA hydrogel in aqueous medium and lanthanum nitrate solution versus of duration

with lanthanum nitrate. Decrease of swelling degree with time indicates the sorption of lanthanum by the polymer hydrogel.

*Study of electrochemical and volume-gravimetric properties of P4VP hydrogel.* Dependence of specific electric conductivity of water and lanthanum nitrate from time in presence of hP4VP is shown on figure 7. Obtained results show that electric conductivity of water increases with time. One of reasons of it is binding of protons, formed in result of water dissociation, by nitrogen atoms



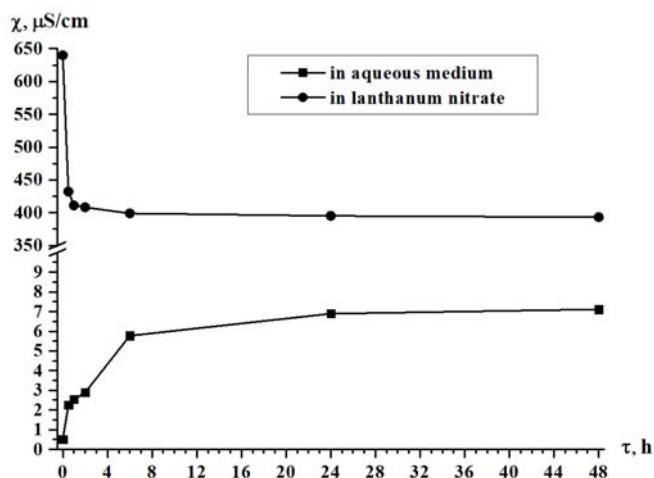


Figure 7 – Dependence on specific electric conductivity of P4VP hydrogel in aqueous medium and lanthanum nitrate solution versus of duration

and further shift of equilibrium to the right (to proton formation). Significant increase occurs during 6 hours after start of contact of hP4VP with aqueous medium. After that increase occurs not so intense up to 48 hours.

In lanthanum nitrate solution the dissociated lanthanum ions binding with polybasis occurs as result decreased the electric conductivity. Significant decrease of it is observed during 2 h and further change was in significantly.

Figure 8 shows dependence of hydrogen ions concentration in water medium and lanthanum nitrate solution from time in presence of hydrogel of P4VP. As

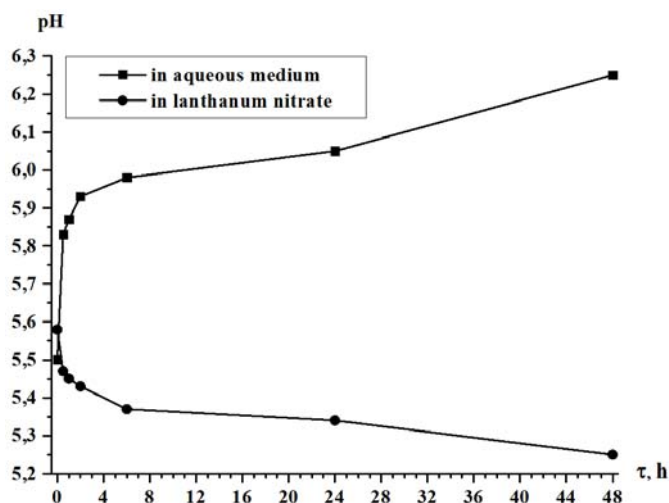


Figure 8 – Dependence on pH of P4VP hydrogel in aqueous medium and lanthanum nitrate versus of duration

seen from figure, slight increase of pH values occurs due to association of protons by heteroatoms of polybasis. It should be noted that during all time of contact of the polymer with water medium decrease of hydrogen ions concentration is observed. In initial moment of time protons are intensively bind by nitrogen atoms in process of polybasis ionization, what is evidenced by significant decrease of their concentration. After 6 h degree of their association decreases due to what increase of pH becomes more slightly. Maximum values of pH are reached at 48 h.

As seen from figure 8, proton formation in the lanthanum nitrate solution occurs during all the time as result of interaction with polymer hydrogel P4VP. Sorption of lanthanum ions by the polybasis lead to formation coordination bonds of heteroatoms with the metal ions. Protonization of the basic hydrogel occurs due to binding of forming ions of hydrogen by heteroatoms of P4VP, due to this phenomenon the equilibrium shifts to the right, and, as a result, additional release of protons in solution occurs. Further interaction provides sorption of lanthanum in accordance with coordination mechanism due to what protons are released into the solution.

Swelling degree of hP4VP in water and in lanthanum nitrate has radically different character (figure 9). Swelling of the polybasis in water occurs very intensively during first 2 h. Further increase of swelling occurs more slightly. After 24 h swelling degree of P4VP almost does not change.

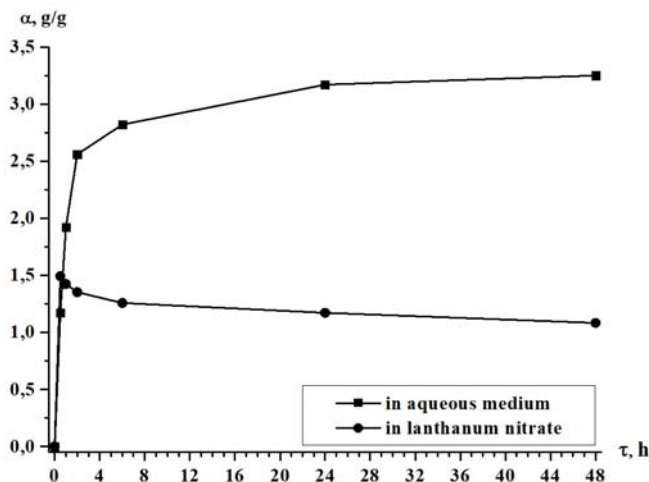


Figure 9 – Dependence on swelling degree of P4VP hydrogel in aqueous medium and lanthanum nitrate solution versus of duration

Behavior of the polybasis in lanthanum nitrate solution shows that significant increase of swelling degree of hP4VP occurs during 30 minutes after beginning of the contact. Further interaction is accompanied by swelling decrease. Minimum values of swelling degree are observed at 48 hours.

*Study of electrochemical and volume-gravimetric properties of P2M5VP hydrogel.* In water solution significant changes of specific electric conductivity in presence of hydrogel of P2M5VP occur (figure 10). Strong increase is observed during first 6 h. Reason of such significant increase of conductivity is process of hydrogen ions binding, which were formed during water molecules dissociation, by nitrogen atoms of hydrogel of P2M5VP. Further increase of values of electric conductivity is not very intensive especially after 24 h, what may point to the fact that in system hydrogel of P2M5VP – water electrochemical equilibrium is set. Interaction of polymer hydrogel of P2M5VP with lanthanum nitrate provides binding of dissociated ions of the metal, what, in turn, provides decrease of values of specific electric conductivity of the solution. Strong decrease is observed at 30 min. Further decrease is slight up to 48 h of interaction of the polymer with the salt solution.

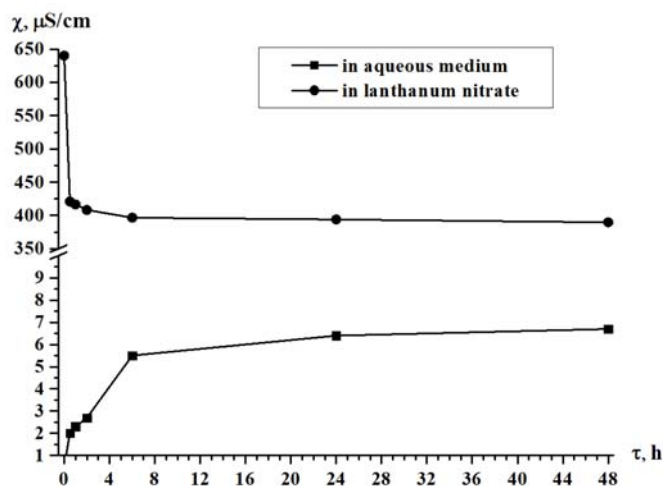


Figure 10 – Dependence on specific electric conductivity of P2M5VP hydrogel in aqueous medium and lanthanum nitrate solution versus of duration

Obtained results on electric conductivity provides conclusion that sorption of lanthanum ions by hP2M5VP occurs due to coordination mechanism.

Impact of presence of hydrogel of poly-2-methyl-5-vinylpyridine on pH of water medium and lanthanum nitrate solution in time is shown on figure 11. Change of pH of water occurs similarly to changes of hydrogel of P4VP. During first 6 h there is sharp decrease of protons concentration. It is due to predominance of binding process over protons release in the solutions. After 24 h pH increase occurs more slightly in comparison with initial time moment. Final values of pH of water solution are observed at 48 h of interaction of basic polymer hydrogel of P2M5VP with solution.

Proton release is also occurred during lanthanum sorption by hydrogel of P2M5VP. Ionization of this polybasis occurs due to formation of coordination

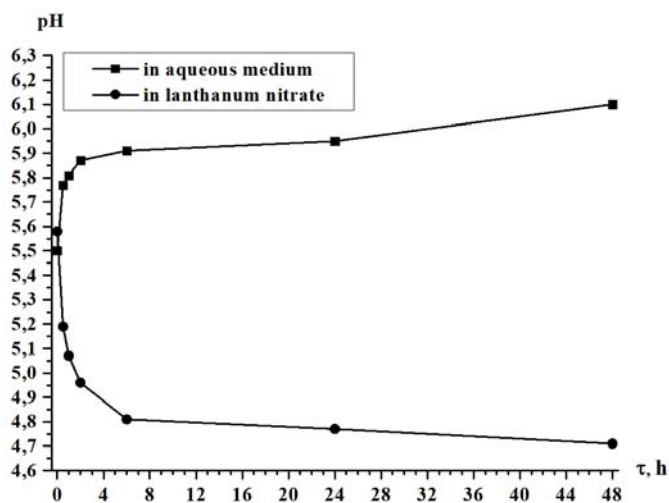


Figure 11 – Dependence on pH of P2M5VP hydrogel in aqueous medium and lanthanum nitrate solution versus of duration

bonds similarly to P4VP. Overwhelming majority of hydrogen ions is released during 6 h. After 24 h of interaction of polymer hydrogel of poly-2-methyl-5-vinylpyridine with lanthanum nitrate solution proton release process is so insignificant that it is possible to conclude that electrochemical equilibrium is set.

Curves of swelling degree of hP2M5VP dependence from time in aqueous medium and lanthanum nitrate solution are shown on figure 12. As known, hydrogel of P2M5VP is weak polybasis and swells very slightly. Sharp increase

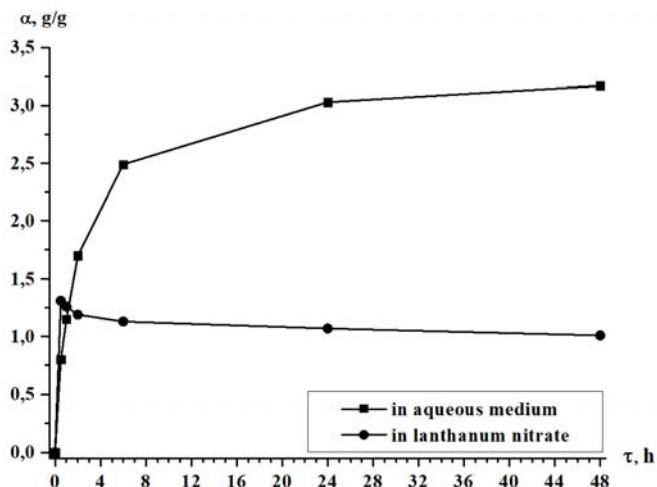


Figure 12 – Dependence on swelling degree of P2M5VP hydrogel in aqueous medium and lanthanum nitrate solution versus of duration

of the hydrogel's swelling in initial moment of time in water can be explained by the fact that there are conformational changes in structure of macromolecule in result of ionization of the hydrogel. It should be noted that significant increase of swelling degree of hydrogel is observed during first 6 hours of interaction. Maximum values of swelling degree are observed in water at 48 h.

Behavior of hydrogel of P2M5VP in lanthanum nitrate solution is rather different from it's behavior in water. There is an increase of swelling degree of the polybasis for the first 30 min of contact with further decrease of this parameter due to conformational changes in macromolecular structure in result of rare-earth metal sorption. Minimum values of swelling degree of basic hydrogel of P2M5VP are seen at 48 h of interaction of polymer hydrogel with the salt solution.

### **Conclusion.**

1. Electrochemical behavior of hydrogels PAA, PMAA, P4VP and P2M5VP in aqueous medium shows that during the process there are occurrence of the following changes: specific electric conductivity increases due to dissociation of water molecules and carboxyl groups; pH decreases at presence of polyacids what points to carboxyl groups dissociation and pH increases at presence of polybases what points to partial binding of protons formed as result dissociation of water molecules.

2. Conformational behavior of hPAA, hPMAA, hP4VP, hP2M5VP in water medium points to the fact that rare-crosslinked polymer hydrogels of acid and basic nature undergo swelling. The most intensive swelling occurs during 6 h after beginning the contact of the macromolecules with water.

3. Electrochemical properties of lanthanum nitrate solution point to sorption of rare-earth metal by hPAA, hPMAA, hP4VP, hP2M5VP. This is evidenced by decrease the specific electric conductivity and pH. Swelling degree of hPAA, hPMAA, hP4VP, hP2M5VP in lanthanum nitrate solution also decreases due to sorption of lanthanum ion.

4. Study of behavior of individual rare-crosslinked hydrogels of PAA, PMAA, P4VP and P2M5VP provides conclusion that nature of medium (water or lanthanum nitrate) impacts on change of electrochemical and conformational properties of the initial macromolecules.

**Acknowledgment.** The work was financially supported (the work was made due to the grant funding of 2 Projects: AP05131302 and AP05131451) by the Committee of Science of Ministry of education and science of the Republic of Kazakhstan.

### **REFERENCES**

- [1] Morita M., Shirai T., Egashira M., Yoshimoto N. Conductance behavior of polymeric ion-gel containing magnesium salt // *Electrochemistry*. 2005. Vol. 73, N 8. P. 579-581.
- [2] Patrick Brian O., Stevens Cecilia L., Storr Alan, Thompson Robert C. Coordination polymers incorporating copper (II) and manganese (II) centers bridged by pyridinedicarboxylate ligands: structure and magnetism // *Polyhedron: International Journal for Inorganic and Organometallic Chemistry*. 2005. Vol 24, N 16-17. P. 2242-2249.

[3] Tokuyama Hideaki, Kanehara Akifumi. Temperature swing adsorption of gold (III) ions on poly(N-isopropylacrylamide) gel // *React. and Funct. Polym.* 2007. Vol. 67, N 2. P. 136-143.

[4] Wasikiewicz Jaroslaw M., Mitomo Hiroshi, Seko Noriaki, Tamada Masao, Yoshii Fumio. Platinum and palladium ions adsorption at the trace amounts by radiation crosslinked carboxymethylchitin and carboxymethylchitosan hydrogels // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 104, N 6. P. 4015-4023.

[5] Bari Fazlul, Begum Noorzahan, Baharin Jamaludin Samsul, Hussin Kamarudin. Extraction and separation of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) by sol-gel silica immobilized with Cyanex 272 // *Hydrometallurgy.* 2009. Vol. 96, N 1-2. P. 140-147.

[6] Blokhin A.A., Maltseva E.E., Murashkin Yu.V., Mikhailenko M.A. Sorption of rhenium and molybdenum of gel and macroporous weakly basic anion exchangers from sulfuric acid solutions // *Materials of 13<sup>th</sup> Материалы 13 All-Russian symposium with participation of foreign scientists.* M., 2009. P. 169.

[7] Chopabayeva N.N. Study of sorption properties of new nitrogen-containing ion exchangers based on wood with respect to gold (III) ions // *Rus. j. appl. chem.* 2009. N 82. P. 556-562.

[8] Zheng Yian, Hua Shuibo, Wang Aiqin. Adsorption behavior of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solutions onto starch-g-poly(acrylic acid)/sodium humate hydrogels // *Desalination: International Journal of the Science and Technology of Water Desalting.* 2010. Vol. 263, N 1-3. P. 170-175.

[9] Takada Kazutake, Shibata Atsushi, Yuchi Akio Control of Ag<sup>+</sup> permeation by Na<sup>+</sup> concentration on the basis of volume change in poly(acrylic acid) gel // *Chem. Lett.* 2010. Vol. 39, N 9. P. 970-971.

[10] Horkay Ferenc, Basser Peter J., Hecht Anne-Marie, Geissler Erik Structural investigations of a neutralized polyelectrolyte gel and an associating neutral hydrogel // *Polymer: The International Journal for the Science and Technology of Polymers (including Polymer Communications).* 2005. Vol. 46, N 12. P. 4242-4247.

[11] Kondrashova Yu.G., Safronov A.P. Permanent swelling of hydrogels of polyacrylic and polymethacrylic acids // *Abstracts of the 16th Russian Youth Scientific Conference, dedicated to the 85th anniversary of the birth of Professor V. P. Kochergin.* Ekaterinburg, 2006. P. 232-233.

[11] Kim Seon Jeong, Yoon Seoung Gil, Kim Sun I. Effect of the water state on the electrical bending behavior of chitosan/poly(diallyldimethylammonium chloride) hydrogels in NaCl solutions // *J. Polym. Sci. B.* 2004. Vol. 42, N 5. P. 914-921.

[12] Chen Li, Yu Xiao, Li Qingya Reswelling behavior of polycation hydrogels carrying charges on the chain backbone by two-step surfactant bindings // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. Vol. 102, N 4. P. 3791-3794.

[13] Sitnikova N.L., Malyshkina I.A., GavriloVA N.D., Philippova O.E. Role of the nature of counterions on the swelling behavior and dielectric properties of poly(methacrylic acid) gels in methanol // *Proceedings of 4 International Symposium Molecular Order and Mobility in Polymer Systems.* SPb., 2002. P. 229.

## Резюме

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

ПОЛИАКРИЛ ЖӘНЕ ПОЛИМЕТАКРИЛ ҚЫШҚЫЛДАРЫ МЕН  
ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИН ЖӘНЕ ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИН  
ГИДРОГЕЛЬДЕР ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ  
КОНФОРМАЦИЯЛЫҚ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ СУДАҒЫ ЖӘНЕ ЛАНТАН НИТРАТЫ

**Аннотация.** Су ортасында және лантан нитратының ерітіндісінде полиакрил қышқылының (ПАҚг), полиметакрил қышқылының (ПМАҚг), поли-4-винилпиридиннің (П4ВПг) және поли-2-метил-5-винилпиридиннің (П2М5ВПг) сирек торлан-

ған гидрогельдердің электрохимиялық және көлемдік-гравиметрлік қасиеттері кондуктометрия және рН-метрия әдістерімен зерттелген. Су ортасында нақты электротөзігіштігінің жоғарылауы, қышқыл гидрогельдер үшін рН төмендеуі, негізгі гидрогелдер үшін рН-нің ұлғаюы және ісік дәрежесінің жоғарылауы анықталды. Ең күшті өзгерістер 6 сағаттан кейін байқалады, содан кейін өсім қарқынды емес, бұл тепе-теңдікке көзқарасты көрсетеді. Лантаның нитратының ерітіндісінде электротөзігіштігі азаяды, рН төмендейді, ал ісіну деңгейі төмендейді, бұл лантаның иондарының полиакридтер мен поли-негіздермен сорбциясын көрсетеді.

**Түйін сөздер:** гидрогельдер, полиакрил қышқылы, полиметакрил қышқылы, поли-4-винилпиридин, поли-2-метил-5-винилпиридин.

### Резюме

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

#### ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО И КОНФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ГИДРОГЕЛЕЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ, А ТАКЖЕ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА И ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА В ВОДНОЙ СРЕДЕ И В РАСТВОРЕ НИТРАТА ЛАНТАНА

**Аннотация.** Исследовано электрохимическое и объемно-гравиметрическое поведение редкосшитых полимерных гидрогелей полиакриловой кислоты (гПАК), полиметакриловой кислоты (гПМАК), поли-4-винилпиридина (гП4ВП) и поли-2-метил-5-винилпиридина (гП2М5ВП) в водной среде и растворе нитрата лантана методами кондуктометрии и рН-метрии. Установлено, что в водной среде происходит возрастание удельной электропроводности, снижение рН для кислотных гидрогелей, увеличение рН для основных гидрогелей и увеличение степени набухания. Причем наиболее сильные изменения наблюдаются на протяжении 6 ч, далее рост не столько интенсивный, что указывает на приближение к состоянию равновесия. В растворе нитрата лантана происходит снижение электропроводности, уменьшение рН и уменьшение значений степени набухания, что указывает на сорбцию ионов лантана поликислотами и полиоснованиями.

**Ключевые слова:** гидрогели, полиакриловая кислота, полиметакриловая кислота, поли-4-винилпиридин, поли-2-метил-5-винилпиридин.

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

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

## INFLUENCE OF LONG-RANGE EFFECT BETWEEN POLYMETHACRYLIC ACID AND POLY-4-VINYLPYRIDINE HYDROGELS ON THE SORPTION ABILITY TO LANTHANUM IONS

**Abstract.** The phenomenon sorption of lanthanum ions by polymethacrylic acid hydrogel (gPMAA) and poly-4-vinylpyridine hydrogel (gP4VP) intergel system was studied. It was established that the structure of the basic hydrogel significantly influence the self-organization of the PMAA hydrogels. Hydrogels mutual activation in an aqueous medium, particularly dependencies of swelling coefficient, specific electric conductivity and pH of water solutions are studied. The lanthanum ions extraction degree by individual hydrogels PMAA and P4VP was 71% and 59%, respectively. At ratio4:2 (67% of gPMAA-33% gP4VP), up to 90% lanthanum ions were recovered. The individual PMAA and P4VP polymer hydrogels have relatively low values of the polymer chain binding degree 1.34% and 0.79%, respectively.

The obtained results indicate the possibility of creating selective intergel systems for lanthanum ions production.

**Keywords:** intergel system, sorption, remote interaction,  $\text{La}^{3+}$  ions, hydrogels, poly-methacrylic acid, poly-4-vinylpyridine.

**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]. Rare earth elements and their compounds are widely distributed in the chemical industry, for example, in the production of pigments, varnishes and paints, certain explosives, special steels and alloys, as degasifiers [3].

Mutual activation of polymer hydrogels leads to significant changes in their electrochemical and conformational properties. It should be noted that in previous studies, the initial polymers were applied in a dry state. Remote interaction is carried out by the following processes: rapid - hydration, ionization, dissociation, association and slow - change in the conformational state of inter-node links. It is obvious that the initial state of the rare-crosslinked hydrogels should influence the rate of interactions in the intergel system (figure 1). Swollen polymers are better subjected to mutual activation due to the fact that the macromolecular coil unfolds during swelling, as a result, the activity of functional groups increases. In connection with this, the purpose of this work was to study the sorption ability of



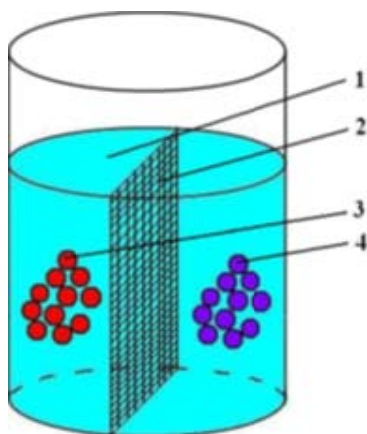


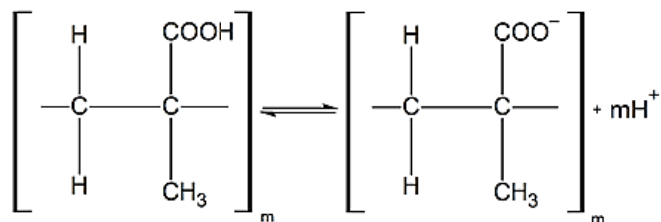
Figure 1 – Intergel system: 1 – solution, 2 – membrane, 3 – acid hydrogel, 4 – base hydrogel.  
Intergel systems – multicomponent systems, which consist of two or more hydrogels and solution.  
Important moment: there is no direct contact between polymers

the gPMAA-gP4VP intergel system consisting of preliminary swollen hydrogels with respect to lanthanum ions.

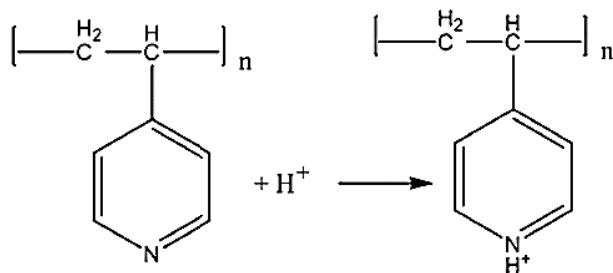
As a result of previous studies [4-7], it was established that the remote interaction of polymer hydrogels in intergel systems leads to significant changes in the conformational state as a result of their self-organization. In connection with this, the aim of this work was to study the effect of the second component (poly-base) on the self-organization of polymer hydrogels of polymethacrylic acid in the intergel system, as well as the study of the sorption properties of the gPMAA-gP4VP intergel systems with respect to lanthanum ions.

Two main reactions occur in intergel systems:

1. Acid hydrogel dissociation:



2. Binding of cleaved proton by nitrogen heteroatom:



Mutual activation of hydrogels due to proton binding by poly-4-vinylpyridine [13].

*Long-distance interactions mechanism. Pair of next reactions may explain long-distance interactions between two hydrogel specimens [8]:*



Normally reactions (1) and (2) do not break up the electric neutrality of a system, but in our case the first reaction takes place in volume of one specimen, and the other occurs in volume of sample which is placed at relatively long distance. Hydrogen ions generated in volume of the first sample are chemically bonding by neighboring specimen. In other words, polymethacrylic acid gel (reaction 1) may be considered as a donor, and the gel-2 as an acceptor of protons (reaction 2). Consequently, both gels obtain non-zero electrostatic charge (figure 2), and behavior of the system now is determined by macroscopic charge distribution.

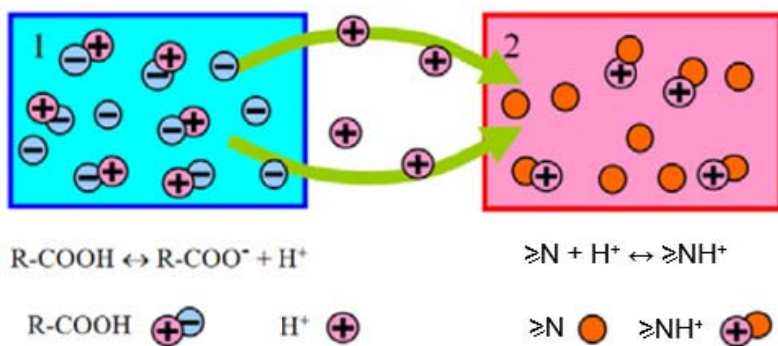


Figure 2—Formation of macroscopic charge at long-distance interaction between acceptor and donor networks [8]

First, non-zero charge of each specimen leads to repulsion of charged functional groups of each gel from each other. It is necessary to underline, that charges of functional groups inside each gel actually is moveable. Their motion

has the same mechanism as holes conductivity in semiconductors. A proton may disconnect from a  $-\text{COOH}$  group and join to neighbor dissociated  $-\text{COO}^-$  group. Totally, such process may be considered as motion of  $-\text{COO}^-$  charged «particle». Repulsion of such negative particles leads to formation of a thin charged layer at surface of a specimen, which take part in long-distance interaction with acceptor of protons, while the degree of dissociation of weak carbon acid is low.

The lanthanum ions sorption by the gPMAA-gP4VP intergel system occurs by ionic and coordination mechanisms[8].

Electrochemical processes usually occur under condition of electric neutrality of a system as whole and its macroscopic parts separately. A set of electrochemical reactions may be quite complicated, but the deviations from neutrality usually have scale determined by Debye length only, i.e. known types of chemical processes cannot result in appearance of macroscopic electric charge and electric currents.

At the same time, appearance of macroscopic electric charge (as well as electric current of pronounceable magnitude) in biological systems is a result of chemical reactions. The most important example is electric activity of biological neuron networks.

Now we report that organic chemical reaction directly resulting in charging of a macroscopic specimen is observed. Non-zero macroscopic charge appears during long-distance interactions between two polymer hydrogels, when one network is a cross-linked poly-acid, which generates moveable hydrogen ions, and another cationic hydrogel can take part in a chemical reaction of bonding of mentioned ions [8].

High sorption degree of polymers in intergel systems is due to the absence of counter ions at ionized groups. This is consequence of intergel interactions, result of which is mutual activation of hydrogels and uncompensated charges formation along the polymer chain. Uncompensated charge is formed due to cleavage of proton from carboxyl groups during dissociation of acid hydrogel and binding of this ion with heteroatom of polybasis in an aqueous medium. Wherein charge density of basic hydrogels is limited by dissociation degree of acid hydrogel. Subsequently both hydrogels are ionized and do not have counter ions at major part of functional groups. Formation of ionized groups is caused by conformational changes of internode links of polymer chains due to what unfolding of macromolecular globe takes place. In this regard, the next goal of this work is to study the impact of dry initial state of polymer hydrogels of PMAA and P4VP on electrochemical and volume-gravimetric properties of gPMAA-gP4VP intergel system. Feature of ionization process in intergel systems is in absence of counter ions at ionized groups. This is consequence of intergel interactions, in result, there is an occurrence of hydrogels mutual activation and uncompensated charges formation along the polymer chain. Uncompensated charge is formed due to proton cleaving from carboxyl group during acid hydrogel dissociation and association of this ion by heteroatom of basic hydrogel in an aqueous medium. In this case charge density of basic hydrogels is limited by dissociation degree of acid hyd-

rogel. Consequently, both hydrogels are ionized and do not have counter ions at charged links. The result is an increased sorption ability in comparison with individual hydrogels.

Polymer hydrogels usually are considered as intelligent materials, and their advanced applications are developing in this way. In particular, different biomimetics and biomodeling applications are discussing widely in current literature [8].

Interactions between different types of hydrogels are much less investigated than hydrogels themselves; one can find only separate reports on this subject in current literature [9, 10]. Besides, cited articles [9,10] are devoted to contact interactions of hydrogels. Now we report about sufficiently new phenomena, which demonstrate possibility of electrochemical interactions between specimens placed at quite long distance from each other [8]

Republic of Kazakhstan – is one of the largest regions in the world, which has significant reserves and prospects for expanding of the mineral resource base of rare and rare earth metals. Today, however, the production of rare metals, rare earth metals and their compounds in Kazakhstan can be characterized as unstable, not corresponding to its potential. In some enterprises production of these metals decreased and suspended.

Meanwhile, in view of modern and perspective requirements of science and technology development in the world demand for rare metal and rare earth products increases, and production of pure rare and rare earth metals and their compounds is highly profitable. Hence, for Republic of Kazakhstan priority direction in future – production, selection, production of pure rare and rare-earth metals and their compounds. Previous studies showed that in result of remote interaction hydrogels, which are in intergel systems, have significant changes in volume-gravimetric, sorption properties [1-3]. Hydrogels long-range effect (Jumadilov effect) may be a basis for creation of new technologies in hydrometallurgy, wastewater treatment, industrial and biological solutions, and in other areas, in which there is a necessity in selective separation, concentration and extraction of different charged particles [11].

## EXPERIMENTAL PART

**Equipment.** Optical density measurements for the subsequent calculation of the lanthanum (III) nitrate concentration were made using a Jenway-6305 (SC) spectrophotometer.

**Materials.** The studies were carried out in a lanthanum (III) nitrate hexahydrate solution. The hydrogels of polymethacrylic acid were synthesized in the presence of the cross-linking agent N,N-methylene-bis-acrylamide and the oxidation-reduction system  $K_2S_2O_8$ - $Na_2S_2O_3$ . The poly-4-vinylpyridine hydrogel (gP4VP) was synthesized by Sigma-Aldrich (2% cross-linking agent). The synthesized hydrogels in the aqueous medium constituted the intergel pair «poly-methacrylic acid hydrogel – poly-4-vinylpyridine hydrogel» (gPMAA-gP4VP).

The hydrogels swelling degrees were:  $\alpha$  (gPMAA) = 20.65 g/g and  $\alpha$  (gP4VP) = 2.65 g/g.

**Experiment.** The experiments were carried out at room temperature. The research of this intergel system was carried out as follows: the calculated amount of each hydrogel in dry form was placed in special polypropylene nets, the pores of which are permeable to low molecular ions and molecules, but impermeable to the dispersion of hydrogels. Then, an aliquot was taken for subsequent optical density measurements.

*Methodology of lanthanum ions determination.* The method for lanthanum ions determining in solution was based on the formation of a colored complex compound of the organic analytic reagent arsenazo (III) with lanthanum ions [12].

Extraction (sorption) degree ( $\eta$ ) was calculated by the following equation:

$$\eta = \frac{C_{\text{initial}} - C_{\text{residual}}}{C_{\text{initial}}} \times 100\%$$

where  $C_{\text{initial}}$  is the initial concentration of lanthanum in solution, g/L;  $C_{\text{residue}}$  is the residual concentration of lanthanum in solution, g/L.

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

$$\theta = \frac{v_{\text{sorbed}}}{v} \times 100\%$$

where  $v_{\text{sorbed}}$  – the quantity of polymer links with sorbed lanthanum, 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:

$$Q = \frac{v_{\text{sorbed}}}{m_{\text{sorbent}(s)}}$$

where  $v_{\text{sorb}}$  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 electrochemical, volumetric-gravimetric properties of the polymethacrylic acid hydrogel.* During the interaction of polymethacrylic acid hydrogel with an aqueous medium, various changes in the electrochemical properties of water occur. Figure 3 demonstrates the dependence of the specific electrical conductivity of the aqueous solution on time in the presence of the PMAA hydrogel. The dependence curve clearly shows that the electrical conductivity values increase with time. A strong increase occurs in the first 6 hours of

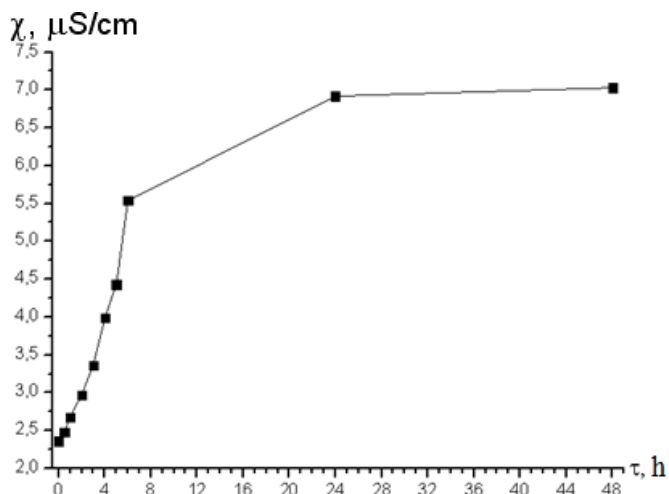


Figure 3 – Kinetics of the electrical conductivity change of the PMAA hydrogel in aqueous medium versus duration

interaction of the polymethacrylic acid hydrogel with the solution. This is facilitated by the dissociation of functional groups on the inter-node links of the macromolecule. After that, up to 48 hours, there is practically no increase in the electrical conductivity, which in turn leads to the conclusion that the system has reached a state of equilibrium.

Figure 4 shows the pH change of PMAA hydrogel in aqueous medium versus duration. At the initial time, the pH significantly decreases in value indicating that protons released into the solution upon dissociation of the carboxyl groups.

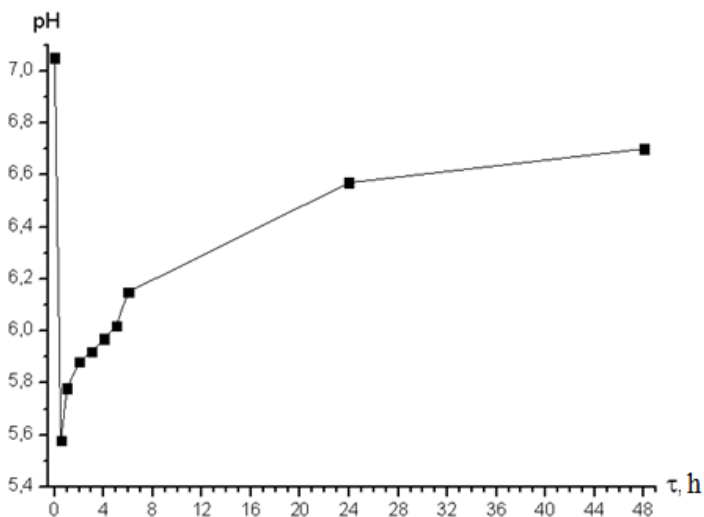


Figure 4 – Kinetics of the pH change of PMAA hydrogel in aqueous medium versus duration

Then, there is an intensive growth of pH from 5.56 to 6.6 during 24 hours. The main reason for this phenomena is the decomposition of associates within the macromolecule, followed by the addition of protons to carboxylate-formed anions. It should be noted that in this case intramolecular associates are stronger than in the structure of polyacrylic acid. This is due to the higher degree of hydrophobicity of the polymethacrylic acid hydrogel.

Figure 5 demonstrates the dependence of the swelling coefficient of the polymethacrylic acid hydrogel. As can be seen from the figure, a sharp increase in swelling is observed during 1 hour. This is due to the functional carboxyl groups' dissociation and the unfolding of the polymer globe. Less intensive increase is observed within 6 hours. Further, the increase in the swelling coefficient occurs slowly, which allows one to conclude that equilibrium in the system is reached.

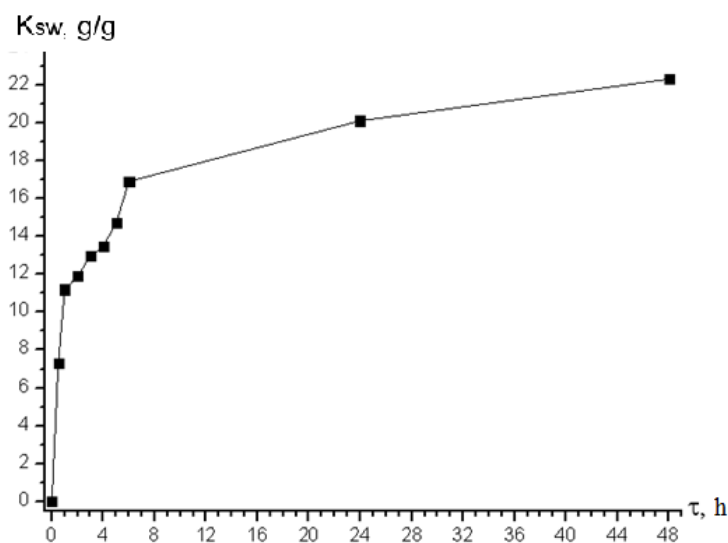


Figure 5 – Kinetics of swelling coefficient change of the PMAA hydrogel in aqueous medium versus of duration

*The study of the electrochemical and volumetric-gravimetric properties of the poly-4-vinylpyridine hydrogel.* The dependence of the specific electrical conductivity of the aqueous solution on time in the presence of poly-4-vinylpyridine hydrogel is shown in figure6. The obtained results indicate that the conductivity values decrease with time. This is due to the fact that the binding of protons by nitrogen heteroatoms of vinyl pyridine occurs,  $H^+$  formed as a result of the process of water molecules dissociation. As can be seen from the figure, a significant reduction occurs within 6 hours after the initiation of the poly base interaction with the aqueous solution. Then, there is a slight decrease in electrical conductivity up to 48 hours.

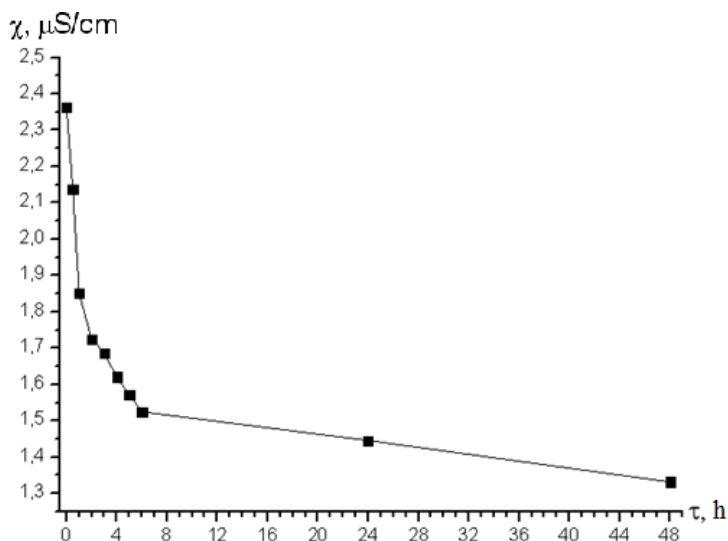


Figure 6 – Kinetics of swelling coefficient change of the P4VP hydrogel in aqueous medium versus of duration

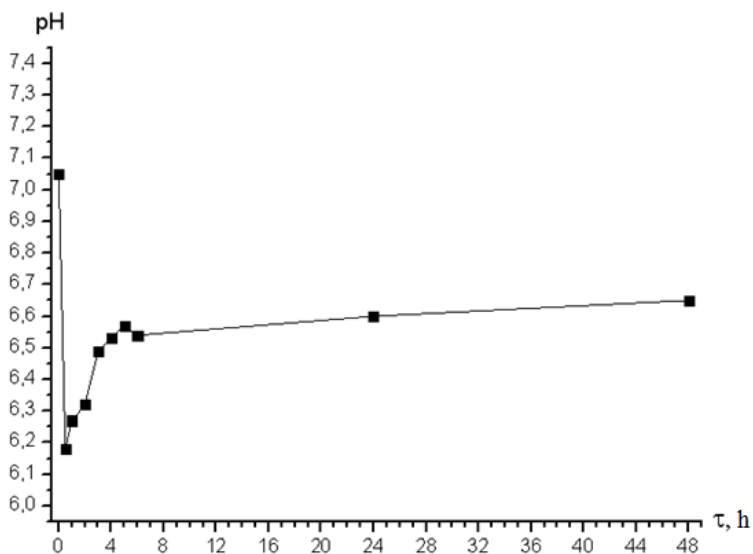


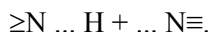
Figure 7 – Kinetics of pH change in the presence of P4VP hydrogel

Figure 7 shows the dependence of the hydrogen ion concentration on time. As can be seen from the figure, at the initial moment of time, a gradual increase in the proton concentration occurs, then their content in the solution decreases, indicating that the proton is associated with a polybase. At the initial instant of time, the polybase, as evidenced by the high values of their concentration, weakly binds the protons. Then, after 6 hours, the degree of their association increases,



and the concentration of hydrogen ions in the solution decreases. This leads to an increase in the pH of the medium.

Swelling of poly-4-vinylpyridine hydrogel occurs rather intensively during 1 hour, then swelling decreases. The main reason for the decrease in swelling can be the folding of the macromolecule polymer globe. This is due to the intra-molecular cross-links formation, such as



As can be seen from figure 8, after 24 hours the swelling coefficient remains practically unchanged. In other words, we can say that the state of equilibrium is reached.

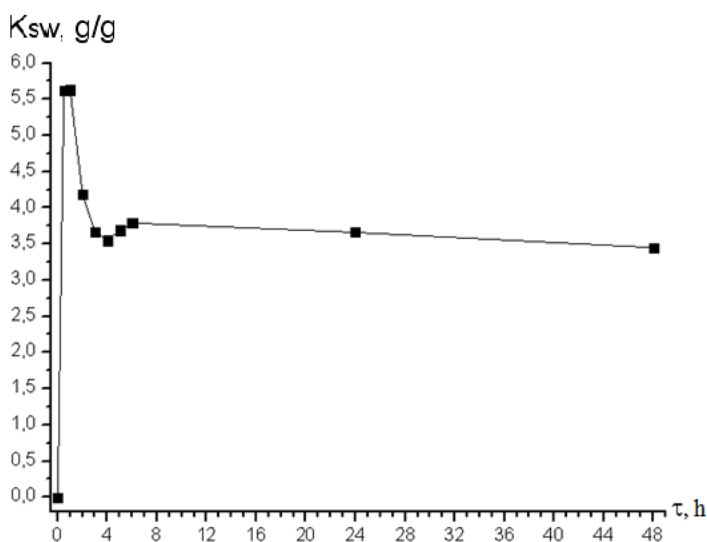


Figure 8 – Kinetics of the P4VP hydrogel swelling ratio change

*Mutual activation of hydrogels in the intergel system of polymethacrylic acid hydrogel - poly-4-vinylpyridine hydrogel.* In the process of remote interaction of hydrogels in the gPMAA-gP4VP intergel system, the specific electric conductivity of aqueous solutions changes. The dependence of the specific electrical conductivity on the molar ratio of hydrogels in time is shown in figure 9. As can be seen from the graph, the increase in electrical conductivity occurs at a ratio of gPMAA:gP4VP = 3:3 over the entire time of the remote interaction. The maximum electrical conductivity reached after 48 hours. The minimum values of the electrical conductivity are noted in the region of presence of only the poly-base (gPMAA:gP4VP ratio=0:6), which is due to its weak dissociation.

The dependence of the hydrogen ions concentration is presented in figure 10. As can be seen from the figure, the increase in the concentration of hydrogen ions occurs at a ratio of gPMAA:gP4VP = 3:3. If we compare these data with the data

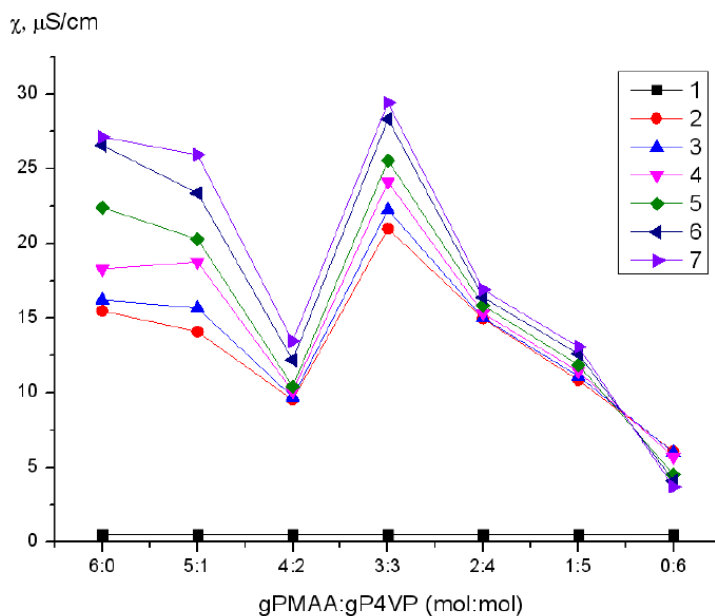


Figure 9 – Dependence on the specific electrical conductivity of aqueous solutions versus the mole content of hydrogels at various duration.

Description of curves: 1 – 0 h; 2 – 1 h; 3 – 3 h; 4 – 6 h; 5 – 24 h; 6 – 48 h

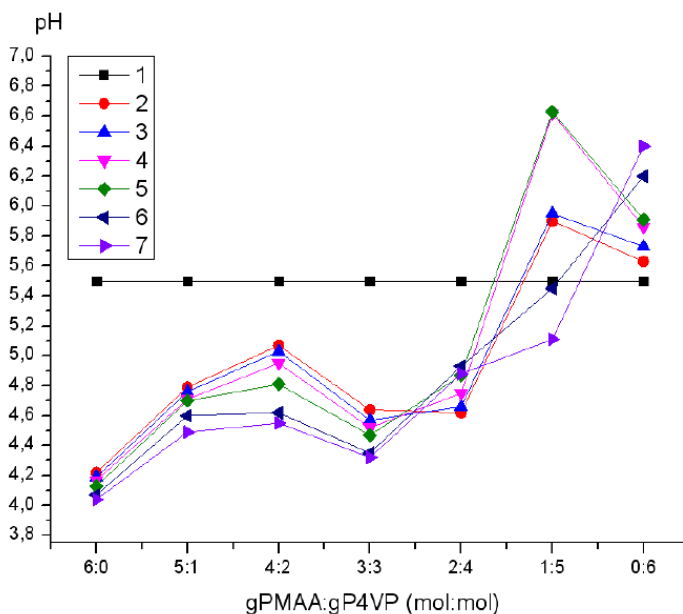


Figure 10 – pH dependence of aqueous solutions versus the mole content of hydrogels at various duration.

Description of curves: 1 – 0 h; 2 – 0.5h; 3 – 1h; 4 – 2h; 5 – 6h; 6 – 24h; 7 – 48 h

on the electrical conductivity, then we can conclude that at this ratio the process of carboxyl groups dissociation predominates over the process of attaching protons with vinylpyridine.

A significant decrease in the concentration of  $H^+$  ions occurs at a ratio of  $gPMAA:gP4VP = 1:5$ . In the case of specific electric conductivity, at the same ratio, it is clear that the electrical conductivity values are low. The result of this is the formation of the same charged functional groups without counterions. And as a consequence - the transition of acid and basic hydrogels into a highly ionized state.

Figure 11 shows the dependence of the swelling coefficient of the acid hydrogel polymethacrylic acid on the molar ratio of hydrogels in the  $gPMAA:gP4VP$  intergel system over time. The increase in the swelling coefficient of the polyacid occurs gradually with time increasing. Moreover, it should be noted that the increase in  $K_H$  occurs with an increase in the concentration of the poly base in the solution. The minimum swelling occurs in the presence of only the polyacid in the solution (ratio  $gPMAA:gP4VP=6:0$ ). The maximum swelling of the polymethacrylic acid hydrogel occurs at a ratio of  $gPMAA:gP4VP = 1:5$  after 48 hours of remote interaction of the hydrogels. This is due to the predominance of the proton association process over the dissociation of carboxyl groups. The result of this is the transition of the acid hydrogel into a highly ionized state.

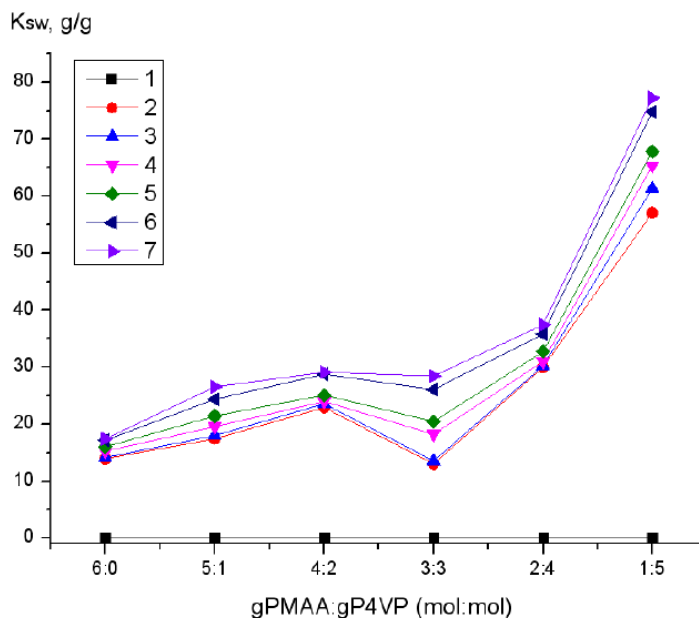


Figure 11 – Dependence of the  $gPMAA$  swelling ratio in the presence of  $gP4VP$  on the molar content of hydrogels at various duration.

Description of curves: 1 – 0 h; 2 – 1 h; 3 – 3 h; 4 – 6 h; 5 – 24 h; 6 – 48 h

Figure 12 shows the dependence of the swelling coefficient of the main hydrogel poly-4-vinylpyridine on the mole ratio of hydrogels in the gPMAA:gP4VP intergel system over time.

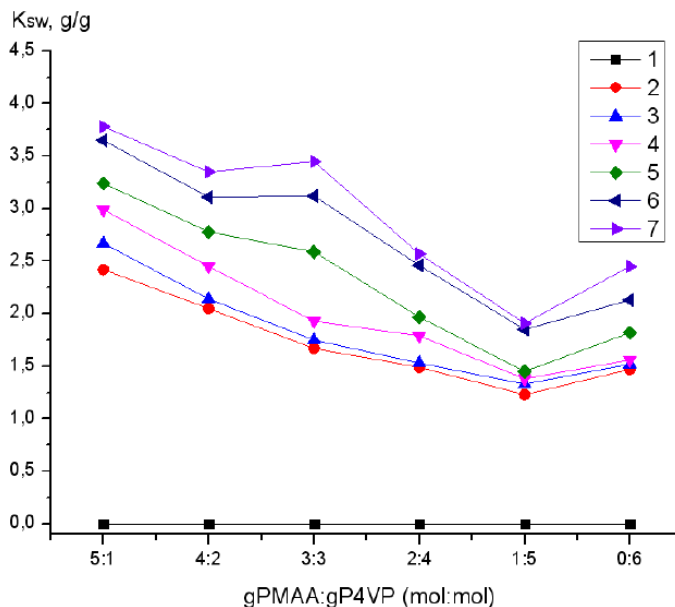
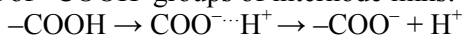


Figure 12 – Dependence of the gP4VP swelling ratio in the presence of gPMAA on the molar content of hydrogels at various duration.  
Description of curves: 1 – 0 h; 2 – 1 h; 3 – 3 h; 4 – 6 h; 5 – 24 h; 6 – 48 h

As the percentage of poly-acid increases, the swelling coefficient of the poly-base increases. The minimum swelling of the poly-base occurs at a ratio of gPMAA:gP4VP = 1:5. This is due to the formation of intramolecular cross-links  $\geq N \dots H + \dots N \equiv$ , which results in folding of the polymer globe and a decrease in swelling. The maximum swelling area is the ratio of gPMAA:gP4VP = 5:1, with  $K_H$  taking the maximum values at this ratio after 48 hours.

*Study of mutual activation of hydrogels gPMAA and gP4VP in intergel system.* In presence of intergel system in an aqueous medium, there is an occurrence of various processes, which influence the ionic equilibrium in solution. Such processes are:

1. Dissociation of  $-\text{COOH}$  groups of internode links:

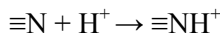


It should be noted that dissociation occurs stepwise: firstly, there is ionization with ionic pairs formation, after that ionic pairs partially dissociate on separate ions.

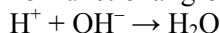
2. Ionization and partial dissociation of nitrogen heteroatom in pyridine ring:



3. Interaction of nitrogen heteroatom with proton, which was cleaved from carboxyl group:



4. Formation of water molecules by interaction of  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  ions, which were formed in result of reaction of functional groups with water molecules:



*Lanthanum ions extraction by the gPMAA-gP4VP intergel system.* The dependence of lanthanum ions extraction degree by the gPMAA-gP4VP intergel system on the mole ratio of hydrogels in time is shown in figure 13. The maximum amount of lanthanum ions was extracted by the gPMAA-gP4VP intergel system at the ratio of hydrogels 4:2 (67%gMPAA-33%gP4VP). The degree of lanthanum ions extraction after 24 hours at this ratios was 90%. The obtained results indicate that the degree of lanthanum ions extraction by individual hydrogels of polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine is low, the extraction rates were 71% and 59%, respectively. The remaining ratios of the intergel pair in the gPMAA-gP4VP intergel system also have much higher lanthanum ion extraction rates compared to the lanthanum ions extraction of the PMAA and P4VP individual hydrogels.

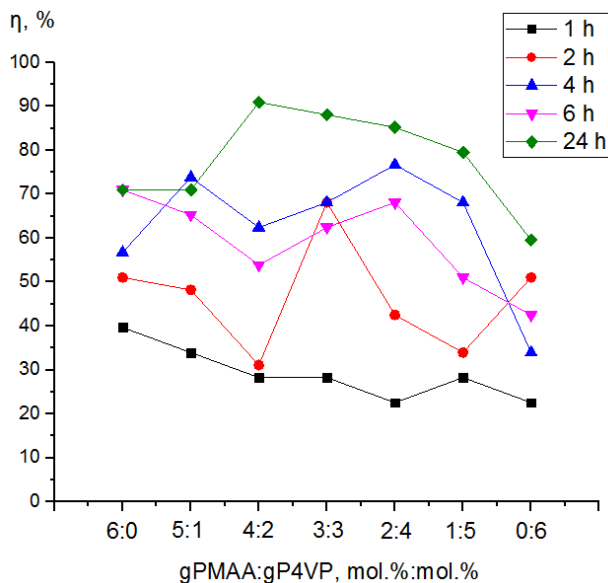


Figure 13 – The dependence of the lanthanum ions extraction degree by the gPMAA-gP4VP intergel system on the mole ratio of hydrogels in time

Figure 14 shows the dependence of the polymer chain binding degree (in relation to lanthanum ions) of the gPMAA-gP4VP intergel system in time. The maximum value of the polymer chain binding degree in the intergel system after 24 hours was 1.52% at ratio of gPMAA-gP4VP 4:2. The polymer chain binding

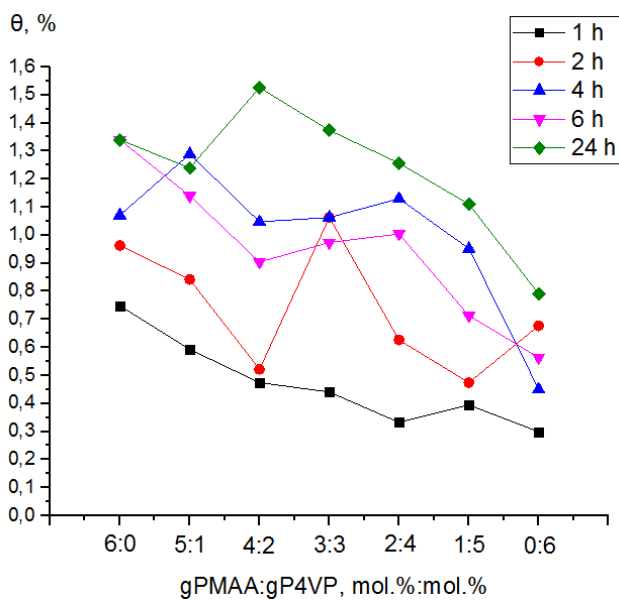


Figure 14 – The dependence of the polymer chain binding degree of the gPMAA-gP4VP intergel system on time in the lanthanum (III) nitrate hexahydrate medium

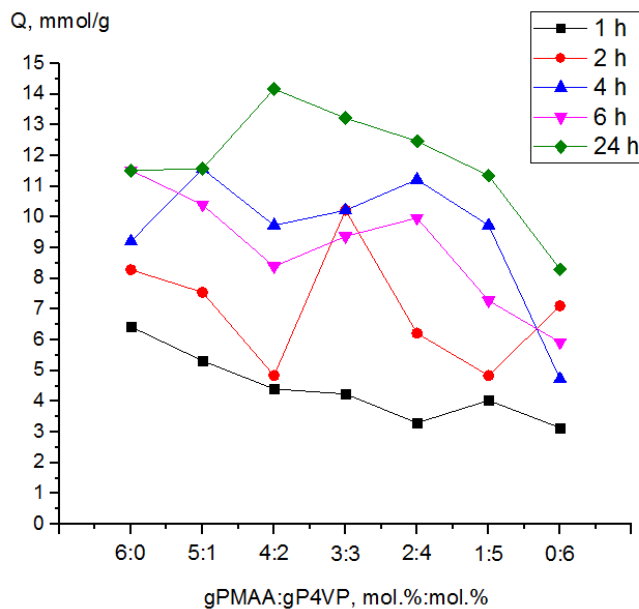


Figure 15 – The dependence of the effective dynamic exchange capacity of the gPMAA-gP4VP intergel system on the mole ratio of hydrogels in time

degree values of polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine individual hydrogels after 24 hours were 1.34% and 0.79%, respectively. At 2 hours of sorption, a certain increase in the polymer chain binding degree was achieved. At 4 and 24 hours, a significant increase in the polymer chain binding degree was observed; this is particularly noticeable for 4:2 and 3:3 ratios.

Figure 15 shows the dependence of the effective dynamic exchange capacity of the gPMAA-gP4VP intergel system on the molar ratio of hydrogels in time. The obtained data indicate that the mutual activation of polymer hydrogels in the intergel pair leads to a significant increase in the values of the exchange capacity in comparison with the individual hydrogels. The maximum value of the effective dynamic exchange capacity was achieved at gPMAA-gP4VP ratio of 4:2 at 24 hours of remote interaction of the hydrogels. Further remote interaction of polymer hydrogels indicates that the gPMAA-gP4VP intergel system approaches the equilibrium state which evidenced by slower growth of the effective dynamic exchange capacity as at the beginning of the remote interaction of the hydrogels.

### Conclusions.

1. Individual hydrogels PMAA and P4VP do not possess sufficiently high sorption properties. The maximum degree of lanthanum ions extraction is 71% and 59% for gPMAA and gP4VP, respectively.

2. The degree of lanthanum ions extraction in the intergel system reaches the maximum values of 90% at gPMAA-gP4VP ratio of 4:2 after 24 hours.

3. Individual polymer hydrogels PMAA and P4VP have relatively low values of the polymer chain binding degree (1.34% and 0.79%, respectively) with respect to lanthanum ions due to the absence of the mutual activation phenomenon.

4. The maximum value of the polymer chain binding degree in the intergel systems is 1.52% at gPMAA-gP4VP ratios of 4:2.

5. The obtained results show the possibility of creating lanthanum sorbents based on intergel systems where the conditions of activated hydrogels interaction with  $\text{La}^{3+}$  ions change.

6. Intergel systems on gPMAA-gP4VP hydrogels basis can be recommended for application in technologies of selective extraction of lanthanum ions from industrial solutions, which also may contain other ions of rare earth elements.

### REFERENCES

- [1] The Minor Metals Trade Association (MMTA) website <https://mmta.co.uk/metals/la/>
- [2] The Royal Society of Chemistry website <http://www.rsc.org/periodic-table/element/57/lanthanum>
- [3] Gupta C.K. Nagaiyar Krishnamurthy. Extractive metallurgy of rare earths. CRC Press, 2004. P. 441
- [4] Alimbekova B., Erzhet B., Korganbayeva Zh., Himersen H., Kaldaeva S., Kondauron R., Jumadilov T. Electrochemical and conformational properties of intergel systems based on the cross-linked 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.

[5] Alimbekova B.T., KorganbayevaZh.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.

[6] Jumadilov T.K., AbilovZh.A., Kaldayeva S.S., Himersen H., Kondaurov R.G. Ionic equilibrium and conformational state in intergel system based on polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels // Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research. 2014. Vol. 1. P. 253- 261.

[7] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kondaurov R.G., Khimersen H., Akhyzbekova 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.).

[8] Jumadilov T., Yermukhambetova B., Panchenko S., Suleimenov I. (2012). Long-distance Electrochemical Interactions and Anomalous Ion Exchange Phenomenon. AASRI Procedia, 3, 553–558. doi:10.1016/j.aasri.2012.11.087

[9] Kokufuta E., Ogawa K., Miyake M. Polyelectrolyte complex formation between anionic and cationic nanogels in salt-free aqueous solution // Abstr. 6th Int. Symp. “Polyelectrolytes”. Dresden, 2006.

[10] Karpushkin E.A., Keчек'yan A.S., Zezin A.B. Interpolyelectrolyte reaction between the particles of oppositely charged microgels, Polymer Science, 2006. B48, 301.

[11] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kondaurov R.G. Intergel systems inrecovery of precious and rare earth metals // International Journal Of Applied And Fundamental Research. 2015. N 1.

[12] Petrukhin O.M. Workshop on the physicochemical methods of analysis. M.: Khimiya, 1987. P. 77-80 (in Rus.).

[13] Jumadilov T., AbilovZh.,Kaldayeva S. et al. // J. Chem. Eng. Chem. Res. 2014. 4, 253.

## Резюме

*Т. Қ. Жұмаділов, Р. Г. Кондауров, С. А. Хакімжанов, А. М. Иманғазы*

### ЛАНТАН ИОНДАРЫН СОРБЦИЯЛАУ БАРЫСЫНДА ИНТЕРГЕЛЬДІ ЖҮЙЕДЕГІ ПОЛИМЕТАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫ ЖӘНЕ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИН ГИДРОГЕЛДЕРІНІҢ ӨЗІН-ӨЗІ ҰЙЫМДАСТЫРУЛАРЫ

Полиметакрил қышқылы гидрогелі (ПМАҚг) – поли-4-винилпиридин гидрогелі (П4ВПг) интергелді жүйесімен лантан иондарын сорбциялау процесі зерттелді. Полиметакрил қышқылы гидрогелінің өзін-өзі ұйымдастыруына негізгі гидрогелдің құрылымы көбірек әсер ететіні анықталды. ПМАҚ және П4ВП жекелеген гидрогелдерінің лантан иондарын сорбциялау дәрежесі сәйкесінше 71 және 59% құрайды. Гидрогелдердің 4:2(67%ПАҚг-33%П4ВПг) қатынасында 90% лантан сорбцияланды. ПАҚ және П4ВП гидрогелдері полимерлік тізбек бойында байланысу дәрежесі салыстырмалы түрде төмен мәндерге ие (сәйкесінше 1,34 және 0,79%).

**Түйін сөздер:** интергелді жүйе, өзін-өзі ұйымдастыру, сорбция,  $La^{3+}$  иондары, гидрогелдер, полиметакрил қышқылы, поли-4-винилпиридин.



### Резюме

*Т. К. Джумадилов, Р. Г. Кондауров, С. А. Хакімжанов, А. М. Имангазы*

#### ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА ДАЛЬНОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ГИДРОГЕЛЯМИ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА НА СОРБЦИЮ ИОНОВ ЛАНТАНА

Изучен процесс сорбции ионов лантана интергелевой системой гидрогель полиметакриловой кислоты (ПМАК) – гидрогель поли-4-винилпиридина (П4ВП). Установлено, что значительное влияние на самоорганизацию гидрогелей ПМАК оказывает структура основного гидрогеля. Степень извлечения ионов лантана индивидуальных гидрогелей ПМАК и П4ВП составляет 71 и 59%, соответственно. При соотношении 4:2 (67%ПМАК-33%П4ВП) извлекается до 90% лантана. Индивидуальные полимерные гидрогели ПМАК и П4ВП обладают относительно невысокими значениями степени связывания полимерной цепи (1,34 и 0,79%, соответственно).

**Ключевые слова:** интергелевая система, сорбция, ионы  $\text{La}^{3+}$ , гидрогели, полиметакриловая кислота, поли-4-винилпиридин.

*B. M. IZTELEU<sup>1</sup>, G. E. AZIMBAYEVA<sup>1</sup>, A. A. BAKIBAEV<sup>2</sup>, B. ZH. DZHIEMBAEV<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Kazakh State Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan,

<sup>2</sup>National research Tomsk State University, Tomsk.

E-mail: bakshat\_83@mail.ru

## STUDY OF EXTRACTIVE SUBSTANCES OF HELIANTHUS TUBEROSUSE TUBERS

**Abstract.** The article examines the extractive properties of tubers of helianthus tuberosuse from two regions of Almaty. The object of the study is the extracts obtained from the tuber *Helianthus tuberosuse*. The extraction of tubers from *helianthus tuberosuse* was carried out by various organic solvents. It was found that the extraction of extractive substances by a group of solvents with increasing polarity. The greatest yield of extractive substances comes from the extraction of benzene and ethyl acetate. The main extractive substances belong to coumarin compounds (umbellioron  $C_9H_6O_3$ , isoscapolin  $C_{10}H_8O_4$ , escuftine  $C_9H_6O_4$ , herniarin  $C_{10}H_8O_3$ , umbelliferone  $C_9H_6O_3$ , coumarin  $C_9H_6O_2$ ) and flavonoid.

**Key words:** *helianthus tuberosuse*, organic solvents, coumarin compounds, flavonoid compounds.

**Introduction.** In recent years researchers have become increasingly interested in preparations of plant litter. Plants are sources of obtaining biologically active substances (BAS), while the qualitative and quantitative composition of substances contained in medicinal plants depends on the conditions of plant growth, the phase of development, the time of collection, the method of drying and storage of raw materials and other factors [1].

Among the variety of non-traditional plant species *Helianthus tuberosus* is one of the most promising for economic and medical uses, thanks to high content of flavonoids, coumarins, pectins and other valuable substances [2]. *Helianthus tuberosus* or earth pear – a perennial herbaceous plant of the family of Compositae (Acteraceae) from 40 cm to 4 m in height with erect branching, pubescent stalks and underground shoots on which tubers develop [3].

The high content of various biological active substances in *Helianthus tuberosus* testifies to the prospects of using this culture in dietary nutrition and in medicinal phytopreparations [4]. In folk medicine *Helianthus tuberosus* is widely used in the treatment of diabetes, atherosclerosis, diseases of the cardiovascular system and the gastrointestinal tract, as well as to eliminate cosmetic defects (acne, skin flabbiness, wrinkles) [5-7].

The purpose of the study is determination the extractives from plants *Helianthus tuberosuse* by organic solvents.

### EXPERIMENTAL PART

In this work used the tubers of *Helianthus tuberosus* from the Almaty region of the Karasai district and the city of Almaty in the Turksib district.

The raw material was dried in the shade until it was air-dry and crushed to a particle size of 1-2 mm.

The sequential extraction was carried out in a round-bottomed flask with constant shaking, the resulting solutions were concentrated in a rotary evaporator in a round-bottomed flask using a rotary evaporator. To carry out the extraction, a sample of ground raw material about 10-20 g was used. The extracts were dried in air stream and stored in a refrigerator in a sealed container. The extractive substances were determined by chromatography methods with organic solvents [8].

In order to determine the composition of the main classes of extractive substances, sequential extraction of tubers *Helianthus tuberosus* with the following group of solvents was carried out: carbon tetrachloride, petroleum ether, n-hexane, acetone, chloroform, toluene, methanol, ethyl acetate, benzene, diethyl ether, distilled water, ethyl alcohol [10].

Qualitative determination the composition of extracts were carried out using spectrophotometry in the ultraviolet and visible regions using a Uviline 9100-9400 spectrophotometer (USA).

## RESULTS AND DISCUSSION

The chemical composition of plants *Helianthus tuberosus* collected in the Almaty region was studied in [9]. It has been established that the main components of the aerial part of *Helianthus tuberosus* are polysaccharides, ascarbic acids, carotene, protein and polyphenolic compounds.

The results of extracting with various organic solvents such as: carbon tetrachloride, petroleum ether, n-hexane, acetone, chloroform, toluene, methanol, ethyl acetate, benzene, diethyl ether, distilled water, ethyl alcohol in concentrations (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 and 96%) (is represented in table 1).

In our study, it has been found that the most extractive properties for *Helianthus tuberosus* are: carbon tetrachloride, petroleum ether, n-hexane, acetone, chloroform, toluene (diagram 1); in a moderate extractive properties for *Helianthus tuberosus* in ethyl acetate, in ethyl alcohol in a concentration of 70-96%, and the best extractive properties for *Helianthus tuberosus* showed benzene, ethyl alcohol at a concentration of 5 -60% and in distilled water (diagram 2). And diethyl ether did not show any result at all. At what, as can be seen from the data of the table, the above-mentioned regularity is valid for tubers of Jerusalem artichoke, which grows in the Karasai region.

As can be seen from table 1 and diagram 1, it is established that the extractivities of the tubers of the *Helianthus tuberosus* in the Karasai District are higher in organic solvents than in the Turksib District, petroleum ether - 4.75%, in carbon tetrachloride - 2.45% , in acetone - 16.2%, n-hexane - 7.15%.

The method of UV and visible spectrophotometry was used to determine the main classes of compounds extracted by various solvents. The results are given in tables 2-3 and figures 1.2.

Table 1 – Extractivity of Helianthus tuberosus tubers by organic solvents

#	Organic solvents	Extractivity,%	
		Tubers of Helianthus tuberosus of Turksib district	Tubers of Helianthus tuberosus of Karasai district
1	Carbon tetrachloride	2,15	2,45
2	Petroleum ether	4,30	4,75
3	N-hexane	6,45	7,15
4	Acetone	12,90	16,25
5	Chloroform	15,05	19,80
6	Toluene	21,50	33,76
7	Ethyl acetate	47,31	46,55
8	Benzene	73,11	79,56
9	Diethyl ether	-	-
10	Distilled water	64,51	75,26
11	5% ethanol	86,02	92,47
12	10% ethanol	96,67	96,77
13	20% ethanol	94,62	94,62
4	30% ethanol	92,47	90,32
15	40% ethanol	90,32	88,17
16	50% ethanol	88,17	86,02
17	60% ethanol	83,87	81,72
18	70% ethanol	58,06	64,51
19	80% ethanol	45,16	52,31
20	90% ethanol	43,01	41,61
21	96% ethanol	34,40	30,10

%

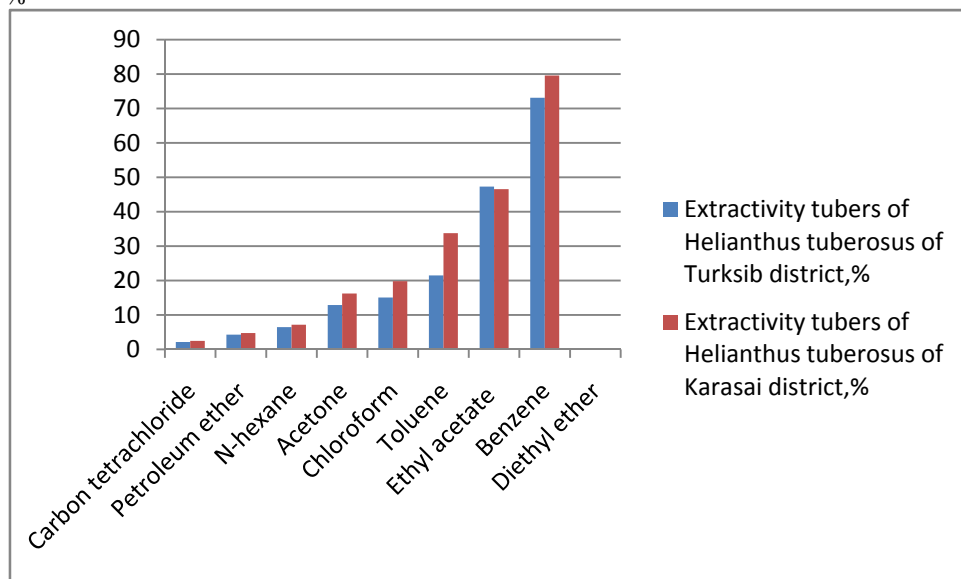


Diagram 1 – The total content of extractive substances in the tuber of Helianthus tuberosus in organic solvents

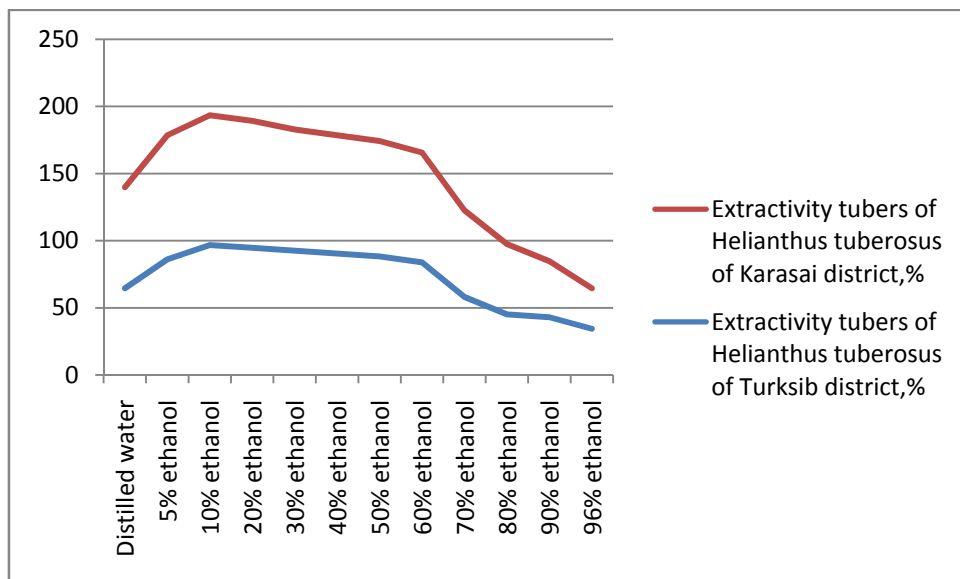


Diagram 2 – The content of extractives in the tuber of Helianthus tuberosus choke in water-alcohol solutions

Table 2 – Results of the UV spectrum of tubers Helianthus tuberosus (in ethyl acetate solvent)

#	Ethyl acetate, nm	Coumarin compounds		Flavonoid compounds	
		Name	$\lambda_{max}$ , nm	Name	$\lambda_{max}$ , nm
1	220	Umbelliferone C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	230	–	–
2	235	–	–	–	–
3	249	Isoscopoline C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	254	–	–
4	260	Escouletin C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	260	Flavonoid C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub>	260
5	287	–	–	Flavonoid C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub>	287

From the data in table 2, it is seen that the UV spectrum of the ethyl acetate extract has absorbance bands at 220 , 219 , 260 nm, which indicates the presence of coumarin substances (umbelliferone C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, isoscopolite

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, eskulein C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>), as well as absorption bands at 260 nm and 287 nm correspond to flavonoid compounds (flavonoid C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>11</sub>, flavonoid C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>) (figure 1) [11-13].

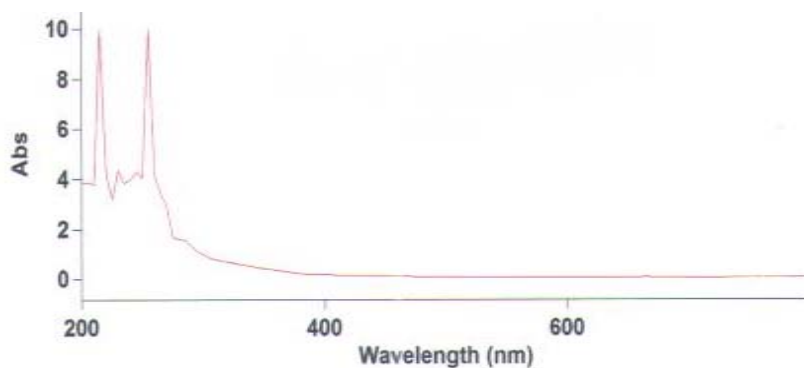


Figure 1 – UV spectrum of substances extracted from the Helianthus tuberosus of the Turksib district with ethyl acetate

Table 3 – Results of UV spectrum of tubers Helianthus tuberosus (in benzene solvent)

№	Benzene, nm	Coumarin compounds		Flavonoid compounds	
		Name	$\lambda_{\max}$ , nm	Name	$\lambda_{\max}$ , nm
1	205	Gerniarin $C_{10}H_8O_3$	218	–	–
2	220	Umbelliferone $C_9H_6O_3$	230	–	–
3	235	–	–	–	–
4	245	–	–	–	–
5	262	Coumarin $C_9H_6O_2$	262	–	–
6	285	–	–	Flavonoid $C_{21}H_{24}O_{10}$	287

From the data in table 3, it is seen that the UV spectrum of the benzene extract has absorbance bands at 205 nm, 220 nm, 262 nm, which indicates the presence of coumarin substances (hernaryin  $C_{10}H_8O_3$ , umbelliferone  $C_9H_6O_3$ , coumarin  $C_9H_6O_2$ ), and absorption bands at 285 nm correspond to flavonoid compounds (flavonoid  $C_{21}H_{24}O_{10}$ ) (figure 2). The obtained values of the absorption bands in the UV spectra are consistent with the literature data [11-13].

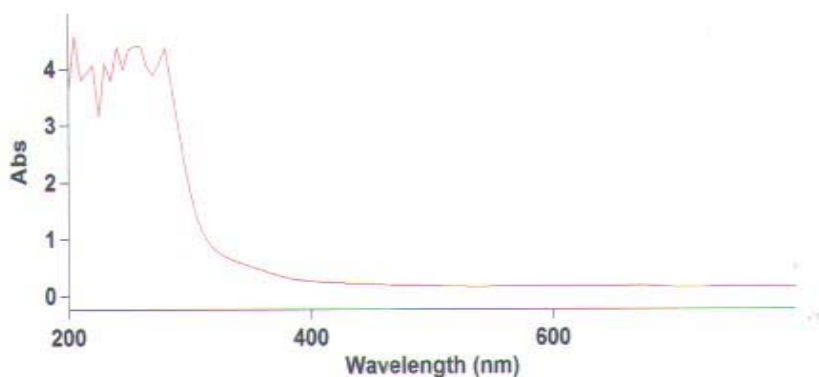


Figure 2 – UV spectrum of substances extracted from tubers of Helianthus tuberosus from Turksib District by benzene

**Conclusions.** Thus, we studied the extractive properties of various organic solvents with respect to *Helianthus tuberosus* and showed that the main extractive substances belong to coumarin compounds (umbelliferone  $C_9H_6O_3$ , isoscapolin  $C_{10}H_8O_4$ , escuftine  $C_9H_6O_4$ , herniarin  $C_{10}H_8O_3$ , umbelliferone  $C_9H_6O_3$ , coumarin  $C_9H_6O_2$ ) and flavonoid (flavonoid  $C_{21}H_{20}O_{11}$ , flavonoid  $C_{21}H_{24}O_{10}$ ) of nature.

#### REFERENCES

- [1] Uzhanova V.M. The study of the influence of components of medicinal plant materials based on the obtained extracts // *Chemia plant materials*. 2001. N 3. P. 105-110.
- [2] Maysarov D.A., Nekhaenko G.N. Medicinal plants of South Kazakhstan in folk medicine. Almaty: Gasir, 2004. 205 p.
- [3] Naleev O.N., Karzhaubaev K.E. Jerusalem artichoke. Almaty, 2006. P. 7-12.
- [4] Leontiev V.N., Dubar D.A., Lugin V.G., Feskova, etc. Biological potential of Jerusalem artichoke as a raw material for the food and pharmaceutical industry // *Chemistry, technology of organic substances and biotechnology*. Works BSTU. 2014. N 4. P. 227-230.
- [5] Zelenkov V.N. Mediko-biological properties of Jerusalem artichoke concentrate (dried) and the experience of using dietary supplements based on it in medical practice // *Actual problems of creating new drugs of plant origin*. Proceedings of the 4th International Congress June 29 – 1 July 2000. Vel. Novgorod, 2000. P. 158-163.
- [6] Zelenkov V.N. Perspectives of using various dry forms of Jerusalem artichoke in phytodietics for cardiovascular diseases // *Practical herbal medicine*. 2002. N 2. P. 42-43.
- [7] Zykleva N.S. The study of polysaccharides of Jerusalem artichoke tubers and the creation on their basis of therapeutic and prophylactic agents: Aforet. dis. cand. pharmacist. sciences Pyatigorsk, 1998. P. 22-35.
- [8] Bezchasnik E.M., Dyachenko V.V., Kucher O.V. The process of extraction from medicinal plant materials. *Pharmcom* 1. 2003. P. 54-56.
- [9] Izteleu B.M., Azimbaeva G.E., Kudaibergenova G.N. Determination of biologically active substances from the aerial part of *Helianthus tuberosus* // *Chemical Journal of Kazakhstan*. 2013. N 2(42). P. 121-125.
- [10] Polezhaeva I.V., Polezhaeva N.I., Menuilo L.N., Pavlenko N.I., Levdansky V.A. Study of extractives *Chamerium Angustifolium* (L.) *holum* // *Chemia rastytelny cheese*. 2005. N 1. P. 25-29.
- [11] Ikramova M.B., Mirzorakhimov K.K., Rakhimova F.A. [and others]. UV Spectra of plant extracts // *Scientific achievements of biology, chemistry, physics: collection of articles. st. on mater. 1 international scientific-practical. conf. Novosibirsk: SibAK*, 2011.
- [12] Konoplev M.M. *Pharmacognosy: Natural biologically active substances*. Vitebsk, 2007. 272 p.
- [13] Burasheva G.Zh., Eskaliyeva B.Ya., Umbetova A.K. *Tabiga kosylystar chemasyasyn negizdery*. Almaty: Kazak University, 2013. P. 114-220.

**Резюме**

*Б. М. Изтелеу, Г. Е. Азимбаева, А. А. Бакибаев, Б. Ж. Джембаев*

**HELIANTHUS TUBEROSUSE ЖЕМИСІНІҢ  
ЭКСТРАКТИВТІЛІГІН ЗЕРТТЕУ**

Мақалада Алматы қаласының екі ауданының топинамбур жемісінің әртүрлі органикалық еріткіштердегі экстрактивтілігі зерттелінуі қарастырылды. Зерттеу нәтижесінде көрсетілгендей, яғни негізгі экстрактивті заттарға кумаринді қосылыстар (умбеллиерон  $C_9H_6O_3$ , изоскополетин  $C_{10}H_8O_4$ , эскулетин  $C_9H_6O_4$ , герниарин  $C_{10}H_8O_3$ , умбеллиферон  $C_9H_6O_3$ , кумарин  $C_9H_6O_2$ ) және табиғи флавоноидты қосылыстар (флавоноид  $C_{21}H_{20}O_{11}$ , флавоноид  $C_{21}H_{24}O_{10}$ ) жататындығы анықталды.

**Түйін сөздер:** helianthus tuberosuse, органикалық еріткіштер, кумаринді қосылыстар, флавоноидты қосылыстар.

**Резюме**

*Б. М. Изтелеу, Г. Е. Азимбаева, А. А. Бакибаев, Б. Ж. Джембаев*

**ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ  
КЛУБНЕЙ HELIANTHUS TUBEROSUSE**

В статье рассмотрено изучение экстрактивных свойств клубней топинамбура из двух районах Алматы в различных органических растворителях. Показано, что основные экстрактивные вещества относятся к соединениям кумариновой (умбеллиерон  $C_9H_6O_3$ , изоскополетин  $C_{10}H_8O_4$ , эскулетин  $C_9H_6O_4$ , герниарин  $C_{10}H_8O_3$ , умбеллиферон  $C_9H_6O_3$ , кумарин  $C_9H_6O_2$ ) и флавоноидной (флавоноид  $C_{21}H_{20}O_{11}$ , флавоноид  $C_{21}H_{24}O_{10}$ ) природы.

**Ключевые слова:** helianthus tuberosuse, органические растворители, кумариновые соединения, флавоноидные соединения.



L. A. KAYUKOVA, K. D. PRALIYEV, A. B. MURZABEK

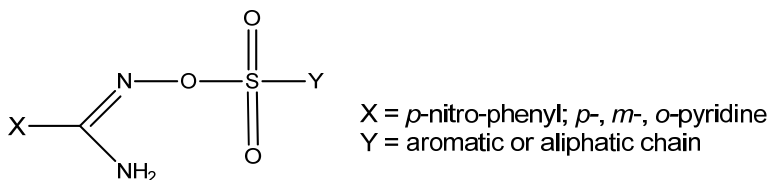
JSC «A. B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Almaty, Kazakhstan

## SYNTHESIS AND STRUCTURE OF O-ARYLSULFONYL- $\beta$ -(MORPHOLIN-1-YL)PROPIOAMIDOXIMES

**Abstract.** Stable aromatic and heteroaromatic sulfonylamidoximes are known. But there are reports that under certain conditions this class of compounds is able to undergo rearrangements: Boulton-Katritsky under the influence of ethereal HCl to form chlorides of 2-amino-4,5-dihydrospyrpyrazolylammoniums, Tiemann upon exposure to bases to form N-substituted cyanamides and ureas. Also, when UV radiation is applied to O-aryl-sulfonyl aromatic and heteroaromatic amidoximes, sulfonyl and imine radicals are formed. They can serve as new potential photo-splitters of amino acids. With double-stranded DNA splitting damage is difficult to repair. This can provoke self-programmed cell death and makes such an approach as effective tool for cancer treatment. Sulfonylamidoximes possess anti-oxidant and antiparasitic activity, anti-leishmanial, including. The reaction of  $\beta$ -(morpholin-1-yl) propiomidoximes with aromatic sulfochlorides ( $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ , X = p-CH<sub>3</sub>O, p-CH<sub>3</sub>, H, p-Br, p-Cl, p-NO<sub>2</sub>) was carried out in chloroform at room temperature for 2–6 days in the presence of triethylamine. We synthesized previously unknown O-arylsulfonyl- $\beta$ -(morpholin-1-yl)propioamidoximes. An evidence of their structure is fulfilled with the help of physicochemical and spectral data [IR and NMR spectroscopy (<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C)]. The products are isolated with the yields: 37–53%.

**Keywords:** O-sulfonylamidoximes, the Boulton-Katritzky and Tieman rearrangements, UV splitting of O-sulfonylamidoximes, O-arylsulfonyl- $\beta$ -(morpholin-1-yl)propioamidoximes, IR and NMR (<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C) spectroscopy.

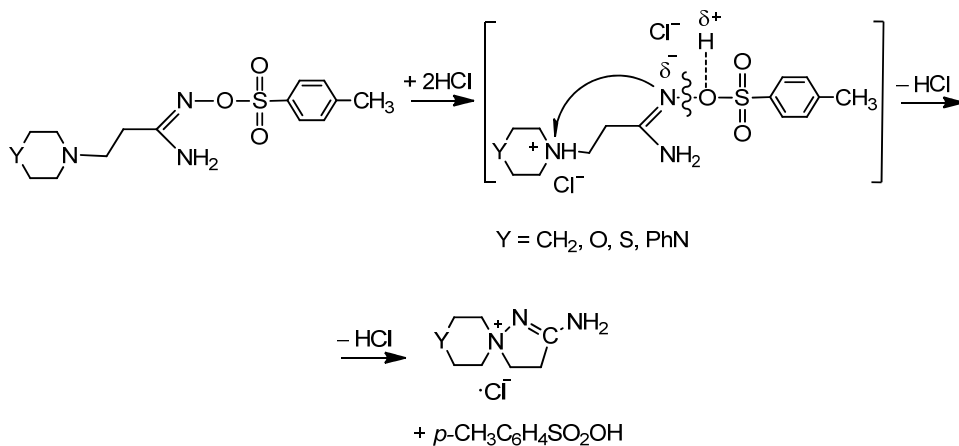
Stable aromatic and heteroaromatic sulfonylamidoximes are known. They are the reaction products of substituted bezamidoximes and amidoximes of pyridine carboxylic acids with aromatic and aliphatic sulfochlorides (scheme 1) [1].



Scheme 1

It is also known that this class of compounds under certain conditions is able to undergo regrouping. The Boulton-Katritsky rearrangement is carried out by the action of ethereal HCl and water on solutions of O-tosylates- $\beta$ -aminopropioamidoximes bases in ethanol. The tosylate anion is a good leaving group. Stabilization of the intermediate state during the detachment of *para*-toluenesulfonic acid occurs when an oxyne nitrogen atom attacks the ammonium nitrogen of the

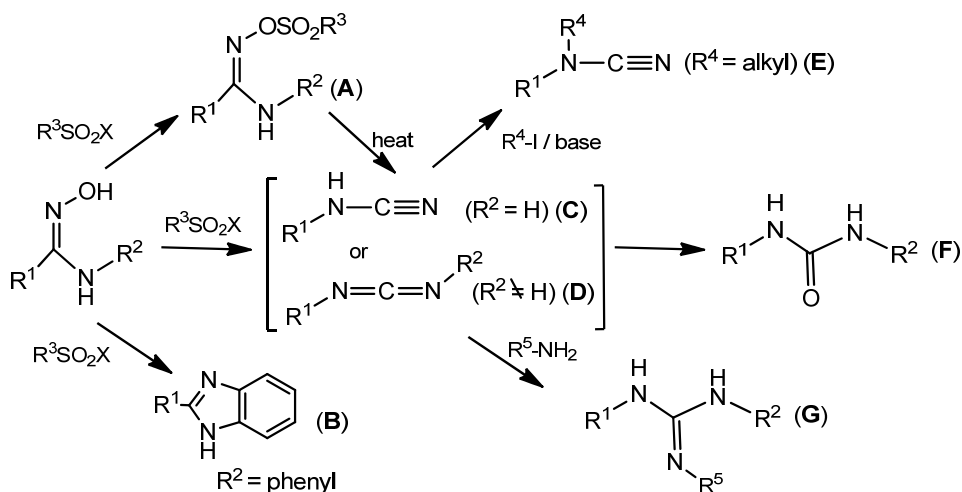
$\beta$ -amino group. The loss of the HCl molecule from the transition state completes the formation of chlorides of 2-amino-4,5-dihydrospyrpyrazolylammoniums (scheme 2).



Scheme 2

The rearrangement products of O-tosylates of  $\beta$ -aminopropioamidoximes to the chlorides of 2-amino-4,5-dihydrospyrpyrazolylammoniums were obtained for  $\beta$ -piperidine,  $\beta$ -morpholine,  $\beta$ -thiomorpholine,  $\beta$ -phenylpiperazine derivatives [2].

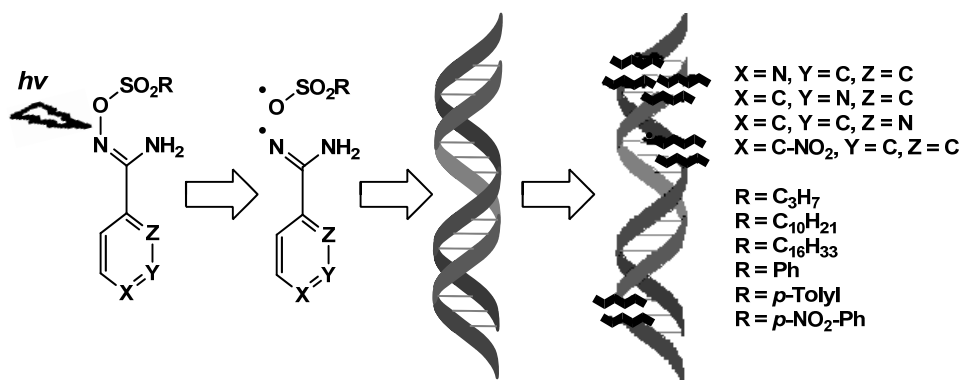
The rearrangement of Tiemann occurs when the bases act on O-alkyl and O-aryl sulfonylaromatic and heteroaromatic amidoximes (scheme 3) [3].



Scheme 3

The rearrangement leads to divergent results – to the formation of N-substituted cyanamides and ureas.

Several stable *O*-alkyl and aryl sulfonyl conjugated *p*-nitro-Ph and *o*-, *m*-, *p*-pyridine *N'*-hydroxy imidamides, were subjected to UV irradiation at 312 nm with supercoiled circular plasmid DNA pBluescript KS II. The generated amidinyl and sulfonyloxyl radicals led to effective DNA photo-cleavage. Both alkyl and aryl sulfonyl derivatives were active and the order *p*-pyridine > *p*-nitro-Ph > *o*-pyridine > *m*-pyridine was schematized for the *N'*-hydroxy imidamides moiety. Calf thymus-DNA affinity studies which comprised UV interactions, viscosity experiments and competitive studies with ethidium bromide showed good to excellent affinity of the compounds. These properties revealed sulfonyl amidoximes as novel effective DNA-photo-cleavers and may serve in the discovery of new leads for “on demand” biotechnological and medical applications (scheme 4) [4].



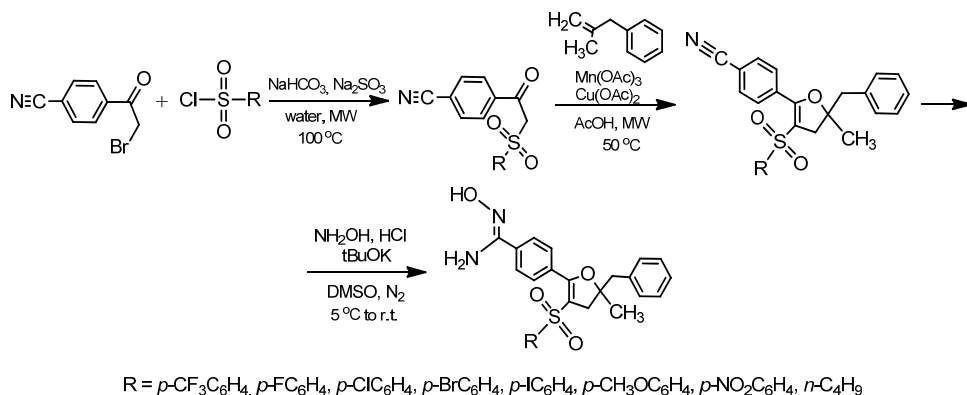
Scheme 4

Assessment of the biological activity of aromatic and heteroaromatic sulfonamidoximes showed that most of the compounds possess by antioxidant and antiparasitic activity, anti-leishmanial, including [1, 3-5].

With the use of manganese (III) acetate, Wittig reaction and Suzuki Miyaura crosslinking reactions, a series of dihydrofuran-containing mono- and di-arylamidoximes was synthesized (scheme 5).

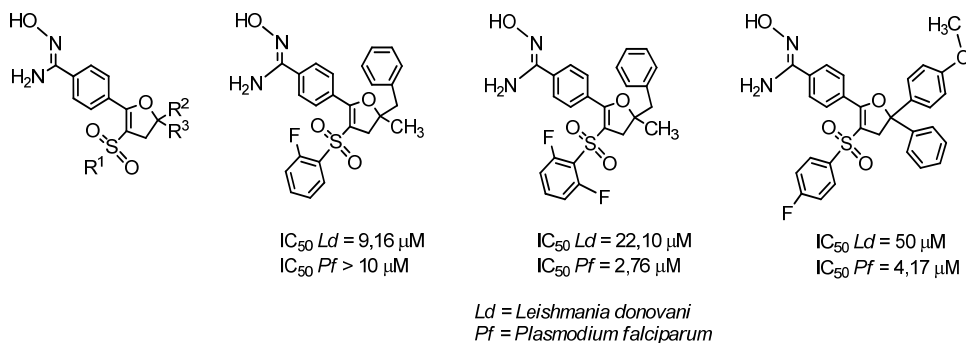
Modulation in the substituents  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  or  $\text{R}^3$  in the structure of the dihydrofuran-containing amidoxime has been shown to affect on the *in vitro* antiparasitic activity: a mono-substituted phenyl group in  $\text{R}^1$  resulted in activity against *Promastigotes Leishmania donovani* ( $\text{IC}_{50} = 9,16 \mu\text{M}$ ) (*Ld*), whereas the poly-substituted group resulted in activity against *Plasmodium falciparum* ( $\text{IC}_{50} = 2,76 \mu\text{M}$ ) (*Pf*).

Modulation in the substituents  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  or  $\text{R}^3$  in the structure of the dihydrofuran-containing amidoxime has been shown to affect on the *in vitro* antiparasitic activity: a monosubstituted phenyl group in  $\text{R}^1$  resulted in activity



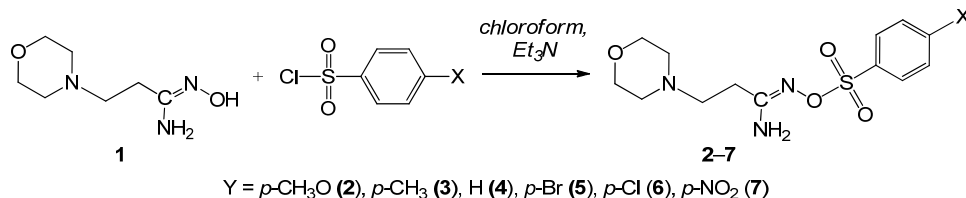
Scheme 5

against *Promastigotes Leishmania donovani* (IC<sub>50</sub> = 9,16 μM) (*Ld*), whereas the polysubstituted group resulted in activity against *Plasmodium falciparum* (IC<sub>50</sub> = 2,76 μM) (*Pf*). The modulation of the R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> substituents affected only on the *in vitro* antiparasitodal activity. This suggests that the amidoxime fragment has properties that can make it a promising new antiparasitic pharmacophore [6, 7]. Below are the structures with the most pronounced antiparasitic activity (scheme 6).



Scheme 6

We obtained a series of previously unknown products of the electrophilic substitution of the hydrogen atom of oxime group of amidoximes – O-arylsulfonyl-β-(morpholin-1-yl)propioamideoximes (**2–7**) (scheme 7).



Scheme 7

The reaction of acylation of a multifunctional amidoxime group with arylsulfonyl chloride proceeds via the oxygen atom of the oxime group. O-Arylsulfonyl- $\beta$ -(morpholin-1-yl)propioamidoximes **2–7** precipitate as white sediments. The reaction products **2–7** after recrystallization from 2-PrOH are isolated with yields of 37,0–53,2%. A qualitative sign of the presence of halogens in compounds **5** and **6** is the Belshstein test – the coloration of the flame of an alcohol lamp in a blue-green color when halogen-containing compounds are burned on a copper wire [8]. The proof of the structure of the products was carried out with the help of physicochemical and spectral data (IR spectroscopy and  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy) (tables 1–4).

Table 1 – Physicochemical characteristics of O-arylsulfonyl- $\beta$ -(morpholin-1-yl) propioamidoximes **2–7**

Compound	X	Output, %	Reaction time, days	Mp, °C	$R_f$	M.W.	Found. % Calculated, %		Gross formula
							C	H	
<b>2</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	41,4	2	225	0,16	343,40	<u>48,75</u> 48,97	<u>5,93</u> 6,16	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S
<b>3</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	47,8	2	220	0,14	327,40	<u>51,81</u> 51,36	<u>6,59</u> 6,47	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S
<b>4</b>	H	42,5	4	192	0,16	313,37	<u>49,29</u> 49,83	<u>5,97</u> 6,11	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S
<b>5</b>	<i>p</i> -Br	53,2	4	230	0,20	392,27	<u>40,25</u> 39,80	<u>4,85</u> 4,63	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S
<b>6</b>	<i>p</i> -Cl	37	6	160	0,19	347,82	<u>44,68</u> 44,89	<u>5,47</u> 5,22	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S
<b>7</b>	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	48,5	3	192	0,17	358,37	<u>43,96</u> 43,57	<u>5,29</u> 5,06	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S

In the IR spectra of compounds **2–7**, there are two characteristic absorption bands in the region  $\nu$  1119–1191 cm<sup>-1</sup> and 1195–1220 cm<sup>-1</sup>, corresponding to symmetric and asymmetric valence vibrations of the SO<sub>2</sub> group.

This gives evidence that in the reaction of  $\beta$ -(morpholin-1-yl) propioamidoxime (**1**) with *para*-substituted benzenesulfochlorides O-*para*-substituted benzenesulfonylamidoximes (**2–7**) are formed. In addition, the presence of the bands of stretching vibrations of the C=C double bonds of compounds **2–7** in the range of  $\nu$  1596–1609 cm<sup>-1</sup> and the bands of valence vibrations of the C<sub>sp<sup>2</sup>-H</sub> bond in the region of  $> 3000$  cm<sup>-1</sup> is a sign of the passage of the sulfochlorination reaction.

Other characteristic absorption bands inherent to the structure of O-*para*-substituted benzenesulfonyl  $\beta$ -(morpholin-1-yl)propioamidoximes (**2–7**), are the absorption bands of the stretching vibrations of the  $\nu_{\text{C=N}}$  bonds at 1646–1664 cm<sup>-1</sup>; symmetric and asymmetric valence vibrations of NH<sub>2</sub> group bonds in the region of 3176–3460 cm<sup>-1</sup>; valence vibrations of the  $\nu_{\text{Csp<sup>3</sup>-H}}$  bonds in the range 2870–2985 cm<sup>-1</sup> (table 2).

Table 2 – IR spectra of O-arylsulfonyl-β-(morpholin-1-yl)propioamideoximes 2–7

Compound	X	Valence vibrations of bonds, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$						
		$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{SO}_2}$		$\nu_{\text{NH}_2}$	$\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$	$\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$
				sym.	asym.			
2	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	1650	1597	1119	1205	3312 сим.; 3377 асс.	2950, 2985	3150, 3193
3	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	1654	1601	1120	1195	3367 сим.; 3422 асс.	2870, 2930	3050, 3153
4	H	1656	1604	1181	1220	3176 сим.; 3326 асс.	2880, 2920	3000, 3040
5	<i>p</i> -Br	1646	1609	1191	1225	3336 сим.; 3392 асс.	2930, 2960	3197
6	<i>p</i> -Cl	1647	1596	1191	1220	3306 сим.; 3405 асс.	2791, 2932	3166, 3190
7	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	1664	1601	1120	1204	3312 сим.; 3460 асс.	2880, 2940	3080, 3146

In the <sup>1</sup>H-NMR spectra of O-*para*-benzenesulfonyl-β-aminopropioamideoximes (2–7), the presence of doublet signals of protons of a *para*-substituted phenyl group in the region  $\delta$  6,84–8,19 ppm, as well as the signal of *para*-methoxy and a *para*-methyl substituent at  $\delta$  3,75 and 3,36 ppm in the compounds 2 and 3, respectively, are signs of the passage of the sulfochlorination reaction (table 3).

Table 3 – <sup>1</sup>H NMR spectra of O-arylsulfonyl-β-(morpholin-1-yl)propioamideoximes 2–7

Compounds	X	Chemical shifts, $\delta$ , ppm (J, Hz)					
		$\alpha$ -CH <sub>2</sub>	$\beta$ -CH <sub>2</sub>	O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [ax (2H); eq (2H)]	NH <sub>2</sub> (2H)	C <sub>(sp<sup>2</sup>)</sub> H; <i>p</i> -CH <sub>3</sub> O (2); <i>p</i> -CH <sub>3</sub> (3)
2	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	3,14t (7,0; 2H)	3,93m (6H)*	3,93m (6H)*	3,41m (2H); 3,64m (2H)	7,30	3,75s (3H, <i>p</i> -CH <sub>3</sub> O); 6,84d (7,0; 2H); 7,53d (7,0; 2H)
3	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	3,14t (7,0; 2H)	3,93m (6H)*	3,93m (6H)*	3,40m (2H); 3,65m (2H)	7,35	3,36s (3H, <i>p</i> -CH <sub>3</sub> ); 7,11d (7,0; 2H); 7,48d (7,0; 2H)
4	H	3,13t (7,0; 2H)	3,92m (6H)*	3,92 m (6H)*	3,40m (2H); 3,64m (2H)	7,48	7,31–7,61m (5H)
5	<i>p</i> -Br	3,16t (7,0; 2H)	3,87– 3,98m (6H)*	3,87– 3,98m (6H)*	3,40m (2H); 3,67m (2H)	7,39	7,50d (7,0; 2H); 7,54d (7,0; 2H)
6	<i>p</i> -Cl	3,17t (7,0; 2H)	3,88– 3,98m (6H)*	3,88– 3,98m (6H)*	3,40m (2H); 3,68m (2H)	7,44	7,37d (7,0); 7,61d (7,0)
7	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	3,14t (7,0; 2H)	3,88– 3,99m (6H)*	3,88– 3,99m (6H)*	3,41m (2H); 3,64m (2H)	7,29	7,85d (7,0); 8,19d (7,0)

\* Signals are superimposed.

The signal of the amino group  $\text{NH}_2$  of compounds **2–7** is observed in the region  $\delta$  7,30–7,48 ppm. The interacting groups of  $\alpha$ - and  $\beta$ -methylene protons give two signals in the regions  $\delta$  3,13–3,17 ppm and 3,88–3,99 ppm. The first signal has a triplet structure; the second – is superimposed on the signal of the protons of the methylene groups standing at the oxygen atom of the morpholine ring. This signal has a total intensity of 6 protons.

Interestingly, the protons of the methylene groups standing at the nitrogen atom of the six-membered heterocycle of compounds **2–7** give two multiplet signals at  $\delta$  3,40–3,41 ppm and 3,64–3,68 ppm with intensity in two protons, which can be attributed to the signals of axial and equatorial protons, respectively. The effect of slow inversion of six-membered heterocycles with the predominance of an armchair conformer with fixation of axial and equatorial protons in the  $^1\text{H}$  NMR spectra is known and reflected in the reference data [7, 8].

The signal of the amino group  $\text{NH}_2$  of the compounds **2–7** is observed in the region of  $\delta$  7,30–7,48 ppm. The interacting protons groups of  $\alpha$ - and  $\beta$ -methylene groups give two signals in the regions  $\delta$  3,13–3,17 ppm and 3,88–3,99 ppm. The first signal has a triplet structure; the second is superimposed on the signal of the methylene groups protons standing at the oxygen atom of the morpholine ring. This signal has a total intensity of six protons.

Interestingly, the protons of the methylene groups standing at the nitrogen atom of the six-membered heterocycle of compounds **2–7** give two multiplet signals at  $\delta$  3,40–3,41 ppm and 3,64–3,68 ppm with intensity in two protons, which can be attributed to the signals of axial and equatorial protons, respectively. The effect of slow inversion of six-membered heterocycles with the predominance of an armchair conformer and with fixation of axial and equatorial protons in the  $^1\text{H}$  NMR spectra is known and reflected in the reference data [9, 10]. For example, figure 1 shows the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of compound **7**.

All signals of carbon atoms in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra corresponding to the structure of O-arylsulfonyl- $\beta$ -(morpholin-1-yl)propioamidoximes (**2–7**) are present in the characteristic regions. Thus, the signs of the formation of products **2–7** are the presence of signals of carbon atoms belonging to the *para*- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$  group at  $\delta$  55,64 ppm and the *para*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$  group at  $\delta$  21,25 ppm, as well as the signals of the  $\text{C}_{\text{sp}^2}$  hybridized carbon atoms of the phenyl substituent in the region of  $\delta$  113,20–159,65 ppm.

The signals of carbon atoms of the  $\text{C}=\text{N}$  bond of products **2–7** are observed in the region  $\delta$  169,09–169,11 ppm; signals of  $\alpha$ - and  $\beta$ -methylene groups of the ethylene chain are located in the regions  $\delta$  31,43–31,49 and  $\delta$  62,02–62,13 ppm, respectively; the signals of the carbon atoms of the methylene groups  $\text{N}(\text{CH}_2)_2$  standing at the nitrogen atom of the morpholine cycle of the compounds **2–7** are observed in the range  $\delta$  62,08–82,46 ppm; the signals of the methylene groups standing at the oxygen atom of the morpholinone heterocycle are at  $\delta$  63,23–63,35 ppm (table 4).





group of the starting  $\beta$ -(morpholin-1-yl)propioamidoxime. Under conditions of isolation, purification, storage in the absence of air, obtaining of IR spectra and  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of O-arylsulfonyl- $\beta$ -(morpholin-1-yl)propioamidoximes are stable compounds.

## EXPERIMENTAL PART

IR spectra were obtained on a Thermo Scientific Nicolet 5700 FTIR instrument in KBr pellets.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were acquired on a Bruker Avance III 500 MHz NMR spectrometer (500 and 126 MHz, respectively). The signals of DMSO- $d_6$  were used as internal reference for  $^1\text{H}$  NMR (2,50 ppm) and  $^{13}\text{C}$  NMR (39,5 ppm) spectra. Melting points were determined in glass capillaries on a PTP(M) apparatus (Khimlabpribor, Russia). The reaction progress and purity of the obtained products were controlled using Sorbfil (Sorbpolymer, Russia) TLC plates coated with CTX-1A silica gel, grain size 5–17  $\mu\text{m}$ , containing UV-254 indicator. The eluent for TLC analysis was mixture benzene–EtOH, 1:3. The reagents were purchased from different chemical suppliers and were purified before use. The solvents for synthesis, recrystallization, and TLC analysis (ethanol, 2-PrOH, benzene, DMF, acetone, diethyl ether) were purified according to the standard techniques.

Synthesis of the starting  $\beta$ -(morpholin-1-yl)propioamidoxime (**1**) is described in [11].

*The reaction of  $\beta$ -(morpholin-1-yl)propioamidoxime (1) and para-toluenesulfonyl chloride.* To a solution of 0,5 g (0,0028 mol) of  $\beta$ -(morpholin-1-yl)propioamidoxime (**1**) in 10 ml of chloroform was added 0,28 g (0,0028 mol) of triethylamine. The reaction mixture was cooled to 0 °C and 0,55 g (0,0028 mol) of a solution of *para*-toluenesulfonyl chloride in chloroform (2 ml) was added dropwise with stirring. The reaction mixture was then allowed to reach room temperature and stirred for 2 days until the reaction was complete. The reaction was monitored by TLC. The yield of product **3** after recrystallization from 2-PrOH was 0,45 g (47,8%); m.p. 220 °C,  $R_f$  0,14.

The synthesis of the remaining O-arylsulfonyl- $\beta$ -(morpholin-1-yl)propioamidoximes (**4–7**) is similar; the products are obtained with yields of 37–53%. Their physicochemical and spectral data are given in the tables 1–4.

## REFERENCES

- [1] Doulou I., Kontogiorgis C., Koumbis A.E., Evgenidou E., Hadjipavlou-Litina D., Fylaktakidou K.C. Synthesis of stable aromatic and heteroaromatic sulfonyl-amidoximes and evaluation of their antioxidant and lipid peroxidation activity // *Eur. J. Med. Chem.* 2014. Vol. 80. P. 145-53.
- [2] Kayukova L.A., Baitursynova G.P., Geronikaki A., Praliev K.D., Akatan K., Shaymordan E., Kainarbaeva Zh.N. Tosylates of  $\beta$ -aminopropioamidoximes under the conditions of cleavage of the leaving group // *Chemical Journal of Kazakhstan.* 2016. N 4. P. 328-335.
- [3] Chia-Chi Lin, Tsung-Han Hsieh, Pen-Yuan Liao, Zhen-Yuan Liao, Chih-Wei Chang, Yu-Chiao Shih, Wen-Hsiung Yeh, and Tun-Cheng Chien. Practical Synthesis of N-Substituted Cyanamides via Tiemann Rearrangement of Amidoximes // *Org. Lett.* 2014. Vol. 16, N 3. P. 892-895.
- [4] Papastergiou A., Perontsis S., Gritzapis P., Koumbis A.E., Koffa M., Psomas G., Fylaktakidou K.C. Evaluation of O-alkyl and arylsulfonyl aromatic and heteroaromatic amidoximes as novel potent DNA photo-cleavers // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2016. Vol. 15, N 3. P. 351-360.

[5] Bouhleb A., Curti C., Vanelle P. Synthesis of original amidoximes as antileishmanial agents // GIFC 2010. CP-17.

[6] Bouhleb A., Curti C., Dumètre A., Laget M., Crozet M.D., Azas N., Vanelle P. Synthesis and evaluation of original amidoximes as antileishmanial agents // Bioorg. Med. Chem. 2010. Vol. 18, N 20. P. 7310-7320.

[7] Tabélé C., Cohen A., Curti Ch., Bouhleb A., Hutter S., Remusat V., Primas N., Terme T., Azas N., Vanelle P. New series of monoamidoxime derivatives displaying versatile antiparasitic activity // Eur. J. Med. Chem. 2014. Vol. 87. P. 440-453.

[8] Viter V.N. Beylstein trial (Beylstein's reaction) // Chemistry and Chemists. 2011. N 5. P. 2011.

[9] Claride Timothy D.W. High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry // Tetrahedron Org. Chem. Series. 2009. Vol. 27. P. 383.

[10] Karataeva F.H., Klochkov V.V. Spektroskopija JaMR v organicheskoj himii. Chast' I // Kazan': Kazan'skij federal'nyj universitet. 2012. P. 96.

[11] Kayukova L.A., Poplavskaya I.A., Zamuraeva N.G., Dosanov K.Sh., Dermicheva S.G., Kozhahmetova K.D. Synthesis of amidoximes of  $\beta$ -aminopropionic acids and their antibacterial activity // Izv. NAS RK. Ser. Chem. 1994. N 6. P. 49-53.

### Резюме

*Л. А. Каюкова, К. Д. Пралиев, А. Б. Мырзабек*

#### О-АРИЛСУЛЬФОНИЛ- $\beta$ -(МОРФОЛИН-1-ИЛ)ПРОПИОАМИДОКСИМОДЕРДІН СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ҚҰРЫЛЫСЫ

$\beta$ -(Морфолин-1-ил)пропиоамидоксимдердің ароматикалық сульфохлоридтермен ( $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ ; X = *p*- $\text{CH}_3\text{O}$ , *p*- $\text{CH}_3$ , H, *p*-Br, *p*-Cl, *p*- $\text{NO}_2$ ) әрекеттесуі хлороформада, бөлме температурасында 2–7 тәулік бойы триэтиламин қатысында бізге белгісіз О-арилсульфонил- $\beta$ -(морфолин-1-ил)пропиоамидоксимдер синтезделіп алынды. Олардың құрылысы физико-химиялық және спектральді ИҚ және ЯМР спектрлері арқылы дәлелденді. Алынған заттың шығымы 37–53%.

**Түйін сөздер:** О-сульфониламидоксимдер, Боултон-Катрицки және Тиманның қайта топтасуы, О-сульфониламидоксимдердің ультрақұлгін сәуле әсерінен ыдырауы, О-арилсульфонил- $\beta$ -(морфолин-1-ил)пропиоамид-оксимдер, ИҚ және ЯМР ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ) спектроскопиясы.

### Резюме

*Л. А. Каюкова, К. Д. Пралиев, А. Б. Мырзабек*

#### СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ О-АРИЛСУЛЬФОНИЛ- $\beta$ -(МОРФОЛИН-1-ИЛ)ПРОПИОАМИДОКСИМОВ

Взаимодействием  $\beta$ -(морфолин-1-ил)пропиоамидоксима с ароматическими сульфохлоридами ( $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ ; X = *p*- $\text{CH}_3\text{O}$ , *p*- $\text{CH}_3$ , H, *p*-Br, *p*-Cl, *p*- $\text{NO}_2$ ) в хлороформе при комнатной температуре в течение 2–6 сут в присутствии триэтиламина нами синтезированы ранее неизвестные О-арилсульфонил- $\beta$ -(морфолин-1-ил)пропиоамидоксимы. Доказательство их строения выполнено с помощью физико-химических и спектральных данных – ИК- и ЯМР-спектроскопии ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ). Продукты выделены с выходами: 37–53%.

**Ключевые слова:** О-сульфониламидоксимы, перегруппировки Боултона-Катрицкого и Тимана, УФ-расщепление О-сульфониламидоксимов, О-арилсульфонил- $\beta$ -(морфолин-1-ил)пропиоамидоксимы, ИК- и ЯМР ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ )-спектроскопия.

УДК 541.6:631.459.3

*Б. Х. МУСАБАЕВА, А. Н. КЛИВЕНКО, Ж. С. КАСЫМОВА, Л. К. ОРАЗЖАНОВА*

Государственный университет им. Шакарима, Семей, Республика Казахстан

## **ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЦЕЛЯХ**

**Аннотация.** В обзоре приведен анализ литературных данных по применению интерполимерных комплексов (ИПК) в экологии. Обсуждены результаты работ по применению ИПК в экологии почвы в качестве перспективных антидефляционных агентов для предотвращения ветровой эрозии почв, для радиационного пылеподавления и аккумуляции радионуклидов на поверхности почвы с целью ремедиации радиоактивно-зараженных почв. ИПК разного состава проявляли аккумулярующие свойства по отношению к радионуклидам Sr-90, Pu-239 и Cs-137 в опытах на радиоактивно зараженных почвах бывшего Семипалатинского испытательного полигона. Исследования показали, что ИПК значительно улучшают агрохимические показатели почвы, а именно, улучшают ее структуру, уменьшают плотность и резко повышают водопрочность почвенных агрегатов, увеличивают предельную полевую влагоемкость и запасы продуктивной воды. Обсужден механизм структурирования почвы с помощью ИПК. Рассмотрены возможности применения ИПК в экологии воды для извлечения поверхностно-активных веществ (ПАВ) и биологических загрязнителей из вод, для обнаружения флокулянтов, а также с целью рационального использования водных ресурсов. Кроме того, рассмотрены работы, посвященные использованию ИПК в качестве модифицирующих добавок для снижения горючести полимерных материалов.

**Ключевые слова:** интерполимерные комплексы, интерполиэлектролитные комплексы, структурирование почвы, антидефляционные агенты, ремедиация, аккумуляция радионуклидов, водопрочность, противofильтрационный экран

**Введение.** Интерполимерные комплексы (ИПК) представляют собой широкий класс полимер-полимерных соединений. ИПК образуются между комплементарными макромолекулами, т.е. полимерами, функциональные группы которых обладают родством друг к другу. При этом между макромолекулами могут образоваться водородные, ван-дер-ваальсовы, донорно-акцепторные и ионные (электростатические) связи. ИПК, образованные между противоположно заряженными полиэлектролитами за счет электростатического взаимодействия, называются интерполиэлектролитными комплексами (ИПЭК) [1, 2].

Несмотря на очевидную перспективность, как объект исследования ИПК, и высокую степень фундаментальных знаний в этой области, прикладных работ по теме опубликовано относительно немного. В базе данных Scopus® содержится порядка 900 документов [3].

Применение ИПК в экологических целях показано в ряде работ. И основные области применения ИПК можно представить в виде схемы (рисунок 1):



Рисунок 1 – Схема использования ИПК

В настоящем обзоре рассмотрены сферы применения ИПК в экологии почвы.

*1. Экология почвы.* Большинство исследований ИПК для решения экологических проблем направлены именно на решение экологических проблем почвы. Впервые ИПК были использованы учеными МГУ для осаждения радиоактивной пыли в зоне отчуждения после Чернобыльской катастрофы (1986 г.). Ими были успешно применены для седиментации и цементации радиоактивной пыли ИПК на основе гидролизованного полиакрилонитрила (коммерческое название ГИПАН) и поли – N,N-диметилдиаллиламмоний хлорида (коммерческое название ВПК-42) [4].

*1.1. Предотвращение водной и ветровой эрозии.* Авторы [4] выделяют 5 основных методов борьбы с ветровой и водной эрозией почв:

1. Биологические, включающие высадку лесопосадок, создание ветровых и водозащитных лесных барьеров, озеленение и другие. Эта группа методов имеет один существенный недостаток – требует значительного времени для формирования, тем более, в неблагоприятных для этого регионах.

2. Методы рационального земледелия, исключают интенсивное использование сельхозтехники и глубокую вспашку почвы. Однако, указанные методы не находят широкого применения.

3. Механические методы, включающие покрытие поверхности почв соломенными матами, проволочными сетками, полимерными пленками и сетками, но такие конструкции легко разрушаются, а полимерные пленки нарушают воздухо- и влагообмен и препятствуют прорастанию.

4. Инженерные методы – искусственное орошение с использованием энергоемких технологий, сооружение ирригационных систем и т.д.

5. Химические методы – использование различных веществ для стабилизации почвы, вязкие компоненты нефтепереработки, пластиковая мульча (порошок, стружка), силикаты и полимеры, включая полиэлектролиты и полимерные латексы, поликомплексы. Использование вязких нефтепродуктов оказывает вредное воздействие на окружающую среду, почву и грунтовые воды. Полимерная мульча образует нестабильные покрытия. Кроме того, мульча обычно не подвержена биологическому разложению. Силикатные композиции могут способствовать закислению почвы и снижению ее биологической продуктивности. Водорастворимые полимерные связующие быстро удаляются из почвы с дождевой водой, что приводит к потере стабилизирующего эффекта даже при умеренном осаднении. Гидрофобные связующие не могут быть равномерно распределены в почве и в скором времени сосредотачиваются на поверхности почвы и образуют водонепроницаемое покрытие.

В обзоре авторов [5] сообщается об использовании интерполимерных комплексов для структурирования почв и подробно описана технология процесса, которая включает следующие стадии:

1) приготовление разбавленных водных смесей полиэлектролитов при высоких концентрациях низкомолекулярной соли (например, минеральных удобрений), при этом ионные взаимодействия между противоположно заряженными полиионами подавлены;

2) введение полученных смесей в почву путем полива или разбрызгивания на поверхность почвы;

3) промывание политых почв водой для образования ИПК и уменьшения концентрации низкомолекулярных солей (этот процесс может протекать естественным путем при выпадении атмосферных осадков).

Обработка территории ИПЭК может выполняться вручную и механически, например, с помощью вертолетов или поливальных машин [4]. При этом мелкие агрегаты обработанного ИПЭК почвенного слоя слипаются с образованием более крупных частиц в результате образования на поверхности почвенных частиц слоя ИПЭК. Расход полимеров на обработку 1 м<sup>2</sup> составляет всего 1-2 г полимерных композиций при их стоимости 5-7 долл. США за 1 кг [6].

ИПК чаще всего являются водонерастворимыми, влаго- и газопроницаемыми веществами, образующими на поверхности обработанной почвы защитную корку [7].

Для структурирования почвенных частиц могут быть использованы несколько типов ИПК:

1) ИПЭК – продукты взаимодействия противоположно заряженных полиэлектролитов;

2) ИПК, стабилизированные кооперативной системой водородных связей;

3) интраполимерные комплексы, состоящие из химически комплементарных звеньев основной цепи и разветвленных боковых цепей.

Подходящими и коммерчески доступными полимерами для создания ИПЭК являются полиакриловая кислота (ПАК), полиметакриловая кислота (ПМАК), полистиролсульфонат натрия (ПССNa), полиэтиленимин (ПЭИ), натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦNa), производные полиаллиламина, в особенности, поли-N,N-диметилдиаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ) и др.

Для создания ИПК также широко используются протон-донорные полимеры, такие как полиакриловая кислота (ПАК), полиметакриловая кислота (ПМАК) и протон-акцепторные полимеры, такие как поли-N-винилпирролидон (ПВПД), полиэтиленгликоль (ПЭГ), поливиниловый спирт (ПВС), полиакриламид (ПААм).

Использование ИПК в качестве эффективного метода предотвращения эрозии почв выглядит наиболее предпочтительным по ряду причин.

Во-первых, в процессе получения структурообразователей почв на основе ИПК и внесении их в почву используются низкомолекулярные соли, которые экранируют макромолекулы и препятствуют до определенного времени образованию ИПК (рисунок 2). В качестве таких низкомолекулярных солей можно использовать минеральные удобрения, стимуляторы роста и другие функциональные вещества, являющиеся по химической структуре низкомолекулярной солью.

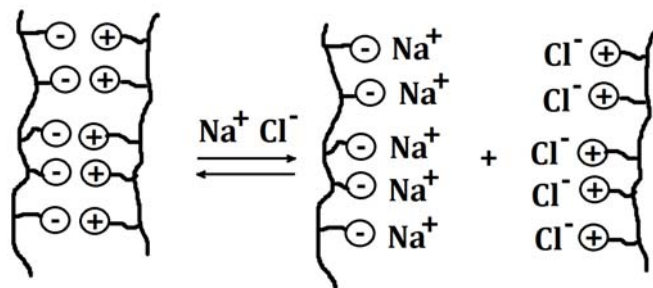


Рисунок 2 – Схема образования и разрушения ИПК под действием низкомолекулярных противоионов [5]

Во-вторых, как отмечается в работах [4, 5], ИПК состоят из гидрофобных и гидрофильных участков, которые могут обмениваться между собой – эти особенности структуры поликомплексов позволяют им адсорбироваться на поверхностях различной природы и адаптироваться к изменяющимся внешним условиям в зоне контакта (рисунок 3). Таким образом, ИПК проявляют сродство к поверхностям любого рода, как гидрофильным, так и гидрофобным.

Для закрепления засоленных почвогрунтов и песков в районе Аральского моря исследовано влияние полимеров ПВС, ПАК и ПААм и их ИПК (К-4 и К-6). Наилучшие результаты получены при сочетании полимеров и ПАВ с полимерами, способными взаимодействовать с солями и известью.

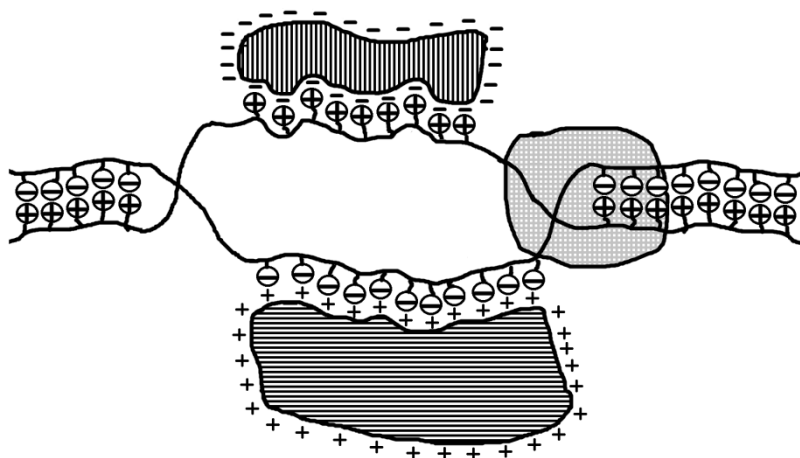


Рисунок 3 – Схема взаимодействия ИПК гидрофобными и гидрофильными поверхностями [5]

Например, при добавлении композиции известь-К-9 в дисперсию засоленного песка получено 88% жестких агрегатов, из которых 55% составляют фракцию 2 мм [8].

В работах [6-7, 9-13] предпринята попытка использовать различные типы интерполимерных комплексов, стабилизированных кооперативной системой водородных связей (Н-ИПК), ионных связей (ИПЭК) и комплексы с участием бетаинового полиамфолита карбоксиэтил-3-аминокротонат/акриловая кислота КЭАК/АК (ПА-ИПК) в качестве структурообразователей радиационно-зараженных почв Семипалатинского региона.

Для агрегирования почв были использованы ИПК, которые ранее для этих целей не применялись (таблица 1).

Таблица 1 – Интерполимерные комплексы, использованные для структурирования почв

ИПК	Состав ИПК, моль/моль	$[\eta]$ комплекса	Степень комплексообразования, $\theta$	Тип комплекса
ПАК-ПЭГ	1:1	0,10	0,81	Н-ИПК
ПАК-ПВПД	1:1	0,10	0,76	Н-ИПК
ПАК-ПЭИ	1:1	0,10	0,60	ИПЭК
ПАК-ПДМДААХ	1:1	0,08	0,75	ИПЭК
КЭАК/АК-ПЭГ	1:1	0,13	–	ПА-ИПК
КЭАК/АК-ПВПД	2:1	0,10	–	ПА-ИПК
КЭАК/АК-ПЭИ	1:1	0,08	–	ПА-ИПК
КЭАК/АК-ПДМДААХ	2:1	0,11	–	ПА-ИПК

Показано, что ИПК в силу своей структуры являются более подходящими объектами для структурирования почв, чем индивидуальные полимеры, хотя и последние обладают агрегирующим эффектом.

Разработан способ седиментации дорожной пыли на основе лигнина, недорогого, экологически чистого и биоразлагаемого материала. В работе [14] было разработано связующее на основе лигнина, представляющее собой комплекс сополимеров, в жидкой концентрированной форме для структурирования и склеивания поверхности светло-текстурированной почвы. Изучение механических свойств, водо- и ветроустойчивости созданной структуры почвы и склеенных слоев почвы, а также изменение этих свойств в результате воздействия климатических условий в климатической камере показало эффективность разработанного связующего как пылеподавателя. Технологический метод применения связующего не требует специального оборудования, поскольку его водные растворы при нанесенных концентрациях не являются вязкими и легко наносятся на поверхность почвы.

В работе [15] для структурирования песчаных почв разработан новый экологически безопасный клей на основе лигносульфоната (ЛС), представляющий собой лигнинсодержащий интерполимерный комплекс. Было обнаружено, что изменения в составе ЛС приводят к изменению его реологических свойств, которые связаны со связывающей способностью и, таким образом, должны влиять на фракционный состав и свойства созданных агрегатов почвы.

Таким образом, особенность структуры ИПК обеспечивает уникальную возможность взаимодействия с поверхностями различной природы и, следовательно, с различными коллоидными и дисперсными частицами. Эти соединения являются весьма эффективными и универсальными связующими агентами для различных дисперсий, что в конечном итоге предупреждает водную и ветровую эрозию почв [9,16,17].

ИПК находят практическое применение в качестве структурообразователей любых дисперсных систем, не только почв и грунтов, а также полупроницаемых мембран, покрытий, материалов медицинского и биотехнологического назначения и др.

*1.2. Улучшение агрохимических показателей почвы.* Исследования показали, что применение ИПК на почве ведет к улучшению ее структуры, уменьшает плотность и резко повышает водопрочность структурных агрегатов, увеличивает предельную полевую влагоемкость и запасы продуктивной воды. При этом снижается физическое испарение с поверхности в 2-3 раза, возрастает амплитуда суточных температур почвы. Проблема искусственного оструктурирования почв имеет огромное практическое значение, особенно в условиях Центральной Азии, где представлены бесструктурные (с агрономической точки зрения) и нередко засоленные почвы с тяжелым механическим составом, например, такыры и такыровидные почвы.



Многочисленными экспериментами [7, 9] доказано, что структурообразователи на основе ИПК являются безвредными для почвы, растений и животных. В результате обработки почвы ИПК образуется почвенно-полимерная корка, благоприятствующая ускоренному росту растений [9].

Применение структурообразователей почв на основе ИПК испытано на посевах хлопчатника [4]. Наблюдалось улучшение всхожести и усиленное развитие корневой системы, что авторами объясняется парниковым эффектом, создаваемым почвенно-полимерной коркой, замедляющей испарение влаги с поверхности поля.

Узбекскими учеными проводились многолетние лабораторные и производственные испытания по применению ИПК на основе КМЦ (карбоксиметилцеллюлоза) и МФС (мочевино-формальдегидная смола) в хлопководстве для улучшения агрофизических характеристик почв, защиты всходов от ветровой и водной эрозии [18]. На основании обширных лабораторных и полевых исследований, проведенных в вегетационный период, сделано заключение о том, что применение ИПК в хлопководстве способствует созданию благоприятных агрофизических условий произрастания хлопчатника в весенний период, обеспечивает равномерную всхожесть семян, увеличивает накопление коробочек и массы сырца одной коробочки по сравнению с контролем, что в итоге приводит к повышению урожайности хлопка на 4-6 ц/га.

Улучшение агрофизических условий обусловлено следующими факторами:

- повышается водопрочность сероземных почв;
- улучшается микроагрегатный состав почв;
- наблюдается некоторое повышение агрономически ценных фракций почв;
- при обработке ИПК на 1-2,5° повышается температура подпочвенного слоя;
- оптимизируется влажностный режим почвы.

Показано, что поверхностная обработка почвы различными ИПК оказывает положительное действие и на развитие микроорганизмов [18].

Замечено, что в условиях глубокого залегания грунтовых вод при поливах значительная часть поливной воды, а с ней и вносимые в почву минеральные удобрения уходят ниже расчетного слоя почвы. Следовательно, возрастает расход поливной воды и заметно снижается эффективность использования вносимых минеральных удобрений.

Для полива хлопчатника авторы [19] предлагают использовать противодиффузионный экран из ИПК (КМЦ-МФО) в виде тонкой пленки. К раствору ИПК добавляли минералы (азот, фосфор, калий) в количестве, соответствующем установленным нормам. По результатам исследований установлено, что при поливах хлопчатника через противодиффузионный экран из ИПК, созданный на поверхности почвы, глубинная фильтрация воды ниже расчетного слоя, уменьшается на 35–40 % от поливных норм.

При поливах на полях с экраном из ИПК урожайность составила 34,3 ц/га (в контроле – 28,4 ц/га), а также наименьший расход воды на единицу урожая хлопка-сырца (11,1мм/ц), что уже доказывает эффективность использования экрана ИПК – минерал. Кроме того, с помощью противofильтрационного экрана из ИПК уменьшается неплодотворная минерализация почвы.

1.3. Ремедиация почв с помощью ИПК. Помимо эффекта агрегирования, обработка почвы ИПК приводит к извлечению радиоактивных и тяжелых металлов в результате образования устойчивых тройных полимер-металлических комплексов. Последующее периодическое удаление верхнего слоя почвы, в котором аккумулированы радиоактивные элементы, может привести к ремедиации радиационно-зараженных земель и дальнейшему их использованию в сельском хозяйстве.

Авторы [13, 20-30] исследовали способность ИПК и отдельных компонентов комплекса влиять на содержание радиоактивного  $^{90}\text{Sr}$  в обработанной почве на территории бывшего Семипалатинского испытательного полигона (СИП), где основным источником радиоактивного загрязнения являются ядерные испытания. Миграция радионуклидов происходит вследствие пылевого и водного переноса. Особую опасность представляют радионуклиды  $^{90}\text{Sr}$  с большим периодом полураспада, которые в основном сконцентрированы в мелкодисперсной пыли.

На рисунке 4 представлено вертикальное распределение удельной активности (содержания) радионуклида  $^{90}\text{Sr}$  после обработки почвы растворами полиамфолитных интерполимерных комплексов по слоям (толщина слоя 1 см) [13].

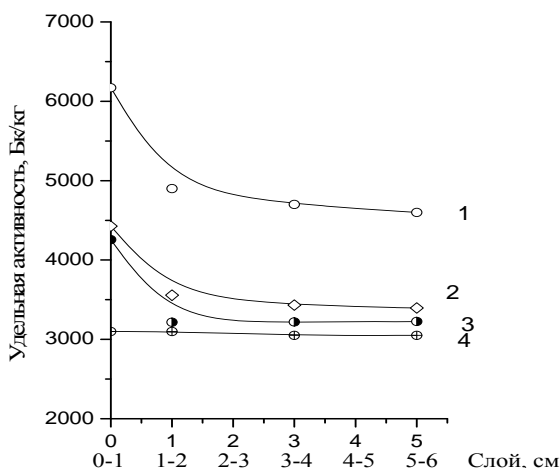


Рисунок 4 – Вертикальное распределение радионуклида  $^{90}\text{Sr}$  после обработки почвы растворами ПА-ИПК\*: 1 – [КЭАК/АК]:[ПЭГ]=1:1; 2 – [КЭАК/АК]:[ПДМДААХ]=2:1; 3 – [КЭАК/АК]:[ПВПД]=2:1; 4 – [КЭАК/АК]:[ПЭИ]=1:1.

\* Данные получены в ИРБиЭ НЯЦ РК.

Как видно из рисунка 4, наибольшее значение удельной активности наблюдается в поверхностных слоях почвы, причем для всех использованных ПА-ИПК наблюдается эффект направленной миграции с концентрированием  $^{90}\text{Sr}$  в верхнем слое почвы. По степени выраженности этого эффекта ПА-ИПК можно расположить в ряд: КЭАК/АК:ПЭГ=1:1 > КЭАК/АК:ПДМДААХ=2:1 > КЭАК/АК:ПВПД=2:1 > КЭАК/АК:ПЭИ=1:1. Этот же ряд наблюдается и для комплексов гомополимеров: ПАК–ПЭГ=1:1 > ПАК–ПДМДААХ=1:1 > ПАК–ПВПД=1:1 > ПАК–ПЭИ=1:1.

Аккумулирующее действие более выражено для полиамфолитных интерполимерных комплексов по сравнению с соответствующими комплексами гомополимеров, причем и в том, и в другом случае наибольший эффект проявляется в ИПК с участием ПЭГ. Наибольшее извлечение стронция в системах с участием полиэтиленгликоля может быть связано с образованием тройных полимер-металлических комплексов [31, 32].

Лучшие структурирующие и аккумулирующие свойства ИПК полиамфолита КЭАК/АК по сравнению с соответствующими комплексами гомополимеров, связывают с природой полиамфолита, его гидрофобностью, зарядом на поверхности комплексных частиц, способностью к образованию одновременно ионных, водородных, ион-координационных связей [13].

0,01 М растворы ИПК ПАК-ПВПД и ПАК-ПЭГ состава 1:1 показали значительную аккумулирующую способность по отношению к радионуклидам Pu-239 и Cs-137 в первом слое фракции частиц почвы 0,35 мм [32], так  $\alpha$ -спектрометрически измеренная активность Pu-239 в первом слое после обработки растворами ИПК, оказалась выше контроля (без обработки) примерно в 2 раза.

*2. Другие области.* Применение ИПК в экологии воды достаточно затруднено, так как низкомолекулярные соли, присутствующие в природных водах, препятствуют комплексообразованию между макромолекулами. Тем не менее, очевидно, что ИПК имеют перспективы в области очистки вод от ПАВ, ионов металлов, масел и других загрязнителей.

V. P. Varabanov с сотрудниками [33] разработал способ удаления жира и белка из сточных вод мясной промышленности. Тонкие эмульсии масла и белка разлагали путем солюбилизации с помощью комплекса сополимеров белка-реагента. В качестве реагента использовали лигносульфоную кислоту (ЛСК). Комплексообразование молекул жира, белка и ЛСК сопровождается флотацией и седиментацией продуктов реакции. Установлено, что обработка ЛСК сточных вод позволяет уменьшить содержание жира и белка до максимально допустимых концентраций.

Известно, что существенным недостатком большинства полимерных материалов является их повышенная горючесть, что ограничивает их применение в различных отраслях. Кроме того, горение полимерных материалов при пожаре оказывает существенное влияние на окружающую среду, загрязняя ее продуктами горения и пиролиза.

Огнезащита полимерных материалов осуществляется путем введения антипиренов. Однако, при использовании этого класса добавок возникает ряд проблем, а именно: низкая эффективность при малых концентрациях, необходимость использования нескольких антипиренов для синергизма действия, а также повышенная токсикологическая опасность, как в процессе производства, так и в условиях пожара.

В последнее время представляет интерес использование в качестве антипиренов нетоксичных веществ.

К таким добавкам могут быть отнесены интерполимерные комплексы, стабилизированные кооперативной системой водородных связей. Разработаны полимерные композиции на основе интерполимерных комплексов, содержащих замедлители горения различной химической природы для снижения пожароопасности текстильных материалов [34]. В качестве комплексообразующих полимеров для получения ИПК в водно-органических средах были использованы полиакриловая кислота (ПАК) с молекулярной массой  $2 \cdot 10^5$  в виде 30% водного раствора и поливиниловый спирт (ПВС) марки BF-17, с молекулярной массой  $8,7 \cdot 10^4$  и степенью гидролиза 75-85%. В качестве добавок для модификации среды комплексообразования в работе были использованы: органический фосфорсодержащий антипирен PUCO-FLAM PCE; неорганические и органические соли PUCO-FLAM NUV; органическое фосфорсодержащее соединение Афламмит KWB; неорганические соли PUCO-FLAM NAF; соли аммония Flammentin HM разных производителей.

В работе [35] получены модифицирующие соединения на основе интерполимерных комплексов полиакриловой кислоты с неионными полимерами (поливиниловый спирт, полиэтиленоксид, полиакриламид). Изучены условия формирования полимерно-полимерных комплексов в водных средах. Представлен метод пропитки хлопчатобумажных смешанных тканей с различной поверхностной массой композиций на основе сополимерных комплексов стехиометрического и нестехиометрического состава. Определена возможность корректировки усиления ИПК в структуре ткани. Доказано, что ИПК увеличивает индекс кислорода в тканях, снижая их воспламеняемость, с почти полным сокращением времени самовоспламенения.

В работе [34] модификацию хлопчатобумажной ткани проводили двумя методами. В первом ткань пропитывали смесью растворов ПАК и ПВС. Затем в ванну добавляли раствор антипиренов и соляную кислоту до  $\text{pH}=1,5$ . При этом комплексообразование полимеров происходит непосредственно в структуре ткани.

Второй метод подразумевает последовательную пропитку образца ткани сначала в ванне с раствором ПАК и ПВС, а затем - во второй ванне с раствором антипирена и соляной кислоты при  $\text{pH}=1,5$ .

Исходная ткань относится к классу легкогорючих материалов с кислородным индексом (КИ), равным 16,5%. Сравнение двух методов показало, что второй метод модификации более эффективен, так как в первом случае

только один образец пропитанный комплексом ПАК-ПВС-NUV имеет КИ=28,2%.

По результатам второго метода модификации образцы хлопчатобумажной ткани, обработанные составами, содержащими интерполимерный комплекс, PUCO-FLAM NUV, Афламмит КWB и PUCO-FLAM PCE, имели кислородный индекс выше 27%, их можно отнести к трудновоспламеняемым текстильным материалам

В работе [36] изучены огнезащитные свойства трех ИПК: ПАК-ПВС, ПАК-ПЭО и ПАК-ПАА. ИПК формировали в структуре ткани, помещая их в растворы комплексообразующих полимеров, подкисляя раствор до значения pH, необходимого для образования ИПК. Затем после высушивания проверяли воспламеняемость обработанной ткани. Оказалось, что все ткани, обработанные ИПК ПАК-ПВС и ПАК-ПАА, относятся к трудновоспламеняемым материалам (КИ=27-32%), тогда как не обработанные ткани являются легковоспламеняемыми. Таким образом, показана эффективность указанных ИПК в качестве антипиренов.

Все использованные ИПК обладают высокой термостабильностью, их температуры воспламенения находятся в диапазоне от 370 до 395 °С. Исследования показали [34], что интерполимерные комплексы, стабилизированные водородными связями, вследствие своего химического состава и уникальной структуры, возможно, могут быть использованы в качестве модифицирующих добавок для снижения горючести композиционных полимерных материалов.

Разработан новый метод детектирования полиакриламидных флокулянтов [37] с использованием интерполимерного комплексообразования между флокулянтами и сополимером полиакриловой кислоты с аценафтиленовым реагентом. Этот метод обнаружения протестирован в условиях пресной воды и оказался устойчивым к ряду загрязнителей. Кроме того, он позволяет обнаруживать крайне низкие концентрации флокулянта ниже 1 мг/л. Этот метод является чрезвычайно быстрым и требует небольшой модификации образца по сравнению с существующими методами обнаружения.

**Заключение.** ИПК успешно могут быть применены для решения экологических задач. В частности, в качестве перспективных антидефляционных агентов для предотвращения ветровой эрозии почв и других дисперсий; для закрепления пылящих поверхностей и аккумуляции тяжелых металлов вокруг хвостохранилищ горно-обогатительных предприятий; для радиационного пылеподавления и аккумуляции радионуклидов на поверхности почвы с целью ремедиации радиационно-зараженных земель; для улучшения агрохимических показателей почвы, для рационального использования водных ресурсов, в частности, для повышения эффективности использования поливной воды и предотвращения непродуктивного удобрения минералами орошаемых районов, а также снижения горючести полимерных композитных материалов.

Для этих целей перспективно использование ИПК, получаемых из крупнотоннажных биоразлагаемых полимеров, таких как карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), которая является продуктом модификации природного полимера – целлюлозы. Главными достоинствами таких полимеров являются дешевизна и доступность, а также крупные объемы промышленного производства. Менее пригодны для этих целей ИПК на основе синтетических полимеров, в первую очередь, в связи с их низкой биоразрушаемостью и относительно высокой стоимостью.

*Обзор подготовлен при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан, грант АР 05134681.*

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. – Алма-Ата: Наука, 1977. – 264 с.
- [2] Бимендина Л. А., Яшкарлова М.Г., Кудайбергенов С.Е., Бектуров Е.А. Полимерные комплексы. – Семипалатинск: СГУ, 2003. – 285 с.
- [3] <https://www.scopus.com/term/analyzer.uri?sid=cf8819b1d41fedc180884aeb5049f750&origin=resultslist&src=s&s=TITLE-ABS-KEY%28Interpolymer+Complex%29&sort=plf-f&sdt=b&sot=b&sl=35&count=877&analyzeResults=Analyze+results&txGid=436829cab7f0377180b209b23f8f583c> (Дата обращения: 30.07.2018)
- [4] Zezin A.B., Mikheikin S.V., Rogacheva V.B., Zansokhova M.F., Sybachin A.V., Yaroslavov A.A. Polymeric stabilizers for protection of soil and ground against wind and water erosion // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2015. Vol. 226. P. 17-23.
- [5] Кабанов В.А., Зезин А.Б., Касаикин В.А., Ярославов А.А., Топчиев Д.А. Полиэлектролиты в решении экологических проблем // *Успехи химии*. – 1991. – Т. 60, № 3. – С. 595-601.
- [6] Новак Б., Кетц И., Зезин А.Б., Желтоножская Т.Б., Соколов Н., Бимендина Л.А., Яшкарлова М.Г., Кудайбергенов С.Е. Структурирование почв СИП, загрязненных радионуклидами с помощью полиэлектролитных, интер- и интраполимерных комплексов // *Материалы 2-ой Межд. научно-практич. конф. «Семипалатинский испытательный полигон. Радиационное наследие и проблемы нераспространения»*, Курчатов, 6-9 сентября 2005. – С. 221-228.
- [7] Kudaibergenov S.E., Bimendina L.A., Yashkarova M.G., Orazzhanova L.K., Application of Interpolymer Complexes of Novel Poly(ampholyte-electrolyte) as Soil Structuring Agents and for Extraction of Radioactive Strontium. *Research Journal of Chemistry and Environment*. 2006. Vol. 10(2). P. 25-30.
- [8] Агзамходжаев А.А., Кулдашева Ш.А., Кучкарова М.Н. и др. Подбор добавок для создания структуры в песчаных дисперсиях // *Узб. хим. ж.* – 2000. – № 1. – С. 41-45.
- [9] Kudaibergenov S.E. Prevention of the wind erosion of Semipalatinsk test site contaminated topsoil by interpolymer complexes // *International Conference “Addressing the Issue of Potential Terrorism and Guarding against Weapons of Mass Destruction in Central Asia”*, Dushanbe, April 12-14, 2010. P. 31-36.
- [10] Кудайбергенов С.Е., Яшкарлова М.Г., Сабанцева Т., Оразжанова Л.К. Структурирование почв в присутствии некоторых полимеров // *Материалы 3-ей Российской биогеохимической школы «Геохимическая экология и биохимическое изучение таксонов биосферы»*. – Горно-Алтайск, 2000. – С. 336-337.
- [11] Новак Б., Кетц И., Зезин А.Б., Желтоножская Т.Б., Соколов Н., Бимендина Л.А., Яшкарлова М.Г., Кудайбергенов С.Е. Структурирование почв Семипалатинского ядерного полигона, загрязнённых радионуклидами, с помощью полиэлектролитных, интер- и интраполимерных комплексов // *Материалы 2-ой Межд. научно-практ. конф. «Семипалатинский испытательный полигон. Радиационное наследие и проблемы нераспространения»*. – Курчатов, 2005. – Т. 1. – С. 221-227.

[12] Яшкарлова М.Г. Применение интерполимерных комплексов как антидефляционных реагентов для радиационно-зараженных почв Семипалатинского испытательного полигона // Вестник СГУ им. Шакарима. – 2006. – № 4(35). – С. 70-76.

[13] Оразжанова Л.К. Комплексы нового полиамфолита карбоксиптил-3-аминокротоната/акриловой кислоты с комплементарными макромолекулами и их использование для агрегирования радиационно-зараженных почв Семипалатинского региона: Автореферат дис. ... кан. хим. наук. – Караганда, 2008. – 18 с.

[14] Shulga G., Betkers T. Lignin-based dust suppressant and its effect on the properties of light soil // Proceedings of 8th International Conference on Environmental Engineering (ICEE 2011). 2011. P. 1210-1214.

[15] Shulga G., Betkers T., Brovkina J., Aniskevicha O., Ozolinš J. Relationship between composition of the lignin-based interpolymers complex and its structuring ability // Environmental Engineering and Management Journal. 2008. Vol. 7, I. 4. P. 397-400.

[16] Алексеев А.Н., Валуева С.П., Гуляева Ж.Г., Зезин А. Б., Кабанов В.А., Михейкин С.В., Пронина Л.В., Рогачева В.Б., Рябцева Н.А., Смирнов А.Ю. Связующее для закрепления дисперсных систем, в том числе почв и грунтов. Патент РФ №2142492 С1. Оpubл. 10.12.1999.

[17] Зезин А.Б., Ярославов А.А., Рогачева В. Б., Зансохова М.Ф., Сыбачин А.В., Давыдов Д.А., Михейкин С.В. Способ получения состава для закрепления почв и грунтов. Патент РФ №2478684 С2. Оpubл. 10.04.2013.

[18] Мухамедов Г.И., Хафизов М.М., Инагамов С.Я. Интерполимерные комплексы. Структура, свойства, применение // LAP Lambert Academic Publishing, 2017. – 276 с.

[19] Ахмеджонов Д.Г., Туркменов Х.Э., Бекмуродов Х.Т. Эффективное использование интерполимерных комплексов при минерализации почв // Молодой ученый. – 2015. – № 27(131). – С. 207-208.

[20] Orazzhanova L.K., Yashkarova M.G., Bimendina L.A., Kudaibergenov S.E. Binary and ternary polymer-strontium complexes and the capture of radioactive strontium-90 from the polluted soil of the Semipalatinsk Nuclear Test Site // Journal of Applied Polymer Science. 2003. Vol. 87, N 5. P. 759-764.

[21] Kudaibergenov S.E., Bimendina L.A., Yashkarova M.G. Prevention of soil migration and capturing of radionuclides by interpolymers complexes // Chapter 11. P. 301-322 in Hydrogen-bonded interpolymers complexes. Formation, Structure and Applications (Eds Khutoryanskiy V.V. & Staikos G.), World Scientific, New Jersey, 2009. – 366 p.

[22] Оразжанова Л.К., Артемьев О.И., Кудайбергенов С.Е., Яшкарлова М.Г. Влияние полимеров на радиационный фон почв Семипалатинского испытательного ядерного полигона // Вестник СГУ им. Шакарима. – 2001. – № 1. – С. 141-144.

[23] Bimendina L.A., Orazzhanova L.K., Kaliaskarova B., Kudaibergenov S.E. Structuring and capturing of radioactive strontium-90 from the polluted soil of Semipalatinsk nuclear Test Site by interpolymers complexes // Proceed. Intern.Monitoring Conf. "Development of Rehabilitation Methodology of Environment of the Semipalatinsk Region Polluted by Nuclear Tests". Semipalatinsk, 2002. P. 64-66.

[24] Артемьев О.И., Процкий А.В., Башенова А.Д., Оразжанова Л.К., Яшкарлова М.Г. Изучение процессов ветрового переноса радиоактивности и возможности его предотвращения // Материалы III между. научно-практ. конф. «Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде». – Семипалатинск, 2004. – С. 261-270.

[25] Яшкарлова М.Г., Оразжанова Л.К., Гайсина Б.С., Бимендина Л.А. Использование интерполимерных комплексов новых полиэлектролитов и полиамфолитов для предупреждения миграции радиационно зараженных почв // Материалы 2-ой Между. научно-практ. конф. «Семипалатинский испытательный полигон. Радиационное наследие и проблемы нераспространения». – Курчатов, 2005. – Т. 1. – С. 228-231.

[26] Yashkarova M.G., Kudaibergenov S.E., Bimendina L.A., Orazzhanova L.K., Artemyev O.I. Disinfection of Sr-90 from polluted soil of Semipalatinsk Nuclear Test Site by interpolymers complexes. // Abstr. Intern. Symp. "Macromolecule-MetalComplexes". NewYork. 2001.

[27] Yashkarova M.G. Structuring of soil particles and capturing of radioactive strontium-90 by interpolymer complexes // Abstr. Intern. Symp. "Polyelectrolytes 2002". Lundberg. Sweden, 2002.

[28] Bimendina L., Orazzhanova L., Kunduzbaeva A., Matkasimova C., Yashkarova M. Using of interpolymer complexes for structuring and capturing of Sr-90 from the polluted soils of Semipalatinsk Nuclear Test Site // Abstr. Intern.conf. "Polymers in XXI century". Kiev, 2003. P. 20.

[29] Kudaibergenov S.E., Bimendina L.A., Yashkarova M.G., Orazzhanova L.K. Prevention of the wind and water migration of radionuclides from the topsoil of Semipalatinsk Nuclear Test Site // Abstr. of 11<sup>th</sup> Intern. Symp. "Macromolecule-Metal Complexes". Pisa, Italy, 2005. P. 26.

[30] Kudaibergenov S., Bimendina L., Yashkarova M., Orazzhanova L. Encapsulation of radionuclides contaminated soil particles of Semipalatinsk Test Site by interpolymer complexes // Abstr. 14<sup>th</sup> Int. Workshop on Bioencapsulation & COST 865 meeting. Lausanne, Switzerland, 2006.

[31] Оразжанова Л.К., Яшкарлова М.Г., Мусабаева Б.Х. Исследование комплексообразования стронция с полиакриловой кислотой, поливиниловым эфиром этиленгликоля и системой полиакрилового кислота-поливиниловый эфир этиленгликоля // Материалы республиканско-теор. конф., посвящённой 100-летию со дня рождения академика К. И. Сатпаева. – Караганда, 1999. – С. 218-220.

[32] Оразжанова Л.К., Яшкарлова М.Г., Мусабаева Б.Х., Бимендина Л.А., Кудайбергенов С.Е. Образование тройных полимер-металлических комплексов в системе полиэтиленгликоль-стронций-полиакриловая кислота // Материалы Межд. научно-практ. конф. «Тяжёлые металлы и радионуклиды в окружающей среде». – Семипалатинск, 2000. – С. 318-319.

[33] Varabanov V.P., Dobrynya A.F., Kurmaeva A.I., Kulagina E.M. Chemical purification of meat industry wastewater // Khimiya i Tekhnologiya Vody. 1997. Vol. 19, I. 1. P. 66-69.

[34] Миронцева В.В., Микрюкова О.Н., Бокова К.С., Коваленко Г.М., Бокова Е.С. Огнезащитная обработка хлопчатобумажных тканей композициями, содержащими полимер-полимерные комплексы // Научно-методический электронный журнал «Концепт». – 2016. – Т. 3. – С. 96-100. – URL: <http://e-koncept.ru/2016/56031.html>

[35] Bokova E.S., Kovalenko G.M., Woźniak B., Pawłowa M., Bokova K.S., Grzesiak E. Interpolymer complexes as modifying compounds for reducing cotton blended fabric flammability // FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe. 2016. Vol. 24, I. 6(120). P. 157-160.

[36] Коваленко Г.М., Бокова Е.С. Импрегнирование текстильных материалов огнезащитными материалами на основе интерполимерных комплексов // Технология текстильной промышленности. – 2015. – № 6(360). – С. 221-226.

[37] Swift T., Swanson L., Bretherick A., Rimme S. Measuring (polyacrylamide) flocculants in fresh water using inter-polymer complex formation // Environmental Science Water Research & Technology. 2015. Vol. 1. P. 332-340.

## REFERENCES

- [1] Bekturov E.A., Bimendina L.A. Interpolimernye komplekсы. Alma-Ata: Nauka, 1977. 264 p.
- [2] Bimendina L.A., Yashkarova M.G., Kudajbergenov S.E., Bekturov E.A. Polimernye komplekсы. Semipalatinsk: SGU, 2003. 285 p.
- [3] <https://www.scopus.com/term/analyzer.uri?sid=cf8819b1d41fedc180884aeb5049f750&origin=resultlist&src=s&s=TITLE-ABS-KEY%28Interpolymer+Complex%29&sort=plf-f&sdt=b&sot=b&sl=35&count=877&analyzeResults=Analyze+results&txGid=436829cab7f0377180b209b23f8f583c> (Дата обращения: 30.07.2018)
- [4] Zezin A.B., Mikheikin S.V., Rogacheva V.B., Zansokhova M.F., Sybachin A.V., Yaroslavov A.A. Polymeric stabilizers for protection of soil and ground against wind and water erosion // Advances in Colloid and Interface Science. 2015. Vol. 226. P. 17-23.
- [5] V.A. Kabanov, A.B. Zezin, V.A. Kasaikin, A.A. Yaroslavov, D.A. Topchiev. Polielektrolity v reshenii ehkologicheskikh problem // Uspekhi himii. 1991. Vol. 60, N 3. P. 595-601.
- [6] Novak B., Ketc I., Zezin A.B., ZHeltonozhskaya T.B., Sokolov N., Bimendina L.A., Yashkarova M.G., Kudajbergenov S.E. Strukturirovanie pochv SIP, zagryaznennykh radionuklidami s pomoshch'yu polielektrolitnykh, inter- i intrapolimernykhkompleksov, Materialy 2-oy Mezhd. 200



nauchno-praktich. konf. «Semipalatinskij ispytatel'nyj poligon. Radiacionnoe nasledie i problemy nerasprostraneniya», Kurchatov, 6-9 sentyabrya 2005. P. 221-228.

[7] Kudaibergenov S.E., Bimendina L.A., Yashkarova M.G., Orazzhanova L.K., Application of Interpolymer Complexes of Novel Poly(ampholyte-electrolyte) as Soil Structuring Agents and for Extraction of Radioactive Strontium. *Research Journal of Chemistry and Environment*. – 2006. - V. 10 (2). - P. 25-30.

[8] Agzamhodzhaev A.A., Kuldasheva Sh.A., Kuchkarova M.N. i dr. Podbor dobavok dlya sozdaniya struktury v peschanyh dispersiyah // *Uzb. him. zh.* 2000. N 1. P. 41-45.

[9] Kudaibergenov S.E. Prevention of the wind erosion of Semipalatinsk test site contaminated topsoil by interpolymer complexes. International Conference “Addressing the Issue of Potential Terrorism and Guarding against Weapons of Mass Destruction in Central Asia”, Dushanbe, April 12-14, 2010. P. 31-36.

[10] Kudajbergenov S.E., Yashkarova M.G., Sabanceva T., Orazzhanova L.K. Strukturirovanie pochv v prisutstvii nekotoryh polimerov // *Materialy 3-ey Rossijskoj biogeohimicheskoy shkoly «Geohimicheskaya ehkologiya i biohimicheskoe izuchenie taksonov biosfery»*. Gorno-Altajsk, 2000. P. 336-337.

[11] B. Novak, I. Ketc, A.B. Zezin, T.B. ZHeltonozhskaya, N. Sokolov, L.A. Bimendina, M.G. Yashkarova, S.E. Kudajbergenov. Strukturirovanie pochv Semipalatinskogo yadernogo poligona, zagryaznyonnyh radionuklidami, s pomoshch'yu poliehktrolitnyh, inter- i intrapolimernyh kompleksov // *Materialy 2-oy Mezhd. nauchno-prakt. konf. «Semipalatinskij ispytatel'nyj poligon. Radiacionnoe nasledie i problemy nerasprostraneniya»*. Kurchatov, 2005. Vol. 1. P. 221-227.

[12] Yashkarova M.G. Primenenie interpolimernyh kompleksov kak antideflyacionnyh reagentov dlya radiacionno-zarazhennyh pochv Semipalatinskogo ispytatel'nogo poligona // *Vestnik SGU im. SHakarima*. 2006. N 4(35). P. 70-76.

[13] Orazzhanova L.K. Kompleksy novogo poliamfolita karboksiehtil-3-aminokrotonata/akrilovoj kisloty s komplementarnymi makromolekulami i ih ispol'zovanie dlya agregirovaniya radiacionno-zarazhennyh pochv Semipalatinskogo regiona: avtoreferat dis. kan. him. nauk. Karaganda, 2008. 18 p.

[14] Shulga G., Betkers T. Lignin-based dust suppressant and its effect on the properties of light soil // *Proceedings of 8th International Conference on Environmental Engineering (ICEE 2011)*. 2011. P. 1210-1214.

[15] G. Shulga, T. Betkers, J. Brovkina, O. Aniskevicha, J. Ozolinš Relationship between composition of the lignin-based interpolymer complex and its structuring ability // *Environmental Engineering and Management Journal*. 2008. Vol. 7, I. 4. P. 397-400.

[16] Alekseev A.N., Valueva S.P., Gulyaeva Zh.G., Zezin A.B., Kabanov V.A., Mihejkin S.V., Pronina L.V., Rogacheva V.B., Ryabceva N.A., Smirnov A.Yu. Svyazuyushchee dlya zakrepleniya dispersnyh sistem, v tom chisle pochv i gruntov. Patent RF №2142492 S1. Opubl. 10.12.1999.

[17] Zezin A.B., YAroslovov A.A., Rogacheva V. B., Zansohova M.F., Sybachin A.V., Davydov D.A., Mihejkin S.V. Sposob polucheniya sostava dlya zakrepleniya pochv i gruntov. Patent RF №2478684 S2. Opubl. 10.04.2013.

[18] Muhamedov G.I., Hafizov M.M., Inagamov S.YA. Interpolimernye komplekсы. Struktura, svojstva, primeneniye // LAP Lambert Academic Publishing, 2017. 276 p.

[19] Ahmedzhonov D.G., Turkmenov H.EH., Bekmurodov H.T. EHffektivnoe ispol'zovanie interpolimernyh kompleksov pri mineralizacii pochv // *Molodoj uchenyj*. 2015. N 27(131). P. 207-208.

[20] Orazzhanova L.K., Yashkarova M.G., Bimendina L.A., Kudaibergenov S.E. Binary and ternary polymer-strontium complexes and the capture of radioactive strontium-90 from the polluted soil of the Semipalatinsk Nuclear Test Site // *Journal of Applied Polymer Science*. 2003. Vol. 87, N 5. P. 759-764.

[21] Kudaibergenov S.E., Bimendina L.A., Yashkarova M.G. Prevention of soil migration and capturing of radionuclides by interpolymer complexes // Chapter 11, p.301-322 in *Hydrogen-*

bonded interpolymer complexes. Formation, Structure and Applications (Eds Khutoryanskiy V.V. & Staikos G.), World Scientific, New Jersey, 2009. 366 p.

[22] Orazzhanova L.K., Artem'ev O.I., Kudajbergenov S.E., Yashkarova M.G. Vliyanie polimerov na radiacionnyj fon pochv Semipalatinskogo ispytatel'nogo yadernogo poligona // Vestnik SGU im. SHakarima. 2001. N 1. P. 141-144.

[23] Bimendina L.A., Orazzhanova L.K., Kaliaskarova B., Kudaibergenov S.E. Structuring and capturing of radioactive strontium-90 from the polluted soil of Semipalatinsk nuclear Test Site by interpolymer complexes // Proceed. Intern.Monitoring Conf. "Development of Rehabilitation Methodology of Environment of the Semipalatinsk Region Polluted by Nuclear Tests". Semipalatinsk, 2002. P. 64-66.

[24] Artem'ev O.I., Prockij A.V., Bashenova A.D., Orazzhanova L.K., Yashkarova M.G. Izuchenie processov vetrovogo perenosa radioaktivnosti i vozmozhnosti ego predotvrashcheniya // Materialy III mezhd. nauchno-prakt. konf. «Tyazhelye metally, radionuklidy i ehlementy-biofilny v okruzhayushchej srede». Semipalatinsk, 2004. P. 261-270.

[25] Yashkarova M.G., Orazzhanova L.K., Gajgina B.S., Bimendina L.A. Ispol'zovanie interpolimernykh kompleksov novykh poliehlektrolitov i poliamfolitov dlya preduprezhdeniya migracii radiacionno zarazyonnykh pochv // Materialy 2-oj Mezhd. nauchno-prakt.konf. «Semipalatinskij ispytatel'nyj poligon. Radiacionnoe nasledie i problemy nerastrostraneniya». Kurchatov, 2005. Vol. 1. P. 228-231.

[26] Yashkarova M.G., Kudaibergenov S.E., Bimendina L.A., Orazzhanova L.K., Artem'ev O.I. Disinfection of Sr-90 from polluted soil of Semipalatinsk Nuclear Test Site by interpolymer complexes // Abstr. Intern. Symp. "Macromolecule-Metal Complexes". NewYork, 2001.

[27] Yashkarova M.G. Structuring of soil particles and capturing of radioactive strontium-90 by interpolymer complexes // Abstr. Intern. Symp. "Polyelectrolytes 2002". Lundberg. Sweden, 2002.

[28] Bimendina L., Orazzhanova L., Kunduzbaeva A., Matkasimova C., Yashkarova M. Using of interpolymer complexes for structuring and capturing of Sr-90 from the polluted soils of Semipalatinsk Nuclear Test Site // Abstr. Intern. conf. "Polymers in XXI century". Kiev, 2003. P. 20.

[29] Kudaibergenov S.E., Bimendina L.A., Yashkarova M.G., Orazzhanova L.K. Prevention of the wind and water migration of radionuclides from the topsoil of Semipalatinsk Nuclear Test Site // Abstr. of 11<sup>th</sup> Intern. Symp. "Macromolecule-Metal Complexes". Pisa, Italy, 2005. P. 26.

[30] Kudaibergenov S., Bimendina L., Yashkarova M., Orazzhanova L. Encapsulation of radionuclides contaminated soil particles of Semipalatinsk Test Site by interpolymer complexes // Abstr. 14<sup>th</sup> Int. Workshop on Bioencapsulation & COST 865 meeting. Lausanne, Switzerland, 2006.

[31] Orazzhanova L.K., Yashkarova M.G., Mussabayeva B.Kh. Issledovanie komplekso-obrazovaniya stronciya s poliakrilovoj kislotoj, polivinilovym ehfirom ehtilenglikolya i sistemoj poliakrilovaya kislota-polivinilovyy ehfir ehtilenglikolya // Materialy respubl. nauchno-teor. konf. posvyashchyonnoj 100-letiyu so dnya rozhdeniya akademika K. I. Satpaeva. Karaganda, 1999. P. 218-220.

[32] Orazzhanova L.K., Yashkarova M.G., Musabaeva B.H., Bimendina L.A., Kudajbergenov S.E. Obrazovanie trojnykh polimer-metallicheskih kompleksov v sisteme poliehtilenglikol'-stroncij-poliakrilovaya kislota // Materialy Mezhd. nauchno-prakt. konf. «Tyazholye metally i radionuklidy v okruzhayushchej srede». Semipalatinsk, 2000. P. 318-319.

[33] Barabanov V.P., Dobrynina A.F., Kurmaeva A.I., Kulagina E.M. Chemical purification of meat industry wastewater // Khimiya i Tekhnologiya Vody. 1997. Vol. 19, I. 1. P. 66-69.

[34] Mironceva V.V., Mikryukova O.N., Bokova K.S., Kovalenko G.M., Bokova E.S. Ogneshchitnaya obrabotka hlopchatobumazhnykh tkaney kompozitsiyami, sodershashchimi polimer-polimernye komplekсы // Nauchno-metodicheskij ehlektronnyj zhurnal «Koncept». 2016. Vol. 3. P. 96-100. URL: <http://e-koncept.ru/2016/56031.html>

[35] Bokova E.S., Kovalenko G.M., Woźniak B., Pawłowa M., Bokova K.S., Grzesiak E. Interpolymer complexes as modifying compounds for reducing cotton blended fabric flammability // FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe. 2016. Vol. 24, I. 6(120). P. 157-160.

[36] Kovalenko G.M., Bokova E.S. Impregnirovanie tekstil'nyh materialov ognezashchitnymi materialami na osnove interpolimernyh kompleksov // Tekhnologiya tekstil'noj promyshlennosti. 2015. N 6(360). P. 221-226.

[37] Swift T., Swanson L., Bretherick A., Rimme S. Measuring (polyacrylamide) flocculants in fresh water using inter-polymer complex formation // Environmental Science Water Research & Technology. 2015. Vol. 1. P. 332-340.

### Резюме

*Б. Х. Мұсабаева, А. Н. Кливенко, Ж. С. Қасымова, Л. К. Оразжанова*

#### ИНТЕРПОЛИМЕРЛІ КОМПЛЕКСТЕРДІ ЭКОЛОГИЯЛЫҚ МАҚСАТТАРДА ПАЙДАЛАНУ

Шолуда интерполимерлі комплекстерді (ИПК) экологияда пайдалану бойынша әдеби мәліметтер талданған. Топырақ экологиясында топырақтың желдік эрозиясымен күресетін перспективалық антидефляциялық агенттер ретінде, радиациялық шаңды басу үшін және радиациялық ластанған топырақты ремедиациялау мақсатында радионуклидтерді топырақ бетіне аккумуляциялау үшін ИПК пайдалануы талқыланды. Бұрынғы Семей сынақ полигонының радиациялық ластанған топырағанда жүргізілген тәжірибелерде құрамы әртүрлі ИПК Sr-90, Pu-239 және Cs-137 радионуклидтеріне қатысты аккумуляциялау қасиеті көрсеткен. ИПК топырақтың агрохимиялық қасиеттерін жақсартатынын, атап айтқанда, құрылымын жақсартып, тығыздығын төмендетіп, топырақ агрегаттарының суға төзімділіген көп арттыратынын, топырақтың шекті далалық ылғал сымдылығын және нәтижелі су қорын арттыратынын зерттеулер көрсеткен. ИПК көмегімен топырақты құрылымдау механизмі талқыланды. Су экологиясында шайынды сулардан беттік активті заттарды (БАЗ) және биологиялық ластаушыларды бөліп алу үшін, флокулянттарды анықтау үшін және су қорларын ұтымды пайдалану мақсатында ИПК пайдалану мүмкіндіктері қарастырылған. Сонымен қоса, полимерлі материалдардың жанғыштығын азайту үшін түрлендіруші қоспа ретінде ИПК қолдануға арналған жұмыстар қарастырылған.

**Түйін сөздер:** интерполимерлі комплекстер, интерполиэлектролитті комплекстер, топырақты құрылымдау, антидефляциялық агенттер, ремедиация, радионуклидтерді аккумуляциялау, суға төзімділік, фильтрацияға қарсы экран

### Summary

*B. Kh. Mussabayeva, A. N. Klivenko, Zh. S. Kasymova, L. K. Orazzhanova*

#### APPLICATION OF INTERPOLYMERIC COMPLEXES IN THE ECOLOGICAL PURPOSES

In the review the analysis of literary data on application of interpolymer complexes (IPC) in ecology is provided. Results of works on application of IPC in soil ecology as perspective anti-deflationary agents for prevention of a wind erosion of soils, for radiation dust suppression and accumulation of radionuclides on the surface of the soil for the purpose of a remediation of the radioactive infected soils are discussed. IPC of different

structure showed heat-sink properties in relation to Sr-90, Pu-239 and Cs-137 radionuclides in experiences on is radioactive the infected soils of the former Semipalatinsk proving ground. Researches have shown that IPC considerably improve agrochemical indicators of the soil, namely improves its structure, reduces density and sharply increases water durability of soil units, increases extreme field moisture capacity and reserves of productive water. The mechanism of structuring the soil by IPC is discussed. The possibilities of application of IPC in water ecology for extraction of the surfactants and biologically pollutants from waters, for detection of flocculants and also for the purpose of rational use of water resources are considered. Besides, the works devoted to use of IPC as the modifying additives for decrease in combustibility of polymeric materials are considered.

**Key words:** interpolymer complexes, interpolyelectrolyte complexes, structuring soil, anti-deflationary agents, remediation, accumulation of radionuclides, water durability, anti-filtration screen

*Т. В. ХАРЛАМОВА*

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

## **ПРИРОДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 9,10-АНТРАХИНОНА И ИХ АНТИМИКРОБНЫЕ СВОЙСТВА**

**Аннотация.** Ежедневно человек сталкивается с большим количеством микроорганизмов, к которым относятся бактерии, вирусы, грибы и простейшие, которые могут вызвать различные инфекционные заболевания. В современной медицине антибактериальные препараты играют одну из ведущих ролей. С момента их использования они произвели настоящий переворот в лечении многих заболеваний. Однако, в настоящее время наблюдается формирование устойчивых штаммов возбудителей, возникновение мультирезистентных форм, появлением новых видов опасных патогенов, что и определяет актуальность поиска и создания новых противомикробных средств. В последнее время большое внимание уделяется этнофармакологическим исследованиям, направленным на поиск антимикробных средств среди традиционно применяемых в народной медицине различных стран лекарственных растений и исследованию биологической активности новых природных и их химически модифицированных соединений. Производные 9,10-антрахинона представляют собой большую группу натуральных и синтетических хинонов, имеющих большое структурное разнообразие и различие в химическом составе. Согласно литературным данным, имеются сведения о противомикробном действии природных и синтетических антрахинонов *in vitro* и/или *in vivo*, а также терапевтическом применении как антибактериальные, противовирусные, противогрибковые, а также антиоксидантные, противовоспалительные и цитотоксические средства. Целью настоящего аналитического обзора является анализ научной литературы по химической структуре и активности антрахинонов как перспективных источников противомикробных средств.

**Ключевые слова:** лекарственные растения, природные источники, производные 9,10-антрахинона, антимикробная активность.

**Введение.** Одним из направлений фармакологической науки является целенаправленный поиск новых высокоэффективных и безопасных лекарственных веществ. Каждый год в мире от инфекционных заболеваний умирает 17 млн. человек и в соответствии с данными ВОЗ, на сегодняшний день инфекционные заболевания занимают 3-4 месте в рейтинге причин смертности [1]. Современные антибиотики и синтетические антимикробные средства занимают ведущее место в лечении бактериальных инфекций. Открытие антибактериальных препаратов стало крупным научным достижением, значение которого сложно переоценить. Однако, формирование устойчивых к их действию штаммов возбудителей, возникновение мультирезистентных форм, появление новых видов опасных патогенов ставит под сомнение способность эффективного лечения инфекционных заболеваний. Резистентность является результатом ряда факторов, одним из которых

является чрезмерное употребление антибиотиков и нецелесообразное их использование для лечения ряда заболеваний. Следует отметить, что большинство используемых сейчас препаратов лицензировано более десяти лет назад. Поиск и разработка новых антибактериальных препаратов продолжается, однако количество вновь регистрируемых антибиотиков невелико, что связано с финансовыми и временными затратами. Таким образом, необходимость в новых препаратах определяет актуальность поиска и создания новых противомикробных средств.

**1. Современное состояние проблемы.** Инфекционные болезни были основной причиной смерти людей до открытия и применения противомикробных препаратов. Открытие в 1928 году пенициллина из *Penicillium notatum* Александром Флемингом (Alexander Fleming), а также последующий за этим период, получивший название «золотая эра антибиотиков», дал мощный импульс исследованиям в данном направлении и привел к обнаружению новых антибактериальных средств, что явилось настоящим прорывом в лечении многих опасных заболеваний. Бета-лактамы, аминогликозиды, тетрациклины, макролиды, гликопептиды, синтетические хинолоны и другие соединения обнаруженные в результате этих исследований служили базовыми лекарствами при лечении, а также основной химической платформой для их модификации с целью получения новых лекарственных препаратов [2, 3].

Обратной стороной интенсивного применения антимикробных средств является тот факт, что в настоящее время устойчивость к противомикробным препаратам представляет необычную угрозу для здравоохранения, возникшую в результате применения методик лечения, основанных на чрезмерном использовании противомикробных препаратов, или их использовании для лечения болезней, в отношении которых они мало- или неэффективны. Как правило, заболевания, вызываемые чувствительными и устойчивыми штаммами, не отличаются по степени тяжести, а устойчивость к противомикробным препаратам представляет проблему в связи с ограниченным выбором лечения [4].

Противомикробная резистентность (antimicrobial resistance (AMR)) в настоящее время является растущей глобальной проблемой здравоохранения [5-9]. Это связано со снижением или утратой активности ранее применяемых антимикробных средств. Резистентность – устойчивость микроорганизмов, их невосприимчивость к каким-либо факторам внешнего воздействия. Вероятность развития антибиотикорезистентности в одном поколении бактерий составляет 1:100 млн. К действию антибиотиков они приспособляются по-разному. У бактерий резистентность бывает природной, когда у микроорганизма отсутствует или недоступна мишень для действия антибактериального средства, и приобретенной, которая развивается вследствие мутаций либо при передаче генов, кодирующих антибиотикорезистентность. Примером природной резистентности к антибиотикам может служить непроницаемость клеточной стенки для макролидов, вследствие

чего эти микроорганизмы не чувствительны к данным антибиотикам. Другой пример: микоплазмы лишены рецепторов, связывающих пенициллин, поэтому обладают природной устойчивостью к  $\beta$ -лактамам [8].

В последние годы растет число мультирезистентных штаммов микроорганизмов, которые проявляют резистентность одновременно к нескольким антибиотикам разных классов [9-11]. Так, после введения пенициллина в медицинскую практику примерно через 7 лет, 50% штаммов *Staphylococcus aureus* были невосприимчивы к действию этого антибиотика, что связано с причиной распространения штаммов бактерий, которые способны вырабатывать пенициллиназу [12]. В дальнейшем началось применение метициллина, устойчивого к воздействию указанного фермента. Однако, примерно 50 лет назад начали появляться штаммы золотистого стафилококка, устойчивые к антибиотику метициллину (MRSA), появились устойчивые бактериальные штаммы, объединенные в дальнейшем в группу MRSA (*methicillin resistant Staphylococcus aureus*), резистентность которых обусловлена другим механизмом – бактериальная клетка изменяла белок-мишень, предотвращая, таким образом, его блокирование. Кроме того, помимо снижения чувствительности к антибиотикам, штаммы MRSA более вирулентны – в частности, смертность при бактериемии, вызванной штаммами MRSA, значительно выше по сравнению с уровнем смертности при бактериемии, вызванной штаммами *Staphylococcus aureus*, чувствительными к метициллину [13].

Инфекции, вызванные метициллинрезистентным золотистым стафилококком, ассоциированы с большим количеством смертей, чем инфекции, вызванные метициллинчувствительным стафилококком (of methicillin-sensitive *Staphylococcus aureus* MSSA). Большинство из MRSA также устойчиво и к другим антибиотикам. В настоящее время они распространены и в Европе, и в Азии, и в обеих Америках, и в Тихоокеанском регионе [14-22]. Эти бактерии чаще других становятся устойчивыми к антибиотикам и в США убивают 12 тыс. людей за год [23]. Есть даже факт, что в США MRSA в год уносит больше жизней, чем ВИЧ/СПИД, болезнь Паркинсона, эмфизема легких и убийства вместе взятые [24,25].

В общем, основные проблемы резистентности связаны с патогенами ESKAPE (*Enterococcus faecium*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterobacter* species), особенно с *methicillin resistant Staphylococcus aureus* (MRSA),  $\beta$ -lactamase (ESBL), продуцирующие *Enterobacteriaceae*, фторхинолон-резистентные (FQR) граммотрицательные бактерии, мультирезистентные (multidrug-resistant (MDR)) *Pseudomonas aeruginosa* и проявляющие устойчивость к ванкомицину энтерококки (vancomycin-resistant enterococci (VRE)) [26, 27].

Возникновение устойчивости к применяемым антимикробным препаратам и развитию резистентности у многих бактериальных патогенов делает традиционную терапию неэффективной, что зачастую приводит к тому, что лечение инфекций становится неэффективным, более сложным и дорогим.

Так, по данным [9, 28, 29], сравнительный анализ времени внедрения антибиотика в медицинскую практику и время появления первых сообщений о появлении резистентных штаммов микроорганизмов варьируется в среднем от 1 до 10-12 лет.

В развитии и распространении резистентности играют роль три фактора: мутации в обычных генах, приводящие к расширению спектра резистентности, передача резистентности генов от одних микроорганизмов к другим и усиление селективного давления условий среды в больницах и за их пределами, что приводит к активизации процесса развития резистентных организмов. Группа антимикробных препаратов постоянно обновляется, что связано с ростом резистентности микроорганизмов к ранее применявшимся лекарствам и появлением новых патогенов и является одной из причин для открытия и разработки новых противомикробных препаратов.

**2. Направления поиска антимикробных средств.** Стратегии поиска новых антибактериальных препаратов сводятся к нахождению биологически активных природных соединений, синтезу новых соединений, а также химической модификации уже известных классов антибактериальных препаратов.

Необходимость в новых препаратах обусловлена разнообразными причинами: расширение антимикробного спектра, повышение активности в отношении устойчивых возбудителей, улучшение фармакокинетических свойств, снижение токсичности и др. Номенклатура средств антимикробной терапии огромна (более 200 антибиотиков) и постоянно увеличивается за счёт внедрения в клиническую практику новых поколений антибиотиков, новейших антибактериальных препаратов, полученных путём химического синтеза [3, 30-34].

Одним из основных современных направлений в разработке противомикробных средств является синтез аналогов и производных известных препаратов. Так, по данным [35], более чем 15 млн. индивидуальных химических 5 соединений, выделенных из природных источников и искусственно синтезированных, удовлетворяют требованиям науки всего несколько десятков [35]. По данным литературных источников [9,36] и отчетов FDA [30] (управление по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов (англ. Food and Drug Administration, FDA, USFDA) – агентства Министерства здравоохранения и социальных служб США (<https://www.fda.gov/>), следует, что ежегодно в среднем регистрируется порядка 1-2 антибиотика, преимущественно с известным ранее механизмом действия. Из 184 препаратов зарегистрированных ведомством FDA в период 2008-2013гг, 12% были антимикробными препаратами [9].

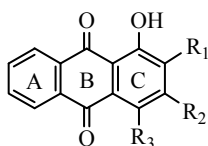
В последнее время большое внимание уделяется этнофармакологическим исследованиям [37], направленным на поиск антимикробных средств среди традиционно применяемых в народной медицине различных стран лекарственных растений и исследованию биологической активности новых природных соединений [38-45], в том числе содержащихся в лишайниках [46] и морских организмах [47].



Анализ данных, проведенный Newman D.J. и Cragg G.M., показал, что фактически, за последние 30 лет около 2/3 новых антибактериальных препаратов были природного происхождения, среди которых основными являлись препараты, полученные из растительных источников [48]. Так как многие бактериальные и грибковые штаммы оказались устойчивыми к широкому спектру антибиотиков, изучались лекарственные растения и выделенные из них индивидуальные биологически активные вещества, для выявления их антимикробных свойств. С целью поиска новых антимикробных средств были изучены некоторые химические соединения являющиеся вторичными метаболитами, полученными из растений, включая алкалоиды, терпеноиды, фенолоксиды, флавоноиды, танины, хиноны [49,50] и др. Среди них производные антрахинона вызвали особый интерес, что связано с их разнообразной биологической активностью.

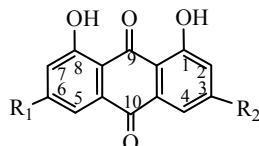
**3. Нахождение в природе и структура природных производных антрахинона.** Антрахиноны являются наиболее многочисленной группой природных хинонов и относятся к ряду 9,10-антрахинона. Они широко распространены в высших растениях *Rubia*, *Morinda*, *Aloe*, *Cassia*, *Rhamnus*, *Rheum*, *Rumex*, *Hypericum* spp., и играют важную роль в биохимических процессах их роста и развития. Значительная часть антрахинонов выделена из низших грибов (*Aspergillus*, *Penicillium*, *Helminthosporium*) и лишайников (*Parmeliaceae*, *Ascomyetes*, *Basidiomycetes*, *Deuteromycetes*, *Nephroma*), реже они встречаются в папоротниках и растениях хвойных пород. Исследования морской флоры и фауны показали, что более ста хинонов, в том числе и антрахинонов, идентифицировано в морских организмах, морских губках, ежах, лилиях, звездах. Производные антрахинона содержатся в организмах насекомых *Coccidae*, вырабатываются бактериями *Nocardia*, *Streptomyces*, *Astunomadura* [51].

Производные 9,10-антрахинона демонстрируют большое структурное разнообразие и вариации в химическом составе, что достигается за счет различных заместителей, таких как -ОН, -СН<sub>3</sub>, -ОСН<sub>3</sub>, -СН<sub>2</sub>ОН, -СНО, СООН и углеводных фрагментов, восстановления карбонильных групп при С-9 и/или С-10 антрахиноновой системы до антронов и анранолов, восстановления двойных связей в бензольных кольцах с образованием гидроантрахинонов, а за счет образования димерных и конденсированных форм. Мономерные структуры антрахинонов часто в литературе подразделяют на два типа: имеющие заместители в одной кольце (тип ализарина) или имеющие заместитель в обоих кольцах (тип хризазина, эмодина). Производные антрахинона, замещенные в одном кольце А (1-8), встречаются, главным образом, в представителях семейств *Rubiaceae*, *Bignoniaceae*, *Scrophulariaceae*, *Verbenaceae*, а производные группы хризазина (9-16). Имеющие заместитель в обоих кольцах А и С, выделены как из высших растений (семейств *Rhamnaceae*, *Polygonaceae*, *Liliaceae*, *Leguminosae*, *Guttiferae*, *Compositae*, *Euphorbiaceae*, *Iridaceae*, *Lytraceae*, *Scrophulariaceae*), так и из низших грибов, лишайников и морских организмов [51-64].



1-8

- 1 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>=H α-гидроксиантрахинон
- 2 R<sub>1</sub>=OH, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>=H ализарин
- 3 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>=H, R<sub>3</sub>=OH хинизарин
- 4 R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>=H, R<sub>2</sub>=OH ксантопурпурин
- 5 R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>=OH, R<sub>2</sub>=H пурпурин
- 6 R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>=H пахибазин
- 7 R<sub>1</sub>=COOH, R<sub>2</sub>=OH, R<sub>3</sub>=H муњистин
- 8 R<sub>1</sub>=CH<sub>2</sub>OH, R<sub>2</sub>=OH, R<sub>3</sub>=H луцидин



9-16

- 9 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>=H хризазин
- 10 R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub> хризофанол
- 11 R<sub>1</sub>=OH, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub> франгула-эмодин
- 12 R<sub>1</sub>=OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub> фисцион
- 13 R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=COOH реин
- 14 R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>OH алоэ-эмодин
- 15 R<sub>1</sub>=OH, R<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>OH цитреорозеин
- 16 R<sub>1</sub>=COH, R<sub>2</sub>=OH эмодин-альдегид

Различные растения, в частности *Rubia* [52,53], *Morinda* [54], *Aloe* [55-57], *Cassia* [58], *Rhamnus* [59], *Rheum* [60-62], *Rumex* [63], *Hypericum spp.*[64], содержащие производные антрахинона, продемонстрировали потенциальное терапевтическое применение как антибактериальные, противовирусные, противогрибковые, а также антиоксидантные, противовоспалительные и цитотоксические средства. Как натуральные, так и синтетические антрахиноны в настоящее время широко применяются как в промышленности, так и в медицине [65-67].

**4. Противомикробная активность природных антрахинонов.** В настоящее время продолжают исследования по выделению и установлению структуры новых производных из *Rubia*, *Morinda*, *Aloe*, *Cassia*, *Rhamnus*, *Rheum*, *Rumex*, *Hypericum spp.* и других антрахинонсодержащих растений, а так же исследованию биологической активности экстрактов и отдельных компонентов растений. Антимикробная активность антрахинонов широко изучалась *in vitro*. Имеются данные о тестировании, как индивидуальных соединений данного ряда, так и растительных экстрактов, содержащих этот класс компонентов, в качестве основных маркеров. Большинство из них проявляют активность против группы наиболее распространенных патогенов, включая основные возбудители, которые в настоящее время не поддаются лечению.

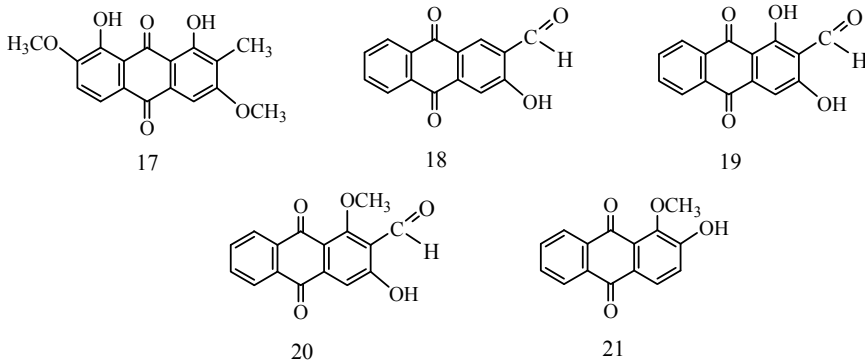
Так, в работе [68] исследована антимикробная активность выделенных *Rubia cordifolia* соединений: нового производного – *rubiacordone A* (6-ацетокси-1-гидрокси-2-метилантрахинон-3-*O*- $\alpha$ -*L*-рампинозид) и известного соединения - 1-ацетоксиа-6-гидрокси-2-метилантрахинон-3-*O*-[ $\alpha$ -*L*-рампинозидил-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -*D*-глюкопиранозид]. Антимикробная активность выделенных метаболитов (20 мг соединений в 50 мл ДМСО) против пяти грам-положительных бактерий (*S. aureus*, *B. subtilis*, *S. epidermidis*, *S. faecalis*, and *B. cereus*) и четырех грамм-отрицательных бактерий (*V. Parahaemolyticus*, *P. aeruginosa*, *S. typhimurium*, and *E. coli*) методом диффузии в

агар показала, что выделенные производные, так же как 70% метанольный экстракт *Rubia cordifolia*, показали схожие показатели антимикробной активности, с наибольшим значением ингибирования для грамм-положительных тестов *B. subtilis*, *S. faecalis*, *B. cereus*.

Авторы исследования [69] приводят результаты тестирования водного (гликозиды) и эфирного (агликоны) экстракта *Rubia tinctorum* L по отношению к *Salmonella typhi*, *S. paratyphi A*, *S. paratyphi B*, *S. paratyphi C*, *S. Enteritidis*, *S. typhimurium*, *Shigella flexneri*, *Sh. sonnei*, *Sh. largeisachii*, *Sh. boydii*, *Sh. ambigua*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Proteus vulgaris*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus haemolyticus*, *Neisseria gonorrhoeae* и *Mycobacterium tuberculosis var. hominis*. Эфирный экстракт показало более высокую активность против *Sh. largeisachii*, *Staphylococcus aureus* и *Streptococcus haemolyticus*. Выявлена также его антигрибковая активность по отношению к *Candida albicans*, *Geotrichum candidum*, *Geotrichum loubieri*, *Rhodotorula rubra*, *Rhinoclaviella sp.* и *Saccharomyces cerevisiae*.

Скрининг метанольного экстракта *Rubia tinctorum* и 1,2-дигидроксиантрахинона (ализарин (2)) на антигрибковую активность представлен в работе [70]. Так, процент ингибирования экстракта и ализарина для каждой тестируемой системы составил: *Trichoderma viride* (экстракт -43%, ализарин-50%), *Doratomyces stemonitis* (экстракт-41%, ализарин-20%), *Aspergillus niger* (экстракт-22%, ализарин-20%), *Penicillium verrucosum* (экстракт-35%, ализарин-22%), *Alternaria alternata* (экстракт-18%, ализарин-18%), *Aueobasidium pullulans* (экстракт -18%, ализарин -14%), *Mucor mucedo* (экстракт-22%, ализарин-31%).

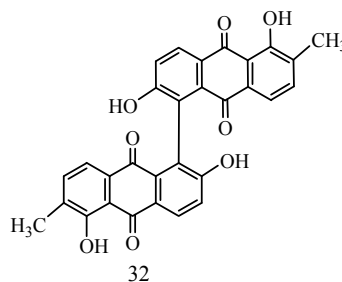
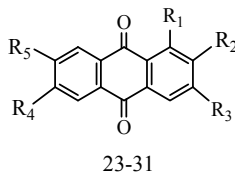
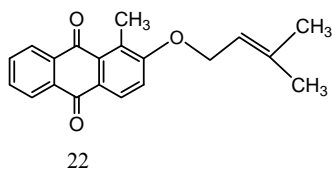
Антибактериальное действие продемонстрировали и некоторые производные 9,10-антрахинона, выделенные из различных видов *Morinda*. Так, исследование антибактериальной активности антрахинонсодержащих производных, выделенных из *Morinda angustifolia* (сем. *Rubiaceae*), показало, что 1,8-дигидрокси-2-метил-3,7-диметоксиантрахинон (17) продемонстрировал активность по отношению к *B. subtilis*, *E. Coli* и *M. Luteus*, а луцидин 3-О-β-примверозид, 1,3-дигидрокси-2-метилантрахинон, луцидин-ω-этиловый эфир, луцидин-ω-бутиловый эфир и дамнакантол не ингибировали или показывали слабый эффект [71].



Описана значительная активность 3-гидрокси-2-формилантрахинона (18), нордамнантала (19), дамнантала (20) и 1-метилового эфира ализарина (21), выделенных из *Morinda lucida*, по отношению к *Cladosporium cucumerinum* и *Candida albicans* с пределом детектирования 0,5-1 мг. 1-Метилловый эфир ализарина (19) был также активен по отношению к *C. albicans*, *Aspergillus fumigatus* и *Trichophyton mentagrophytes*, с ингибирующей концентрацией 10, 100 и 50 мг/мл соответственно [69].

Ализарин (2) в плодах нони, а также некоторые другие антрахиноны, идентифицированные в корнях, показали антибактериальную активность по отношению к инфекционным штаммам бактерий, таким как *Pseudomonas aeruginosa*, *Proteus morgaii*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, сальмонелла (*Salmonella*). Эти антибактериальные элементы в нони несут ответственность за лечение кожных, простудных и других бактериальных инфекций [72-74].

Из семян *Aegle marmelos Correa* был выделен новый антрахинон-1-methyl-2-(3'-methyl-but-2'-enyloxy)-anthraquinone (22), антимикробная активность которого была исследована по отношению к *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger* и *Candida albicans*. Результаты показали, что соединение проявляет значительную противогрибковую активность против патогенных штаммов видов *Aspergillus* и *Candida albicans* (значение МИС 6,25 мкг/диск) и ингибирование прорастания спор (значение МИС 31,25-62,5 мкг/мл) [75].

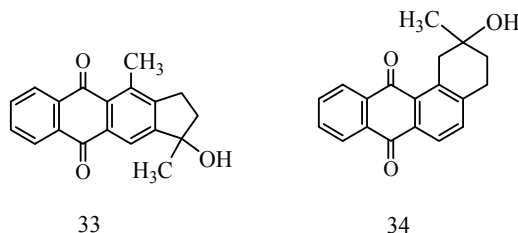


- 23 R<sub>1</sub>-OH, R<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>-H, R<sub>4</sub>-OH, R<sub>5</sub>-H соранджидиол (soranjidiol)  
 24 R<sub>1</sub>-OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>-H, R<sub>4</sub>-OH, R<sub>5</sub>-H соранджидиол 1-метилловый эфир  
 25 R<sub>1</sub>-OH, R<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>-OH, R<sub>4</sub>-H, R<sub>5</sub>-H рубиадин (rubiadin)  
 26 R<sub>1</sub>-OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>-OH, R<sub>4</sub>-H, R<sub>5</sub>-H рубиадин 1-метилловый эфир  
 27 R<sub>1</sub>-OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>-CHO, R<sub>3</sub>-OH, R<sub>4</sub>-H, R<sub>5</sub>-H дамнантал (damnacanthal)  
 28 R<sub>1</sub>-OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH, R<sub>3</sub>-OH, R<sub>4</sub>-H, R<sub>5</sub>-H дамнантол (damnacanthol)  
 29 R<sub>1</sub>-H, R<sub>2</sub>-OH, R<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>-H, R<sub>5</sub>-H 2-гидрокси-3-метилантрахинон  
 30 R<sub>1</sub>-OH, R<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>-H, R<sub>4</sub>-OH, R<sub>5</sub>-OCH<sub>3</sub> гетерофиллин (heterophylline)  
 31 R<sub>1</sub>-H, R<sub>2</sub>-OH, R<sub>3</sub>-OCH<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>-H, R<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub> пуштулин (pustuline)

Фитохимические исследования экстракта *Heterophyllaea pustulata* показали, что бензольный экстракт коры содержит соранджидиол (23), рубиадин (25), рубиадин 1-метилловый эфир (26), дамнантал (27), дамнан-

кантол (28), а экстракт из листьев имеет аналогичный химический состав, за исключением отсутствия дамнакантала (27) и дамнакантола (28), а также присутствие 1-метилового эфира соранджидиола (24), гетерофиллина (30), пустулина (31) и 5,5'-биоранджидиола ((S)-5,5'-bisoranjidiol) (32). Антибактериальная оценка экстрактов проводилась *in vitro* по отношению к контрольным штаммам *Micrococcus luteus* ATCC 9341, чувствительным к оксациллину и устойчивым штаммам золотистого стафилококка, *S. Sargophyticus*, штаммам *Escherichia coli*, *Proteus mirabilis*, *Pseudomonas aeruginosa* и грибкам *Candida albicans*, *C. glabrata*, *C. krusei*, *C. parapsilosis*, *C. Tropicalis*, *Cryptococcus neoformans*, *Aspergillus fumigatus*, *A. flavus*, *Trichophyton mentagrophytes*, *T. rubrum* и *T. floccosum*. Результаты показали, что экстракты проявили бактериостатическую активность на *Micrococcus luteus* ATCC 9341, селективно ингибируя как чувствительный к оксациллину (oxacillin-sensitive), так и устойчивый к золотистому стафилококку (resistant *Staphylococcus aureus*) штамм. Четыре из девяти испытуемых антрахинонов, а именно соранджидиол (23), рубиадин (25), дамнакантал (27) и (S)-5,5'-бисоранджидиол (32), показали *in vitro* бактериостатическую/бактерицидную активность против *S. aureus* [76,77], со значением MIC между 32 до 64 мкг/мл [78].

Выделенные из гексанового экстракта листьев и корней *Ceratotheca* 9,10-антрацендион и 1-гидрокси-4-метилантрахинон показали антибактериальную активность против *S. aureus*, *Micrococcus luteus*, *B. cereus* и *Escherichia coli*. 9,10-Антрацендион является эффективным препаратом против *E. coli* и *S. Typhimurium*, а 1-гидрокси-4-метилантрахинон эффективен против *S. aureus* и *M. luteus* [79].



Оценку противомикробной активности новых антрахинонов – zenkequinone A (33) и zenkequinone B (34), выделенных из стволовой коры *Stereospermum zenkeri* (*Stereospermum zenkeri* K. Schum. Ex De Wild (*Bignoniaceae*)), проводили по отношению к шести мультирезистентным штаммам патогенов, включая грамположительные (*S. aureus*, *B. subtilis*, *B. megaterium*) и грамм-отрицательные штаммы (*E. coli*, *P. aeruginosa*, *P. vulgaris*). Результаты исследования показали лучший антибактериальный эффект относительно *Pseudomonas aeruginosa* со значением MIC 9.50 мкг/мл для zenkequinone B (34) и MIC 18,75 мкг/мл для zenkequinone A (33) [80].

В исследовании Kaithwas G. и Kumar A. с соавторами [81] приведена минимальная ингибирующая концентрация (МИС) геля и сока Алоэ вера по отношению к *Bacillus subtilis* ATCC6633, *Escherichia coli* ATCC10418, *Enterococcus faecalis* ATCC29212, *Salmonella typhimurium* ATCC29922, *Staphylococcus aureus* ATCC6571, *Staphylococcus epidermididis* ATCC29213, *Proteus vulgaris* ATCC13315 и *Pseudomonas aeruginosa* ATCC1062. Сок алоэ вера оказывает ингибирующее действие на все микроорганизмы, но гель алоэ вера эффективен только против *S. aureus* (зона задержки 10,54±0,43 мм). Такой результат может свидетельствовать о том, что в соке присутствует большее количество антрахинонов в экстракте, что может быть причиной более широкого спектра антимикробной активности сока по сравнению с гелем.

В исследовании *in vitro* активности геля *Aloe vera* относительно *Helicobacter pylori* [82] показано, что гель алоэ вера, содержащий хризофанол (10), эмодин (11), фисцион (12), реин (13) и алоэ-эмодин (14), показывал антибактериальные свойства, как против восприимчивых, так и устойчивых *Helicobacter pylori* со значением МИС: 6,25-400 мкг/мл.

Алоэ-эмодин (14) из *Aloe barbadensis* ингибировал рост как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий, а также рост нистатин устойчивых штаммов гриба *A. niger* [83].

1,6,8-Тригидрокси-3-метил-9,10-антрахинон (эмодин) (11), выделенный из нескольких видов *Cassia occidentalis*, показал активность против *B. Subtilis* (МИС = 7,8 мкг/мл) и *S. Aureus* (МИС = 3,9 мкг/мл), но оказался не активным против двух грамположительных бактерий (*K. pneumoniae* и *E. coli*) в концентрации 500 мкг/мл [84]. Эмодин, выделенный из листьев *Cassia nigrican*, также показал слабую активность против *S. pyogenes* и *S. typhi* (МИС = 3000 мкг / мл), а также *N. gonorrhoea* и *C. albicans* МИС =  $4 \cdot 10^3$  мкг/мл [85]. В другом исследовании было установлено, что антимикробный эффект эмодина (11) против штаммов MRSA был выше, чем у многих антибиотиков, включая имипенем (imipenem), цефепим (cefepime) [86] и хлорам-феникол (chloramphenicol) [87].

В работе [88] представлены результаты антимикробной активности метанольных экстрактов коры *Frangula rupestris* и *Frangula alnus* по отношению к штаммам *Staphylococcus aureus*, *P. aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Candida albicans* и *Microsporium gypseum*. Исследование показало, что только *S. aureus* восприимчив к обоим экстрактам с равными зонами ингибирования (12 мм). Заметное различие в антимикробной активности было обнаружено у *P. aeruginosa*, где только экстракт *F. alnus* показал зону ингибирования 14 мм. Оба метанольных экстракта проявляли противомикробную активность против всех видов микроорганизмов с величинами МИС, равными или ниже 2,5 мг/мл. Наиболее чувствительными микробами были грамположительные бактерии (*Staphylococcus aureus*), дрожжи (*Candida albicans*) и вид дерматофитов (*Microsporium gypseum*) с величинами МИС 0,625 мг/мл.

Изучена противомикробная активность нескольких производных антрахинона, таких как 1,8-дигидрокси-2 - [(z) -4-метилпента-1,3-диен-1-ил] антрахинон, 2-ацетил-3,8-дигидрокси-6-метоксиантрахинон, эмодин (11) и глюкофрангулин А, выделенных из метанольного экстракта *Rhamnus cathartica* [89]. Исследование показало, что что 1,8-дигидрокси-2-[(z)-4-метилпента-1,3-диен-1-ил]антрахинон и эмодин (11) проявляли активность против *E.coli* и *S. aureus* и дрожжевого грибка *C. albicans*, а 2-ацетил-3,8-дигидрокси-6-метоксиантрахинон проявлял активность только против *E. coli*. Все испытанные соединения, в том числе и метанольный экстракт, показал отрицательный эффект против *A. niger*.

Авторы исследования [90] изучили антиоксидантную и антимикробную активность метанольного экстракта коры *Rhamnus alaternus L.*, *R. fallax Boiss*, *R. intermedia Steud. et Hochst.* и *R. pumila*. Наиболее распространенными антрахинонами в исследуемых экстрактах были хризофанол (10) в *R. alaternus* (3,14 мг/г), эмодин (11) в *R. pumila* (0,399 мг/г) и фисцион(12) в *R. fallax* (2,70 мг/г) и *R. intermedia* (0,285 мг/г). Все виды проявляли антимикробную активность против *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Candida albicans*, *Aspergillus niger* и *Microsporum gypseum*, а экстракты *R. fallax* и *R. pumila* обладали также самой высокой антиоксидантной активностью. Наиболее чувствительными микробами были виды дерматофитов (*Microsporum gypseum*) с величинами МИС 0,625 мг/мл или ниже для всех экстрактов и дрожжи *Candida albicans* с величиной МИС 0,625 мг/мл. Испытуемые бактериальные виды *S. aureus*, *P. aeruginosa* и *E. coli*, а также форма *A. niger* были менее чувствительны со значениям МИС от 1,25 до 2,50 мг/мл.

Метанольный экстракт корня *Colubrina greggii S.Watson (Rhamnaceae)* показал антимикробную активность против *B. subtilis* и *S. aureus*. Последующая обработка экстракта была проведена смесью  $H_2O/MeOH$  в соотношении (3:2) и последующая обработка гексаном и этилацетатом привела соответственно к двум фракциям. При этом фракция, полученная из гексана, показала хорошую активность против *B. subtilis* (зона ингибирования – 9,0 мм), а этилацетатная фракция оказалась активна против *B. subtilis* (зона ингибирования – 11,0 мм) и слабо активна против *Staphylococcus aureus* (зона ингибирования: 3,0 мм) и *Candida albicans* (зона ингибирования: 2,0 мм). Анализ экстракта привел к выделению и идентификации хризофанолола (1,8-дигидрокси-3-метилантрахинон), как основного метаболита, ответственного за антимикробную активность [91].

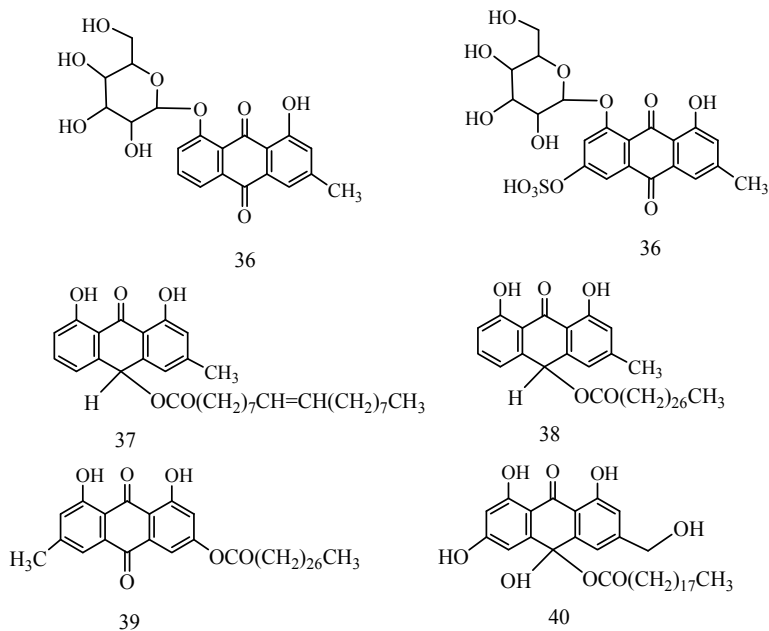
Антибактериальную активность сырого экстракта из *Rheum rhabarbarum* и его основных биоактивных соединений (хризофанол (10), эмодин (11), фисцион (12), реин (13) и алоэ-эмодин (14)) оценивали по сравнению с *Aeromonas hydrophila* (грамотрицательные, стержнеобразные бактерии), при этом значения МИС для пяти изолированных антрахинонов против *A. hydrophila* находились в диапазоне 50-200 мкг/мл [92].

В другом исследовании сырые этанольные экстракты, полученные из корней и корневища *Rheum palmatum*, *Rheum undulatum* и *Rheum rhaponticum*, показали более высокую активность по отношению к штаммам грамполо-жительных бактерий (*Staphylococcus* spp.), чем против грамотрицательных бактерий (*Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* и *Proteus mirabilis*). Самый сильный ингибирующий эффект против *Staphylococcus* spp. показал экстракт *R. undulatum* (MIC = 125-250 мкг/мл), активными компонентами которого являются производные антрахиноны, включая эмодин (11) и реин (13) и алоэ-эмодин (14). Умеренная *in vitro* антибактериальная активность *R. undulatum* предполагала, что это растение можно использовать для лечения неосложненных поверхностных инфекций, вызванных стафило-кокками, *S. aureus* и *S. epidermidis* [93].

Антимикробная активность эмодина, выделенного из палламата *Rheum*, была исследована против 15 клинических methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA). Результаты показали, что MIC эмодина против *S. aureus* варьировались от 1,56 до 25 мкг/мл. Это соединение означало понижение MIC амоксициллина и оксациллина, протестированных против тех же штаммов MRSA, что приводит к синергетическому эффекту между маркерным соединением и антибиотиками [94].

Ревень (*Rheum emodi*, семейство *Polygonaceae*) традиционно используется в народной медицине, а для экстрактов содержащих производные антрахинонов, выявлен противогрибковый, антимикробный, анти-паркинсон (anti-Parkinson's), антипролиферативный (anti-proliferative), иммуноусиливающий (immuno-enhancing), противовирусный и антиоксидантный эффект [60]. В качестве основных химических компонентов встречаются ряд производных антрахинона, включая хризофанол (10), эмодин (11), фисцион (12), реин (13), алоэ-эмодин (14), гликозиды хризофаноло (35) и эмодина. В последние несколько лет были идентифицированы новые компоненты, такие как сульфэмодин-8-О-β-D-глюкозид (sulfemodin 8-O-β-D-glucoside) (36), ревандхиноны 1-4 (revandchinone 1-4) (37-40), ревандхинон-4,6-метил-реин и 6-метил-алоэ-эмодин.





Ревандхинон-1 (37) и ревандхинон-3 (39) показали умеренную антибактериальную активность, а ревандхинон-4 (40) обладает хорошими антибактериальными свойствами против некоторых грамположительных бактерий (*Bacillus subtilis*, *Bacillus sphaericus* и *Staphylococcus aureus*) с использованием пенициллина G в качестве контроля и грамотрицательных бактерий (*Klebsiella aerogenes*, *Chromobacterium violaceum* и *Pseudomonas aeruginosa*) с использованием стрептомицина в качестве контрольного соединения. Ревандхинон-1 (37), ревандхинон-3 (39) и ревандхинон-4 (40) также проявляют умеренную степень противогрибковой активности против *Rhizopus oryzae* и *Aspergillus niger* с использованием клотримазола в качестве контроля [95].

Было обнаружено, что этанольный экстракт *Rheum emodi* обладает активностью против различных штаммов *H. pylori*, штаммы которых выделяются из образцов биопсии желудка (15 из язвы двенадцатиперстной кишки, восемь из язвы желудка, четыре из неязвенной диспепсии и три из рака желудка) как *in vitro*, так и *in vivo* [96].

Эмодин (11), реин (13) и алоэ-эмодин (14), полученные из коммерческого ревеня, обладают значительной антибактериальной активностью против четырех штаммов methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA), а также штамму метициллинчувствительного стафилококка (MSSA). Алоэ-эмодин (14) обладает антибактериальным действием на штаммы MRSA и MSSA с минимальной ингибирующей концентрацией (MIC) 2 г/мл, реин обладает антибактериальной активностью против *Escherichia coli* K12 с величиной MIC 128 мкг/мл [97]. Хризофанол (10), фисцион (12), реин (13),

алоэ-эмодин (14) из *Rheum emodi* проявляют противогрибковую активность против *Candida albicans*, *Cryptococcus neoformans*, *Trichophyton menagrophytes* и *Aspergillus fumigatus* (MIC 25250 мг/мл) с использованием кетоназола в качестве контроля [98].

Антибактериальную активность проявляют и многие антрахиноны, выделенные из *Rumex* [99,100]. Так, в работе [99] представлены результаты исследования антибактериальной активности гексановой, хлороформной и водной фракции метанольного экстракта 14 видов *Rumex* (сем. Polygonaceae) (*R. acetosella*, *R. acetosa*, *R. alpinus*, *R. aquaticus*, *R. conglomeratus*, *R. crispus*, *R. hydrolapathum*, *R. obtusifolius* subsp. *obtusifolius*, *R. obtusifolius* subsp. *subalpinus*, *R. patientia*, *R. pulcher*, *R. scutatus*, *R. stenophyllus* и *R. thyrsiflorus*) на штаммах *Staphylococcus epidermidis*, *S. aureus*, MRSA, *Bacillus subtilis*, *Moraxella catarrhalis*, *Streptococcus pyogenes*, *S. pneumoniae*, *S. agalactiae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli* и *Klebsiella pneumoniae*. Экстракты воздушной части и корней подвергались многоступенчатой процедуре разделения и было выделено 19 соединений, среди которых нафталины (музизин (musizin) и его глюкозид, торакризон-глюкозид (torachryson-glucoside), 2-метоксистипэндон (2-methoxystyandrone)), антрахиноны (хризофанол (10), эмодин (11), фисцион (12), цитреорозин (citreoosin), хризофанол-8-О-глюкозид), флавоноиды (кверцетин, кверцетин-3, 3'-диметилловый эфир, изокаемпферид, кверцетин-3-О-арабинозид, кверцетин-3-О-галактозид, катехин), стильбены (ресвератрол, пейсид) и 1-стеароилглицерин. Из полученных фракций, против *S. aureus* были активны три гексановых экстракта корней *R. alpinus* (A) (26.5±1.5mm), *R. aquaticus* (A) (18.7±0.6 mm) и *R. patientia* (A) (21.4±1.2 mm) и корней *R. alpinus* (A) на MRSA (16.8±1.2 mm); хлороформные экстракты корней *R. acetosa* на *S. epidermidis* (18.5±1.5 mm) и *S. aureus* (16.0±1.0 mm), экстракт воздушной части *R. conglomeratus* (B) на *M. catarrhalis* (18.4±0.8 mm); корней *R. crispus* (B) относительно *S. pneumoniae* (16.6±0.6 mm); цельного растения *R. pulcher* (B) на *B. subtilis* (16.5±0.6 mm) и два водных экстракта воздушной части *R. crispus* (C) (15.5±0.5 mm) и цветов *R. patientia* (C) (16.3±0.2 mm) против *S. epidermidis* показали высокую антибактериальную активность [99].

Для оценки антибактериальной активности *Senna podocarpa* была проведена против девяти контрольных и клинических штаммов *Neisseria gonorrhoeae*, некоторые с ослабленной восприимчивостью к пенициллину, тетрациклину и ципрофлоксацину. Результаты показали активность против всех тестируемых штаммов в концентрации от 100 до 400 мкг/мл. Хризофанол (10), эмодин (11), фисцион (12) и реин (13) были выделены в качестве основных соединений и реин (13) с (MIC = 3,13 мкг/мл против всех штаммов) оказались наиболее активными из компонентов [101].

Ghoneim M.M. с соавторами исследовали антибактериальную активность ряда антрахиноновых компонентов *Asphodelus microcarpus* [102-104]. Так, в работе [102] было показано, что 8-метоксихризофанол и другие выделенные соединения из *Asphodelus microcarpus* показали умеренную противо-

грибковую активность против *S. neoformans* с величиной  $IC_{50}$  15,0 мкг/мл, тогда как эмодин (11), 10-(хризофанол-7'-ил)-10-гидроксифризофанол-9-антрон и эстивин показали хорошую активность в отношении MRSA со значениями  $IC_{50}$  6,6, 9,4 мкг/мл и 1,4 мкг/мл соответственно. Эмодин и рамозин показали хорошую активность против *S. aureus* с величинами  $IC_{50}$  3,2 и 8,5 мкг/мл. В статье [103] приводятся данные по активности метил-1,4,5-тригидрокси-7-метил-9,10-диоксо-9,10-дигидроантрацен-2-карбоксилата, который показал активную активность против MRSA и *S. aureus* с величинами  $IC_{50}$  1,5 и 1,2 мкг/мл соответственно. Фракционирование этанольного экстракта *Asphodelus microcarpus* Salzm. et Viv. (Xanthorrhoeaceae или Asphodelaceae) в работе [104] привело к выделению пяти соединений, идентифицированных как асфодозиды А-Е (1-5). Асфодозиды В, С и D, показали активность против MRSA с значениями  $IC_{50}$  1,62, 7,0 и 9,0 мкг/мл соответственно, а также проявили активность против *S. aureus* (non-MRSA) с значениями  $IC_{50}$  1,0, 3,4 и 2,2 мкг/мл.

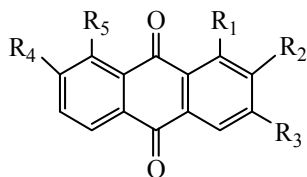
**5. Влияние заместителя на антимикробную активность.** Исследование и установление закономерностей связи между химической структурой природных соединений и их биологической активностью является актуальной задачей в процессе поиска и создания лекарственных средств. Результаты этой работы позволяют выявить наиболее ответственные за проявление конкретного вида активности структурные элементы и провести теоретически обоснованный целенаправленный поиск соединений.

Изучение исследования взаимосвязи химических свойств и активности производных антрахинона показало, что важную роль играют гидроксильные группы антрахинонового скелета молекул [105]. Так, в исследовании [105] показано, среди тестируемых соединений (1-гидроксиантрахинон (1), ализарин (2), 1,2,4-тригидроксиантрахинон (5), 1,2,5,8-тетрагидроксиантрахинон (хинализарин), 2,6-дигидроксиантрахинон, 1,8-дигидроксиантрахинон (9), эмодин (11)) было обнаружено, что ализарин (2), эмодин (11), пурпурин (5) и хинализарин при 10 мкг/мл заметно ингибировали образование биопленки *S. aureus* MSSA 6538 по сравнению с необработанными контрольными средствами. Эмодин, который имеет метильную группу в положении С-6, ингибировал рост планктона, как сообщалось ранее [106], а дополнительные гидроксильные группы, отличные от С-1 и С-2 пурпурина (5) и хинализарина, оказывают незначительное влияние на активность. Такая же картина активности наблюдалась для двух других штаммов *S. aureus*, MSSA 25923 и MRSA MW2. Ализарин (2) также при 10 мкг/мл эффективно ингибирует образование биопленки штаммов *S. aureus* (MSSA 25923, MRSA MW2) и *Staphylococcus epidermidis* (ATCC 14990). Гидроксильные группы в положениях С-1 и С-2 скелета антрахинона, по-видимому, были важны для антибиоптической активности, поскольку ализарин (2), пурпурин (5) и хинализарин обладают гидроксильной группой в обоих положениях. Однако пирокатехин (1,2-дигидроксибензол), который имеет две гидроксильные группы в структуре бензола, не обладает ингибирующей

активностью, что указывает на то, что для антибиоптической активности необходимы антрахиноновая основа [105].

Ализарин образует кальций-алюминиевый комплекс, и ранее было показано, что  $\text{Ca}^{2+}$  ингибирует образование биопленки *S. aureus* [107]. Авторы работы [105] исследовали влияние кальция и ализарина (2) на образование биопленки *S. aureus* MSSA 6538 с применением  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , которые ингибировали образование биопленки *S. aureus* в зависимости от дозы. Кроме того, ингибирующее действие  $\text{Ca}^{2+}$  исчезало в присутствии EGTA (этиленгликолевая тетрауксусная кислота, кальций-специфический хелатирующий агент), а при концентрациях до 1 мМ, EGTA не влиял на образование биопленки. Кроме того, добавление EGTA в присутствии ализарина частично уменьшало антибиопленочный эффект ализарина. Эти результаты показывают, что ализарин ингибирует образование биопленки *S. aureus* с участием  $\text{Ca}^{2+}$ .

Сравнительный анализ антимикробной активности антрахинонов из *Morinda angustifolia*: 1,8-дигидрокси-2-метил-3,7-диметоксиантрахинона (17), 3-О-β-примверозид лудицина (41), 1,3-дигидрокси-2-метилантрахинона (42), лудицин-ω-этиловый эфира (43), лудицин-ω-бутилового эфира (44) и дамнаконтола (28) [71,108,109] показал, что только для 1,8-дигидрокси-2-метил-3,7-диметоксиантрахинона (17) выявлена значительно более высокая противомикробная активность против *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Micrococcus luteus*, *Sarcina lutea*, *Candida albicans* and *Saccharomyces sake* по сравнению с другими испытанными производными. Отмечено, что только это соединение обладает дополнительной гидроксильной группой при С-8, что может предполагать, что структурный фрагмент с карбонилем и двумя β-гидроксильными группами при линейном положении в антрахинонах может быть важным фармакофором для антимикробной биоактивности [71].



17, 41-44

17	$\text{R}_1$ - OH, $\text{R}_2$ - $\text{CH}_3$ ,	$\text{R}_3$ - $\text{OCH}_3$ , $\text{R}_4$ - $\text{OCH}_3$ , $\text{R}_5$ -OH
41	$\text{R}_1$ - OH, $\text{R}_2$ - $\text{CH}_2\text{OH}$ , $\text{R}_3$ -O-b-D-primeveroside,	$\text{R}_4$ -H, $\text{R}_5$ -H
42	$\text{R}_1$ - OH, $\text{R}_2$ - $\text{CH}_3$ ,	$\text{R}_3$ -OH, $\text{R}_4$ -H, $\text{R}_5$ -H
43	$\text{R}_1$ - OH, $\text{R}_2$ - $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,	$\text{R}_3$ -OH, $\text{R}_4$ -H, $\text{R}_5$ -H
44	$\text{R}_1$ - OH, $\text{R}_2$ - $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,	$\text{R}_3$ -OH, $\text{R}_4$ -H, $\text{R}_5$ -H
28	$\text{R}_1$ - $\text{OCH}_3$ , $\text{R}_2$ - $\text{CH}_2\text{OH}$ ,	$\text{R}_3$ -OH, $\text{R}_4$ -H, $\text{R}_5$ -H

Антимикробная активность 1,8-дигидроксиантрахинонов против некоторых штаммов бактерий зависит от их химического строения и ряд исследований подтверждает, что на степень ее проявления оказывают влияние гидроксильные группы в различных положениях антрахиноновой системы, а также наличие других полярных заместителей. В общем, антибактериальные эффекты эмодаина (11), реина (13) и алоэ-эмодаина (14), как правило, выше, чем у хризофанолола (10) и фисциона (12). Эти производные антрахинона имеют одинаковый антрахиноновый скелет, состоящий из двух кетогрупп в положении С-9 и С-10 и двух гидроксильных группы при С-1 и С-8, а различия заключаются в химической природе заместителя при С-3 и С-6 антрахиноновой системы, а именно в наличии полярных функциональных групп, которые и способствуют увеличению антибактериальной активности. Три антрахинона (эмодин (11), реин (13) и алоэ-эмодин (14)) имеют полярные заместители – карбоксильные, гидроксильные и гидроксиметильные группы при С-3 и С-6 соответственно. Хотя хризофанол (10) и фисцион (12) также имеют гидроксильные группы в С-1 и С-8, однако метильная и слабополярная метоксильная группы в хризофаноле и фисционе ослабляют их антибактериальное действие [92].

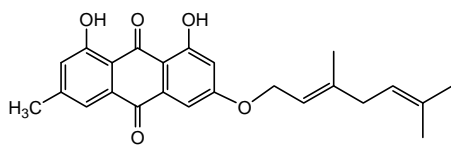
Реин (13), эмодин (11) и 1,8-дигидроксиантрахинон (10) в порядке убывания, ингибируют рост стафилококка. Однако антибактериальная активность окисленного 1,8-дигидроксидантрахинона меньше, чем его восстановленной формы [110]. Аналогичная закономерность была выявлена и Ghoneim М.М. с соавторами [102] для 10-(хризофанол-7'-ил)-10-гидрокси-фризофанол-9-антрона, который показал хорошую активность в отношении MRSA.

Анализ структур ревандхинонов 1-4 (37-40) [95] на проявление ими антибактериальной активности показал, что ревандхинон-4 (40) обладает хорошими антибактериальными свойствами против тестируемых грамположительных бактерий (*Bacillus subtilis*, *Bacillus sphaericus* и *Staphylococcus aureus*) и грамотрицательных бактерий (*Klebsiella aerogenes*, *Chromobacterium violaceum* и *Pseudomonas aeruginosa*, а ревандхинон-1 (37) и ревандхинон-3 (39) показали умеренную антибактериальную активность. Предполагается, что наличие в этих соединениях помимо длинной цепочки в положении С-9 или С-3, содержащей группы атомов СН, СН<sub>2</sub>, СН<sub>3</sub>, С=С, в ревандхиноне-4 (40) – содержится полярная гидроксиметильная группа СН<sub>2</sub>ОН.

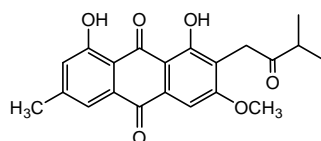
В другом исследовании было обнаружено, что присутствие гидроксильной группы вместо метильной группы при С-3 или метила вместо гидроксильной группы при С-8 и дополнительной группы СООМе при С-7, как в 3,6,8-тригидрокси-1-метилантрахинон-2-карбоновой кислоте, существенно снижает активность противомикробных препаратов, особенно против MRSA [111].

Авторы [112] приводят результаты по анализу антимикробной активности производных антрахинона типа эмодаина (3-геранилоксиэмодин (45),

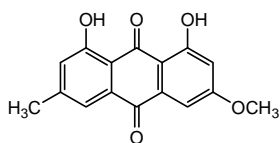
vismiaquinone В (46), 3-метоксиэмодин (47), 2-изопренил-3-метоксиэмодине (48) и bivismiaquinone (49)), выделенных из *Vismia laurentii* (Clusiaceae) по отношению к штаммам грамм-положительных (*Bacillus cereus* ATCC 11966, *Listeria monocytogenes* и *Staphylococcus aureus* NCTC 10652), грамм-отрицательных бактерий (*Escherichia coli* 555, *Salmonella enteritidis* 155A) и дрожжевому грибку *Candida albicans*.



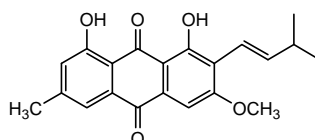
45



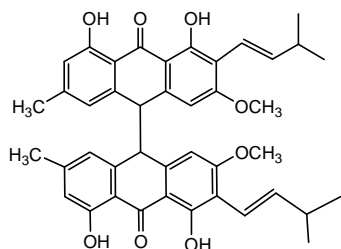
46



47



48



49

Согласно полученным результатам, антибактериальный эффект 3-геранилоксиэмодина (45) на трех штаммах грамположительных бактерий повышался с рН, тогда как 3-метоксиэмодин (48) был активен только на *S. aureus* с уменьшением активности с рН. С другой стороны, 2-изопренил-3-метоксиэмодин (48) активен только при рН 7 и только у *S. aureus* и *B. cereus*. Присутствие в положении при С-3 длинной алифатической цепочки с С=С, СН, СН<sub>3</sub> увеличивает антибактериальные свойства (соединение 45), тогда как наличие при С-3 метоксигруппы снижает активность. Авторы пришли к заключению, что стерический эффект, молекулярный вес и наличие замещений в положении 2 эмодина исследованных молекул (45-49) не способствует их бактерицидной активности, в то время как увеличение длины алифатической цепи при С-3 увеличивает антибактериальную активность. На параметры кинетики роста дрожжей не влияло изменение рН, как это было в случае других протестированных бактерий. Фунгицидная активность была отмечена для всех молекул, тогда как лишь немногие структуры

показывали бактерицидный эффект в основном на грамположительных бактериях. Математическая модель, устанавливающая количественную связь между физико-химическими свойствами молекул и их фунгицидной активностью на *Candida albicans*, показала, что физико-химические свойства, влияющие на противогрибковую активность – это поляризуемость, коэффициент распределения, молекулярная масса и наличие акцептора водородной связи [112].

**Заключение.** Антрахиноны являются самой большой группой природных пигментов хиноидной природы, которые широко представлены в растениях, грибах и лишайниках. Многие природные антрахиноны проявляют антимикробную активность, которая зависит от их химического строения. Ряд исследований подтверждает, что на антимикробный эффект производных антрахинонов оказывает влияние наличие гидроксильных групп, а также других полярных заместителей в различных положениях антрахиноновой системы и степень окисленности молекулы (окисленные и восстановленные формы). Хризофанол (10), эмодин (11), фисцион (12), реин (13) и алоэ-эмодин (14) являются антрахинонами, идентифицированными в природе в наибольшем количестве исследований, подтверждающих их антимикробную активность *in vitro*, против множества штаммов микроорганизмов, доступных в настоящее время для клинического применения. В общем, как экстракты, так и индивидуальные производные антрахинонов, были активны против грамотрицательных бактерий, особенно против *Pseudomonas aeruginosa*, *Helicobacter pylori* и *Neisseria gonorrhoeae* и грамположительных бактерий, таких как *Staphylococcus aureus*, и особенно относительно штаммов MRSA и *S. epidermitis*. Эффективность антимикробного действия антрахинонов связана с их молекулярными свойствами, такими как стерический эффект, pH, полярность заместителей. В ряде работ показан синергетический эффект использования антрахинонов с антибиотиками, приводящий к уменьшению MIC. На антигрибковую активность антрахинонов влияют такие параметры, как поляризуемость, коэффициент распределения, молекулярная масса и наличие акцепторов водородной связи. Кроме того, производные антрахинона могут иметь множественные механизмы действия, которые делают соединения данного класса перспективными источниками противомикробных средств.

*Работа поддержана Министерством образования и науки Республики Казахстан и выполнена по теме: «Физико-химические основы создания неорганических, органических, полимерных соединений, систем и материалов с заранее заданными свойствами» (№ BR05234667 / ПЦФ) и по проекту «Поиск новых лекарственных веществ на основе доступных синтетических аналогов природных производных антрахинона» (ИРН: AP05131788).*

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Информационный бюллетень ВОЗ № 310 "10 ведущих причин смерти в мире". – 2014.
- [2] Singh S.B. Confronting the challenges of discovery of novel antibacterial agents // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 2014. Vol. 24. P. 3683-3689.
- [3] Егоров Н.С. Основы учения об антибиотиках. – М.: МГУ «Наука», 2004. 525 с.
- [4] [http://www.who.int/drugresistance/AMR\\_Importance/ru/](http://www.who.int/drugresistance/AMR_Importance/ru/)
- [5] WHO. Global action plan on antimicrobial resistance; 2015.
- [6] Rather I.A., Kim B.-C., Bajpai V.K., Park Y.-H. Self-medication and antibiotic resistance: Crisis, current challenges, and prevention // *Saudi Journal of Biological Sciences*. 2017. Vol. 24, Issue 4. P. 808-812.
- [7] Morehead M.S., Scarbrough C. Emergence of Global Antibiotic Resistance // *Primary Care: Clinics in Office Practice*. 2018. Vol. 45, Issue 3. P. 467-484.
- [8] Wise R., Hart T., Cars O., Streulens M., Helmuth R. Antimicrobial resistance. Is a major threat to public health. // *BMJ (Clinical Research Ed.)*. 1998. Vol. 317. P. 609-610.
- [9] Зубов П.В., Новикова В.В. Разработка новых антибактериальных препаратов-проблема и перспективы // *Современные проблемы науки и образования*. – 2015. – № 5. [<https://science-education.ru/pdf/2015/5/649.pdf>].
- [10] Голубовская О.А. Резистентность к лекарственным средствам – Проблема XXI века // *Новости медицины и фармации*. – 2011. – № 4. – С. 20-21.
- [11] Овчинников Р.С. Этиопатогенез современных инфекций. Ч. 2. Резистентность возбудителей к антибиотикам. Госпитальные инфекции. Перспективные средства терапии // *VetPharma*. – 2015. – № 3. – С. 40-45.
- [12] Wenzel R.P. The antibiotic pipeline-challenges, costs, and values // *N .Engl. J. Med*. 2004. Vol. 351. P. 523-526.
- [13] Cosgrove S.E., Sakoulas D., Perencevich E.N., Schwaber M.J., Karchmer A.W., Carmeli Y. Comparison of Mortality Associated with Methicillin-Resistant and Methicillin Susceptible *Staphylococcus aureus* Bacteremia: A Meta-analysis // *Clin. Infect. Dis*. 2006. Vol. 36. P. 53-59.
- [14] Rossolini G.M., Arena F., Pecile P., Pollini S. Update on the antibiotic resistance crisis // *Current Opinion in Pharmacology*. 2014. Vol. 18. P. 56-60.
- [15] A. P. Johnson. Methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*: the European landscape. // *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*. 2011. Vol. 66, iv43-iv48.
- [16] Doern G.V., Heilmann K.P., Huynh H.K., Rhomberg P.R., Coffman S.L., Brueggemann A.B. Antimicrobial Resistance among Clinical Isolates of *Streptococcus pneumoniae* in the United States during 1999-2000, Including a Comparison of Resistance Rates since 1994-1995. // *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. 2001. Vol. 45. P. 1721-1729.
- [17] Eterna da Costa M., Machado H.S. Evolution of Antimicrobial Resistance in Europe: A Factual Review // *Journal of Allergy and Therapy*. 2017. Vol. 8, Issue 1. DOI: 10.4172/2155-6121.1000250.
- [18] Qiao M., Ying G.-G., Singer A.C., Zhu Y.-G. Review of antibiotic resistance in China and its environment // *Environment International*. 2018. Vol. 110. P. 160-172.
- [19] Bouchoucha S.L., Whatman E., Johnstone M.-J. Media representation of the antimicrobial resistance (AMR) crisis: An Australian perspective // *Infection, Disease and Health* // In press, corrected proof, Available online 22 October 2018.
- [20] Pottinger P.S. Methicillin-Resistant *Staphylococcus aureus* Infections // *Medical Clinics of North America*. 2013. Vol. 97, Issue 4. P. 601-619.
- [21] Abraham R. Taylor Methicillin-Resistant *Staphylococcus Aureus* Infections // *Primary Care: Clinics in Office Practice*. 2013. Vol. 40, Issue 3. P. 637-654.



- [22] Boswihi S.S., Udo E.E. Methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*: An update on the epidemiology, treatment options and infection control // *Current Medicine Research and Practice*. 2018. Vol. 8, Issue 1. –P. 18-24.
- [23] Ventola C.L. The antibiotic resistance crisis. Part 1: causes and threats. 2015. P.T. 40. P. 277-283.
- [24] Golkar Z., Bagasra O., Pace D.G. Bacteriophage therapy: a potential solution for the antibiotic resistance crisis. // *Journal of Infection in Developing Countries*. 2014. Vol 8, Issue 2. P. 129-136.
- [25] Gross Ml. Antibiotics in crisis. // *Current Biology*. 2013. Vol. 23, R1063-R1065.
- [26] ECDC. European Antimicrobial Resistance Surveillance Network (EARSNet) Interactive Database. 2014.
- [27] Dodds D.R. Antibiotic resistance: A current epilogue.// *Biochemical Pharmacology*. 2017. Vol. 134. P. 139-146.
- [28] <https://www.cdc.gov/drugresistance/about.html>
- [29] Scheffler R.J., Colmer S., Tynan H., Demain A.L., Gullo V.P. Antimicrobials, drug discovery, and genome mining. // *Appl. Microbiol. Biotechnol*. 2013. Vol. 97. P. 969-978.
- [30] <https://www.fda.gov/>
- [31] Машковский М.Д. Лекарственные средства. – М.: РИА «Новая волна», 2012. (16 издание). – 1216 с.
- [32] РЛС-Энциклопедия лекарств, РЛС-2017 / Под ред. Г. Л. Вышковского. – М.: РЛС, 2016. – 1288 с.
- [33] VIDAL-2017. Лекарственные препараты в России. – М.: Vidal, 2016. – 1420 с.
- [34] Yılmaz Ç., Özcengiz G. Antibiotics: Pharmacokinetics, toxicity, resistance and multidrug efflux pumps // *Biochemical Pharmacology*. 2017. Vol. 133. P. 43-62.
- [35] Антибактериальная терапия. Практическое руководство / Ред. Страчунский Л.С., Белоусов Ю.Б., Козлов С.Н. – М.: Полимаг, 2000. – 194 с.
- [36] Butler M.S., Blaskovich M.A., Cooper M.A. Antibiotics in the clinical pipeline in 2013 // *The Journal of Antibiotics*. 2013. P. 571-591.
- [37] Brown D.G., Lister T., May-Dracka T.L. New natural products as new leads for antibacterial drug discovery // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 2014. Vol. 24, Issue 2. P. 413-418.
- [38] Mickyamaray S., Saleh Al Aboody M., Rath P.K., Annamalai P., Nooruddin T. Screening and antibacterial efficacy of selected Indian medicinal plants // *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*. 2016. Vol. 6, Issue 3. P. 185-191.
- [39] Sharma A., Flores-Vallejo R.C., Cardoso-Taketa A., Villarreal M.L. Antibacterial activities of medicinal plants used in Mexican traditional medicine // *Journal of Ethnopharmacology*. 2017. Vol. 208. P. 264-329.
- [40] Vambe M., Aremu A.O., Chukwujekwu J.C., Finnie J.F., Van Staden J. Antibacterial screening, synergy studies and phenolic content of seven South African medicinal plants against drug-sensitive and resistant microbial strains.// *South African Journal of Botany*. 2018. Vol. 114. P. 250-259.
- [41] Nair J.J., Wilhelm A., Bonnet S.L., Staden J. Antibacterial constituents of the plant family Amaryllidaceae // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 2017. Vol. 27, Issue 22. P. 4943-4951.
- [42] Gutiérrez-del-Río I., Fernández J., Lombó F. Plant nutraceuticals as antimicrobial agents in food preservation: terpenoids, polyphenols and thiols // *International Journal of Antimicrobial Agents*. 2018. Vol. 52, Issue 3. P. 309-315.
- [43] Barbieri R., Coppo E., Marchese A., Daglia M., Sobarzo-Sánchez E., Nabavif S.F., Nabavi S.M. Phytochemicals for human disease: An update on plant-derived compounds antibacterial activity // *Microbiological Research*. 2017. Vol. 196. P. 44-68.

[44] Quan D., Nagalingam G., Payne R., Triccas J.A. New tuberculosis drug leads from naturally occurring compounds // *International Journal of Infectious Diseases*. 2017. Vol. 56. P. 212-220.

[45] Gurib-Fakim A. Medicinal plants: Traditions of yesterday and drugs of tomorrow // *Molecular Aspects of medicine*. 2006. Vol. 27, Issue 1. P. 1-93.

[46] Sweidan A., Chollet-Krugler M., Sauvager A., Chokr A., Bonnaure-Mallet M., Weghe P., Tomasi S., Bousarghin L. Antibacterial activities of natural lichen compounds against *Streptococcus gordonii* and *Porphyromonas gingivalis* // *Fitoterapia*. 2017. Vol. 121. P. 164-169.

[47] Nalini S., Richard D.S., Riyaz S.U.M., Kavitha G., Inbakandan D. Antibacterial macro molecules from marine organisms // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018. Vol. 115. P. 696-710.

[48] Newman D.J., Cragg G.M. Natural Products as Sources of New Drugs Over the Years from 1981 to 2010 // *Journal of Natural Products*. 2012. Vol. 75. P. 311-335. doi:10.1021/np200906s.Natural.

[49] Gibbons S. Phytochemicals for bacterial resistance – strengths, weaknesses and opportunities // *Planta Med*. 2008. Vol. 74. P. 594-602.

[50] Santhosh R.S., Suriyanarayanan B. Plants: A source for new antimycobacterial drugs // *Planta Medica*. 2014. Vol. 80. P. 9-21. doi:10.1055/s-0033-1350978.

[51] Thomson R.H. Naturally Occuring Quinones III. New York: Chapman & Hall, 1987. P. 345-524.

[52] Duval J., Pecher V., Poujol M., Lesellier E. Research advances for the extraction, analysis and uses of anthraquinones: A review // *Industrial Crops and Products*. 2016. Vol. 94. P. 812-833.

[53] Singh R., Chauhan S.M. 9,10-Anthraquinones, other biologically active compounds from the genus *Rubia* // *Chemistry biodiversity*. 2004. Vol. 1. P. 1241-1264.

[54] Zhang J., Xin H., Xu Y., Shen Y., He Y-Q., Hsien-Yeh, Lin B., Song H., Juan-Liu, Yang H. Qin L., Zhang Q., Du J. *Morinda officinalis* How. – A comprehensive review of traditional uses, phytochemistry and pharmacology // *Journal of Ethnopharmacology*. 2018. Vol. 213. P. 230-255.

[55] Baruah A., Bordoloi M., Baruah P.H.D. Aloe vera: A multipurpose industrial crop // *Industrial Crops and Products*. 2016. Vol. 94. P. 951-963.

[56] Akaberi M., Sobhani Z., Javadi B., Sahebkar A., Emami S.A. Therapeutic effects of Aloe spp. in traditional and modern medicine: A review // *Biomedicine and Pharmacotherapy*. 2016. Vol. 84. P. 759-772.

[57] Radha M.H., Laxmipriya N.P. Evaluation of biological properties and clinical effectiveness of Aloe vera: A systematic review // *Journal of Traditional and Complementary Medicine*. 2015. Vol. 5, Issue 1. P. 21-26.

[58] Yadav J.P., Arya V., Yadav S., Panghal M., Kumar S., Dhankhar S. *Cassia occidentalis* L.: A review on its ethnobotany, phytochemical and pharmacological profile // *Fitoterapia*. 2010. Vol. 81, Issue 4. P. 223-230.

[59] Kosalec I., Kremer D., Locatelli M., Epifano F., Zovko Končić M. Anthraquinone profile, antioxidant and antimicrobial activity of bark extracts of *Rhamnus alaternus*, *R. fallax*, *R. intermedia* and *R. pumila* // *Food Chemistry*. 2013. Vol. 136, Issue 2. P. 335-341.

[60] Zargar B.A., Masoodi M.H., Ahmed B., Ganie S.A. Phytoconstituents and therapeutic uses of *Rheum emodi* wall. ex Meissn // *Food Chemistry*. 2011. Vol. 128, Issue 3. P. 585-589.

[61] Rokaya M.B., Münzbergová Z., Timsina B., Bhattarai K.R. *Rheum australe* D. Don: A review of its botany, ethnobotany, phytochemistry and pharmacology // *Journal of Ethnopharmacology*. 2012. Vol. 141, Issue 3. P. 761-774.

[62] Zheng Q., Wu H., Guo J., Nan H., Chen S., Yang J., Xu X. Review of Rhubarbs: Chemistry and Pharmacology // *Chinese Herbal Medicines*. 2013. Vol. 5, Issue 1. P. 9-32.

- [63] Vasas A., Orbán-Gyapai O., Hohmann J. The Genus *Rumex*: Review of traditional uses, phytochemistry and pharmacology // *Journal of Ethnopharmacology*. 2015. Vol. 175. P. 198-228.
- [64] Saddiqe Z., Naeem I., Maimoona A. A review of the antibacterial activity of *Hypericum perforatum* L. // *Journal of Ethnopharmacology*. 2010. Vol. 131, Issue 3. P. 511-521.
- [65] Файн В.Я. 9,10 - Антрахиноны и их применение. – М.: М.: Центр фотохимии РАН, 1999. – 92 с.
- [66] Горелик М.В. Химия антрахинона и его производных. – М.: Химия, 1983. – 295 с.
- [67] Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
- [68] Li X., Liu Z., Chen Y., Wang L.-J., Zheng Yi-N., Sun G.-Z., Ruan C.-C. Rubiacordone A: a new anthraquinone glycoside from the roots of *Rubia cordifolia* // *Molecules*. 2009. Vol. 14, N 1. P. 566-572.
- [69] Derksen G.C.H., Beek T.A. *Rubia tinctorum* L. // *Studies in Natural Products Chemistry*. 2002. Vol. 26. P. 629-684.
- [70] Manojlovic N.T., Solujic S., Sukdolak S., Milosev M. Antifungal activity of *Rubia tinctorum*, *Rhamnus frangula* and *Caloplaca cerina* // *Fitoterapia*. 2005. Vol. 76. P. 244-246.
- [71] Xiang W., Song Q.-S., Zhang H.-J., Guo S.-P. Antimicrobial ntraquinones from *Morinda angustifolia* // *Fitoterapia*. 2008. Vol. 79. P. 501-504.
- [72] Chan-Blanco Y., Vaillant F., Perez A.M., Reynes M., Brillouet J.M., Brat P. The noni fruit (*Morinda citrifolia* L.): a review of agricultural research, nutritional and therapeutic properties // *Journal of Food Composition and Analysis*. 2006. Vol. 19, Issue 6-7. P. 645-654.
- [73] Atkinson N. Antibacterial substances from flowering plants. 3. Antibacterial activity of dried Australian plants by a rapid direct plate test // *Australian J. Exper. Biol.* 1956. Vol. 34. P. 17-26.
- [74] Wang M., West B.J., Jensen C.J., Nowicki D., Su C., Palu A.K., Anderson G. *Morinda citrifolia* (Noni): A literature review and recent advances in Noni research // *Acta Pharmacologica Sinica*. 2002. Vol. 23, Issue 12. P. 1127-1141.
- [75] Mishra B.B., Kishore N., Tiwari V.K., Singh D.D., Tripathi V. A novel antifungal anthraquinone from seeds of *Aegle marmelos* Correa (family Rutaceae) // *Fitoterapia*. 2010. Vol. 81. P. 104-107.
- [76] Núñez Montoya S.C., Agnese A.M., Pérez C., Tiraboschi I.N., Cabrera J.L. Pharmacological and toxicological activity of *Heterophyllaea pustulata* anthraquinones extracts // *Phyto-medicine*. 2003. Vol. 10. P. 569-574.
- [77] Núñez Montoya S.C., Comini L.R., Cabrera J.L. Antimicrobial activity of natural photosensitizing anthraquinones // *Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances*. Ed. by A.Méndez-Vila. 2011. P. 3-13.
- [78] Comini L.R., Montoya S.C.N., Páez P.L., Argüello G.A., Albesa I., Cabrera J.L. Antibacterial activity of anthraquinone derivatives from *Heterophyllaea pustulata* (Rubiaceae) // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2011. Vol. 102. P. 108-114 [doi:10.1016/j.jphotobiol.2010.09.009.7].
- [79] Mohanlall V., Odhav B. Antibacterial, anti-inflammatory and antioxidant activities of anthraquinones from *Ceratotheca triloba* (Bernh) Hook F. // *Journal of Medicinal Plant Research*. 2013. Vol. 7. P. 877-886 [doi:10.5897/JMPR12.900].
- [80] Lenta B.N., Weniger B., Antheaume C., Nougoué D.T., Ngouela S., Assob J.C.N., Vonthron-Sernercheau C., Fokou P.A., Devkota K.P., Tsamo E., Sewald N. Anthraquinones from the stem bark of *Stereospermum zenkeri* with antimicrobial activity // *Phytochemistry*. 2007. Vol. 68. P. 1595-1599.
- [81] Kaithwas G., Kumar A., Pandey H., Acharya A.K., Singh M., Bhatia D. Investigation of comparative antimicrobial activity of Aloe Vera gel and juice // *Pharmacology online*. 2008. Vol. 1. P. 239-243.

[82] Cellini L., Bartolomeo S. Di., Campli E. Di., Genovese S., Locatelli M., Giulio M. Di. In vitro activity of Aloe vera inner gel against Helicobacter pylori strains // Letters in Applied Microbiology. 2014. Vol.59. P. 43-48 [doi:10.1111/lam.12241].

[83] Cock I.E. Antimicrobial activity of Aloe barbadensis Miller leaf gel components // The Internet Journal of Microbiology. 2007. Vol. 4.

[84] Chukwujekwu J.C., Coombes P.H., Mulholland D.A., Staden J.Van. Emodin, an antibacterial anthraquinone from the roots of Cassia occidentalis // South African Journal of Botany. 2006. Vol. 72. P. 295-297 [doi:10.1016/j.sajb.2005.08.003].

[85] Ayo R.G., Amupitan J.O., Zhao Y. Cytotoxicity and antimicrobial studies of 1,6,8-trihydroxy-3-methyl-anthraquinone (emodin) isolated from the leaves of Cassia nigricans Vahl // African Journal of Agriculture. 2013. Vol.1. P. 8-10.

[86] Liu M., Peng W., Qin R., Yan Z., Cen Y. The direct anti-MRSA effect of emodin via damaging cell membrane // Applied Microbiology and Biotechnology. 2015. Vol. 99. P. 7699-7709 [doi:10.1007/s00253-015-6657-3].

[87] Omosa L.K., Midiwo J.O., Mbaveng A.T., Tankeo S.B., Seukep J.A., Voukeng I.K. Antibacterial activities and structure – activity relationships of a panel of 48 compounds from Kenyan plants against multidrug resistant phenotypes // SpringerPlus. 2016. Vol. 5. P. 901-916 [doi:10.1186/s40064-016-2599-1].

[88] Kremer K.D., Locatelli M., Epifano F., Genovese S., Carlucci G., Konc'ic M.Z. Anthraquinone profiles, antioxidant and antimicrobial properties of Frangula rupestris (Scop.) Schur and Frangula alnus Mill. Bark // Food Chemistry. 2012. Vol. 131. P. 1174-1180.

[89] Hamed M.M., Refahy L.A., Abdel-aziz M.S. Evaluation of Antimicrobial Activity of Some Compounds Isolated from Rhamnus cathartica L. // Oriental journal of Chemistry. 2015. Vol. 31. P. 1133-1140 [doi:10.13005/ojc/310266].

[90] Kremer K.D., Locatelli M., Epifano F., Genovese S., Carlucci G., Randic' M., Konc'ic M.Z. Anthraquinone profile, antioxidant and antimicrobial activity of bark extracts of Rhamnus alaternus, R. fallax, R. intermedia and R. pumila // Food Chemistry. 2013. Vol. 136. P. 335-341.

[91] García-sosa K., Villarreal-alvarez N., Lübben P., Peña-rodríguez L.M. Chrysophanol, an antimicrobial anthraquinone from the Root Extract of Colubrina greggii // Journal of the Mexican Chemical Society. 2006. Vol. 50. P. 76-78.

[92] Lu C., Wang H., Lv W., Xu P., Zhu J., Xie J., Liu B., Lou Z. Antibacterial properties of anthraquinones extracted from rhubarb against Aeromonas hydrophila // Fisheries Science. 2011. Vol. 77, Issue 3. P. 375-384 [doi:10.1007/s12562-011-0341-z].

[93] Kosikowska U., Smolarz H.D., Malm A. Antimicrobial activity and total content of polyphenols of Rheum L. species growing in Poland // Central European Journal of Biology. 2010. Vol. 5 [doi:10.2478/s11535-010-0067-4].

[94] Lee Y., Kang O., Choi J., Oh Y., Keum J. Synergistic effect of emodin in combination with ampicillin or oxacillin against methicillin-resistant Staphylococcus aureus // Pharmaceutical Biology. 2010. Vol. 48. P. 1285-1290 [doi:10.3109/13880201003770150].

[95] Babu K.S., Srinivas P.V., Praveen B., Kishore K.H., Murthy U.S., Rao J.M. Antimicrobial constituents from the rhizomes of Rheum emodi // Phytochemistry. 2003. Vol. 62. P. 203-207.

[96] Ibrahim M., Khaja M. N., Aara A., Khan A.A., Habeeb M.A., Devi Y.P. Antimicrobial activity of Sapindus mukorossi and Rheum emodi extracts: In vitro and In vivo studies // World Journal of Gastroenterology. 2006. Vol. 12. P. 7136-7142.

[97] Hatano T., Uebayashi H., Ito H., Shiota S., Tsuchiya T., Yoshida T. Phenolic constituents of cassia seeds and antibacterial effect of some Naphthalenes and Anthraquinones on methicillin-resistant Staphylococcus aureus // Chemical and Pharmaceutical Bulletin. 1999. Vol. 47. Issue 8. P. 1121-1127.

[98] Agarwal S.K., Singh S.S., Verma S., Kumar S. Antifungal activity of anthraquinone derivatives from Rheum emodi // Journal of Ethnopharmacology. 2000. Vol. 72. P. 43-46.

- [99] Orbán-Gyapai O., Liktör-Busa E., Kúsz N., Stefkó D., Urbán E., Hohmann J., Vasas A. Antibacterial screening of *Rumex* species native to the Carpathian Basin and bioactivity-guided isolation of compounds from *Rumex aquaticus* // *Fitoterapia*. 2017 [doi: 10.1016/j.fitote.2017.03.009].
- [100] Mohammed S.A., Panda R.C., Madhan B., Assefa B. Demessie Extraction of bio-active compounds from Ethiopian plant material *Rumex abyssinicus* (mekmeko) root-A study on kinetics, optimization, antioxidant and antibacterial activity // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2017. Vol. 75. P. 228-239.
- [101] Malmir M., Ferreira E., Serrano R., Gomes E.T., Canic M., Silva O. In vitro anti-*Neisseria gonorrhoeae* activity of *Senna podocarpa* root extracts // *Industrial Crops and Products*. 2015. Vol. 76. P. 467-471 [doi:10.1016/j.indcrop.2015.07.02].
- [102] Ghoneim M.M., Ma G., El-Hela A.A., Mohammad A. E.I., Kottob S., El-Ghaly S. Biologically active secondary metabolites from *Asphodelus microcarpus* // *Natural Product Communication*. 2013. Vol. 8. P. 1117-1119.
- [103] Ghoneim M.M., Elokely K.M., El-Hela A.A., Mohammad A.E.I., Jacob M., Cutler S.J. Isolation and characterization of new secondary metabolites from *Asphodelus microcarpus* // *Medicinal Chemistry Research*. 2014. Vol. 23. P. 3510-3515 [doi:10.1007/s00044-014-0928-x].
- [104] Ghoneim M.M., Elokely K.M., El-Hela A.A., Mohammad A.-E.I., Jacob M., Radwan M.M., Doerksen R.J., Cutler S.J., Ross S.A. Asphodolides A-E, anti-MRSA metabolites from *Asphodelus microcarpus* // *Phytochemistry*. 2014. Vol. 105. P. 79-84 [doi:10.1016/j.phytochem.2014.06.011].
- [105] Lee J., Kim Y., Ryu S.Y., Lee J. Calcium-chelating alizarin and other anthraquinones inhibit biofilm formation and the hemolytic activity of *Staphylococcus aureus* // *Scientific Reports*. 2016. Vol. 14 [19267. doi:10.1038/srep19267].
- [106] Ayo R.G., Amupitan, J.O., Zhao Y. Cytotoxicity and antimicrobial studies of 1,6,8-trihydroxy-3-methyl-anthraquinone (emodin) isolated from the leaves of *Cassia nigricans* Vah // *Afr. J Biotechnol*. 2007. Vol. 6. P. 1276-1279.
- [107] Shukla S.K., Rao T.S. Effect of calcium on *Staphylococcus aureus* biofilm architecture: a confocal laser scanning microscopic study // *Colloid Surface B*. 2013. Vol. 103. P. 448-454.
- [108] Iacobellis N.S., Cantore P.L., Capasso F., Senatore F. // *J Agric Food Chem*. 2005. – Vol. 53. P. 57.
- [109] Chen W., Shen Y.M., Xu J.C. Dissectol A. An Unusual Monoterpene Glycoside from *Incarvillea dissectifoliola* // *Planta Medica*. 2003. Vol. 69. P. 579.
- [110] Abudarwish SM, Ateyyat M, Salt A. The Pharmacological and Pesticidal Actions of Naturally Occurring 1,8-dihydroxyanthraquinones Derivatives // *Helicobacter*. 2008. Vol. 4. P. 495-505 [http://www.interscience.wiley.com/jpages/1083-4389/]
- [111] Omosa L.K., Midiwo J.O., Mbaveng A.T., Tankeo S.B., Seukey J.A., Voukeng I.K., Dzotam J.K., Isemeki J., Derese S., Omolle R.A., Efferth T., Kuete V. Antibacterial activities and structure – activity relationships of a panel of 48 compounds from Kenyan plants against multidrug resistant phenotypes // *SpringerPlus*. 2016. Vol. 5. P. 901 [doi:10.1186/s40064-016-2599-1].
- [112] Kemege G.A., Mkounga P., Ngang J.J.E., Kamdem S.L.S., Nkengfack A.E. Antimicrobial structure activity relationship of five anthraquinones of emodin type isolated from *Vismia laurentii* // *BMC Microbiology*. 2017. Vol.17 [doi:10.1186/s12866-017-0954-1].

## REFERENCES

- [1] Informacionnyj bjulleten' VOZ № 310 "10 vedushhih prichin smerti v mire". 2014.
- [2] Singh S.B. Confronting the challenges of discovery of novel antibacterial agents // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 2014. Vol. 24. P. 3683-3689.
- [3] Egorov N.S. *Osnovy uchenija ob antibiotikah*. M.: MGU «Nauka», 2004. 525 p.
- [4] [http://www.who.int/drugresistance/AMR\\_Importance/ru/](http://www.who.int/drugresistance/AMR_Importance/ru/)
- [5] WHO. Global action plan on antimicrobial resistance; 2015.

- [6] Rather I.A., Kim B.-C., Bajpai V.K., Park Y.-H. Self-medication and antibiotic resistance: Crisis, current challenges, and prevention // *Saudi Journal of Biological Sciences*. 2017. Vol. 24, Issue 4. P. 808-812.
- [7] Morehead M.S., Scarbrough C. Emergence of Global Antibiotic Resistance // *Primary Care: Clinics in Office Practice*. 2018. Vol. 45, Issue 3. P. 467-484.
- [8] Wise R., Hart T., Cars O., Streulens M., Helmuth R. Antimicrobial resistance. Is a major threat to public health. // *BMJ (Clinical Research Ed.)*. 1998. Vol. 317. P. 609-610.
- [9] Zubov P.V., Novikova V.V. Razrabotka novyh antibakterial'nyh preparatov-problemy i perspektivy // *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*. 2015. N 5 [<https://science-education.ru/pdf/2015/5/649.pdf>].
- [10] Golubovskaja O.A. Rezistentnost' k lekarstvennym sredstvam – Problema XXI veka // *Novosti mediciny i farmacii*. 2011. N 4. P. 20-21.
- [11] Ovchinnikov R.S. Jetiopatogenez sovremennyh infekcij. Ch. 2. Rezistentnost' vozбудitelej k antibiotikam. *Gospital'nye infekcii. Perspektivnye sredstva terapii* // *VetPharma*. 2015. N 3. P. 40-45.
- [12] Wenzel R.P. The antibiotic pipeline-challenges, costs, and values // *N .Engl. J. Med*. 2004. Vol. 351. P. 523-526.
- [13] Cosgrove S.E., Sakoulas D., Perencevich E.N., Schwaber M.J., Karchmer A.W., Carmeli Y. Comparison of Mortality Associated with Methicillin-Resistant and Methicillin Susceptible *Staphylococcus aureus* Bacteremia: A Meta-analysis // *Clin. Infect. Dis*. 2006. Vol. 36. P. 53-59.
- [14] Rossolini G.M., Arena F., Pecile P., Pollini S. Update on the antibiotic resistance crisis // *Current Opinion in Pharmacology*. 2014. Vol. 18. P. 56-60.
- [15] A. P. Johnson. Methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*: the European landscape.// *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*. 2011. Vol. 66, iv43-iv48.
- [16] Doern G.V., Heilmann K.P., Huynh H.K., Rhomberg P.R., Coffman S.L., Brueggemann A.B. Antimicrobial Resistance among Clinical Isolates of *Streptococcus pneumoniae* in the United States during 1999-2000, Including a Comparison of Resistance Rates since 1994-1995. // *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. 2001. Vol. 45. P. 1721-1729.
- [17] Eterna da Costa M., Machado H.S. Evolution of Antimicrobial Resistance in Europe: A Factual Review // *Journal of Allergy and Therapy*. 2017. Vol. 8, Issue 1. DOI: 10.4172/2155-6121.1000250.
- [18] Qiao M., Ying G.-G., Singer A.C., Zhu Y.-G. Review of antibiotic resistance in China and its environment // *Environment International*. 2018. Vol. 110. P. 160-172.
- [19] Bouchoucha S.L., Whatman E., Johnstone M.-J. Media representation of the antimicrobial resistance (AMR) crisis: An Australian perspective // *Infection, Disease and Health* // In press, corrected proof, Available online 22 October 2018.
- [20] Pottinger P.S. Methicillin-Resistant *Staphylococcus aureus* Infections // *Medical Clinics of North America*. 2013. Vol. 97, Issue 4. P. 601-619.
- [21] Abraham R. Taylor Methicillin-Resistant *Staphylococcus Aureus* Infections // *Primary Care: Clinics in Office Practice*. 2013. Vol. 40, Issue 3. P. 637-654.
- [22] Boswihi S.S., Udo E.E. Methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*: An update on the epidemiology, treatment options and infection control // *Current Medicine Research and Practice*. 2018. Vol. 8, Issue 1. –P. 18-24.
- [23] Ventola C.L. The antibiotic resistance crisis. Part 1: causes and threats. 2015. P.T. 40. P. 277-283.
- [24] Golkar Z., Bagasra O., Pace D.G. Bacteriophage therapy: a potential solution for the antibiotic resistance crisis. // *Journal of Infection in Developing Countries*. 2014. Vol 8, Issue 2. P. 129-136.
- [25] Gross Ml. Antibiotics in crisis. // *Current Biology*. 2013. Vol. 23, R1063-R1065.
- [26] ECDC. European Antimicrobial Resistance Surveillance Network (EARSNet) Interactive Database. 2014.
- [27] Dodds D.R. Antibiotic resistance: A current epilogue.// *Biochemical Pharmacology*. 2017. Vol. 134. P. 139-146.
- [28] <https://www.cdc.gov/drugresistance/about.html>

- [29] Scheffler R.J., Colmer S., Tynan H., Demain A.L., Gullo V.P. Antimicrobials, drug discovery, and genome mining. // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2013. Vol. 97. P. 969-978.
- [30] <https://www.fda.gov/>
- [31] Mashkovskij M.D. *Lekarstvennye sredstva*. M.: RIA «Novaja volna», 2012. (16 izdanie). 1216 p.
- [32] RLS-Jenciklopedija lekarstv, RLS-2017 / Pod red. G. L. Vyshkovskogo. M.: RLS, 2016. 1288 p.
- [33] VIDAL-2017. *Lekarstvennye preparaty v Rossii*. M.: Vidal, 2016. 1420 p.
- [34] Yılmaz Ç., Özcengiz G. Antibiotics: Pharmacokinetics, toxicity, resistance and multidrug efflux pumps // *Biochemical Pharmacology*. 2017. Vol. 133. P. 43-62.
- [35] Антибактериальная терапия. Практическое руководство / Ред. Страчунский Л.С., Белоусов Ю.Б., Козлов С.Н. – М.: Полимаг, 2000. – 194 с.
- [36] Butler M.S., Blaskovich M.A., Cooper M.A. Antibiotics in the clinical pipeline in 2013 // *The Journal of Antibiotics*. 2013. P. 571-591.
- [37] Brown D.G., Lister T., May-Dracka T.L. New natural products as new leads for antibacterial drug discovery // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 2014. Vol. 24, Issue 2. P. 413-418.
- [38] Mickyarar S., Saleh Al Aboody M., Rath P.K., Annamalai P., Nooruddin T. Screening and antibacterial efficacy of selected Indian medicinal plants // *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*. 2016. Vol. 6, Issue 3. P. 185-191.
- [39] Sharma A., Flores-Vallejo R.C., Cardoso-Taketa A., Villarreal M.L. Antibacterial activities of medicinal plants used in Mexican traditional medicine // *Journal of Ethnopharmacology*. 2017. Vol. 208. P. 264-329.
- [40] Vambe M., Aremu A.O., Chukwujekwu J.C., Finnie J.F., Van Staden J. Antibacterial screening, synergy studies and phenolic content of seven South African medicinal plants against drug-sensitive and resistant microbial strains. // *South African Journal of Botany*. 2018. Vol. 114. P. 250-259.
- [41] Nair J.J., Wilhelm A., Bonnet S.L., Staden J. Antibacterial constituents of the plant family Amaryllidaceae // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 2017. Vol. 27, Issue 22. P. 4943-4951.
- [42] Gutiérrez-del-Río I., Fernández J., Lombó F. Plant nutraceuticals as antimicrobial agents in food preservation: terpenoids, polyphenols and thiols // *International Journal of Antimicrobial Agents*. 2018. Vol. 52, Issue 3. P. 309-315.
- [43] Barbieri R., Coppo E., Marchese A., Daglia M., Sobarzo-Sánchez E., Nabavif S.F., Nabavi S.M. Phytochemicals for human disease: An update on plant-derived compounds antibacterial activity // *Microbiological Research*. 2017. Vol. 196. P. 44-68.
- [44] Quan D., Nagalingam G., Payne R., Triccas J.A. New tuberculosis drug leads from naturally occurring compounds // *International Journal of Infectious Diseases*. 2017. Vol. 56. P. 212-220.
- [45] Gurib-Fakim A. Medicinal plants: Traditions of yesterday and drugs of tomorrow // *Molecular Aspects of medicine*. 2006. Vol. 27, Issue 1. P. 1-93.
- [46] Sweidan A., Chollet-Krugler M., Sauvager A., Chokr A., Bonnaure-Mallet M., Weghe P., Tomasi S., Bousarghin L. Antibacterial activities of natural lichen compounds against *Streptococcus gordonii* and *Porphyromonas gingivalis* // *Fitoterapia*. 2017. Vol. 121. P. 164-169.
- [47] Nalini S., Richard D.S., Riyaz S.U.M., Kavitha G., Inbakandan D. Antibacterial macro molecules from marine organisms // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018. Vol. 115. P. 696-710.
- [48] Newman D.J., Cragg G.M. Natural Products as Sources of New Drugs Over the Years from 1981 to 2010 // *Journal of Natural Products*. 2012. Vol. 75. P. 311-335. doi:10.1021/np200906s.Natural.
- [49] Gibbons S. Phytochemicals for bacterial resistance – strengths, weaknesses and opportunities // *Planta Med.* 2008. Vol. 74. P. 594-602.
- [50] Santhosh R.S., Suriyanarayanan B. Plants: A source for new antimycobacterial drugs // *Planta Medica*. 2014. Vol. 80. P. 9-21. doi:10.1055/s-0033-1350978.

- [51] Thomson R.H. Naturally Occuring Quinones III. New York: Chapman & Hall, 1987. P. 345-524.
- [52] Duval J., Pecher V., Poujol M., Lesellier E. Research advances for the extraction, analysis and uses of anthraquinones: A review // *Industrial Crops and Products*. 2016. Vol. 94. P. 812-833.
- [53] Singh R., Chauhan S.M. 9,10-Anthraquinones, other biologically active compounds from the genus *Rubia* // *Chemistry biodiversity*. 2004. Vol. 1. P. 1241-1264.
- [54] Zhang J., Xin H., Xu Y., Shen Y., He Y-Q., Hsien-Yeh, Lin B., Song H., Juan-Liu, Yang H. Qin L., Zhang Q., Du J. *Morinda officinalis* How. – A comprehensive review of traditional uses, phytochemistry and pharmacology // *Journal of Ethnopharmacology*. 2018. Vol. 213. P. 230-255.
- [55] Baruah A., Bordoloi M., Baruah P.H.D. Aloe vera: A multipurpose industrial crop // *Industrial Crops and Products*. 2016. Vol. 94. P. 951-963.
- [56] Akaberi M., Sobhani Z., Javadi B., Sahebkar A., Emami S.A. Therapeutic effects of Aloe spp. in traditional and modern medicine: A review // *Biomedicine and Pharmacotherapy*. 2016. Vol. 84. P. 759-772.
- [57] Radha M.H., Laxmipriya N.P. Evaluation of biological properties and clinical effectiveness of Aloe vera: A systematic review // *Journal of Traditional and Complementary Medicine*. 2015. Vol. 5, Issue 1. P. 21-26.
- [58] Yadav J.P., Arya V., Yadav S., Panghal M., Kumar S., Dhankhar S. *Cassia occidentalis* L.: A review on its ethnobotany, phytochemical and pharmacological profile // *Fitoterapia*. 2010. Vol. 81, Issue 4. P. 223-230.
- [59] Kosalec I., Kremer D., Locatelli M., Epifano F., Zovko Končić M. Anthraquinone profile, antioxidant and antimicrobial activity of bark extracts of *Rhamnus alaternus*, *R. fallax*, *R. intermedia* and *R. pumila* // *Food Chemistry*. 2013. Vol. 136, Issue 2. P. 335-341.
- [60] Zargar B.A., Masoodi M.H., Ahmed B., Ganie S.A. Phytoconstituents and therapeutic uses of *Rheum emodi* wall. ex Meissn // *Food Chemistry*. 2011. Vol. 128, Issue 3. P. 585-589.
- [61] Rokaya M.B., Münzbergová Z., Timsina B., Bhattarai K.R. *Rheum australe* D. Don: A review of its botany, ethnobotany, phytochemistry and pharmacology // *Journal of Ethnopharmacology*. 2012. Vol. 141, Issue 3. P. 761-774.
- [62] Zheng Q., Wu H., Guo J., Nan H., Chen S., Yang J., Xu X. Review of Rhubarbs: Chemistry and Pharmacology // *Chinese Herbal Medicines*. 2013. Vol. 5, Issue 1. P. 9-32.
- [63] Vasas A., Orbán-Gyapai O., Hohmann J. The Genus *Rumex*: Review of traditional uses, phytochemistry and pharmacology // *Journal of Ethnopharmacology*. 2015. Vol. 175. P. 198-228.
- [64] Saddiqe Z., Naem I., Maimoona A. A review of the antibacterial activity of *Hypericum perforatum* L. // *Journal of Ethnopharmacology*. 2010. Vol. 131, Issue 3. P. 511-521.
- [65] Fajn V.Ja. 9,10 - Antrahinony i ih primenenie. M.: Centr fotohimii RAN, 1999. 92 p.
- [66] Gorelik M.V. Himija antrahinona i ego proizvodnyh. M.: Himija, 1983. 295 p.
- [67] Stepanov B.I. Vvedenie v himiju i tehnologiju organicheskikh krasitelej. M.: Himija, 1984. 592 p.
- [68] Li X., Liu Z., Chen Y., Wang L.-J., Zheng Yi-N., Sun G.-Z., Ruan C.-C. Rubiacordone A: a new anthraquinone glycoside from the roots of *Rubia cordifolia* // *Molecules*. 2009. Vol. 14, N 1. P. 566-572.
- [69] Derksen G.C.H., Beek T.A. *Rubia tinctorum* L. // *Studies in Natural Products Chemistry*. 2002. Vol. 26. P. 629-684.
- [70] Manojlovic N.T., Solujic S., Sukdolak S., Milosev M. Antifungal activity of *Rubia tinctorum*, *Rhamnus frangula* and *Caloplaca cerina* // *Fitoterapia*. 2005. Vol. 76. P. 244-246.
- [71] Xiang W., Song Q-S., Zhang H-J., Guo S-P. Antimicrobial ntraquinones from *Morinda angustifolia* // *Fitoterapia*. 2008. Vol. 79. P. 501-504.
- [72] Chan-Blanco Y., Vaillant F., Perez A.M., Reynes M., Brillouet J.M., Brat P. The noni fruit (*Morinda citrifolia* L.): a review of agricultural research, nutritional and therapeutic properties // *Journal of Food Composition and Analysis*. 2006. Vol. 19, Issue 6-7. P. 645-654.
- [73] Atkinson N. Antibacterial substances from flowering plants. 3. Antibacterial activity of dried Australian plants by a rapid direct plate test // *Australian J. Exper. Biol.* 1956. Vol. 34. P. 17-26.



[74] Wang M., West B.J., Jensen C.J., Nowicki D., Su C., Palu A.K., Anderson G. Morinda citrifolia (Noni): A literature review and recent advances in Noni research // *Acta Pharmacologica Sinica*. 2002. Vol. 23, Issue 12. P. 1127-1141.

[75] Mishra B.B., Kishore N., Tiwari V.K., Singh D.D., Tripathi V. A novel antifungal anthraquinone from seeds of *Aegle marmelos* Correa (family Rutaceae) // *Fitoterapia*. 2010. Vol. 81. P. 104-107.

[76] Núñez Montoya S.C., Agnese A.M., Pérez C., Tiraboschi I.N., Cabrera J.L. Pharmacological and toxicological activity of *Heterophyllaea pustulata* anthraquinones extracts // *Phyto-medicine*. 2003. Vol. 10. P. 569-574.

[77] Núñez Montoya S.C., Comini L.R., Cabrera J.L. Antimicrobial activity of natural photosensitizing anthraquinones // *Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances*. Ed. by A.Méndez-Vila. 2011. P. 3-13.

[78] Comini L.R., Montoya S.C.N., Páez P.L., Argüello G.A., Albesa I., Cabrera J.L. Antibacterial activity of anthraquinone derivatives from *Heterophyllaea pustulata* (Rubiaceae) // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2011. Vol. 102. P. 108-114 [doi:10.1016/j.jphotobiol.2010.09.009.7].

[79] Mohanlall V., Odhav B. Antibacterial, anti-inflammatory and antioxidant activities of anthraquinones from *Ceratotheca triloba* (Bernh) Hook F. // *Journal of Medicinal Plant Research*. 2013. Vol. 7. P. 877-886 [doi:10.5897/JMPR12.900].

[80] Lenta B.N., Weniger B., Antheaume C., Nongoué D.T., Ngouela S., Assob J.C.N., Vonthron-Sernercheau C., Fokou P.A., Devkota K.P., Tsamo E., Sewald N. Anthraquinones from the stem bark of *Stereospermum zenkeri* with antimicrobial activity // *Phytochemistry*. 2007. Vol. 68. P. 1595-1599.

[81] Kaithwas G., Kumar A., Pandey H., Acharya A.K., Singh M., Bhatia D. Investigation of comparative antimicrobial activity of Aloe Vera gel and juice // *Pharmacology online*. 2008. Vol. 1. P. 239-243.

[82] Cellini L., Bartolomeo S. Di., Campli E. Di., Genovese S., Locatelli M., Giulio M. Di. In vitro activity of Aloe vera inner gel against *Helicobacter pylori* strains // *Letters in Applied Microbiology*. 2014. Vol. 59. P. 43-48 [doi:10.1111/lam.12241].

[83] Cock I.E. Antimicrobial activity of Aloe barbadensis Miller leaf gel components // *The Internet Journal of Microbiology*. 2007. Vol. 4.

[84] Chukwujekwu J.C., Coombes P.H., Mulholland D.A., Staden J.Van. Emodin, an antibacterial anthraquinone from the roots of *Cassia occidentalis* // *South African Journal of Botany*. 2006. Vol. 72. P. 295-297 [doi:10.1016/j.sajb.2005.08.003].

[85] Ayo R.G., Amupitan J.O., Zhao Y. Cytotoxicity and antimicrobial studies of 1,6,8-trihydroxy-3-methyl-anthraquinone (emodin) isolated from the leaves of *Cassia nigricans* Vahl // *African Journal of Agriculture*. 2013. Vol. 1. P. 8-10.

[86] Liu M., Peng W., Qin R., Yan Z., Cen Y. The direct anti-MRSA effect of emodin via damaging cell membrane // *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2015. Vol. 99. P. 7699-7709 [doi:10.1007/s00253-015-6657-3].

[87] Omosa L.K., Midiwo J.O., Mbaveng A.T., Tankeo S.B., Seukey J.A., Voukeng I.K. Antibacterial activities and structure – activity relationships of a panel of 48 compounds from Kenyan plants against multidrug resistant phenotypes // *SpringerPlus*. 2016. Vol. 5. P. 901-916 [doi:10.1186/s40064-016-2599-1].

[88] Kremer K.D., Locatelli M., Epifano F., Genovese S., Carlucci G., Končić M.Z. Anthraquinone profiles, antioxidant and antimicrobial properties of *Frangula rupestris* (Scop.) Schur and *Frangula alnus* Mill. Bark // *Food Chemistry*. 2012. Vol. 131. P. 1174-1180.

[89] Hamed M.M., Refahy L.A., Abdel-aziz M.S. Evaluation of Antimicrobial Activity of Some Compounds Isolated from *Rhamnus cathartica* L. // *Oriental journal of Chemistry*. 2015. Vol. 31. P. 1133-1140 [doi:10.13005/ojc/310266].

[90] Kremer K.D., Locatelli M., Epifano F., Genovese S., Carlucci G., Randić M., Končić M.Z. Anthraquinone profile, antioxidant and antimicrobial activity of bark extracts of *Rhamnus alaternus*, *R. fallax*, *R. intermedia* and *R. pumila* // *Food Chemistry*. 2013. Vol. 136. P. 335-341.

- [91] García-sosa K., Villarreal-alvarez N., Lübben P., Peña-rodríguez L.M. Chrysophanol, an antimicrobial anthraquinone from the Root Extract of *Colubrina greggii* // Journal of the Mexican Chemical Society. 2006. Vol. 50. P. 76-78.
- [92] Lu C., Wang H., Lv W., Xu P., Zhu J., Xie J., Liu B., Lou Z. Antibacterial properties of anthraquinones extracted from rhubarb against *Aeromonas hydrophila* // Fisheries Science. 2011. Vol. 77, Issue 3. P. 375-384 [doi:10.1007/s12562-011-0341-z.]
- [93] Kosikowska U., Smolarz H.D., Malm A. Antimicrobial activity and total content of polyphenols of *Rheum L.* species growing in Poland // Central European Journal of Biology. 2010. Vol. 5 [doi:10.2478/s11535-010-0067-4].
- [94] Lee Y., Kang O., Choi J., Oh Y., Keum J. Synergistic effect of emodin in combination with ampicillin or oxacillin against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* // Pharmaceutical Biology. 2010. Vol. 48. P. 1285-1290 [doi:10.3109/13880201003770150].
- [95] Babu K.S., Srinivas P.V., Praveen B., Kishore K.H., Murthy U.S., Rao J.M. Antimicrobial constituents from the rhizomes of *Rheum emodi* // Phytochemistry. 2003. Vol. 62. P. 203-207.
- [96] Ibrahim M., Khaja M. N., Aara A., Khan A.A., Habeeb M.A., Devi Y.P. Antimicrobial activity of *Sapindus mukorossi* and *Rheum emodi* extracts: In vitro and In vivo studies // World Journal of Gastroenterology. 2006. Vol. 12. P. 7136-7142.
- [97] Hatano T., Uebayashi H., Ito H., Shiota S., Tsuchiya T., Yoshida T. Phenolic constituents of cassia seeds and antibacterial effect of some Naphthalenes and Anthraquinones on methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* // Chemical and Pharmaceutical Bulletin. 1999. – Vol. 47. Issue 8. P. 1121-1127.
- [98] Agarwal S.K., Singh S.S., Verma S., Kumar S. Antifungal activity of anthraquinone derivatives from *Rheum emodi* // Journal of Ethnopharmacology. 2000. Vol. 72. P. 43-46.
- [99] Orbán-Gyapai O., Liktó-Busa E., Kúsz N., Stefkó D., Urbán E., Hohmann J., Vasas A. Antibacterial screening of *Rumex* species native to the Carpathian Basin and bioactivity-guided isolation of compounds from *Rumex aquaticus* // Fitoterapia. 2017 [doi:10.1016/j.fitote.2017.03.009].
- [100] Mohammed S.A., Panda R.C., Madhan B., Assefa B. Demessie Extraction of bio-active compounds from Ethiopian plant material *Rumex abyssinicus* (mekmeko) root-A study on kinetics, optimization, antioxidant and antibacterial activity // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2017. Vol. 75. P. 228-239.
- [101] Malmir M., Ferreira E., Serrano R., Gomes E.T., Canic M., Silva O. In vitro anti-*Neisseria gonorrhoeae* activity of *Senna podocarpa* root extracts // Industrial Crops and Products. 2015. Vol. 76. P. 467-471 [doi:10.1016/j.indcrop.2015.07.02].
- [102] Ghoneim M.M., Ma G., El-Hela A.A., Mohammad A. E.I., Kottob S., El-Ghaly S. Biologically active secondary metabolites from *Asphodelus microcarpus* // Natural Product Communication. 2013. Vol. 8. P. 1117-1119.
- [103] Ghoneim M.M., Elokely K.M., El-Hela A.A., Mohammad A.E.I., Jacob M., Cutler S.J. Isolation and characterization of new secondary metabolites from *Asphodelus microcarpus* // Medicinal Chemistry Research. 2014. Vol. 23. P. 3510-3515 [doi:10.1007/s00044-014-0928-x].
- [104] Ghoneim M.M., Elokely K.M., El-Hela A.A., Mohammad A.-E.I., Jacob M., Radwan M.M., Doerksen R.J., Cutler S.J., Ross S.A. Asphodiosides A-E, anti-MRSA metabolites from *Asphodelus microcarpus* // Phytochemistry. 2014. Vol. 105. P. 79-84 [doi:10.1016/j.phytochem.2014.06.011].
- [105] Lee J., Kim Y., Ryu S.Y., Lee J. Calcium-chelating alizarin and other anthraquinones inhibit biofilm formation and the hemolytic activity of *Staphylococcus aureus* // Scientific Reports. 2016. Vol. 14 [19267. doi:10.1038/srep19267].
- [106] Ayo R.G., Amupitan, J.O., Zhao Y. Cytotoxicity and antimicrobial studies of 1,6,8-tri-hydroxy-3-methyl-anthraquinone (emodin) isolated from the leaves of *Cassia nigricans* Vah // Afr. J Biotechnol. 2007. Vol. 6. P. 1276-1279.
- [107] Shukla S.K., Rao T.S. Effect of calcium on *Staphylococcus aureus* biofilm architecture: a confocal laser scanning microscopic study // Colloid Surface B. 2013. Vol. 103. P. 448-454.
- [108] Iacobellis N.S., Cantore P.L., Capasso F., Senatore F. // J Agric Food Chem. 2005. Vol. 53. P. 57.

[109] Chen W., Shen Y.M., Xu J.C. Dissectol A. An Unusual Monoterpene Glycoside from *Incarvillea dissectifoliola* // *Planta Medica*. 2003. Vol. 69. P. 579.

[110] Abudarwish SM, Ateyyat M, Salt A. The Pharmacological and Pesticidal Actions of Naturally Occurring 1,8-dihydroxyanthraquinones Derivatives // *Helicobacter*. 2008. Vol. 4. P. 495-505 [<http://www.interscience.wiley.com/jpages/1083-4389/>]

[111] Omosa L.K., Midiwo J.O., Mbaveng A.T., Tankeo S.B., Seukep J.A., Voukeng I.K., Dzotam J.K., Isemeki J., Derese S., Omolle R.A., Efferth T., Kuete V. Antibacterial activities and structure – activity relationships of a panel of 48 compounds from Kenyan plants against multidrug resistant phenotypes // *SpringerPlus*. 2016. Vol. 5. P. 901 [doi:10.1186/s40064-016-2599-1].

[112] Kemege G.A., Mkounga P., Ngang J.J.E., Kamdem S.L.S., Nkengfack A.E. Antimicrobial structure activity relationship of five anthraquinones of emodine type isolated from *Vismia laurentii* // *BMC Microbiology*. 2017. Vol.17 [doi:10.1186/s12866-017-0954-1]

## Резюме

*T. B. Харламова*

### 9,10-АНТРАХИНОННЫҢ ТАБИҒИ ТУЫНДЫЛАРЫ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ МИКРОБҚА ҚАРСЫ ҚАСИЕТТЕРІ

Инфекциялық аурулардың алдын алу және емдеу проблемалары, патогендердің биологиялық түрлерінің алуан түрлеріне байланысты, көп төзімді формалардың үнемі пайда болуы, қауіпті патогендердің жаңа түрлерінің пайда болуы, жаңа антимикробтық агенттерді құру проблемасының өзектілігін анықтайды. Аналитикалық шолуда табиғи антрахинон туындыларының микробқа қарсы белсенділігі туралы мәліметтерді ұсынады. Деректерді талдау антрахинон туындылары антимикробтық агенттердің перспективалы көздері бола алатынын көрсетеді.

**Түйін сөздер:** дірілік өсімдіктер, табиғи көздер, 9,10-антрахинонның туындылары, микробқа қарсы белсенділік.

## Summary

*T. V. Kharlamova*

### NATURAL DERIVATIVES 9,10-ANTHRAQUINONE AND THEIR ANTIMICROBIAL ACTIVITY

Problems of treatment and prevention of infectious diseases, due to the diversity of biological forms of pathogens, the constant emergence of multi-resistant forms, the emergence of new types of dangerous pathogens, determine the urgency of the problem of creating new antimicrobial agents. The analytical review presents material on the antimicrobial activity of natural anthraquinone derivatives. Data analysis shows that anthraquinone derivatives can serve as promising sources of antimicrobial agents.

**Key words:** medicinal plants, natural sources, derivatives of 9,10-anthraquinone, antimicrobial activity.

*B. M. IZTELEU<sup>1</sup>, G. E. AZIMBAYEVA<sup>1</sup>,  
A. A. BAKIBAEV<sup>2</sup>, B. ZH. DZHIEMBAEV<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Kazakh State Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan,

<sup>2</sup>National research Tomsk State University, Tomsk, Russia.

Email: bakshat\_83@mail.ru

## DETERMINATION THE OPTIMAL CONDITION OF SELECTION POLYSACCHARIDES FROM PLANTS HELIANTHUS TUBEROSUS

**Abstract.** *Helianthus tuberosus* is a perennial plant of the family Compositae. According to valuable dietary properties, people's attention is attracted. *Helianthus tuberosus* is growing in all climatic regions. *Helianthus tuberosus* as a potatoes is growing at all the unfavorable regions of the country. Topinambur preparations are antiarthritis, anti-tuberculosis drugs, fibrinolytic agents that have antiarrhythmic activity. Topinambur juice has an antitumor effect of the stomach that helps restore gastric activity. In this article methods of complex isolation of polysaccharides from aboveground (flowers, leaves, stems) and underground (tubers) parts of plants of *Helianthus tuberosus* are considered. As a result of the research, optimal conditions for isolation of inulin, pectin substances, hemicellulose A and B were found.

**Key words:** *Helianthus tuberosus*, inulin, pectin substances, hemicellulose A and B, fraction, extraction.

**Introduction.** All over the world, as well as in Kazakhstan families of Compositae plants are widely used in technical and medical purposes. Families compositae plants are used in different industries.

The homeland of *Helianthus tuberosus* is North America. However, during this short period of time, it is the spread on the territory of the Republic of Kazakhstan for half a century; this plant is a great hope for the future of the population of the country[1].

Topinambur preparations are antiarthritis, anti-tuberculosis drugs, fibrinolytic agents that have antiarrhythmic activity. Topinambur juice has an antitumor effect of the stomach that helps restore gastric activity [2].

*Helianthus tuberosus* depends on sugars and physiologically active substances. When studying the chemical composition of *Helianthus tuberosus* varieties, it was found that the phase of plant growth, soil climate, agrotechnics, the total sugar content in Torinambur differs depends on the varieties in the regions. *Helianthus tuberosus* is a valuable and valuable food for humanity. At the same time, as a result of the biological and clinical study of *Helianthus tuberosus*, it was found that, as a drug-prophylactic product, it increases its activity against sugar and cholesterol [3].

The countries of the world are engaged in the production of sugars from *Helianthus tuberosus*, consisting of the basic fructose. In the chemical composition of *Helianthus tuberosus*, sugar is up to 6–12 g / ha. The yield of sugar from *Helianthus tuberosus* is much greater than from sugar beet and sugar cane. According to foreign researchers, Jerusalem artichoke is grown for the production of fructose and alcohol. Biofuels, drinks and juices are also prepared. It is also widely used in animal feeding [4].

Polysaccharides isolated from plants have immunological properties, activate humoral immunity and increase the level of immunoglobulin in the blood [5].

Therefore, the isolation of polysaccharides from comatose plants is one of the topical problems.

Purpose of the study: to develop the optimal conditions of the isolation polysaccharides from plants, *Helianthus tuberosus*.

## EXPERIMENTAL PART

Object of investigation: plant *Helianthus tuberosus* (flower, leaves, leaves, fruits), collected from September to October 2015–2016 in Turksib district of Almaty and Karasai district of Almaty region.

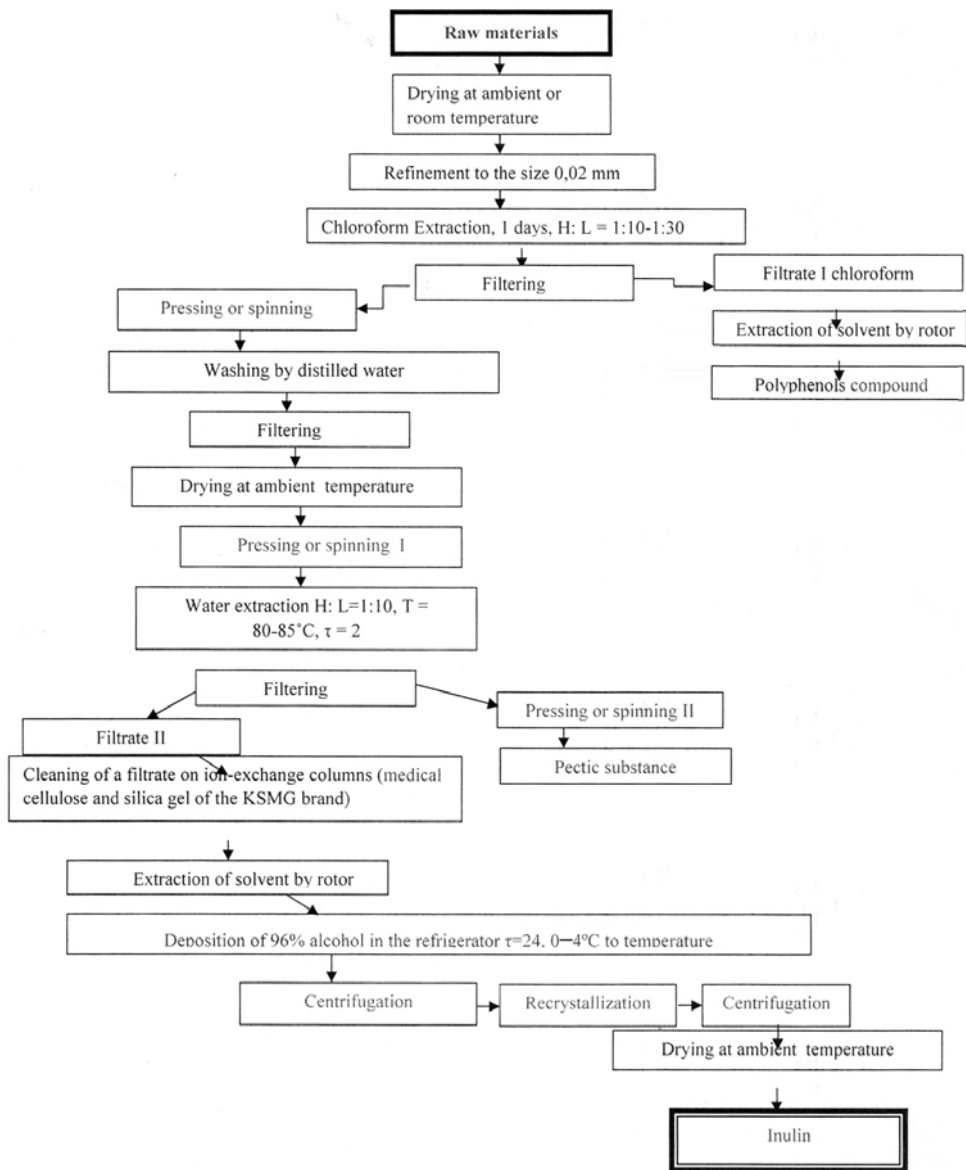
At isolation of biological active substances from the plant *Helianthus tuberosus* (flower, leaf, leaf, fruit) used Kochetkov's method "fractional highlighting of polysaccharides". According to this method, polysaccharides, pectin substances, hemicelluloses A and B were obtained from the aboveground and underground parts of the plant *Helianthus tuberosus* [6].

The mixture was filtered, the solution was evaporated to a volume of 1/5, and precipitated the resulting solution was 96% ethyl alcohol. The solution was left in a refrigerator at the temperature of 0–4 °C during 1 day. Then solution was centrifuged and obtained precipitate was dried and a dry mass was weighed.

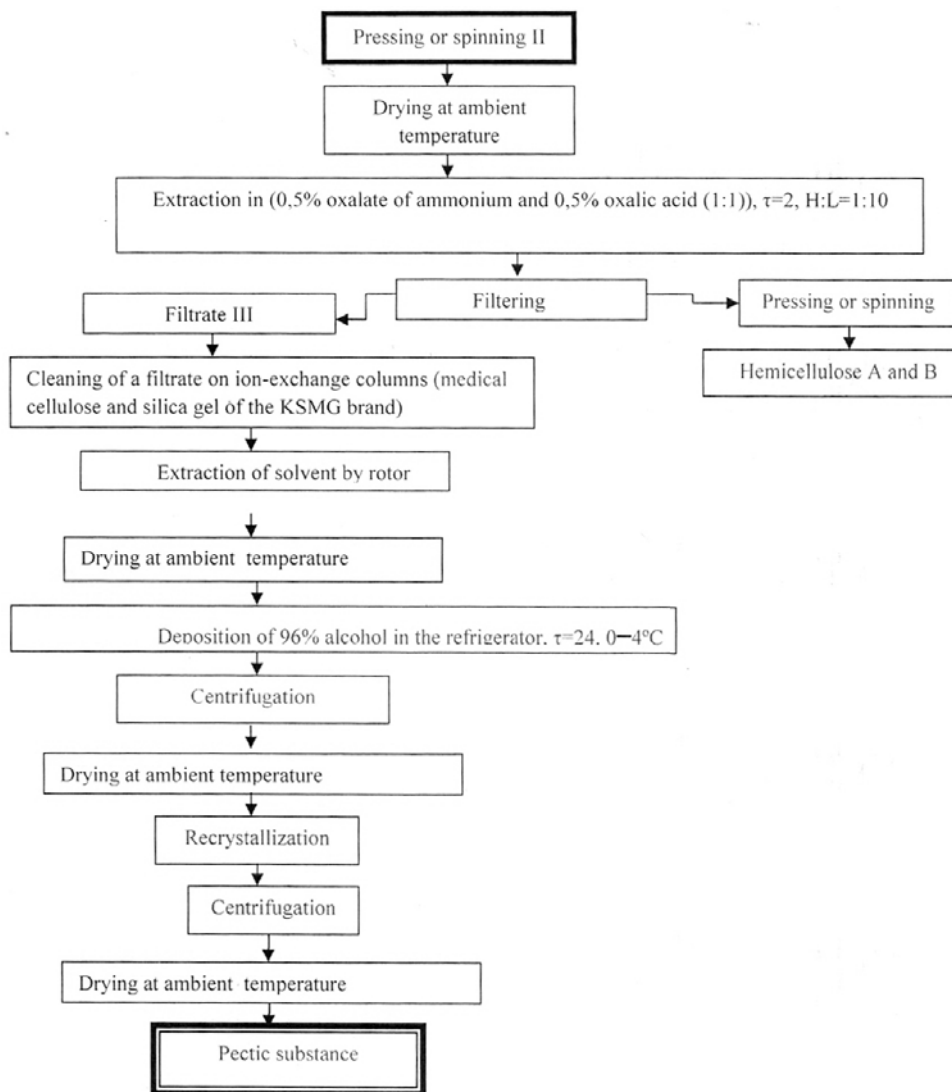
For allocation of pectin substances, molasses II was used. Extraction was carried out from molasses II by solution I (0.5% oxalic acid: 0.5% ammonium oxalate (1: 1)) at solid: liquid ratio equal to 1: 20 at 80–85°C for 2. The mixture was filtered, the solution was evaporated to a volume of 1/5 and was precipitated by 96% ethyl alcohol. The solution was then centrifuged, the precipitate was dried, a dry mass was weighed.

To isolate hemicellulose A and B, molasses III was used.

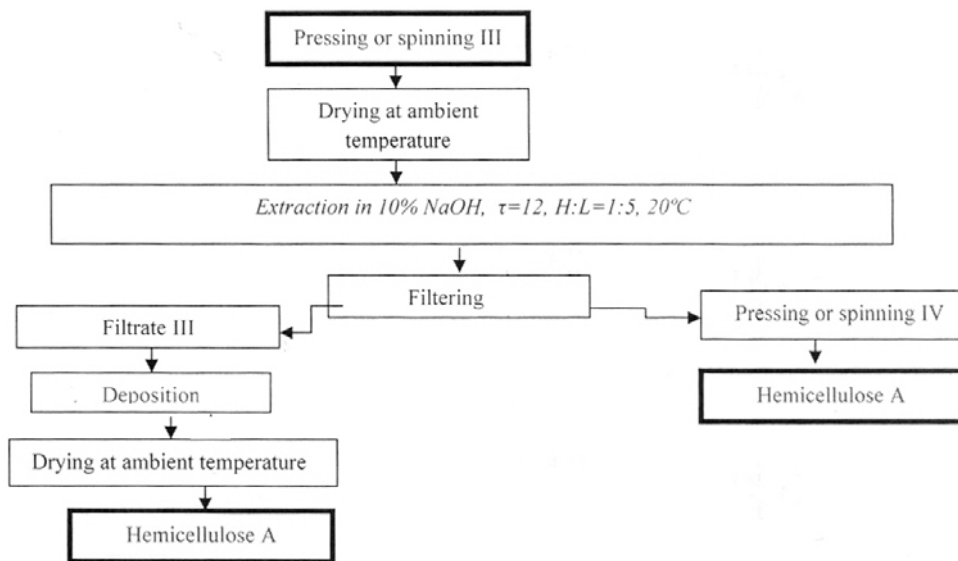
Hemicelluloses (HZ) A and B were extracted while keeping the cake III in 10% NaOH solution for 12 h at r.t. Acetic acid was used to precipitate HZ A. The precipitation was washed with 96% ethanol. The deposition of HZ B occurred when 96 % ethanol was added to the NaOH filtrate; the obtained precipitate was filtrate and washed with 96% ethanol. Then the solution was centrifuged, the precipitate was dried and the weight of the separated substance was weighed (scheme 1) [7].



Scheme 1 – Drawing version of polysaccharide (inulins) separation technology from *Helianthus tuberosus* L.



Scheme 2 – Drawing version of polysaccharide (pectin compound) separation technology from *Helianthus tuberosus* L.



Scheme 3 –Drawing version of polysaccharide (hemicellulose A and B) separation technology from *Helianthus tuberosus* L.

The yield of polysaccharides isolated from the aboveground and underground part of *Helianthus tuberosus*, %

№	Raw material	Inulin	Pectin compounds	Heimicellulose A	Heimicellulose B
1	flower	3,8	3,6	10	45
1	leaf	6,8	11	35,4	6
2	tuber	4,3	8,6	–	3,33
3	fruit	18	4,5	12	1,6

## RESULTS AND DISCUSSION

Polysaccharides from the aboveground and underground parts of the plant *Helianthus tuberosus* were isolated by fractional methods. For purification from impurities, chloroform was used as an extractant. The outputs of the polysaccharide substances were as follows: more quantity inulin in stems is about 3.8%, pectin substance in leaves is 3.6%, hemicellulose A in leaves 35.4%, hemicellulose B in flowers 45%. A quantity of inulin in leaves is about 6.8%, a pectin substance in tubers is 11%, hemicellulose A in flowers is 6% (in stems not detected), hemicellulose B in tubers is 1.6%.

It was found that inulin presents in the aboveground and underground parts of the plant. A greater quantity pectin substance was found in leaves, in stems and in flowers, for example, Hemicellulose A in leaves, hemicellulose B in flowers.



Consequently, in the future, *Helianthus tuberosus* can be used in medicine, food industry, agriculture and requires further research are required.

**Conclusion.** The chemical analysis of various extraction of *L. Helianthus tuberosus* showed dependence on of chemical profile the applied method of extraction. According to the analysis it was found that the inulin is presented in all land and underground parts of *Helianthus tuberosus*. Pectin substance in larger quantity present in stalks, in bases, in tubers and in flowers. Therefore, in the future, *Helianthus tuberosus* can be used in medicine, in the food industry, agriculture and demands a further research. We suggest testing the activity of extracts isolated from different parts of the plant *Heliantus tuberosus* on eye diseases.

*We are grateful for the opportunity to conduct research at the National Research University of Tomsk State University thanks to funding from the Kazakh State Women's Pedagogical University.*

#### REFERENCES

- [1] Compositae // Great Soviet Encyclopedia: [in 30 tons] / Ch. Ed. A. M. Prokhorov. 3-th issue. M.: Soviet Encyclopedia, 1969-1978.
- [2] Yagodka V.S. Medicinal plants in dermatology and cosmetology. M.: World, 2008. 98 p.
- [3] Bazylova E.Ya. *Helianthus tuberosus*–Earth pear. Leningrad, Russia, 1960. 250 p.
- [4] Bobrovnik L.D., et al., Cryosushka A. New Method for the Storage of *Helianthus tuberosus*, Abstract. The 3rd Vses. scientific. – Produced. Confirmed: "Helianthus tuberosus and topin sunflower – problems of cultivation and use". Odessa, 1991. P. 118-119.
- [5] Generalov E.A. Physicochemical approaches to the analysis of natural polysaccharides // Auditorium: electronic scientific journal of the Kursk State University. 2015. N 4(08).
- [6] Kochetkov N. Chemistry of biologically active natural compounds. M.: Chemistry, 1970. P. 378.
- [7] Drozdova I.L. Isolation and chemical study of polysaccharides of the herb millet (*Mililotus Altissimus thuill.*) // Vestnik VSU. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy. 2004. N 1. P. 173-175.
- [8] Kratovich L. Biochemistry of plants. M.: Gosimhizdat. P. 187-191 In the technology of pectin and pectin products. M.: Delhi, 2002. P. 209-221.
- [9] Semenov A.A. Chemistry essay of natural connections. Novosibirsk: Nauka, 2000.
- [10] Shipovskaya A.B. Methods of isolation and physical and chemical properties of natural polysaccharides: Educational–methodical allowance. Saratov: Saratov State University, 2015. P. 64.
- [11] Jeong H.Y.<sup>a</sup>, Nguyen H.P.<sup>a</sup>, Eom S.H.<sup>c</sup>. Department of Plant and Environmental New Resources, Integrative analysis of pectin methylesterase (PME) and PME inhibitors in tomato (*Solanum lycopersicum*): Identification, tissue-specific expression, and biochemical characterization. Kyung Hee University, Yongin. P. 446-701.
- [12] Mikhailovich T.V. Development of acid-cavitation technology of pectin from vegetable raw materials. M.: 2013. P. 7.
- [13] Putilin N., Losev V.A., Matvienko N. Obtaining pectin and food fibers from sugar beet. Minsk: Voronezh state technological Academy international technological seminar of sugar producers of countries of the EEU, 2018. P. 3.

**Резюме**

*Б. М. Изтелеу, Г. Е. Азимбаева, А. А. Бакибаев, Б. Ж. Джембаев*

HELIANTHUS TUBEROSUS ӨСІМДІГІНЕН  
ПОЛИСАХАРИДТЕРДІ БӨЛУДІҢ ОҢТАЙЛЫ ЖАҒДАЙЫН АНЫҚТАУ

Мақалада *Helianthus tuberosus* өсімдігінің жерүсті бөлігінен (гүлі, жапырағы, сабағы) және жерасты бөлігінен (жемісі) полисахаридтердің бөліп алынуы жан-жақты қаратырылған. Зерттеу нәтижесінде инулин, пектинді заттар, гемицеллюлоза А мен Б бөліп алдуың оңтайлы әдістері анықталған.

**Түйін сөздер:** *Helianthus tuberosus*, инулин, пектинді заттар, А және Б гемицеллюлоза, фракция, экстракция.

**Резюме**

*Б. М. Изтелеу, Г. Е. Азимбаева, А. А. Бакибаев, Б. Ж. Джембаев*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ  
ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ  
ИЗ РАСТЕНИЙ HELIANTHUS TUBEROSUS

В статье рассмотрены методы комплексного выделения полисахаридов из надземной (цветы, листья, стебли) и подземной (клубни) частей растений *Helianthus tuberosus*. В результате определены оптимальные условия выделения инсулина, пектиновых веществ, гемицеллюлозы А и Б.

**Ключевые слова:** *Helianthus tuberosus*, инулин, пектиновые вещества, гемицеллюлоза А мен Б, фракция, экстракция.

*B. K. KASENOV<sup>1</sup>, SH. B. KASENOVA<sup>1</sup>, ZH. I. SAGINTAEVA<sup>1</sup>,  
M. O. TURTUBAEVA<sup>2</sup>, E. E. KYANYSHBEKOV<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Zh. Abishev Chemical-metallurgy institute, Karaganda, Republic of Kazakhstan,

<sup>2</sup>S. Toraihyrov Pavlodar State University, Pavlodar, Republic of Kazakhstan

## **SYNTHESIS AND X-RAY STUDY OF NANOSIZED LaCaCoCuMnO<sub>6</sub> AND LaCaNiCuMnO<sub>6</sub> SYSTEM**

**Abstract.** From oxides of lanthanum, copper (II), cobalt (II), nickel (II), manganese (III) and calcium carbonate at temperatures 800-1200 °C for 20 hours by the method of ceramic technology synthesized cobalt-cuprate-manganite lanthanum and calcium LaCaCoCuMnO<sub>6</sub> and nickelite-cuprate-manganite lanthanum and calcium LaCaNiCuMnO<sub>6</sub>.

On a vibrating mill of "Retsch" company (Germany) of the "MM301" brand, polycrystalline samples of new compounds were ground to nanosized (nanoclusters) particles.

The X-ray diffraction of the obtained nanosized (nanoclusters) phases indicates that they crystallize in cubic syngony with the following lattice parameters: LaCaCoCuMnO<sub>6</sub> –  $a=14,01\pm 0,02\text{Å}$ ;  $V^{\circ}=2746,77\pm 0,06\text{Å}^3$ ;  $Z=4$ ;  $V^{\circ}_{el.cell}=686,69\pm 0,02\text{Å}^3$ ;  $\rho_{X\text{-ray}}=4,13\text{g/cm}^3$ ;  $\rho_{p\text{ycn.}}=4,08\pm 0,01\text{g/cm}^3$ ; LaCaNiCuMnO<sub>6</sub> –  $a=14,74\pm 0,02\text{Å}$ ;  $V^{\circ}=3204,74\pm 0,06\text{Å}^3$ ;  $Z=4$ ;  $V^{\circ}_{el.cell}=801,19\pm 0,02\text{Å}^3$ ;  $\rho_{X\text{-ray}}=4,15\text{g/cm}^3$ ;  $\rho_{p\text{ycn.}}=4,13\pm 0,01\text{g/cm}^3$ .

**Keywords:** synthesis, cobalt-cuprate-manganite, nickelite-cuprate-manganite, lanthanum, alkaline earth metals, X-ray, nanoscale, nanoclusters.

Cuprates, manganites, cobaltites and nickelites of rare-earth elements doped with alkaline-earth oxides have unique physicochemical properties [1-4]. It is of interest to obtain new nanosized compounds that include manganites, cuprates, cobaltites and nickelites of rare earth and alkaline earth metals. It should be noted that in [5-9] we first obtained polycrystalline and nanosized samples of manganite-ferrites, chromite-manganites, cuprate-manganites of rare-earth, alkaline and alkaline-earth metals.

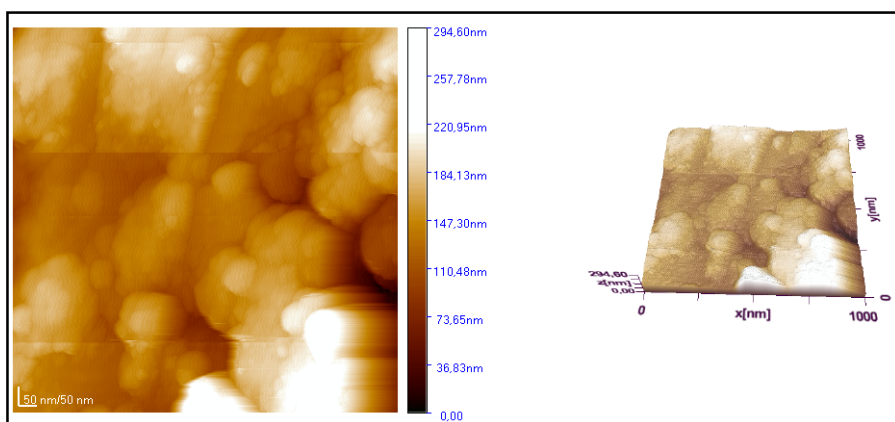
In connection with the foregoing, we report here the results of the synthesis and X-ray diffraction studies of the nanosize (nanocluster) cobalt-cuprate-manganite lanthanum and calcium LaCaCoCuMnO<sub>6</sub> and nickelite-cuprate-manganite lanthanum and calcium LaCaNiCuMnO<sub>6</sub>.

Synthesis of cobalt (nickelite)-cuprate-manganites was carried out by high-temperature interaction of stoichiometric quantities of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (e.c), CoO, NiO, CuO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaCO<sub>3</sub> (p.f.a). Mixtures of these substances were thoroughly mixed, ground in an agate foot, which were then transferred to alundum crucibles and annealed in a "SNOL" oven at 800-1200 °C for 20 hours. Before each temperature increase (up to 800, 1000 and 1200 °C), the mixtures were cooled, carefully rubbed. An annealing at 400 °C for 10 hours was carried out to obtain stable at low temperature phases.

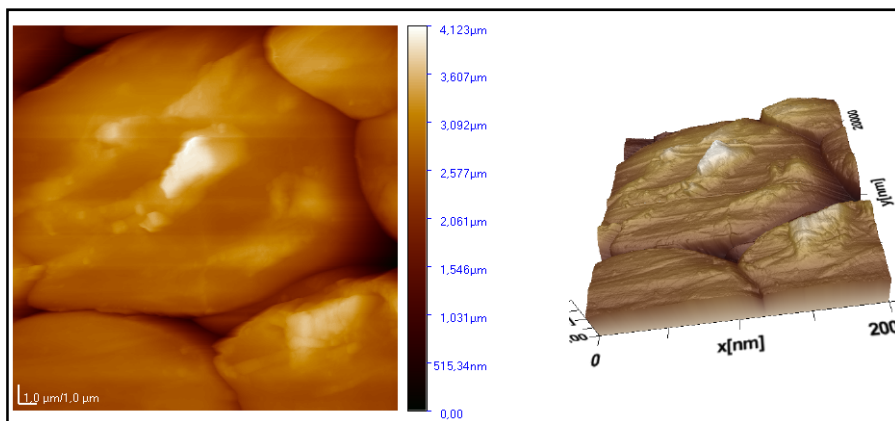
Nano-sized particles of synthesized new compounds were obtained by grinding them on a vibratory mill of the company "Retsch" (Germany) of the brand "MM301". Speed from 3 to 30 Hz (180-1800 vibrations per minute). The grinding time is 40-60 minutes. The sizes of the crushed particles were established on an electronic microscope JSPM-5400 Scanning Probe Microscope "JEOL" (Japan). The electron microscopies of the investigated compounds are shown below (Figure).

It should be noted that there are various methods for producing nanoparticles. In our case, the machining of the composite by exposure to powerful mechanical pulses is used, similarly to [10]. Not individual oxides are crushed to the nano level, like lanthanum, calcium, etc., but new compounds formed by solid-phase interaction: polycrystalline cobalt (nickelite)-cuprate-manganites of lanthanum and calcium.

X-ray diffraction study of nanophases was carried out on a DRON 2.0.



a)



b)

Electron microscopy of  $\text{LaCaCoCuMnO}_6$  (a) and  $\text{LaCaNiCuMnO}_6$  (b)

Shooting conditions: CuK $\alpha$  radiation, Ni filter, U = 30 kV, J = 10 mA, counter rotation speed 2 tur/min, scale range 1000 pulses/s,  $\tau = 5$  s,  $2\theta = 10-90^\circ$ .

The intensity of the diffraction maxima was estimated from a one-hundred-point scale. The X-ray diffraction patterns of the compounds were determined by the analytical method [11]. The pycnometric density was determined by the method of [12]. Toluene was used as an indifferent fluid. IR spectroscopic study of the obtained compounds was studied on a FTIM-1201 Fourier spectrometer. The powder was mixed with KBr to form a 2 mm thick tablet. The measurements were carried out in the transmission coefficient measurement mode.

The results of the X-ray diffraction of the new compounds obtained are shown in the table below.

Indication of X-ray patterns of powders of nanoscale (nanocluster) cobalt-cuprate-manganite and nickelite-cuprate-manganite

$I/I_0$	$d, \text{\AA}$	$10^4/d^2_{\text{exp}}$	$hkl$	$10^4/d^2_{\text{calc}}$
LaCaCoCuMnO <sub>6</sub>				
7	3.834	680,3	511	680,0
100	2.722	1350	721	1361
8	2.529	1563	651	1562
7	2.320	1858	831	1865
7	2.300	1890	751	1890
15	2.218	2033	900	2041
7	2.005	2487	755	2494
36	1.919	2715	10.4.4	2721
31	1.565	4083	990	4082
14	1.355	5446	10.10.4	5442
10	1.212	6808	13.10.1	6803
LaCaNiCuMnO <sub>6</sub>				
5	4.560	480.9	421	481.0
10	3.834	680	521	687.0
100	2.719	1353	731	1351
7	2.518	1577	742	1580
10	2.429	1695	750	1695
5	2.319	1860	900	1855
15	2.218	2033	762	2038
5	2.127	2210	665	2221
11	2.098	2272	755	2267
34	1.921	2710	10.3.3	2702
5	1.723	3368	11.5.1	3366
28	1.572	4047	887	4053
7	1.487	4522	996	4534
5	1.367	5351	13.8.1	5359
11	1.358	5422	14.5.4	5427
11	1.215	6774	14.10.0	6778

Based on the indication of the X-ray patterns of the new nanoscale (nanocluster) compounds established that they crystallize in a cubic system with the following lattice parameters:  $\text{LaCaCoCuMnO}_6$  –  $a=14,01\pm 0,02\text{\AA}$ ;  $V^0=2746,77\pm 0,06\text{\AA}^3$ ;  $Z=4$ ;  $V_{\text{el.cell}}^0=686,69\pm 0,02\text{\AA}^3$ ;  $\rho_{\text{X-ray}}=4,13\text{g/cm}^3$ ;  $\rho_{\text{pycn.}}=4,08\pm 0,01\text{g/cm}^3$ ;  $\text{LaCaNiCuMnO}_6$  –  $a=14,74\pm 0,02\text{\AA}$ ;  $V^0=3204,74\pm 0,06\text{\AA}^3$ ;  $Z=4$ ;  $V_{\text{el.cell}}^0=801,19\pm 0,02\text{\AA}^3$ ;  $\rho_{\text{X-ray}}=4,15\text{g/cm}^3$ ;  $\rho_{\text{pycn.}}=4,13\pm 0,01\text{g/cm}^3$ . The satisfactory agreement of the experimental and calculated values of  $10^4/d^2$  as well as the x-ray and pycnometric densities, shows the correctness of the results of the indication.

IR spectroscopy of compounds is characterized by the following absorption bands.

$\text{LaCaCoCuMnO}_6$ . The absorption band at  $609.6\text{ cm}^{-1}$  can be attributed to a vibration of  $\nu_i$  ( $\text{MnO}_6$ ), a harmonic frequency of  $\text{WcCoO}$ ,  $1057.1\text{ cm}^{-1}$  to a change in the symmetry of the  $\text{CoO}_3$  group,  $1454.5$  and  $1639.7\text{ cm}^{-1}$  to changes in symmetry group  $\text{MnO}_3$ .

$\text{LaCaNiCuMnO}_6$ . The absorption bands at  $609.6$  and  $659.7\text{ cm}^{-1}$  can be attributed to the  $\nu_i$  ( $\text{MnO}_6$ ) vibration, the harmonic frequency  $\text{WcNiO}$ ,  $1458.4$  and  $1635.8\text{ cm}^{-1}$  to the symmetry changes of the  $\text{MnO}_3$  group.

When decoding of IR spectra was guided by a monograph [13].

Thus, nanoscale (nanocluster) cobalt-cuprate-manganite lanthanum and calcium  $\text{LaCaCoCuMnO}_6$  and nickelite-cuprate-manganite lanthanum and calcium  $\text{LaCaNiCuMnO}_6$  were obtained for the first time, the types of their syngony and parameters of the lattices and IR spectroscopic characteristics were determined.

*The work was carried out in accordance with the agreement concluded between the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan and Zh .Abishev Chemical-Metallurgical Institute under the grant of (IRN: AP05131317, AP05131333).*

## REFERENCES

- [1] Tretyakov Yu.D., Brylev OA New generations of inorganic materials // Magazine RKKHO im. Di. Mendeleev. 2000. Vol. 45, N 4. P. 10-16.
- [2] Tretyakov Yu.D., Gudilin E.A. Chemical principles of obtaining metal oxide superconductors // Success of chemistry. 2000. Vol. 69, N 1. P. 3-39.
- [3] Yerin Yu. Founded a substance with giant value of dielectric permeability // Chemistry and chemist. 2009. Vol. 45, N 4. P. 10-16.
- [4] Nagaev N.A. Lanthane manganites and other magnetic semi-finders with a huge magneto resistance // Successes of physical sciences. 1996. Vol. 166, N 8. 833 p.
- [5] Kasenov B.K., Mustafin E.S., Sagintaeva Zh.I., Isabaeva M.A., Davrenbekov S..Zh., Kasanova Sh.B., Abildaeva A.Zh. X-Ray characteristic characteristics of new chromite-manganes  $\text{LaMn}_3\text{CrM}_2\text{O}_6$  and  $\text{LaMn}_3\text{CrMnO}_{6,5}$  ( $M^I = \text{Li, Na}$ ;  $M^{II} = \text{Mg, Ca}$ ) // Magazine of inorganic chemistry - 2013. Vol. 58, N 2. P. 243-245.
- [6] Kasenov B.K., Davrenbekov S.Zh., Mustafin E.S., Kasanova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Abildaeva A.Zh., Ermagambet B.T., Bekturganov Zh.S. Synthesis and X-Ray detection of new nanostructured manganite-ferrites of  $\text{NdM}^I\text{MnFeO}_6$  ( $M^{II} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ ) // Journal of inorganic chemistry. 2013. Vol. 58, N 5. P. 646-649.

[7] Kasenov B.K., Sagintaeva Zh.I., Kasenova Sh.B., Davrenbekov S.Zh., Abildaeva A.Zh. X-Ray study of nanostructured nanoparticles of ndmimnfeo5 manganite-ferrites ( $M^I = \text{Li, Na, K}$ ) // Journal of inorganic chemistry. 2013. Vol. 58, N 8. P. 1095-1098.

[8] Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Abildaeva A.Zh. Synthesis and X-Ray study of manganite-ferrites of  $\text{LaM}^{II}_2\text{MnFeO}_6$  ( $M^{II} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ ) // Journal of inorganic chemistry. 2014. Vol. 59, N 4. P. 531-533.

[9] Kasenov Sh.B., Kasenov B.K., Sagintaeva Zh.I., Kuanishbekov E.E., Yermahambet B.T., Seysenova A.A., Smagulova D.I. Synthesis and X-Ray study of nanostructured nanoparticles of  $\text{LaM}^{II}_2\text{CuMnO}$  cuprato-manganites ( $M^{II} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ ) // Inorganic chemistry journal. 2014. Vol. 59, N 9. P. 1243-1247.

[10] Uvarov N.V., Boldyrev V.V. Dimensional effects in chemistry of heterogeneous systems/ Success of chemistry. 2001. Vol. 70, N 4. P. 307-329.

[11] Kovba L.M., Trunov V.K. X-ray phase analysis. M.: Izd-vo MGU, 1976. 256 p.

[12] Kivilis S.S. Technique of measuring the density of liquids and solids. M.: Standartgiz, 1959. 191 p.

[13] Nakamoto K. IR. Spectra and spectra of inorganic and coordinated compounds. M.: MIR, 1991. 536 p.

## Резюме

*Б. Қ. Қасенов, Ш. Б. Қасенова, Ж. И. Сағынтаева,  
М. О. Тұртубаева, Е. Е. Құнышбеков*

### НАНОӨЛШЕМДІ $\text{LaCaCoCuMnO}_6$ ЖӘНЕ $\text{LaCaNiCuMnO}_6$ ҚҰРАМДЫ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ РЕНТГЕНОГРАФИЯЛЫҚ ТҮРҒЫДАН ЗЕРТТЕУ

Лантан, мыс(II), кобальт (II), никель (II), марганец (III) тотықтары мен кальций карбонатынан керамикалық технология әдісімен 20 сағат бойы 800-1200 °C температураларда лантан және кальций кобальт (никелит)-купрат-манганиттері  $\text{LaCaCoCuMnO}_6$  және  $\text{LaCaNiCuMnO}_6$  ситезделді Retsch (Германия) компаниясының «ММ301» маркалы вибрациялық диірменінде үгіту жолымен поликристалдық үлгілер наноөлшемді (нанокластерлік) бөлшекке дейін үгітілді, «JSPM-5400» Scanning Probe Microscope «JEOL» (Япония) электрондық микроскопының көмегімен олардың өлшемдері анықталды. ДРОН-2,0 дифрактометрінде алынған жаңа наноүлгілерге рентгенофазалық талдау жүргізілді. Рентгенограммаларын индицирлеу барысында синтезделініп алынған наноөлшемді (нанокластерлік) фазалардың тор көрсеткіштері келесідей кубтық сингонияда кристалданатыны анықталды:  $\text{LaCaCoCuMnO}_6$  –  $a=14,01\pm 0,02\text{Å}$ ;  $V^0=2746,77\pm 0,06\text{Å}^3$ ;  $Z=4$ ;  $V^0_{\text{эл.үя.}}=686,69\pm 0,02\text{Å}^3$ ;  $\rho_{\text{рент.}}=4,13$ ;  $\rho_{\text{пикн.}}=4,08\pm 0,01$  г/см<sup>3</sup>;  $\text{LaCaNiCuMnO}_6$  –  $a=14,74\pm 0,02\text{Å}$ ;  $V^0=3204,74\pm 0,06\text{Å}^3$ ;  $Z=4$ ;  $V^0_{\text{эл.үя.}}=801,19\pm 0,02\text{Å}^3$ ;  $\rho_{\text{рент.}}=4,15$ ;  $\rho_{\text{пикн.}}=4,13\pm 0,01$  г/см<sup>3</sup>.

**Түйін сөздер:** синтез, кобальт-купрат-манганит, никелит-купрат-манганит, лантан, сілтілі-жер металдары, рентгенография, наноөлшемдер, нанокластерлер.

Резюме

*Б. К. Касенов, Ш. Б. Касенова, Ж. И. Сагинтаева,  
М. О. Туртубаева, Е. Е. Куанышбеков*

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
НАНОРАЗМЕРНЫХ  $\text{LaCaCoCuMnO}_6$  И  $\text{LaCaNiCuMnO}_6$

Из оксидов лантана, меди (II), кобальта (II), никеля (II), марганца (III) и карбоната кальция методом керамической технологии при температурах 800-1200 °С в течение 20 ч синтезированы кобальто-купрато-манганит лантана и кальция  $\text{LaCaCoCuMnO}_6$  и никелито-купрато-манганит лантана и кальция  $\text{LaCaNiCuMnO}_6$ . На вибрационной мельнице компании Retsch (Германия) марки «ММ301» поликристаллические образцы новых соединений измельчены до наноразмерных (нанокластерных) частиц, размеры которых определены с использованием электронного микроскопа JSPM-5400 Scanning Probe Microscope «JEOL». Рентгенофазовый анализ полученных новых нанобразцов проводили на дифрактометре ДРОН-2,0. Индексированием рентгенограмм, полученных наноразмерных (нанокластерных) фаз, установлено, что они кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки:  $\text{LaCaCoCuMnO}_6$  –  $a=14,01\pm 0,02\text{Å}$ ;  $V^0=2746,77\pm 0,06\text{Å}^3$ ;  $Z=4$ ;  $V^0_{\text{эл.яч.}}=686,69\pm 0,02\text{Å}^3$ ;  $\rho_{\text{рент.}}=4,13$ ;  $\rho_{\text{пикн.}}=4,08\pm 0,01$  г/см<sup>3</sup>;  $\text{LaCaNiCuMnO}_6$  –  $a=14,74\pm 0,02\text{Å}$ ;  $V^0=3204,74\pm 0,06\text{Å}^3$ ;  $Z=4$ ;  $V^0_{\text{эл.яч.}}=801,19\pm 0,02\text{Å}^3$ ;  $\rho_{\text{рент.}}=4,15$ ;  $\rho_{\text{пикн.}}=4,13\pm 0,01$  г/см<sup>3</sup>.

**Ключевые слова:** синтез, кобальто-купрато-манганит, никелито-купрато-манганит, лантан, щелочноземельные металлы, рентгенография, наноразмеры, нанокластеры.



УДК 542.941.17+547

*М. Ж. БУРКЕЕВ<sup>1</sup>, Т. О. ХАМИТОВА<sup>1</sup>, А. Ж. САРСЕНБЕКОВА<sup>1</sup>,  
Д. ХАВЛИЧЕК<sup>2</sup>, Е. М. ТАЖБАЕВ<sup>1</sup>, Ж. К. ИМАНБЕКОВА<sup>1</sup>, А. Н. БОЛАТБАЙ<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова, Республика Казахстан,  
<sup>2</sup>Карлов Университет, Чешская Республика

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ п-ЭГМ/АК-Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>, п-ПГМ/АК-Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>

**Аннотация.** Каталитическое гидрирование является одним из важнейших процессов, применяемых в химической промышленности. Металл-полимерные комплексы проявляют высокую каталитическую активность, стабильность и избирательность действия. Уменьшение размеров частиц катализатора до нанометрических позволяет увеличить поверхность контакта полимера с реакционной средой и тем самым в разы повысить эффективность катализа, а гелевая матрица предохраняет частицы от коагуляции и окисления. Поэтому на сегодняшний день поиск новых каталитических систем, в частности нанокатализаторов, обладающих высокой активностью и селективностью, является актуальной задачей. Целью настоящей работы является исследование каталитических свойств металл-полимерных комплексов п-ЭГМ/АК-Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>, п-ПГМ/АК-Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>. В качестве модельной реакции была выбрана реакция гидрирования пиридина. Гидрирование пиридина проводилось без катализатора, со скелетным катализатором и на металл-полимерном комплексе при силе тока 0.5; 1; 1.5; 2А° при температуре 298, 303, 308 и 313К. По результатам установлена зависимость скорости гидрирования пиридина в присутствии биметаллических полимерных комплексов от силы тока.

**Ключевые слова:** биметаллическая система, катализатор, металл-полимерный комплекс, гидрирование, п-ЭГМ/АК-Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>, п-ПГМ/АК-Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>.

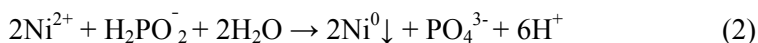
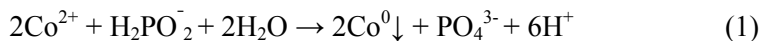
Каталитические системы, иммобилизованные в гель, представляют собой сетки полимера, в которых находится полимер-металлический комплекс или наночастицы металла, протестированные полимером [1, 2]. Преимуществом этих систем является возможность получения полимерных материалов с заданными свойствами и их легкой регулируемостью. Благодаря успешному синтезу полимерных гидрогелей, чувствительных к изменению различных факторов внешней среды (рН, температура, ионная сила раствора, термодинамические качества растворителя и его состав, свет, электрическое и магнитное поля и др.), особое внимание уделяется созданию и разработке функциональных иммобилизованных катализаторов [3]. Такие системы также могут считаться полувзаимопроникающими полимерными сетками. Структурную модель последней можно представить как пространственную сетку, внутри которой находятся макромолекулы линейного полимера. Полувзаимопроникающие сетки обладают хорошими физико-механическими показателями, что значительно расширяет круг их использования. В отличие от гомогенных катализаторов, гелиммобилизованные

катализаторы легко могут быть отделены от продуктов реакции. Реакция протекает не только на поверхности катализатора, но и в его объеме. Таким образом, гелиммобилизованные катализаторы являются своего рода гетерогенизированными гомогенными катализаторами.

Настоящая работа посвящена синтезу новых биметаллических полимерных комплексов п-ЭГМ/АК- Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup> и п-ПГМ/АК- Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>. В качестве теста модельной реакции была выбрана реакция гидрирования пиридина.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Иммобилизацию частиц металлов в подложки сополимеров п-ЭГМ:АК, п-ПГМ:АК осуществляли методом восстановления 0.1 н раствора солей переходных металлов никеля и кобальта. Восстановление ионов металлов Ni<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup> до Ni<sup>0</sup>, Co<sup>0</sup> проводили 0.1 н раствором гипофосфита натрия в присутствии аммиачного раствора хлорида серебра, используемого в качестве катализатора по следующей схеме (1-2):



Восстановление гипофосфитом натрия проводилось в течение 2 ч при комнатной температуре. После полученный катализатор промывали и высушивали до постоянной массы.

Для изучения каталитических свойств полимер-иммобилизованных систем п-ЭГМ/АК-Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>, п-ПГМ/АК-Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup> выбрана модельная реакция гидрирования пиридина.

Гидрирование пиридина проводилось без катализатора, со скелетным катализатором и на металл-полимерном комплексе при силе тока 0.5; 1; 1.5; 2 А° при температуре 298, 303, 308 и 313К. В качестве католита используется 5%-ный раствор NaOH, а анолита 20%-ный раствор NaOH.

1. Проведение гидрирования пиридина без катализатора. После ввода растворов щелочи в катодную и анодную части задаются необходимые условия опыта (температура, сила тока). По установлению соотношения выделившихся водорода и кислорода в бюретках составит 2:1, в катодное пространство ячейки вводится навеска пиридина\*. Во время насыщения пиридина водородом, соотношение водород:кислород 2:1 нарушается, так как газообразный водород расходуется на гидрирование пиридина. После полного восстановления пиридина наблюдается соотношение в бюретках газообразных водорода и кислорода 2:1.

\* Через определенные промежутки времени одновременно замеряют высоту столбика (в мм) выделившихся водорода и кислорода в бюретках от предыдущего до следующего уровня.

2. Проведение гидрирования пиридина в присутствии катализатора металлического Ni. Катализатор вносится в катодную часть ячейки и наблюдается соотношение в бюретках газообразных водорода и кислорода 2:1. Затем вводится рассчитанное количество пиридина и проводится гидрирование по вышеуказанному описанию 1.

3. Проведение гидрирования пиридина в присутствии металл-полимерного катализатора. Взвешенная и измельченная навеска МПК в течение 30 мин насыщается электрокаталитическим водородом в катодной части ячейки до установления соотношения 2:1 объема выделившихся  $H_2$  и  $O_2$  в бюретках. Далее в катодное пространство ячейки вводили навеску субстрата (пиридина). Каждые 2 мин отмечали объемы выделившегося водорода и кислорода. Гидрирование проводили до прекращения поглощения водорода.

По количеству поглощенного водорода определяли скорость восстановления (W) и коэффициент использования водорода.

Анализ продуктов реакции гидрирования выполняли на газовом хроматографе Agilent 7890A с масс-селективным детектором Agilent 5975C. Полученные продукты на католине экстрагировали диэтиловым эфиром в соотношении 1:1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химия конденсированных производных пиридина с узловым атомом азота представляет собой активно развивающуюся область науки о синтезе, строении и свойствах гетероциклических соединений. Это связано с тем, что данные вещества обладают большим спектром полезных свойств. Они проявляют различные виды биологической активности [4], используются для изготовления электролюминесцентных устройств [5]. В свою очередь, выбор способа гидрирования обусловлен не только возможностью генерирования водорода в процессе электролиза, но и влиянием электрического тока на активацию исходных продуктов реакции и МПК [6].

Восстановление  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  в объеме полимерной матрицы п-ЭГМ/АК, п-ПГМ/АК осуществляется в несколько стадий (рисунок 1):

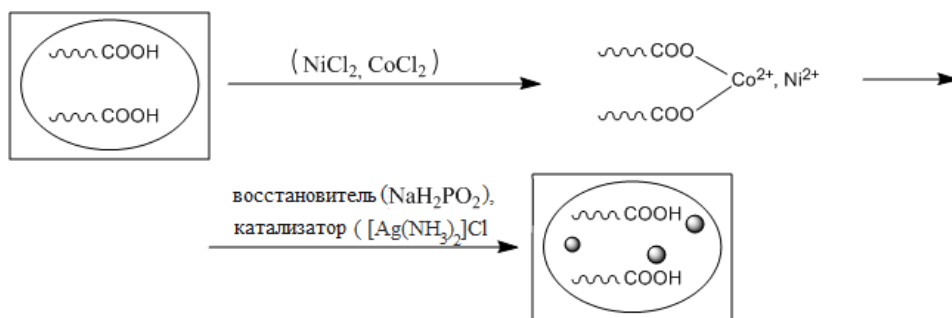


Рисунок 1 – Принципиальная схема получения металл-полимерного комплекса (формирование НРЧ в полимере)

- внедрение в полимерную матрицу ионов  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ;
- диффузия реагентов внутри полимерной матрицы;
- реакция между хлоридами никеля, кобальта и гипофосфитом натрия, протекающая с образованием наноразмерных частиц металлов.

Далее гидрирование пиридина проведено при условиях  $I=1-2A$ ,  $T=298K$ . Кривые зависимости объема поглощённого водорода от времени приведены ниже на рисунках 2 (a, b, c и d).

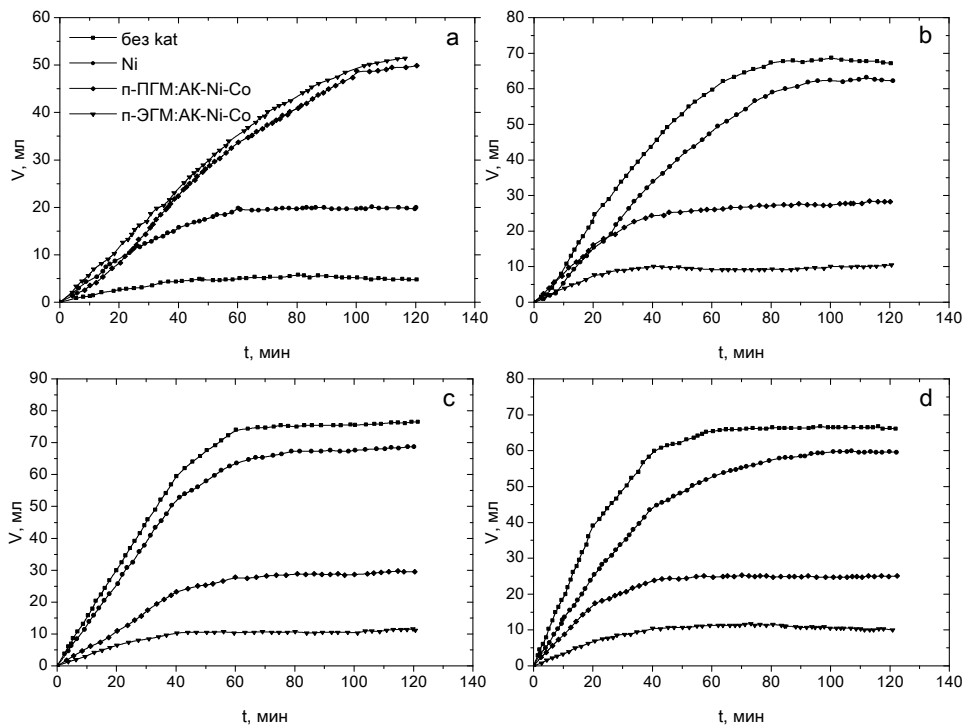


Рисунок 2 – Кривые зависимости объема поглощенного водорода от времени при разных катализаторах,  $I=0.5A$  (a);  $I=1A$  (b);  $I=1.5A$  (c);  $I=2A$  (d),  $T=298K$

Следует отметить, что данные процессы при использовании катализатора  $п-ПГМ/АК-Ni^0-Co^0$  при  $I=1-2A$  протекают с более низким поглощением водорода, чем при использовании катализатора  $п-ЭГМ/АК-Ni^0-Co^0$ , соответственно степень превращения пиридина меньше (таблица 1). Более высокая эффективность катализаторного комплекса на основе  $п-ЭГМ/АК-Ni^0-Co^0$  может быть обоснована более высокой степенью набухания и вследствие этого более высокой дисперсностью катализатора.

Хроматографический анализ (таблица 1) показывает, что помимо пиперидина в катодите после гидрирования в небольших количествах присутствует вторичный продукт - тетрагидропиридин. Также в таблице 1 приведены основные результаты электрокаталитического гидрирования пиридина при разных силах тока и  $T= 298K$

Таблица 1 – Результаты электрокаталитического гидрирования пиридина при разных силах тока

Катализатор	Сила тока, А	Давление, мм рт. ст.	Объем поглощенного водорода ( $V_{\text{погл. H}_2}$ ), мл	Длительность процесса, мин	Выход продукта – пиперидина, %	Вторичные продукты, %
Без кат-ра	0.5	752	5.6	40	5.12	–
	1	754	8.7	20	6.30	–
	1.5	754	9.1	30	8.54	–
	2	762	8.1	28	7.93	–
Скелетный Ni	0.5	761	22.1	60	9.66	–
	1	765	22.9	44	13.85	0.4
	1.5	760	24.3	40	16.85	0.8
	2	760	23.4	40	15.48	1.1
п-ЭГМ/АК-Ni <sup>0</sup> -Co <sup>0</sup>	0.5	772	58.7	120	72.43	5
	1	780	68.9	82	82.71	4.3
	1.5	772	76.7	66	88.21	3.5
	2	772	67.2	54	86.47	8
п-ПГМ/АК-Ni <sup>0</sup> -Co <sup>0</sup>	0.5	775	59.3	120	61.24	5.3
	1	760	61.5	86	64.89	5.1
	1.5	767	68.7	78	69.21	4.2
	2	760	69.9	72	66.93	9.2

Выявлено, что в присутствии биметаллических комплексов п-ЭГМ/АК-Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup> и п-ПГМ/АК-Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup> при 1 А способствовало поглощению  $\approx 70$  и  $60$  мл водорода, соответственно, что почти в  $\sim 3$  раза выше, чем в присутствии скелетного катализатора Ni и в 7 раз выше в отсутствие катализатора. МПК (Me<sup>2+</sup>) п-ЭГМ/АК-Ni-Co и п-ПГМ/АК-Ni-Co выполняют двойную роль: одновременно ускоряют разложение гипофосфита и в дальнейшем наноккомпозит ускоряет восстановление пиридина до пиперидина.

Из исследуемых систем биметаллический комплекс п-ЭГМ/АК-Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup> проявил наибольшую активность при восстановлении пиридина в интервале значений объема поглощенного водорода ( $V_{\text{погл. H}_2}$ ) от 58.7-76.7 мл. Выход пиперидина по веществу составил  $\approx 72$ -88 %.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение влияния плотности тока на скорость электрокаталитического гидрирования пиридина. Ряд исследователей [5] доказали, что с увеличением плотности тока скорость электрохимического восстановления ряда органических соединений линейно растет. Как известно, при проведении электролиза в гальваностатическом режиме время процесса обратно пропорционально силе тока. Поэтому, увеличив силу тока, можно уменьшить время электро-

синтеза. Вместе с тем, изменение силы тока может снижать выход целевых продуктов за счет протекания побочных процессов [6]. С целью исследования возможности селективного восстановления пиридина были выполнены эксперименты по электрокаталитическому гидрированию при разных силах тока 0.5-3А, в присутствии исследуемых биметаллических комплексов п-ЭГМ/АК-Ni<sup>0</sup>-Со<sup>0</sup> и п-ПГМ/АК-Ni<sup>0</sup>-Со<sup>0</sup>. Результаты опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние силы тока на выход целевого продукта (%) при температуре 298 К

Сила тока, А	Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Давление, мм рт. ст.		Время, мин		Выход продукта – пиперидина, %		Вторичные продукты, %	
		п-ЭГМ/АК-Ni <sup>0</sup> -Со <sup>0</sup>	п-ПГМ/АК-Ni <sup>0</sup> -Со <sup>0</sup>	п-ЭГМ/АК-Ni <sup>0</sup> -Со <sup>0</sup>	п-ПГМ/АК-Ni <sup>0</sup> -Со <sup>0</sup>	п-ЭГМ/АК-Ni <sup>0</sup> -Со <sup>0</sup>	п-ПГМ/АК-Ni <sup>0</sup> -Со <sup>0</sup>	п-ЭГМ/АК-Ni <sup>0</sup> -Со <sup>0</sup>	п-ПГМ/АК-Ni <sup>0</sup> -Со <sup>0</sup>
0,5	11	772	775	120	120	72.43	61.24	5	5.3
1	21	780	760	82	86	82.71	64.89	4.3	5.1
1.5	32	772	767	66	78	88.21	69.21	3.5	4.2
2	42	772	760	54	72	86.47	66.93	8	9.2

Как видно из данных таблицы 2, увеличение силы тока с 0.5 (при площади катода 0.048 дм<sup>2</sup>) до 2А уменьшило выход конечного продукта – пиперидина, что не позволяет использовать увеличение плотности тока для сокращения продолжительности синтеза.

Далее были проведены исследования показателя скорости реакции при использовании полученных биметаллических катализаторов в сравнении со скелетным катализатором (рисунок 3), при условиях опыта: I=1 А, T=303К. Как видно из кривой зависимости скорости (ϑ), реакции гидрирования пиридина в пиперидин от времени (t) имеет 3 участка, аналогичные для обеих исследуемых биметаллических систем. На первой стадии водород интенсивно поглощается, следовательно, основная часть пиридина гидрируется на начальном этапе процесса, на втором участке кривой наблюдается снижение скорости гидрирования, обусловленной израсходованием части пиридина, подвергшегося гидрированию на первой стадии. На завершающем участке скорость реакции остается почти неизменной, что является доказательством завершения исследуемого нами процесса.

Активность биметаллических катализаторов п-(ЭГМ)ПГМ/АК-Ni-Со в гидрировании пиридина на порядок выше, чем скелетный никель. Скорость гидрирования пиридина для данных систем увеличивается постепенно и достигает максимального значения через ~6-9 мин после начала реакции, а

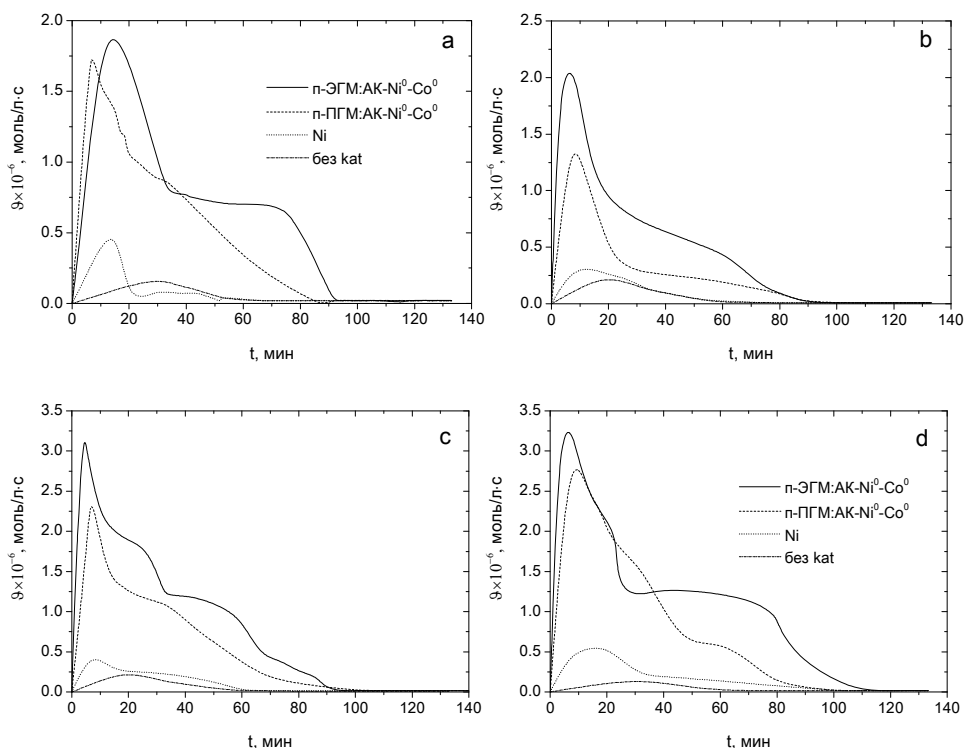


Рисунок 3 – Скорость гидрирования на разных катализаторах и без катализатора при условиях:

$I=1A, T=303K$  (a);  $I=1A, T=35^{\circ}C$  (b);  $I=1,5A, T=30^{\circ}C$  (c);  $I=1,5A, T=35^{\circ}C$  (d)

затем резко падает. В это время, согласно хроматографическому анализу, в реакционной среде наблюдается накопление основного продукта пиперидина от 30 до 40%. В отличие от процессов, протекающих без катализатора и со скелетным никелем, в присутствии биметаллических систем гидрирование проходит более интенсивно. В сравнении биметаллическая система п-ЭГМ/АК-Ni-Co оказалась значительно активнее, чем п-ПГМ/АК-Ni-Co (таблица 3).

Таким образом, было установлено, что полученные биметаллические системы п-(ЭГМ)ПГМ/АК-Ni-Co проявляют каталитическую активность при гидрировании пиридина. Так как из таблицы 3 можно увидеть, что скорость реакции с использованием биметаллических систем увеличивается в ~5-6 раз в сравнении со скелетным никелем, и в ~10-11 раз выше, чем без катализатора, и соответственно селективность по пиперидину выше в ~3-4 раза. Анализы полученных результатов гидрирования подтверждают, что оптимальными показателями являются сила тока в 1.5 А и 308К на биметаллическом катализаторе п-ЭГМ/АК-Ni-Co (0.4% Ni-Co), на котором скорость реакции и селективность по пиперидину максимальные.

Таблица 3 – Результаты гидрирования пиридина на скелетных и биметаллических катализаторах и без катализатора

Катализатор	t, К	Сила тока, А	Давление	Состав каголита, %			Скорость реакции $\vartheta \cdot 10^{-6}$ , моль/л·с
				пиридин	пиперидин	вторичные продукты	
Без кат-ра	303	1	762	91.8	8.2	–	0.1
		1.5	764	90.1	9.9	–	0.2
	308	1	751	90.6	9.4	–	0.2
		1.5	755	88.8	11.2	–	0.2
Скелетный никель	303	1	758	80.9	19.1	–	0.3
		1.5	758	77.7	22.3	1.2	0.5
	308	1	763	79.3	20.7	1.1	0.3
		1.5	760	75.8	24.3	1.5	0.6
п-ЭГМ/АК-Ni <sup>0</sup> -Co <sup>0</sup>	303	1	776	11	84.82	4.2	1.8
		1.5	767	9.3	86.78	3.9	3.1
	308	1	768	5.6	87.32	5.1	2.2
		1.5	767	5.8	89.7	4.5	3.3
п-ПГМ/АК-Ni <sup>0</sup> -Co <sup>0</sup>	303	1	775	25.5	68.26	6.2	1.7
		1.5	771	20.7	74.82	4.5	2.4
	308	1	752	15.5	79.11	5.4	1.5
		1.5	752	12.8	79.15	8.1	3.1

**Выводы.** Биметаллические полимерные комплексы п-ЭГМ/АК- Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup> и п-ПГМ/АК- Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup> были апробированы в электрокаталитическом гидрировании пиридина. Установлено, что при использовании биметаллических комплексов в электрокаталитическом гидрировании пиридина выход продукта увеличился. Поглощение водорода в процессе гидрирования при использовании биметаллических комплексов в сравнении с гидрированием пиридина без катализатора возросло более чем в 7 раз, а в сравнении со скелетным катализатором более чем в 3 раза. По результатам исследований также установлена зависимость скорости гидрирования пиридина в присутствии биметаллических полимерных комплексов от силы тока. С увеличением подачи силы тока скорость гидрирования исследуемого пиридина увеличивается. Установлено, что при повышении силы тока до 1.5 А скорость гидрирования, выход продукта и увеличиваются, а время синтеза сокращается, но дальнейшее повышение силы тока более чем 1.5 А приводит к уменьшению количества поглощенного водорода и выходу продукта, а также увеличению побочных продуктов реакции для обоих катализаторов п-ЭГМ/АК- Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>, п-ПГМ/АК- Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Бектенова Г.А., Бектуров Е.А. Биомиметические системы на основе полимер-металлокомплексных соединений // Полимерные электролиты, гидрогели, комплексы и катализаторы. – 2007. – С. 175-192.

[2] Доля Н.А., Светличный Д.С., Калиаскарова Б.А., Мусабаева Б.Х., Яшкарова М.Г., Жармагамбетова А.К., Кетц И., Кудайбергенов С.Е. Полимер-протектированные и гель-



иммобилизованные наночастицы металлов в качестве катализаторов // Доклады НАН РК. – 2008. – № 3. – С. 67-75.

[3] Toshima N., Yonezawa T. Bimetallic nanoparticles – novel materials for chemical and physical applications // New J.Chem. 1998. Vol. 22. P. 1179-1201.

[4] Общая органическая химия. Т. 3. Азотсодержащие соединения / Пер. с англ. – М.: Химия, 1982. – 211 с.

[5] Джоуль Дж., Смит Г. Основы химии гетероциклических соединений химии / Пер. с англ. – М.: Изд-во МИР, 1975. – 239 с.

[6] Кириллос И.В. Электродокаталитическое гидрирование. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1981. – 135 с.

## REFERENCES

[1] Bektenova G.A., Bekturov E.A. Biomimetic systems on a basis polymer-metalcomplex connections // Polymeric electrolytes, hydrogels, complexes and catalysts. 2007. P.175-192.

[2] Share N.A., Svetlichniy D.S., Kaliaskarova B.A., Musabaeva B.H., Yashkarova M.G., Zharmagambetov A.K., Ketts I., Kudaibergenov S.E. Polymer-sealing and gel-immobilized metal nanoparticle as catalysts // Reports of NAS RK. 2008. N 3. P. 67-75.

[3] Toshima N., Yonezawa T. Bimetallic nanoparticles – novel materials for chemical and physical applications // New J. Chem. 1998. Vol. 22. P. 1179-1201.

[4] General organic chemistry. Vol. 3. Nitrogen-containing connections. M.: Publisher Chemistry, 1982. 211 p.

[5] Joule J., Smith G. Fundamentals of chemistry of heterocyclic compounds. M.: Publisher MIR, 1975. 239 p.

[6] Kirilyus I.V. Electrocatalytic hydrogenation. Alma-Ata: Science KazSSR, 1981. 135 p.

## Резюме

*М. Ж. Буркеев, Т. О. Хамитова, А. Ж. Сарсенбекова,  
Д. Хавличек, Е. М. Тажбаев, Ж. К. Иманбекова, А. Н. Болатбай*

### П-ЭГМ/АК-Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>, п-ПГМ/АК-Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup> МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРЛІ КОМПЛЕКСТЕРІНІҢ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Каталитикалық гидрлеу химиялық өнеркәсіпте ең маңызды процесстердің бірі болып табылады. Металл полимерлі кешендер каталитикалық белсенділікті, тұрақтылықты және сонымен қоса әрекеттегі тандамалықты талап етеді. Полимердің беттік қабаты реакциялық орталықпен әрекеттесуін жоғарлатады, нәтижесінде катализатордың бөлшектерінің өлшемі нанометрлікке дейін төмендейді, осыған сәйкес катализдің эффективтілігі әлдеқайда жоғарлайды және гельді матрица бөлшекті коагуляциядан және тотығудан сақтайды. Сондықтан қазіргі заманда белсенділік және селективтілік қасиетіне ие жаңа каталитикалық жүйені соның ішінде нанокатализаторларды алу маңызды болып табылады. Осы жұмыстың мақсаты металл-полимерлі комплекстердің п-ЭГМ/АК-Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>, п-ПГМ/АК-Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup> каталитикалық қасиеттерін зерттеу болып табылады. Зерттеулерді жүргізу үшін модельдік реакция ретінде пиридинді гидрлеу таңдалды. Пиридинді гидрлеу катализаторсыз, қаңқалы катализатор және металл-полимерлі комплекс қатысында 298 К, 303 К, 308 К және 313 К температурада, тоқ көрсеткіші 0,5; 1; 1,5; 2А-да жүргізілді. Зерттеу нәтижелері бойынша биметалдық полимерлі комплекстердің қатысында жүргізілген пиридинді гидрлеу жылдамдығының тоққа қатысты тәуелділігі анықталды.

**Түйін сөздер:** биметалдық жүйе, катализатор, металл-полимерлі комплекс, гидрлеу, п-ЭГМ/АК-Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>, п-ПГМ/АК-Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>.

### Summary

*M. J. Burkeev, T.O. Khamitova, A. J. Sarsenbekova,  
D. Havlichek, E. M. Tajbaev, J. K. Imanbekova, A. N. Bolatbay*

#### STUDY OF CATALYTIC PROPERTIES OF p-EGM/AC-Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>, p-PGM/AC-Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup> METAL-POLYMER COMPLEXES

Catalytic hydrogenation is one of the most important processes used in chemical industry. Metal-polymeric complexes demonstrate the high level of catalytic activity, stability and selectiveness of effect. Reducing of catalyst particles up to nanometric dimensions lets us to broaden polymer surface contacting with reaction medium and to increase effectiveness of catalysis in several times, and gel matrix preserve particles against of coagulation and oxidation. So, at the present day the search of new catalytic systems, particularly nanocatalysts characterized with high degree of activity and selectivity is the relevant task. The aim of this work is to investigate the catalytic properties of metal-polymer complexes of p-EGM/AK-Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>, p-PGM/AK-Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>. In our investigation a hydrogenation reaction of pyridine was chosen as a model reaction. Hydrogenation of pyridine was carried out without a catalyst, with a skeleton catalyst and on a metal-polymer complex at current strengths of 0.5; 1; 1.5; 2A at temperatures of 298K, 303K, 308K and 313K. Based on the results was established the dependence of the rate of hydrogenation of pyridine in the presence of bimetallic polymer complexes on the strength of current.

**Keywords:** dimensions system, catalyst, metal-polymer complex, hydrogenation, p-EGM/AK-Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>, p-PGM/AK-Ni<sup>0</sup>-Co<sup>0</sup>.

UDC 661.183.2

*S. R. BAINAZAROVA<sup>1</sup>, B. M. DIYAROVA<sup>2</sup>, O. LYGINA<sup>3</sup>, A. T. SHURAGAZIYEVA<sup>1</sup>,  
A. S. TAPALOVA<sup>1</sup>, L. A. ZHUSUPOVA<sup>1</sup>, N. O. APPAZOV<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Korkyt Ata Kyzylorda State University, Kyzylorda, Republic of Kazakhstan,

<sup>2</sup>Kazakh State women's teacher training university, Almaty, Republic of Kazakhstan,

<sup>3</sup>Universidade Nova de Lisboa, Lisbon, Portugal

## PROCESSING OF RICE WASTES INTO ACTIVATED CARBON

**Abstract.** A method for processing of rice wastes (husk, straw) into activated carbon was proposed. The thermolysis of raw material and the activation of carbonizate were carried out at 500°C and 800°C temperatures respectively. The properties of obtained activated carbon are determined by standard methods. The porous structure of obtained carbon have been studied under scanned electronic microscope. According to the results of experimental studies, activated charcoal obtained from rice husks corresponds to the WAC brand, activated charcoal obtained from rice straw corresponds to BAU-A grade. The research will allow rational use of agricultural waste in order to obtain useful secondary adsorbent products intended for adsorption and liquid media.

**Keywords:** carbonization, rice husk and straw, activating of carbonizate, sorbent, activated carbon.

**Introduction.** Rice is one of the most important food products of agriculture in the world. Currently, world production of rice is more than 485 million tons per year. According to Kazagrommarketing JSC in the Republic of Kazakhstan, rice-growing regions are Kyzylorda, Almaty and Turkestan regions. Kyzylorda region is the leading rice growing region of the country (more than 85% of the crop).

At harvesting and industrial processing of rice, waste in the form of husks (up to 20% of mass) and straw (up to 50% of mass) are formed in a large number. To date, the utilization of straw and husk is, in fact, the main problem of rice. The main amount of rice husk and straw is burned, which leads to a deterioration of the ecological situation. Joint solution of ecological and technological problems – utilization of rice husk and straw, as well as production of demanded solid products is actual today.

In the literature there are works on the thermal processing of rice husk and the production of phenol-containing products from it [1, 2].

In given work using of rice husks and straws to obtain a wide-using adsorbent – activated carbon is offered. Activated carbon is obtained from various carbon-containing materials of organic origin: charcoal (BAU, DAK, etc.) [3], coal coke (activated carbon brand AG, AR, etc.) [4], petroleum coke, coconut shells, fruit pits, agricultural waste, paper production waste, garbage, sewage sludge, worn rubber tires, synthetic polymer waste, etc. [5-10].

The use of agricultural waste to produce activated carbon is of environmental importance, because The use of wood as raw material is excluded, which in turn excludes deforestation, as well as rational use of agricultural waste. Methods are

known for producing activated carbon from barley wastes by pre-drying in hot air and performing one-step carbonization at 290-320°C for 7-15 minutes in a cylindrical reactor [11], and also producing activated carbon from rapeseed straw, including carbonization in an inert nitrogen atmosphere at a temperature of 450-500°C and activation by steam at a temperature of 820-850°C [12].

There are works on obtaining highly porous active coal from rice husk, which has a selective sorption activity on lead ions [13-14]. In work [15] it is reported that the co-processing of rice husks with polytetrafluoroethylene shows a high porous structure.

## EXPERIMENT

Carbonization of rice husk and straw was carried out in a tubular furnace made of stainless steel with a height of 250 mm and an inner diameter of 25 mm at a temperature of 500°C and activation of carbonate with steam at a temperature of 800°C.

The surface of the obtained active coals was taken with a scanning electron microscope JSM-6510 LV from JEOL (Japan).

Properties of the obtained active coals: iodine adsorption activity, total water pore volume, mass fraction of moisture, bulk density were determined by the known method [3,16-18].

## RESULTS AND DISCUSSION

10 mm of raw material is placed in a tube furnace made of stainless steel with a height of 250 mm and an internal diameter of 25 mm, sealed and carbonized at a rate of 10°C per minute rise to 500°C and kept at this temperature for 100 minutes. The yield of carbonizate in the processing of husk and straw is 44% and 37%, respectively. Then, from the bottom of the tube furnace, a vessel is connected to supply water vapor at a rate of 2:1 per weight of carbonizate. The activation is carried out at a temperature of 800°C, the yield of activated carbon is 27% and 29%, based on the weight of the husk and straw taken, respectively.

Microphotographs of active coals (500 fold magnification) are shown in figures 1 and 2, in the figures can be seen the developed porous structure of the obtained sorbents.

The properties of the active carbons obtained are determined by the following methods: iodine adsorption activity by the titrimetric method, the total pore volume by water by pouring with water and removing excess water from the surface of the sample under study by suction, the mass fraction of moisture by drying the sample to constant weight, bulk density by weight method. The data are given in the table.

According to the results of the research, activated charcoal obtained from rice husk corresponds to WAC activated charcoal, activated charcoal obtained from rice straw corresponds to BAU-A grade, which are intended for adsorption from liquid media [3].

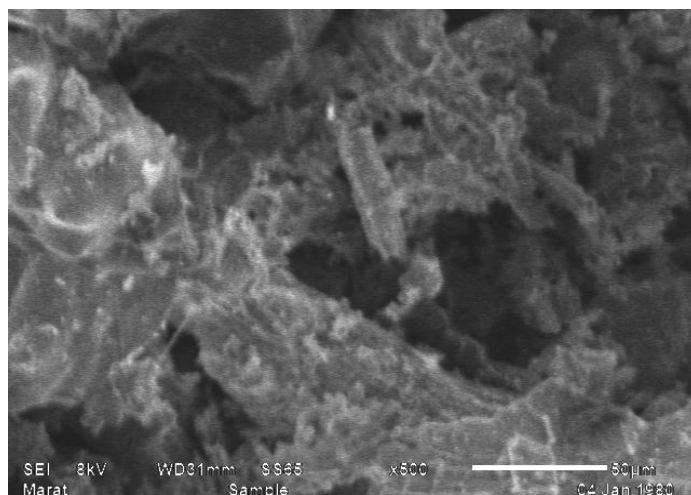


Figure 1 – Photomicrograph of activated carbon obtained from rice husk

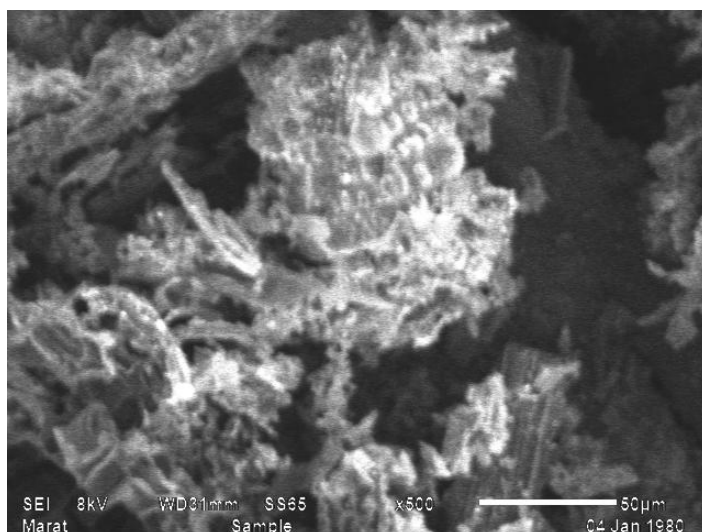


Figure 2 – Photomicrograph of activated carbon obtained from rice straw

Properties of activated carbons obtained from rice husk and straw

Activated carbon	Adsorption activity by iodine, %	Total pore volume in water, cm <sup>3</sup> /g	Moisture volume fraction, %	Bulk density, g/dm <sup>3</sup>
Husk	51	1.57	3.6	236.1
straw	64	1.63	3.6	181.3

**Conclusions.** Thus, active coals were obtained from rice husk and straw. The properties of the products obtained are determined. According to certain properties, the sorbents obtained can replace wood activated charcoal, which makes it possible to rationally dispose of agricultural waste, reduce deforestation, and produce value-added products

#### REFERENCES

- [1] Biswas B., Singh R., Kumar J., Singh R., Gupta P., Krishna B.B., Bhaskar T. Pyrolysis behavior of rice straw under carbon dioxide for production of bio-oil // *Renewable energy*. 2018. Vol. 129. P. 686-694.
- [2] Wu J., Collins S.R.A., Elliston A., Wellner N., Dicks J., Roberts I.N., Waldron K.W. Release of cell wall phenolic esters during hydrothermal pretreatment of rice husk and rice straw // *Biotechnology for biofuels*. 2018. Vol. 11. DOI: 10.1186/s13068-018-1157-1.
- [3] GOST 6217. Ugol' aktivnyj drevesnyj droblenyj. Tehnicheskie uslovija. M.: IPK Izd-vo standartov, 2003.
- [4] GOST R 56357-2015. Ugol' aktivirovannyj AG-3. Tehnicheskie uslovija. M.: Standartinform. 2016.
- [5] Kinle H., Bader Je. Aktivnye ugli i ih promyshlennoe primenenie. L.: Himija, 1984. 216 p.
- [6] Himicheskiy jenciklopedicheskij slovar'. M.: Sovetskaja jenciklopedija, 1983. 19 p.
- [7] Arezou Niksiar, Bahram Nasernejad. Activated carbon preparation from pistachio shell pyrolysis and gasification in a spouted bed reactor // *Biomass and Bioenergy*. 2017. Vol. 106. P. 43-50.
- [8] Yeru Liang, Chen Yang, Hanwu Dong, Wenqi Li, Hang Hu, Yong Xiao, Mingtao Zheng, Yingliang Liu. Facile Synthesis of Highly Porous Carbon from Rice Husk // *ACS Sustainable Chem. Eng.*, Just Accepted Manuscript. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b01315. Publ. (Web): 24.06.2017.
- [9] Wenli Zhang, Nan Lin, Debo Liu, Jinhui Xu, Jinxin Sha, Jian Yin, Xiaobo Tan, Huiping Yang, Haiyan Lu, Haibo Lin. Direct carbonization of rice husk to prepare porous carbon for supercapacitor applications // *Energy*. 2017. Vol. 128. P. 618-625.
- [10] Pred.patent RK №15933. Sposob poluchenija karbonizirovannogo sorbenta dlja izvlechenija zolota iz rastvorov // Data opubl. 15.07.2005, bjul. №7. Mansurov Z.A., Mansurova R.M., Nikolaeva A.F., Vasil'ev D.G.
- [11] Hoang Kim Bong, Timofeev V.S., Tjomkin O.N., Gafarov I.G., Timoshenko A.V., Artamonova T.V., Gorbacheva O.V., Kol'vah I.P., Mishulin G.M., Shhepakin M.B., Kozhura E.A., Haziev R.M., Vatolin A.K. Sposob poluchenija aktivirovannogo uglja iz othodov sel'skogo hozjajstva // Patent RF №2315712. Data opubl. 27.01.2008.
- [12] Muhin V.M., Voropaeva N.L., Karpachev V.V., Harlamov S.A., Spiridonov Ju.Ja., Gur'janov V.V., Dmitrjakova E.E. Sposob poluchenija aktivnogo uglja iz rastitel'nyh othodov // Patent RF №2527221. Data opubl. 27.08.2014.
- [13] Hanum F., Bani O., Wirani L.I. Characterization of Activated Carbon from Rice Husk by HCl Activation and Its Application for Lead (Pb) Removal in Car Battery Wastewater // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 180 (2017) 012151 doi:10.1088/1757-899X/180/1/012151.
- [14] Hanum F., Bani O., Izdiharo A.M. Characterization of Sodium Carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) Treated Rice Husk Activated Carbon and Adsorption of Lead from Car Battery Wastewater // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 180 (2017) 012149 doi:10.1088/1757-899X/180/1/012149.
- [15] Yeru Liang, Chen Yang, Hanwu Dong, Wenqi Li, Hang Hu, Yong Xiao, Mingtao Zheng, Yingliang Liu. Facile Synthesis of Highly Porous Carbon from Rice Husk // *ACS Sustainable Chem. Eng.*, Just Accepted Manuscript. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b01315.

[16] GOST 17219. Ugli aktivnye. Metod opredelenija summarnogo obema por po vode. M.: Izdatel'stvo standartov, 1988.

[17] GOST 12597. Sorbenty. Metod opredelenija massovoj doli vody v aktivnyh ugljah i katalizatorah na ih osnove. M.: Izdatel'stvo standartov, 1989.

[18] GOST 16190. Sorbenty. Metod opredelenija nasypnoj plotnosti. M.: Izdatel'stvo standartov, 1970.

### Резюме

*С. Р. Байназарова, Б. М. Диярова, О. Лыгина,  
А. Т. Шурагазиева, А. С. Тапалова, Л. А. Жусупова, Н. О. Анпазов*

#### КҮРІШ ҚАЛДЫҚТАРЫН БЕЛСЕНДІРІЛГЕН КӨМІРГЕ ӨНДЕУ

Күріш қалдықтарын (қауыз, сабан) белсендірілген көмірге өңдеу тәсілі ұсынылады. Шикізаттың термолізі мен карбонизатты белсендіру 500 және 800°C температураларда жүргізілді. Алынған белсендірілген көмірдің қасиеттері стандартты әдістермен анықталды. Алынған белсендірілген көмірдің кеуекті құрылымы сканерлеуші электронды микроскоп арқылы зерттелді. Жүргізілген тәжірибелік зерттеулер нәтижесі бойынша күріш қауызынан алынған белсендірілген көмір ДАК маркасына, ал күріш сабанынан алынған белсендірілген көмір БАУ-А маркасына сәйкес келеді. Жүргізілген зерттеулер нәтижелері сұйық ортадан адсорбциялауға арналған адсорбенттер алу мақсатында ауылшаруашылық қалдықтарын тімді пайдалануға жол ашады.

**Түйін сөздер:** карбонизация, күріш қауызы мен сабаны, карбонизатты белсендіру, сорбент, белсендірілген көмір.

### Резюме

*С. Р. Байназарова, Б. М. Диярова, О. Лыгина,  
А. Т. Шурагазиева, А. С. Тапалова, Л. А. Жусупова, Н. О. Анпазов*

#### ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ РИСА В АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ

Предлагается способ переработки отходов риса (шелуха, солома) в активированный уголь. Термоліз сырья и активацию карбонизата проводили при температурах 500 и 800°C, соответственно. Свойства полученного активированного угля определены стандартными методами. Пористая структура полученного активированного угля исследована сканирующим электронным микроскопом. По результатам экспериментальных исследований, активированный уголь, полученный из рисовой шелухи, соответствует марки ДАК, активированный уголь, полученный из рисовой соломы, соответствует марки БАУ-А. Проведенные исследования позволят рационально использовать сельскохозяйственные отходы с целью получения полезных вторичных продуктов – адсорбентов, предназначенных для адсорбции из жидких сред.

**Ключевые слова:** карбонизация, рисовая шелуха и солома, активация карбонизата, сорбент, активированный уголь.

Б. К. КАСЕНОВ<sup>1</sup>, Ш. Б. КАСЕНОВА<sup>1</sup>, Ж. И. САГИНТАЕВА<sup>1</sup>,  
Е. Е. КУАНЫШБЕКОВ<sup>1</sup>, М. О. ТУРТУБАЕВА<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Республика Казахстан,

<sup>2</sup>Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова,  
Павлодар, Республика Казахстан

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ КОБАЛЬТО(НИКЕЛИТО)-КУПРАТО-МАНГАНИТОВ

**Аннотация.** Твердофазным взаимодействием в интервале 400-1200 °С из оксидов лантана (III), кобальта (II), никеля (II), меди (II), марганца (III) и карбоната бария синтезированы кобальто-купрато-манганит  $\text{LaBaCoCuMnO}_6$  и никелито-купрато-манганит  $\text{LaBaNiCuMnO}_6$ , и измельчались до получения равновесных фаз наноразмерных (нанокластерных) частиц, кристаллизующихся в кубической сингонии, что установлено с помощью индицирования.

**Ключевые слова:** кобальто-купрато-манганит, никелито-купрато-манганит, синтез, наноразмерные частицы, рентгенография.

В настоящее время соединения, образующиеся из оксидов переходных (*3d*- и *4f*-) и щелочноземельных элементов, спектр практического использования которых непрерывно расширяется, достаточно широко исследуются. Интерес ученых к подобным соединениям обусловлен полифункциональностью демонстрируемых свойств и гибкостью их составов. При этом сильное взаимодействие подсистем обеспечивает практически важные функциональные свойства таких материалов; в частности, сверхпроводимость высокотемпературных оксидных купратных сверхпроводников (ВТСП), эффекты колоссального магнитосопротивления и гигантского магнетосопротивления манганитов редкоземельных металлов (РЗМ), допированных оксидами щелочноземельных металлов. Кобальтиты редкоземельных элементов (в том числе кобальтиты лантана) имеют большие значения электропроводности [1-5].

Значительное внимание уделяется нанокристаллическим материалам, так как проявление веществом в нанокристаллическом состоянии особых свойств (магнитных, оптических и др.), не характерных для объемных материалов и обусловленных проявлением квантовых эффектов. Поэтому получение и исследование нанокристаллических материалов является важным этапом в создании материалов нового поколения [6].

В работе приводятся результаты синтеза и рентгенографического исследования новых наноразмерных кобальто-купрато-манганита  $\text{LaBaCoCuMnO}_6$  и никелито-купрато-манганита  $\text{LaBaNiCuMnO}_6$ .

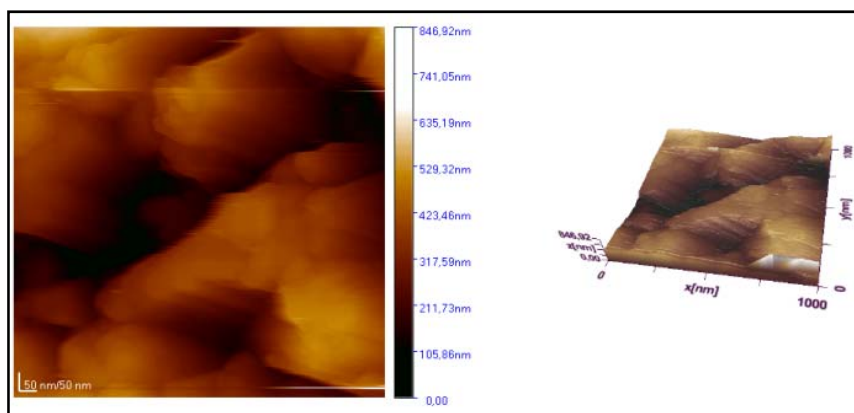
Исходными реагентами для получения кобальто-купрато-манганита  $\text{LaBaCoCuMnO}_6$  и никелито-купрато-манганита  $\text{LaBaNiCuMnO}_6$  служили



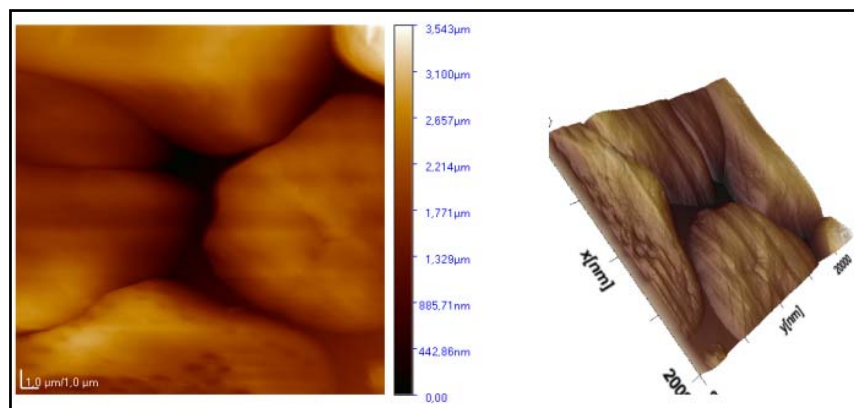
$\text{La}_2\text{O}_3$  (марки «ос.ч.»),  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaCO}_3$  (квалификации «ч.д.а»). Смеси указанных веществ, рассчитанные на конечные составы соединений тщательно перемешивались, перетирались и отжигались в муфельной печи «SNOL» при 800-1200 °С в течение 20 ч. Перед каждым повышением температуры (800, 1000 и 1200 °С) смеси охлаждались, перемешивались и тщательно перетирались. Низкотемпературный отжиг проведен при 400 °С в течение 20 ч.

Измельчение частиц соединений проводили на вибрационной мельнице компании «Retsch» (Германия) марки «ММ301» с продолжительностью времени 40-60 мин.

Размеры частиц определены на атомно-силовом микроскопе (АСМ) JSPM-5400 Scanning Probe Microscope «JEOL» (Япония). Ниже на рисунке приведены результаты исследований на атомно-силовом микроскопе.



а)



б)

Фотографии  $\text{LaBaCoCuMnO}_6$  (а) и  $\text{LaBaNiCuMnO}_6$  (б) на атомно-силовом микроскопе

Образование равновесного состава  $\text{LaBaCoCuMnO}_6$  и  $\text{LaBaNiCuMnO}_6$  контролировалось методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2,0.

Условия съемки:  $\text{CuK}_\alpha$  - излучение,  $U = 30$  кВ,  $I = 10$  мА, скорость вращения – 1000 импульсов в секунду, постоянная времени  $\tau = 5$  с, интервал углов 2,0 от 10 до 90°.

Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по 100 бальной шкале. Индексирование рентгенограмм порошка исследуемых соединений проводили аналитическим методом [7].

По результатам индексирования рентгенограмм вычислены объемы элементарных ячеек, число формульных единиц и рентгеновские плотности полученных соединений. Ниже в таблице приведены результаты индексирования рентгенограмм.

Индексирование рентгенограмм  $\text{LaBaCoCuMnO}_6$  и  $\text{LaBaNiCuMnO}_6$

$I/I^0$	$10^4/d^2_{\text{эсп.}}$	Hkl	$10^4/d^2_{\text{выч.}}$
$\text{LaBaCoCuMnO}_6$			
17	660,5	520	660,0
15	1217	720	1207
18	1244	721	1230
100	1320	730	1321
6	1567	742	1572
7	1858	910	1868
11	2114	852	2118
31	2652	10.4.0	2642
9	3310	12.1.0	3303
4	3607	11.6.1	3599
4	3755	10.8.1	3758
28	3975	13.2.1	3963
11	5305	15.2.2	5307
9	6631	17.1.1	6628
$\text{LaBaNiCuMnO}_6$			
15	660,8	511	660,8
20	936,9	611	930,0
21	1192	900	1199
100	1330	721	1322
7	1715	653	1713
19	1993	900	1982
11	2278	852	2276
33	2663	10.3.0	2668
14	3333	10.6.0	3329
30	3996	991	3989
4	4565	13.3.3	4577
4	4615	13.4.2	4626
12	6664	16.4.0	6657

Плотности соединений измеряли в стеклянных пикнометрах объемом 1 мл. В качестве индифферентной жидкости был выбран толуол, так как он хорошо смачивает исследуемые материалы и химически инертен по отношению к ним. Кроме того, следует отметить малую зависимость плотности толуола от температуры. Плотность каждого соединения измеряли 4-5 раз и результаты усреднялись. Методика и расчетные формулы заимствованы из [8].

Удовлетворительное согласие  $10^4/d^2_{\text{эксп.}}$  и  $10^4/d^2_{\text{расч.}}$  а также  $\rho_{\text{рент}}$  и  $\rho_{\text{пикн.}}$  в пределах погрешности эксперимента указывают на корректность результатов индицирования.

Индицирование рентгенограмм фаз и определение их плотностей определяли аналогично  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CuMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  – Mg, Ca, Sr, Ba) [9].

На основании индицирования установлено, что соединения кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решеток:  $\text{LaBaCoCuMnO}_6$  –  $a=14,81\pm 0,02$  Å;  $V^0=3248,57\pm 0,06$  Å<sup>3</sup>;  $Z=4$ ;  $V^0_{\text{эл.яч.}}=812,14\pm 0,02$  Å<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{рент.}}=4,64$  г/см<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{пикн.}}=4,57\pm 0,01$  г/см<sup>3</sup> и  $\text{LaBaNiCuMnO}_6$  –  $a=14,11\pm 0,02$  Å;  $V^0=2808,29\pm 0,06$  Å<sup>3</sup>;  $Z=4$ ;  $V^0_{\text{эл.яч.}}=702,07\pm 0,02$  Å<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{рент.}}=4,66$  г/см<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{пикн.}}=4,58\pm 0,01$  г/см<sup>3</sup>.

Таким образом, впервые методом керамической технологии синтезированы новые наноразмерные (нанокластерные) кобальто-купрато-манганита  $\text{LaBaCoCuMnO}_6$  и никелито-купрато-манганита  $\text{LaBaNiCuMnO}_6$ . Установлено, что данные соединения кристаллизуются в кубической сингонии и определены параметры их кристаллических решеток.

*Работа выполнена согласно договора, заключенного между КН МОН РК и Химико-металлургическим институтом им. Ж. Абишева по грантам (ИРН: AP05131317, AP05131333).*

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Bednordz J., Muller K.A. Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system // Z. Phys. V. Condensed Matter. 1986. Vol. 64, N 2. P. 189-193.
- [2] Никитин С.А. Гигантское магнетосопротивление // Соросовский образовательн. журн. – 2004. – Т. 8, № 2. – С. 92-98.
- [3] Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 3-40.
- [4] Муковский Я.М. Получение и свойства материалов с колоссальным магнетосопротивлением // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. – 2001. – Т. XLV, № 5-6. – С. 32-41.
- [5] Armstrong E.N., Duncan K.L., Wachsmann E.D. Effect of A and B-site Cations on Surface Exchange Coefficient for  $\text{ABO}_3$  Perovskite Materials // Rhys. Chem. Chem. Phys. 2013. Vol. 15. P. 2298-2308.
- [6] Гусев А.Н. Методы получения наноразмерных материалов: Курс лекций. – Екатеринбург: УрГУ, 2007. – 79 с.
- [7] Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. 2-е изд. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 256 с.
- [8] Кивилис С.С. Плотномеры. – М.: Энергия, 1980. – 281 с.
- [9] Касенова Ш.Б., Касенов Б.К., Сагинтаева Ж.И., Куанышбеков Е.Е., Ермагамбет Б.Т., Сейсенова А.А., Смагаулова Д.И. Синтез и рентгенографическое исследование наноструктурированных частиц купрато-манганитов  $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CuMnO}_6$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  – Mg, Ca, Sr, Ba) // Журн. неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 9. – С. 1243-1247.

## REFERENCES

- [1] Bednordz J., Muller K.A. Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system // Z. Phys. B. Condensed Matter. 1986. Vol. 64, N 2. P. 189-193.
- [2] Nikitin S.A. Gigantskoe magnetosoprotivlenie // Sorosovskii obrazovatel'n. zhurn. 2004. Vol. 8, N 2. P. 92-98.
- [3] Tretyakov Yu.D., Gudilin E.A. Himicheskie principy polucheniya metalloksidnykh sverhprovodnikov // Uspehi himii. 2000. Vol. 69, N 1. P. 3-40.
- [4] Mukovskii Ya.M. Poluchenie i svoistva materialov s kolossalnym magnetosoprotivleniem // Zhurn. Ros. him. ob-va im. D.I. Mendeleeva. 2001. Vol. XLV, N 5-6. P. 32-41.
- [5] Armstrong E.N., Duncan K.L., Wachsmann E.D. Effect of A and B-site Cations on Surface Exchange Coefficient for  $ABO_3$  Perovskite Materials // Rhys. Chem. Chem. Phys. 2013. Vol. 15. P. 2298-2308.
- [6] Gusev A.N. Metody polucheniya nanorazmernykh materialov: Kurs lektsii. Ekaterinburg: UrGU, 2007. 79 p.
- [7] Kovba L.M., Trunov V.K. Rentgenofazovyy analiz. 2-e izd. M.: Izd-vo MGU, 1976. 256 p.
- [8] Kivilis S.S. Plotnometry. M.: Energiya, 1980. 281 p.
- [9] Kasenova Sh.B., Kasenov B.K., Sagintaeva Zh.I., Kuanyshbekov E.E., Ermaganbet B.T., Seisenova A.A., Smagulova D.I. Synthesis and X-ray diffraction study of nanostructured particles of cuprate manganites  $LaM_2^{II}CuMnO_6$  ( $M^{II}$  – Mg, Ca, Sr, Ba) // Russ. Journ. of Inorganic Chemistry. 2014. Vol. 59, N 9. P. 1010-1014.

## Резюме

*Б. Қ. Қасенов, Ш. Б. Қасенова, Ж. И. Сағынтаева,  
Е. Е. Қуанышбеков, М. О. Тұртұбаева*

**НАНОӨЛШЕМДІ КОБАЛЬТ(НИКЕЛИТ)-КУПРАТ-МАНГАНИТЕР  
ЖӘНЕ ОЛАРДЫ РЕНТГЕНОГРАФИЯЛЫҚ ТҮРҒЫДАН ЗЕРТТЕУ**

Қатты фазалы әрекеттесу тәсілімен 400-1200 °С аралықта лантан (III), кобальт (III), никель (II), мыс (II), марганец (III) тотықтары мен барий карбонатынан  $LaBaCoCuMnO_6$  кобальт-купрат-манганиты және  $LaBaNiCuMnO_6$  никелит-купрат-манганиты синтезделініп алынды. 400 °С-та алдын ала сусыздандырылған бастапқы затардың стехиометриялық өлшемдері ағат келіде мұқият араластырылып, үгітіліді. Одан әрі алунд тигельдерге салынып, 800 °С бастап 1200 °С дейін «SNOL» пеште қыздырылды. Әрбір температураны көтеру алдында қослыстар суытылып, араластырылып, мұқият үгітіліді. Төмен температурада тепе-тең фазалар алу үшін төмен температуралық қыздыру 400 °С жүргізілді. Алынған фазаларды Retsch (Германия) компаниясының «ММ301» маркалы вибрациялық диірменінде үгіту арқылы олардың наноөлшемді (нанокластерлік) бөлшектері алынды, «JSPM-5400» Scanning Probe Microscope «JEOL» (Япония) күшейтілген атомдық микроскопында олардың өлшемдері анықталды. Қосылыстардың тепе-тең құрамдарының түзілуі ДРОН – 2,0. дифрактометрінде жүргізілген ұнтақтық рентгенография әдісімен дәлелденді. Дифракциялық максимумдердің қарқындылықтары жүз балдық қадаммен бағаланды. Зерттеліп отырған қослыстар ұнтақтарының рентгенограммаларын индицирлеу аналитикалық әдіспен жүргізілді. Индицирлеу негізінде, алынған нанофазалардың тор көрсеткіштері келесідей кубтық сингонияда кристалданатыны анықталды:  $LaBaCoCuMnO_6$  –  $a=14,81\pm 0,02$  Å;  $V^0=3248,57\pm 0,06$  Å<sup>3</sup>;  $Z=4$ ;  $V^0_{эл.ұя.}=812,14\pm 0,02$  Å<sup>3</sup>;

$\rho_{\text{рент.}} = 4,64 \text{ г/см}^3$ ;  $\rho_{\text{пикн.}} = 4,57 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$  и  $\text{LaBaNiCuMnO}_6$  -  $a = 14,11 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ;  $V^0 = 2808,29 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $V_{\text{эл.хя.}}^0 = 702,07 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$ ;  $\rho_{\text{рент.}} = 4,66 \text{ г/см}^3$ ;  $\rho_{\text{пикн.}} = 4,58 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$ .

**Түйін сөздер:** кобальт-купрат-манганит, никелит-купрат-манганит, синтез, нанөөлшемді бөлшектер, рентгенография.

### Summary

*B. K. Kasenov, Sh. B. Kasenova, Zh. I. Sagintaeva,  
E. E. Kuanyshbekov, M. O. Turtubaeva*

#### NANOSIZE COBALT(NICKELITE) - CUPRATE-MANGANITES AND THEIR X-RAY STUDIES

The cobalt-cuprate-manganite  $\text{LaBaCoCuMnO}_6$  and the nickelito-cuprate-manganite  $\text{LaBaNiCuMnO}_6$  were synthesized by solid-phase interaction in the range 400-1200 °C from the oxides of lanthanum (III), cobalt (II), nickel (II), copper (II), manganese (III) and barium carbonate. Pre-dewatered at 400 °C, stoichiometric amounts of the starting materials were thoroughly mixed, grinded in an agate mortar. Then they were annealed first in the alundum crucible in the "SNOL" furnace from 800 to 1200 °C. Before each increase in temperature, the mixture was cooled, mixed and thoroughly rubbed. To obtain low-temperature equilibrium phases, a low-temperature annealing was carried out at 400 °C. By grinding the obtained phases on a Retsch vibrating mill (Germany) of the mark "MM301", nanoscale (nanoclusters) particles were obtained whose dimensions were determined on an JSPM-5400 Scanning Probe Microscope "JEOL" Atomic Force Microscope (Japan). The formation of equilibrium compounds of compounds was confirmed by the method of powder X-ray diffraction, carried out on a DRON-2,0 diffractometer. The intensity of the diffraction maxima was estimated from one hundred point scale. The X-ray powder diffraction patterns of the test compounds were determined by an analytical method. On the basis of the indexing, it was established that the obtained nano-sized phases crystallize in a cubic system with the following lattice parameters:  $\text{LaBaCoCuMnO}_6$  -  $a = 14.81 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ;  $V^0 = 3248.57 \pm 0.06 \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $V_{\text{el.cell.}}^0 = 812.14 \pm 0.02 \text{ \AA}^3$ ;  $\rho_{\text{X-ray}} = 4.64 \text{ g/cm}^3$ ;  $\rho_{\text{пычн.}} = 4.57 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$  and  $\text{LaBaNiCuMnO}_6$  -  $a = 14.11 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ;  $V^0 = 2808.29 \pm 0.06 \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $V_{\text{el.cell.}}^0 = 702.07 \pm 0.02 \text{ \AA}^3$ ;  $\rho_{\text{X-ray}} = 4.66 \text{ g/cm}^3$ ;  $\rho_{\text{пычн.}} = 4.58 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ .

**Key words:** cobalt-cuprate-manganite, nickelite-cuprate-manganite, synthesis, nano-sized particles, radiography.

В. А. ХРУПОВ<sup>1</sup>, Ж. С. АХМЕТКАРИМОВА<sup>1</sup>, З. М. МУЛДАХМЕТОВ<sup>1</sup>,  
Г. Ш. ЖАКСЫБАЕВА<sup>1</sup>, А. Т. ОРДАБАЕВА<sup>1</sup>, М. И. БАЙКЕНОВ<sup>2</sup>, Г. Г. БАЙКЕНОВА<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт органического синтеза и углекислотной химии Республики Казахстан,  
Караганда, Республика Казахстан

<sup>2</sup>Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова,  
Караганда, Республика Казахстан

## КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ПИРЕНА

**Аннотация.** Углеводородное сырье состоит из конденсированных ароматических углеводородов и других высокомолекулярных соединений, является сложной смесью органических и минеральных веществ. В таких системах достаточно сложно описать механизм процесса активности и селективности выбранных катализаторов. Модельные соединения (антрацен, фенантрен, пирен, нафталин и др.) облегчают процесс изучения зависимости реакционной способности от химического строения веществ, так как фрагментарно могут представить органическую массу первичной каменноугольной смолы и ее фракции. В работе представлены результаты гидрогенизации полиароматического углеводорода, а также проведены расчеты кинетических и термодинамических параметров процесса. Метод равновесно-кинетического анализа позволяет непосредственно связать равновесные и кинетические характеристики и получить дополнительную информацию из обычного массива экспериментальных данных, тем самым интенсифицировать химические исследования. Определены и рассчитаны константы прямой и обратной скоростей, константа равновесия, энергии активации и тепловые эффекты реакции гидрирования пирена в присутствии железосодержащего катализатора в температурном диапазоне 623-698К, при начальном давлении водорода 4 МПа.

**Ключевые слова:** гидрогенизация, пирен, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса.

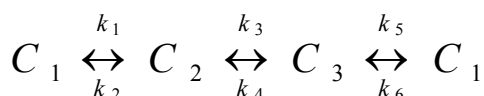
**Введение.** Исследование механизма кинетики каталитической и термической реакции, протекающей при гидрогенизации тяжелого углеводородного сырья (угли, тяжелые нефти, нефтяные остатки), обусловлено спецификой строения органической массы тяжелого углеводородного сырья и существенным участием в процессе гетерогенных систем [1].

Реакции, определяющие общую степень превращения тяжелого углеводородного сырья, протекают как в объеме, так и на границе раздела фаз уголь-катализатор, уголь-жидкость, уголь-газ.

Использование гидрогенизационных процессов для решения этих задач требует всесторонних исследований кинетических, термодинамических превращений соединений, входящих в состав угольной нефти, тяжелых нефтяных остатков, высоковязких нефтей. Особый интерес для решения вышеприведенных задач переработок тяжелого углеводородного сырья представляют полиядерные ароматические углеводороды, как наиболее устойчивые в отношении деструкции в низкомолекулярные соединения [2-4].

**Экспериментальная часть.** Гидрирование полиароматического углеводорода, пирена проводили в автоклаве высокого давления «СЖФ-0,05» из жаропрочной нержавеющей стали объемом 0,05 л. Предварительно перемешанные исходные компоненты помещали в реактор, герметизировали, продували водородом и закачивали водород до 4,0 МПа, нагревали до температуры от 350 до 425°C при скорости нагрева 10°C в мин. Продолжительность процесса составила 60 мин после достижения автоклавом рабочей температуры. После окончания эксперимента реактор охлаждали до комнатной температуры, состав реакционной смеси определяли методами хромато-масс-спектрометрического (ХМС) и газожидкостного (ГЖХ) анализа.

**Результаты обсуждения.** Анализируя полученный массив данных, определена следующая схема превращений в процессе гидрирования пирена:

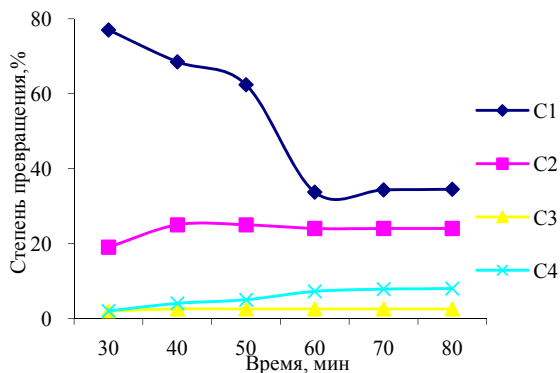


где  $C_1$  – пирен,  $C_2$  – 4,5-дигидропирен,  $C_3$  – 1,2,3,4-гексагидропирен,  $C_4$  – 4,5,9,10-тетрагидропирен.

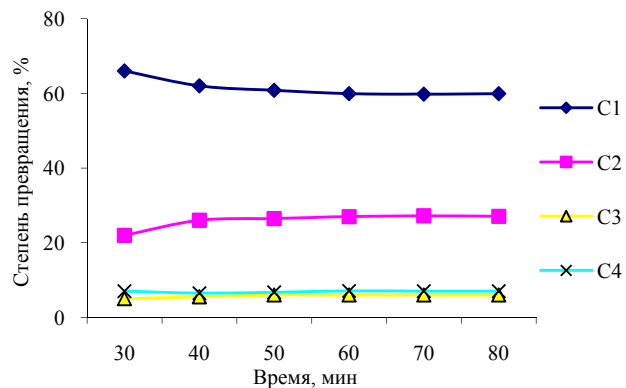
Оптимизировав представленную схему, построены кинетические кривые гидрогенизации пирена в различном температурном диапазоне (рисунок 1).

Применяя программную систему “Поиск” [5-10], были определены константы скорости гидрогенизации пирена в диапазоне температур 623-698К и продолжительности до 1800 с. Найденные значения кинетических характеристик приведены в таблице 1.

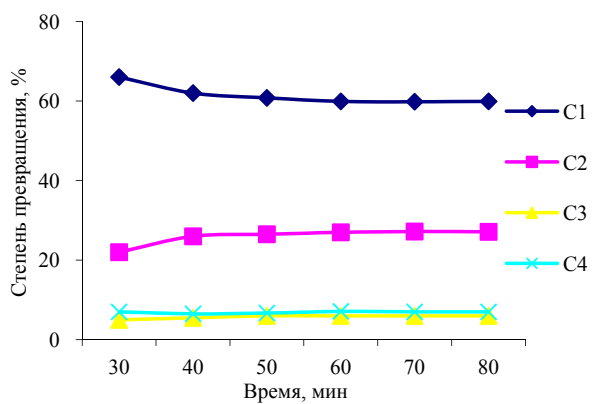
Полученные результаты, представленные в таблице 1, показывают, что зависимость температуры существенно влияет на выход продуктов гидрогенизации пирена. Увеличение температуры процесса приводит к повышению констант обратных реакций ( $k_3$ ,  $k_6$ ). Получено удовлетворительное совпадение экспериментальных значений выхода продуктов гидрогенизации пирена с теоретически рассчитанными данными по выбранной модели.



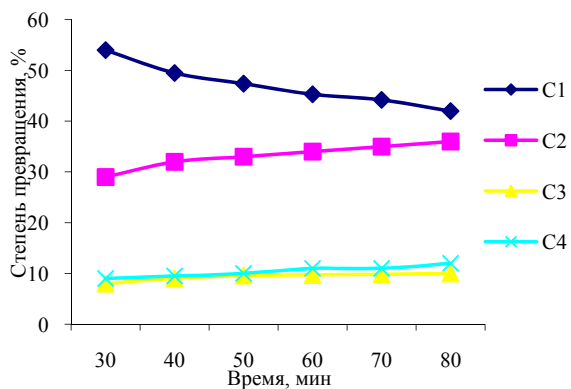
a



b



c



d

Рисунок 1 – Влияние продолжительности в процессе гидрогенизации пирена (a – 623 К, b – 648 К, c – 673 К, d – 698 К)

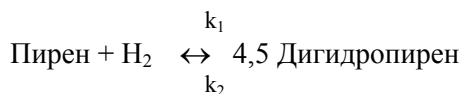


Таблица 1 – Значение констант скорости реакции гидрогенизации пирена

Константа скорости, $c^{-1}$	Температура, К			
	623	648	673	698
$K_1$	25,3	23,9	31,9	31,7
$K_2$	67,5	53,1	57,0	42,7
$K_3$	8,3	10,0	11,7	12,0
$K_4$	76,3	44,5	43,8	41,3
$K_5$	61,3	33,5	31,8	31,5
$K_6$	18,5	28,8	26,8	28,0

Применение метода равновесно-кинетического анализа (РКА) [11-13], разработанного профессором В.П. Малышевым, позволяет определить одновременно кинетические и термодинамические показатели.

Схему реакции гидрирования пирена можно представить следующим образом:



На рисунке 2 показано, что логарифмическая зависимость константы скорости от  $1/T$  хорошо описывается уравнением Аррениуса, а константа равновесия уравнением – Вант-Гоффа.

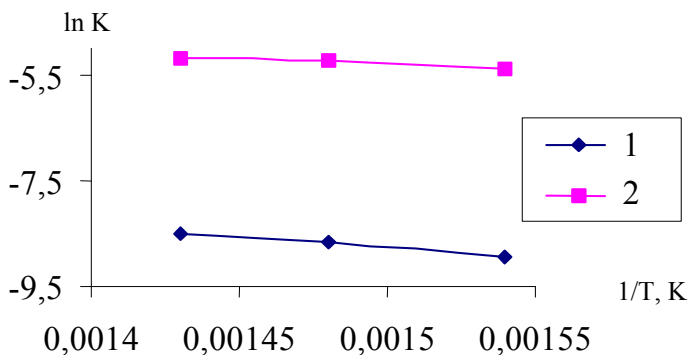


Рисунок 2 – Зависимость константы скорости реакции от температуры (1- прямая реакция; 2 - обратная).

Согласно значениям энергии активации для температур 623-698К, найденным по уравнению Аррениуса, реакция гидрирования модельного углеводорода протекает в кинетическом режиме. Результаты обработки представленных данных более детально представлены в таблице 2. Энергия активации присоединения водорода равна 32,6 кДж/моль, а для реакции

дегидрирования значение энергии активации равно 17,6 кДж/моль. Величина энергии активации присоединения водорода (H<sub>2</sub>) сопоставима для системы фенантрен-дигидрофенантрен [14-17].

Таблица 2 – Кинетические параметры и константы скорости реакции гидрогенизации пирена

T, К	Реакция прямая, k <sub>1</sub> , с <sup>-1</sup>	E <sub>a</sub> , кДж/моль	Реакция обратная, k <sub>2</sub> , с <sup>-1</sup>	E <sub>a</sub> , кДж/моль
648	1,29·10 <sup>-4</sup>	32,6	4,43·10 <sup>-3</sup>	17,6
673	1,69·10 <sup>-4</sup>		5,40·10 <sup>-3</sup>	
698	1,99·10 <sup>-4</sup>		5,63·10 <sup>-3</sup>	

Кроме того, метод РКА [18-20] позволяет определить ΔH реакции и энергию активации дегидрирогенизации пирена. Расчет энергии Гиббса реакции гидрогенизации пирена был проведен по уравнению Вант-Гоффа

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p,$$

где ΔH = 0 и K<sub>p</sub><sup>0</sup> = K<sup>0</sup>

Ввиду учета стандартного состояния в атм, а не в Па, следует пере- считать константу равновесия на размерность атм<sup>-1</sup> и соответственно Па<sup>-1</sup>=101317 атм<sup>-1</sup>.

Пересчитанные данные по K<sub>p</sub>:

T, К	648	673	698
K <sub>p</sub>	23348	21444	19017

Положительные значения энергии Гиббса свидетельствуют о малой вероятности протекания реакции при стандартном давлении P=1атм, что и наблюдается в действительности. Полученные данные без существенных отклонений размещаются на прямой линии в координатах ΔG<sub>T</sub><sup>0</sup>-T, что позволяет использовать их для получения дополнительных термодинамических параметров.

Ввиду прямолинейного размещения данных в координатах ΔG<sub>T</sub><sup>0</sup>-T возможна обработка этих данных по уравнению Гиббса:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0.$$

В приближении ΔH<sub>T</sub><sup>0</sup> – const, ΔS<sub>T</sub><sup>0</sup> – const в изучаемом диапазоне температур или для среднего температурного диапазона.

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{673}^0 - T \Delta S_{673}^0$$

В случае Δ<sub>r</sub>C<sub>p</sub> ≠ f(T)

$$\Delta_r H_{673} = \Delta_r H_{298} + \Delta_r C_p (673 - 298)$$

И в окончательном виде

$$\Delta G_T^0 = 80175 - 87,5 T$$

$$\Delta H_{673}^0 = 80,2 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{673}^0 = 87,5 \text{ Дж/(моль К)}$$

**Выводы.** Положительное значение энтальпии реакции свидетельствует об эндотермическом процессе, т.е. протекающим с поглощением тепла, что согласуется с более полным прохождением при повышении температуры процесса гидрогенизации. Положительное значение энтропии реакции указывает на увеличение неупорядоченности системы, что может быть связано с существенным усложнением структуры дигидропирена.

Таким образом, по предложенным методам можно определить механизм гидрогенизации полиядерных ароматических углеводородов.

*Работа выполнена в рамках программно-целевого исследования (№BR05236438) при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки РК.*

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ахметкаримова Ж.С. Расчет термодинамических функций легкой фракции первичной каменноугольной смолы // Химический журнал Казахстана. – 2014. – № 4. – С. 121-127.
- [2] Akhmetkarimova Zh.S., Baikenov M.I., Meiramov M.G., Ordabaeva A.T., Khrupov V.A., Muldakhmetov Zh.H. Cleaningshaleoilfromphenol // Химический журнал Казахстана. – 2015. – № 3. – С. 202-206.
- [3] Малышев В.П., Шкодин В.Г. Равновесный-кинетический анализ химических процессов. – Алма-Ата: Гылым, 1990. – 112 с.
- [4] Байкенов М.И., Байкенова Г.Г., Исабаев А.С., Татеева А.Б., Ахметкаримова Ж.С., Тусипхан А., Матаева А.Ж., Есенбаева К.К. Влияние новых каталитических систем на процесс гидрогенизации антрацена// Химия твердого топлива. – 2015. – № 3. – С. 22-28.
- [5] Ordabaeva A.T., Akhmetkarimova Zh.S., Meiramov M.G., Khrupov V.A., Muldakhmetov Zh.H., Dyusekenov A.M., Ma Feng Yun. Kinetics and thermodynamics of the process of hydrodesulfurization of Shubarkol coal hydrogenate // Bulletin of the Karaganda university. Chemistryseries. 2017. N 3(87). P. 126-130.
- [6] Гудун К.А., Ахметкаримова Ж.С., Ма Фэн Юнь, Байкенов М.И. Гидрогенизация модельных объектов и фракции первичной каменноугольной смолы // Вестник КарГУ. – 2013. – № 1(69). – С. 44-48.
- [7] Гагарин С.Г., Кирилина Т.А., Кричко А.А. Термодинамика передачи водорода в модельных полициклических системах // Химия твердого топлива. – 1987. – № 3. – С. 110-114.
- [8] Baikenov M.I., Fengyun Ma, Akhmetkarimova Zh.S. Hydrogenation of model objects and the fraction of primary coal tar // European Applied Sciences. – 2013. – N 3. – P. 71-73.
- [9] Ахметкаримова Ж.С., МаФэнЮнь, Байкенов М.И. Изомеризация фенолов каменноугольной смолы // Доклады НАН РК. – 2014. – № 1. – С. 70-77.
- [10] Dyusekenov A.M., Baikenov M.I., Rapikov A.R., Bogzhanova Zh.K., Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Zh.H. The factors influencing hydrogenation of a primary coal tar // Bulletin of the Karaganda university. Chemistry series. – 2016. – N 1. – P. 40-44.

- [11] Малышев В.П., Каримова Л.М., Жумашев К.Ж. Разработка равновесно-кинетической модели для гетерогенных реакций второго порядка // КИМС. – 2011. – № 1(274). – С. 61-70.
- [12] Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное отображение. – Алматы: Гылым, 1994. – 374 с.
- [13] Малышев В.П. Разработка наиболее оптимальной процедуры расчетов по методу равновесно-кинетического анализа химических процессов (РКА) // КИМС. – 2009. – № 4(265). – С. 61-71.
- [14] Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Zh.H., Baikenov M.I., Dyusekenov A.M. Determination of optimal condition scavitation treatment thhydrocarbon feed // Химический журнал Казахстана. – 2016. – № 1. – С. 331-336.
- [15] Ахметкәрімова Ж.С., Молдахметов З.М., Мейрамов М.Г., Байкенов М.И., Дюсеменов А.М., Боғжанова Ж.К. Әр түрлі факторлардың біріншілік тас көмір шайырының гидрогенизация үрдісіне әсері // Известия НАН РК. – 2016. – № 2. – С. 23-29.
- [16] Липович В.Г., Калабин Г.А., Калечиц И.В. Химия и переработка угля. – М.: Химия, 1988. – С. 336.
- [17] Borah D., Barua M., Baruah M. K. Dependence of pyrite concentration on kinetics and thermodynamics of coal pyrolysis in nanosothermal systems // Fuel Process. Technol. – 2005. – Vol. 86. – P. 977-993.
- [18] Каримова Л., Каримов Р. Равновесно-кинетический анализ. – М.: Lap Lambert Academic Publishing, 2014. – 65 с.
- [19] Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1988. – 315 с.
- [20] Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А., Фросин С.Б. Переработка смесей сырого коксохимического бензола и дистиллятов смолы // Химия твердого топлива. – 2005. – № 3. – С. 67-70.

## REFERENCES

- [1] Akhmetkarimova Zh.S. // Chemical Journal of Kazakhstan, 2014, 4. 121-127 (in Rus.).
- [2] Akhmetkarimova Zh.S., Baikenov M.I., Meiramov M.G., Ordabaeva A.T., Khrupov V.A., Muldakhmetov Zh.H. // Chemical Journal of Kazakhstan, 2015, 3. 202-206 (in Rus.).
- [3] Malyshev V.P., Shkodin V.G. The equilibrium-kinetic analysis of chemical processes. M.: Gylm, 1990. 112 p. (in Rus.).
- [4] Baikenov M.I., Baikenova G.G., Akhmetkarimova Zh.S. and other // Solid Fuel Chemistry, 2015, 3, 22-28 (in Rus.).
- [5] Ordabaeva A.T., Akhmetkarimova Zh.S., Meiramov M.G., Khrupov V.A., Muldakhmetov Zh.H., Dyusekenov A.M., Ma Feng Yun. // Bulletin of the Karaganda university. Chemistry series, 2017, 3(87). 126-130 (in Rus.).
- [6] Gudun K.A., Akhmetkarimova Zh.S., Feng-Yung Ma, Baikenov M.I. // Bulletin of the University. 2013. 1(69), 44-48 (in Rus.).
- [7] Gagarin S.G., Kirilina T.A., Krichko A.A. // Solid Fuel Chemistry. 1987, 3, 110-114 (in Rus.).
- [8] Baikenov M.I., Fengyun Ma, Akhmetkarimova Zh.S. // European Applied Sciences, 2013, 3, 71-73 (n Eng.).
- [9] Akhmetkarimova Zh.S., Fengyun Ma, Baikenov M.I. // Reports of NAS of RK, 2014, 1, 70-77 (in Rus.).

- [10] Dyusekenov A.M., Baikenov M.I., Akhmetkarimova Zh.S. and other // Bulletin of the University, 2016, 1(69), 40-44 (in Eng).
- [11] Malyshev V.P., Karimov L.M., Zhumashev K.Zh. // CUMR, 2011, 1(274), 61-70 (in Rus.).
- [12] Malyshev V.P. Probabilistic and deterministic mapping. Almaty: Gylym, 1994. 374 p. (in Rus.).
- [13] Malyshev V.P. // CUMR, 2009, 4(264), 61-71 (in Rus.).
- [14] Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Zh.H., Baikenov M.I., Dyusekenov A.M. // Chemical Journal of Kazakhstan, 2016, 1. 331-336 (in Eng.).
- [15] Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Z.M., Baikenov M.I. and other // News of NAS RK, 2016, 2, 23-29 (in Kaz.).
- [16] Lipovich V.G., Kalabin G.A., Kalechits I.V. Chemistry and processing of coal. M.: Chemistry, 1988, 336 p. (in Rus.).
- [17] Borah D., Barua M., Baruah M. K. // Fuel Process. Technol, 2005, 86.977–993 (in Eng.).
- [18] Karimova L., Karimov R. Equilibrium-kinetic analysis. M.: Lap Lambert Academic Publishing, 2014, 65 p. (in Rus.).
- [19] Ctromberg A.G., Semchenko D.P. Physical chemistry. M.: Higher School, 1988, 315 p. (in Rus.).
- [20] Zamanov V.V., Krichko A.A., Ozerenko A.A., Frosin S.B. // Solid fuel chemistry, 2005, 42, 67-70 (in Rus.).

### Резюме

*В. А. Хрупов, Ж. С. Ахметкәрімова, З. М. Молдахметов,  
Г. Ш. Жақсыбаева, А. Т. Ордабаева, М. И. Байкенов, Г. Г. Байкенов*

### ПИРЕН ГИДРОГИДРЛЕУІНІҢ КИНЕТИКАЛЫҚ ҮЛГІСІ

Көмірсутекті шикізат органикалық және минералды заттардың қоспасы болып саналып, конденсирленген ароматикалық көмірсутектерінен және жоғары молекулалық қосылыстардан тұрады. Осындай жүйелерде алынған катализаторлардың белсенділік пен іріктелгіштік механизмдерін сипаттау айтарлықтай қиын. Үлгілі қосылыстар (антрацен, фенантрен, пирен, нафталин және т.б.) заттың химиялық құрылымына реакциялық қабілеттілік тәуелділігінің зерттеуін жеңілдетеді, өйткені олар біріншілік тас көмір шайырының және оның фракцияларының органикалық массаларының үзіндісі ретінде қарастырылады. Мақалада полиароматикалық көмірсутегі қоспасының гидрогенизация нәтижелері көрсетілді, сонымен қоса үрдістің кинетикалық және термодинамикалық көрсеткіштері есептелінді. Тепе-тең кинетикалық анализ тәсілі тепе-тең және кинетикалық сипаттамаларды байланыстырып, қалыпты тәжірибелік мәлімет ауқымынан қосымша мағлұмат алуға болады. Осылайша, химиялық зерттеулерді интенсификацияға болады. Пиренді катализатор қатысында, 4 МПа сутегі қысымында, 648–698 К температура диапазонындағы гидрлеу реакциясының нәтижесінде тура және кері жылдамдық константасы, белсендіру энергиясы мен жылу эффектісі анықталып, есептелінді.

**Тірек сөздер:** гидрогенизация, пирен, энтальпия, энтропия, Гиббс энергиясы.

### Summary

*V. A. Khrupov, Zh. S. Akhmetkarimova, Z. M. Muldakhmetov,  
G. Sh. Zhaksybaeva, A. T. Ordabaeva, M. I. Baikenov, G. G. Baikenova*

#### KINETIC MODEL OF HYDROGENATION PYREN

The hydrocarbon feedstock consists of condensed aromatic hydrocarbons and other high-molecular compounds are a complex mixture of organic and mineral substances. In such systems it is quite difficult to describe the mechanism of the process of the activity and selectivity of selected catalysts. Model compounds (anthracene, phenanthrene, pyrene, naphthalene, and others.) facilitate the process of learning, depending on the reactivity of the chemical structure of substances as the organic fragments may represent a primary weight of coal tar and its fractions. The results of the hydrogenation polyaromatic hydrocarbon compound, and the calculations of kinetic and thermodynamic parameters of the process. The method of equilibrium-kinetic analysis allows you to link the equilibrium and kinetic characteristics and additional information from the usual array of experimental data, thus to intensify chemical research. Defined and calculated the forward and reverse constant velocity, the equilibrium constant, activation energy, and the thermal effects of the hydrogenation reaction pyrenein the presence of iron-containing catalyst in the temperature range 623–698 K, with an initial hydrogen pressure of 4MPa.

**Key words:**hydrogenation, pyren, enthalpy, entropy, Gibbs energy.

*SH. N. NAZARKULOVA<sup>1</sup>, A. S. ALIBEK<sup>1</sup>, N. A. NURSAPINA<sup>1</sup>,  
B. S. SATYBALDIYEV<sup>1</sup>, I. V. MATVEYEVA<sup>1,2</sup>, A. N. GURIN<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan,

<sup>2</sup>RSE Institute of Nuclear Physics, Almaty, Republic of Kazakhstan

## INVESTIGATION OF SPECIES OF URANIUM ISOTOPES IN AKSHATAU DEPOSIT OF KARAGANDA REGION (KAZAKHSTAN)

**Abstract.** In this manuscript the species of uranium isotopes in Akshatau deposit of Karaganda region of Kazakhstan are described. Akshatau rare metal deposit is located in the northern part of the Dzungaro-Balkhash geosyncline. By origin, it is Greisenian with molybdenum-tungsten mineralization, genetically associated with an array of leucocratic granites of Permian age.

The species of elements are the most important in studies of investigation of migration ability of contaminants, as well as their bioability and hence bioaccumulation. The knowledge of total content of element is less informative in these questions.

The study of the sequential extraction of uranium isotopes from the waste of the Akshatau deposit, according to A. Tessier protocol, showed that uranium-238 was recorded in the following order: F6 residual > F1 exchangeable > F3 bound to Fe-Mn oxides > F5 acid soluble > F2 bound to carbonates > F0 water-soluble > F4 bound to organic matter; and uranium-234 has the following order: F6 residual > F1 exchangeable > F3 bound to Fe-Mn oxides > F5 acid soluble  $\approx$  F2 bound to carbonates  $\approx$  F0 water-soluble > F4 bound to organic matter.

**Keywords:** sequential extraction, uranium isotopes, Akshatau, species, migration ability, alpha-spectrometry.

**Introduction.** Most radioactive isotopes of natural origin include uranium isotopes. Among these are three isotopes of uranium (uranium-238, uranium-235 and uranium-234) and are presented in subsoils in different values of concentration. As a rule, they are located in the deeper layers of the Earth's crust, but as a result of the mining industry, natural radionuclides fall on the Earth's surface, further spreading over its surface, causing more significant harm to the local population, in the absence of any shielding and radionuclides entering the human body. It is known that minor concentrations of radionuclides, including uranium isotopes, are contained in all minerals, rocks and soils [1]. Soils in the mining industry are usually enriched with radionuclides to levels that are often well above background levels [2]. Oxidation of sulphides present in minerals favors leaching of uranium isotopes [3]. The migration ability and bioavailability of radionuclides are primarily affected by species of radionuclides. A number of compounds of uranium and its isotopes have increased solubility and, as a consequence, increased migration ability. For Kazakhstan with sufficiently large reserves of natural uranium, today it is extremely important to predict the

behavior of uranium isotopes and its accumulation in the human body, especially considering the dense population of the region.

## MATERIALS AND METHODS

**Object description.** Akshatau rare metal deposit is located in the northern part of the Dzungaro-Balkhash geosyncline. By origin, it is Greisenian with molybdenum-tungsten mineralization, genetically associated with an array of leucocratic granites of Permian age. Ore bodies are located in the form of separate sections of their clusters: West, North, North-East, Bulgak, South-West, Central, South-East, Aksai. The main reserves are in the South-Eastern and Central areas, which are mined by the South-Eastern mine, the development of which began in 1941. The main ore minerals are wolframite, scheelite, molybdenite and pyrite.

**Sampling.** Soil samples for research were sampled at the burial site of the mining and processing complex located near the village of Akshatau of Karaganda region. Soil sampling was carried out based on the results of a preliminary determination of the gamma dose using a portable gamma dosimeter.



Figure 1 – Landfill of tungsten-molybdenum deposit Akshatau

The soil was sampled by a special sampler at a depth of 0–15 cm. The soil was sampled using an envelope method with a side of 10 m. The soil samples obtained from 5 points were combined, fragments of glass, plants, concrete and metals were removed, after which the samples were thoroughly mixed and sealed in plastic bags with preliminary prepared markings [4].



A preliminary assessment of gamma-emitting radionuclides showed the following contents:

$^{210}\text{Pb}$  –  $4360 \pm 260 \text{ Bq/kg}$

$^{230}\text{Th}$  <  $390 \text{ Bq/kg}$

$^{238}\text{U}$  (via  $^{234}\text{Th}$ ) –  $340 \pm 150 \text{ Bq/kg}$

$^{226}\text{Ra}$  -  $5200 \pm 160 \text{ Bq/kg}$

$^{228}\text{Ra}$  <  $44 \text{ Bq/kg}$

**Sequential extraction.** The determination of species of the radionuclides was carried out by the method of sequential selective extraction of minerals from the solid phase of separate groups of compounds soluble in various reagents. To determine the radionuclides in the mineral components of the soil and bottom sediments, a modified sequential extraction method proposed by A. Tessier was used [5]. For carrying out the leaching processes, 1.0 g of a dry sample was investigated, and the ratio of the solid and liquid phases was 1:20. After each extraction, the liquid portion was separated by centrifugation for 25 minutes at 5000 rpm, then the precipitate was washed with 15 ml of distilled water and filtered through membrane filters with a pore diameter of  $0.45 \mu\text{m}$ . The main conditions for performing selective leaching and the necessary reagents are listed in table 1.

Table 1–Sequential extraction of radionuclides [5]

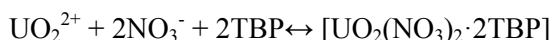
Fraction	Reagent	Temperature, °C	Duration of extraction, h
F0 water-soluble	$\text{H}_2\text{O}$	20	2
F1 exchangeable	1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	20	2
F2 bound to carbonates	1 M $\text{NH}_4\text{Ac}$ in 25% $\text{HAc}$ , pH=5	20	2
F3 bound to Fe-Mn oxides	0.04 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ in 25% $\text{HAc}$	80	6
F4 bound to organic matter	30% $\text{H}_2\text{O}_2$ in 0.008 M $\text{HNO}_3$ , pH=2	80	6
F5 acid soluble	7 M $\text{HNO}_3$	90	6
F6 residual	$\text{HF} + \text{HClO}_4 + \text{HCl}$		

The first four fractions are represented by reactive geochemically mobile compounds that can be transformed by changing the physicochemical parameters of the environment, such as pH, Eh, salinity, organic matter content.

The last two forms are residual or geochemical-inert forms, represented by terrigenous particles, in which the radionuclides are fixed in the crystal lattice of minerals. Thus, these fractions do not represent an environmental threat to environmental objects, due to the almost impossible migration of radionuclides.

**Determination of uranium isotopes.** The fractions obtained during sequential extraction were transferred into 7M  $\text{HNO}_3$  nitric acid solutions, from which an alpha spectrometric analysis was subsequently carried out. The determination of uranium isotopes was carried out according to [6-8]. Radiochemical purification

was carried out by extraction with 30% tributyl phosphate solution according to the equation:



Preparation of the counting sample was carried out by electrolysis on a steel disk using an electrolyte consisting of a mixture of a 25% solution of ammonium chloride and a saturated solution of ammonium oxalate. The resulting counting sample was measured on an Alpha-analyst high resolution alpha spectrometer (Canberra) with Genie-2000 software. The control of the chemical yield was carried out on the basis of the activity obtained previously entered strictly dosed tracer.

## RESULTS AND DISCUSSION

The results of the sequential extraction of uranium isotopes according to the protocol proposed by A. Tessier are presented in table 3 and figure 2.

Table 3 – Results of alpha spectrometric measurement

Fraction	U-238, Bq/kg	U-234, Bq/kg	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	U, $\mu\text{g}/\text{kg}$
F0 water-soluble	$0.50 \pm 0.37$	$0.92 \pm 0.45$	1.85	40
F1 exchangeable	$1.91 \pm 0.71$	$5.2 \pm 1.0$	2.73	154
F2 bound to carbonates	$0.96 \pm 0.48$	$1.07 \pm 0.48$	1.12	78
F3 bound to Fe-Mn oxides	$1.44 \pm 0.55$	$1.32 \pm 0.50$	0.92	117
F4 bound to organic matter	$0.30 \pm 0.25$	$0.66 \pm 0.32$	2.21	24
F5 acid soluble	$1.11 \pm 0.30$	$1.0 \pm 0.27$	0.90	90
F6 residual	$5.80 \pm 0.90$	$6.5 \pm 0.9$	1.13	460

The data of table 3 shows that the content of uranium-238 and uranium-234 in water-soluble species is small and equal to  $0.50 \pm 0.37$  and  $0.92 \pm 0.45$  Bq/kg, correspondently. The exchangeable form also showed small content of uranium-238 and uranium-234, equal to  $0.96 \pm 0.48$  and  $1.07 \pm 0.48$  Bq/kg, correspondently.

The figure 2 revealed that 48% of uranium-238 is presented in residual form, and 39% of uranium-234 is presented in residual form. Uranium-238 is represented in the following order: F6 residual > F1 exchangeable > F3 bound to Fe-Mn oxides > F5 acid soluble > F2 bound to carbonates > F0 water-soluble > F4 bound to organic matter; and uranium-234 has the following order: F6 residual > F1 exchangeable > F3 bound to Fe-Mn oxides > F5 acid soluble  $\approx$  F2 bound to carbonates  $\approx$  F0 water-soluble > F4 bound to organic matter.

If we take into account the high total content of uranium in the waste, then uranium fixed in geochemically-labile forms can be released and migrate from the soil depending on changes in environmental conditions, such as pH, Eh, salinity, etc.

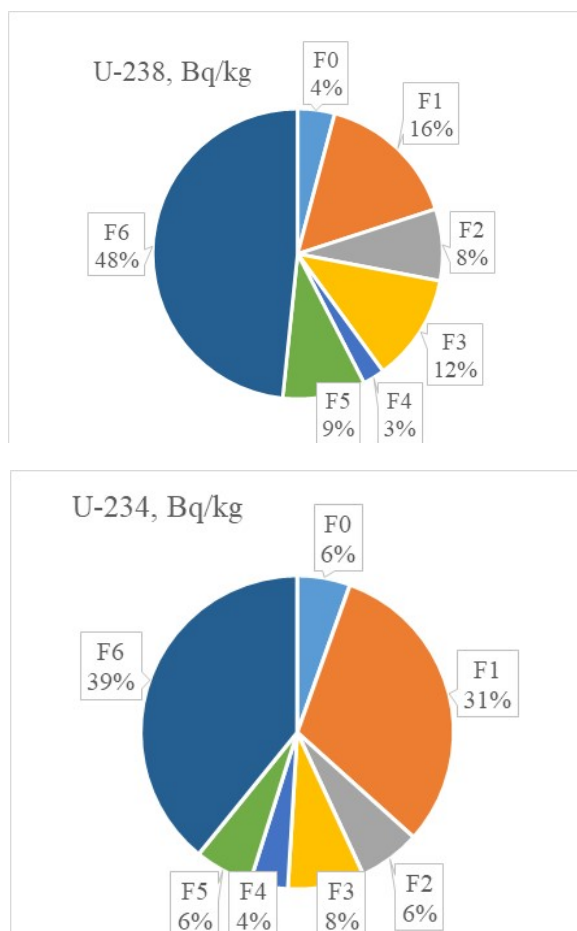


Figure 2 –Species of uranium isotopes

As about 50% of uranium isotopes is presented in mobile or potentially mobile forms it is recommended to control the content of radionuclides in the investigated area regularly in order to prevent the potential exposure of local population.

**Conclusion.** The study of the sequential extraction of uranium isotopes from the waste of the Akshatau deposit, according to A. Tessier protocol, showed that uranium-238 was recorded in the following order: F6 residual > F1 exchangeable > F3 bound to Fe-Mn oxides > F5 acid soluble > F2 bound to carbonates > F0 water-soluble > F4 bound to organic matter; and uranium-234 has the following order: F6 residual > F1 exchangeable > F3 bound to Fe-Mn oxides > F5 acid soluble  $\approx$  F2 bound to carbonates  $\approx$  F0 water-soluble > F4 bound to organic matter.

REFERENCES

- [1] Gang Yang, Faqin Dong, Mingxue Liu, XiaoqinNie, MeirongZong, Changhui Peng, Huai Chen, Hongfu Wei, Pingping Wang, Wei Zhang. Interactive Effect of Radioactive and Heavy-Metal Contamination on Soil Enzyme Activity in a Former Uranium Mine // Pol. J. Environ. Stud. 2018. Vol. 27(3). P.1-9.
- [2] Campaner V.P., Luiz-Silva W., Smoak J.M., Sanders C.J. Radionuclide Enrichment Near Coal Processing in Southern Brazil // Radiochemistry. 2018. Vol. 60(2). P.215-220.
- [3] Mohamed Edahbi, BenoîtPlante, Mostafa Benzaazoua, Matthew Ward, Mia Pelletier. Mobility of rare earth elements in mine drainage: Influence of iron oxides, carbonates, and phosphates // Chemosphere. 2018. Vol. 199. P. 647-654.
- [4] Arinushkina E.V. Guide book of chemical analysis of soil [Rukovodstvo po himicheskomu analizu pochv]. M.: Press of Moscow University, 1970. P. 487. (In Rus.).
- [5] Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Anal. Chem. 1979. Vol. 51(7). P. 844-851.
- [6] Instruction № 433 "Methods for measuring the volumetric activity of uranium isotopes (234, 238) in soils, rocks and building materials based on them by the alpha-spectrometric method with radiochemical preparation. [Metodika vypolneniya izmerenij ob'emnoj aktivnosti izotopov urana (234, 238) v pochvah, gruntah, gornyh porod ahistroitel'nyh materialah naihosnoveal'fapspektrometricheskim metodom s radiohimicheskoy podgotovkoj]. 1999.
- [7] Burkitbayev M., Uralbekov B., Nazarkulova S., Matveyeva I., Vintro LL. Uranium series radionuclides in surface waters from the Shu river (Kazakhstan) // Journal of Environmental Monitoring. 2012. Vol. 14(4). P. 1190-1195.
- [8] Uralbekov B., Burkitbayev M., Satylbadiyev B., Matveyeva I., Tuzova T., Snow D. Spatial and temporal variability of U-234/U-238 activity ratios in the Shu River, Central Asia // Environmental Earth Sciences. 2014. Vol. 9. P. 3635-3642.

Резюме

*Ш. Н. Назаркулова, А. С. Алибек, Н. А. Нурсапина,  
Б. С. Сатыбалдиев, И. В. Матвеева, А. Н. Гурин*

ҚАРАҒАНДЫ ОБЛЫСЫ АҚШАТАУ КЕН ОРНЫНЫҢ  
УРАН ИЗОТОПТАРЫНЫҢ ТАБЫЛУ ФОРМАЛАРЫН ЗЕРТТЕУ  
(ҚАЗАҚСТАН)

Мақалада Қарағанды облысының Ақшатау кенорнындағы уран изотоптарының табылу формалары зерттеу нәтижелері көрсетілген. Ақшатау сирек жер металдар кен орны Жоңғар-Балқаш геосинклинасының солтүстік бөлігінде орналасқан. Түзілуі бойынша кен орны грейзенді-молибден-вольфрамды минерализациялы типке жата-ды. Элементтердің табылу формаларын анықтау ластаушы заттардың миграциялық қабілетін зерттеуде, сондай-ақ олардың биологиялық әсерін, яғни, биоаккумуляция-ны зерттеуде маңызды болып табылады. Элементтің жалпы мөлшерін білу аталған мәселелерде аз ақпарат береді.

А. Тессиер ұсынған хаттама бойынша Ақшатау кен орнының қалдықтарынан уран изотоптарын таңдамалы шаймалау әдісі арқылыанықтау, уран-238 изотопының әртүрлі табылу формаларында келесі ретте таралғандығын көрсетті: F6 қалдық > F1 ауыспалы > F3 Fe-Mn оксидтерімен байланысқан > F5 қышқылда еритін > F2 карбонаттармен байланысқан > F0 суда еритін > F4 органикалық затпен байланысқан; ал уран-234 изотопының таралу реті: F6 қалдық > F1 ауыспалы > F3 Fe-Mn

оксидтерімен байланысқан > F5 қышқылда еритін  $\approx$  F2 карбонаттармен байланысқан  $\approx$  F0 суда еритін > F4 органикалық затпен байланысқан.

**Түйін сөздер:** таңдамалы шаймалау, уран изотоптары, Акшатау, табылу формалары, миграциялық қабілет, альфа-спектрометрия.

### Резюме

*Ш. Н. Назаркулова, А. С. Алибек, Н. А. Нурсапина,  
Б. С. Сатыбалдиев, И. В. Матвеева, А. Н. Гурин*

### ИЗУЧЕНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ ИЗОТОПОВ УРАНА МЕСТОРОЖДЕНИЯ АКШАТАУ КАРАГАНДИНСКОЙ ОБЛАСТИ (КАЗАХСТАН)

В статье рассмотрены формы нахождения изотопов урана в Акшатауском месторождении Карагандинской области Казахстана. Акшатауское месторождение редкометалльных металлов располагается в северной части Джунгаро-Балхашской геосинклинали. По происхождению оно является грейзеновым с молибден-вольфрамовой минерализацией, генетически связанным с массивом лейкократовых гранитов пермского возраста. Формы нахождения элементов являются наиболее важными в исследованиях изучения миграционной способности загрязняющих веществ, а также их биологической способности и, следовательно, биоаккумуляции. Знание общего содержания элемента менее информативно в этих вопросах.

Изучение последовательной экстракции изотопов урана из отходов Акшатауского месторождения по протоколу А. Тессьера показало, что уран-238 представлен в различных формах нахождения в следующем порядке: F6 остаточный > F1 обменный > F3 связанный с оксидами Fe-Mn > F5кислоторастворимый > F2 связанный с карбонатами > F0 водорастворимый > F4 связанный с органическим веществом; а уран-234 имеет следующий порядок: F6 остаточный > F1 обменный > F3связанный с оксидами Fe-Mn > F5кислоторастворимый  $\approx$  F2 связанный с карбонатами  $\approx$  F0 водорастворимый > F4 связанный с органическим веществом.

**Ключевые слова:** селективное выщелачивание, изотопы урана, Акшатау, формы нахождения, миграционная способность, альфа-спектрометрия.

SH. N. NAZARKULOVA<sup>1</sup>, L. T. ASADOVA<sup>1</sup>,  
N. A. NURSAPINA<sup>1</sup>, I. V. MATVEYEVA<sup>1,2</sup>, A. N. GURIN<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan,  
<sup>2</sup>RSE Institute of Nuclear Physics, Almaty, Republic of Kazakhstan

## CONTENT OF URANIUM ISOTOPES IN COALS OF KAZAKHSTAN

**Abstract.** The content of natural isotopes of uranium (uranium-238 and uranium-234) is considered in the presenting paper. The samples of coals from three main coal deposits, located on the territory of Kazakhstan (Karazhyra, Shubarkol and Ekibastuz) were analyzed by alpha-spectrometric method after the corresponding chemical separation, which included separation of radionuclides by liquid-liquid extraction (30% solution of TBP in toluene) and preparation of counting sample by electrodeposition. The measurements were done at the high resolution alpha-spectrometer (Canberra, semiconductor PIPS detectors) and the Alpha Analyst program was used for processing spectra.

The content of total uranium increases in the following series: coal of Karazhyra deposit < coal of Shubarkol deposit < coal of Ekibastuz deposit.

The results showed that the most safety is coal from Karazhyra coal deposit ( $0.55 \pm 0.12$  Bq/kg and  $0.85 \pm 0.14$  Bq/kg for uranium-238 and uranium-234, correspondently). The highest values of concentration of uranium isotopes were recorded for coals of Ekibastuz deposit, but even for it the content of uranium-238 is much lower than the average natural radionuclide activity concentrations in coal.

**Keywords:** coal, uranium isotopes, alpha-spectrometry, Karazhyra, Shubarkol, Ekibastuz.

**Introduction.** In recent years naturally occurring radioactive materials got increasing attention all over the world [1]. Naturally occurring radionuclides may become concentrated in the residues, waste material and end products due to non-nuclear industrial activities such as burning fossil fuel, phosphates and fertilizers production, metals and rare earth elements mining, oil and gas production.

In primary energy consumption, the coal takes second place approximately 29% share after oil, which takes the first place about 33% share as of 2015 [2]. Kazakhstan contains Central Asia's largest recoverable coal reserves, 3.69% of the world total. The greater part (63%) of counted (i.e. measured) reserves consists of bituminous coal, found in Karaganda, Ekibastuz and Teniz-Korzhandkol basins, Kushokinsk, Borly, Shubarkol and Karazhyra deposits, and elsewhere.

As a result of coal firing wastes such as fly ash, slag and flue gas are also produced [3]. Coal, residues and wastes produced by the combustion of coal contain naturally occurring radionuclides of uranium and thorium series [1, 4]. The average natural radionuclide activity concentrations in coal are given as  $20 \text{ Bq kg}^{-1}$  for  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and decay products [3]. Uranium in coal is mainly associated with organic matters, and a lesser extent occurs in minerals [5].

In the process of coal combustion, the natural radionuclides can be partially released to the atmosphere [6], resulting to increase of human exposure.

After high-temperature combustion most radionuclides in coal end up in ash and slag, which are further reused to make building materials such as cinder bricks. These bricks release radon and its decay products, which lead to increase the public exposure [1]. Another application of coal fly ash is in road construction and asphalt's mixture [7], in order to increase subgrade support capacity of pavements [8]. The natural radionuclide activity concentrations of the coal combustion products are much higher than the average concentrations in the Earth's crust. The average natural radionuclide activity concentrations for  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$ , and  $^{228}\text{Ra}$  are 200, 240, 930, 1700, 70, 110, and 130 Bq kg<sup>-1</sup> respectively [3]. In this direction, coal-based thermal power plants are considered as the most important source of technologically enriched natural radioactivity [9].

The amounts of natural radionuclides caused human exposure by different ways depend on a number of factors, including initial concentrations in coal [4]. The determination of initial concentration of uranium isotopes in coals of Kazakhstan is a goal of this investigation.

## MATERIALS AND METHODS

**Object description.** The Karazhyra deposit is one of Kazakhstan's higher grade coal deposits containing more than 1 billion tonnes of reserves with a large proportion being open pit mine. The Karazhyra field was discovered in 1967, and located 135 km south-west of Semey city towards the Zhana-Semey district of the East Kazakhstan region. The deposit area is 21.4 km<sup>2</sup> and brand D coal is mined.

The Shubarkol deposit located in the Karaganda region, 350 km south-west of the city of Karaganda. The area of deposit is 70 km<sup>2</sup>. Explored reserves of 1.5 billion tons. Discovered in 1984, explored in 1984-1986. Brand D coal is mined.

The Ekibastuz coal deposit was discovered in the second half of the 19<sup>th</sup> century in Bayanaul area, Pavlodar region. The area of deposit is 155 km<sup>2</sup> with a length of 24 km and a maximum width of 8.5 km. Total geological reserves of coal is about 10 billion tons. According to industrial marking, they are classified as weakly baking (CC grade).

**Determination of uranium isotopes.** To pre-crushed coal samples about mass of 5 g U-232 tracer with precise activity was added. Samples were left for 24 hours. Uranium was extracted from the coal sample by 10% solution of sodium carbonate. After desorption process, the solution was filtered. Obtaining sample was boiled during 20 minutes for removing of carbon dioxide. 2 cm<sup>3</sup> of 1% FeCl<sub>3</sub> was added. After which iron hydroxide from the solution was precipitated by ammonium hydroxide until it reached pH = 8-9. Process of coagulation was carried out. After coagulation, the precipitate was filtered and was dissolved in 50 ml of hot 7M HNO<sub>3</sub>. The solution of nitric acid contains uranium isotopes.

Radiochemical separation by extraction was used for separation of uranium from other alpha-emitting radionuclides. 15 cm<sup>3</sup> of 30% solution of tributyl phosphate was added in a separation funnel to the previously prepared solution. The solution was shaken for 5 minutes. In this step, uranium compounds from the inorganic solution was extracted to organic phase. The separation of impurities was done by 15 ml of 7M HNO<sub>3</sub> (2 times) and 15 ml of 0.04M HF in 0.25 M HNO<sub>3</sub>.

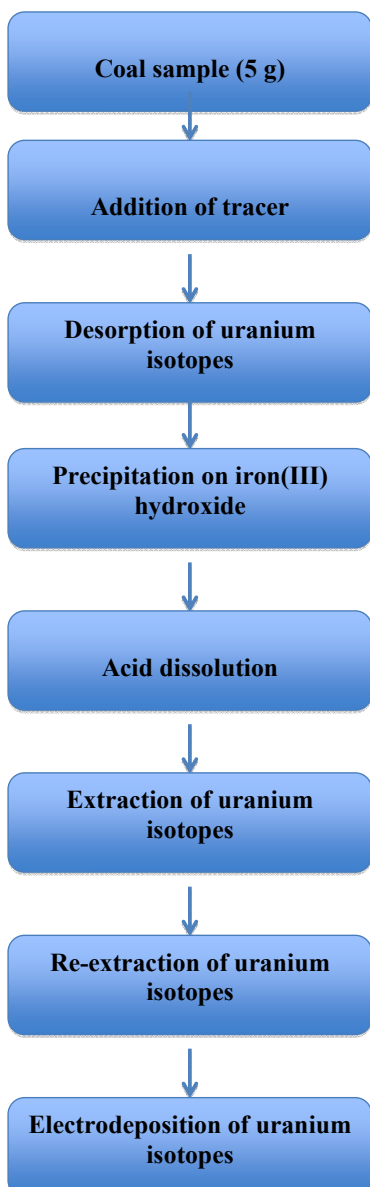


Figure 1 – Sequential circuit for determination of uranium isotopes



The last step was re-extraction of uranium from the organic to aqueous phase. 15 ml of bidistilled water was added in separation funnel and was shaken during one minute. This procedure was repeated three times.

The sample obtained after re-extraction was evaporated and beaker was treated by concentrated nitric acid three times in order to remove residues of organic substances.

Uranium isotopes were electrodeposited at stainless steel disc. The procedure consist of adding 4 ml of 0.5 M  $\text{HNO}_3$ , 4 ml of 1% Trilon B, 1 ml of 25 %  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and 1 ml of saturated  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  to the beaker containing the dry residue after evaporation. The solution was put into electrodeposition cell and the pH was adjusted approximately to 8-9 by the adding ammonium hydroxide. Electrodeposition of uranium was conducted during 45 minutes with a current of 1-2 A [11, 12].

The applied radiochemical separation is represented at the figure 1.

Samples were measured by high resolution alpha-spectrometer (Canberra, semiconductor PIPS detectors) and the Alpha Analyst program was used for processing spectra.

## RESULTS AND DISCUSSION

The results obtained by alpha-spectrometry method are presented in the charts (figures 2–5).

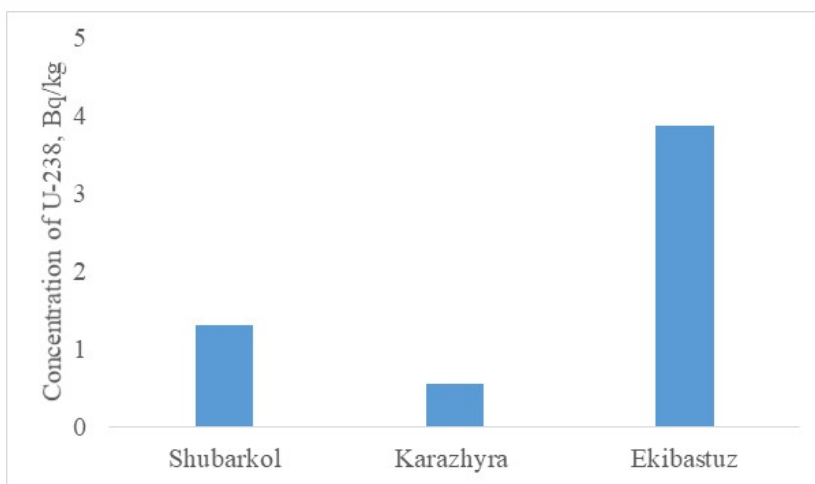


Figure 2 – The concentration of uranium-238 in coals

The lowest content ( $0.55 \pm 0.12$  Bq/kg) of uranium-238 was in coal of Karazhyra deposit, as the highest was in coal of Ekibastuz deposit and was equal to  $3.9 \pm 0.4$  Bq/kg, so even in it the content of uranium-238 was lower than the average natural radionuclide activity concentrations in coal [3].

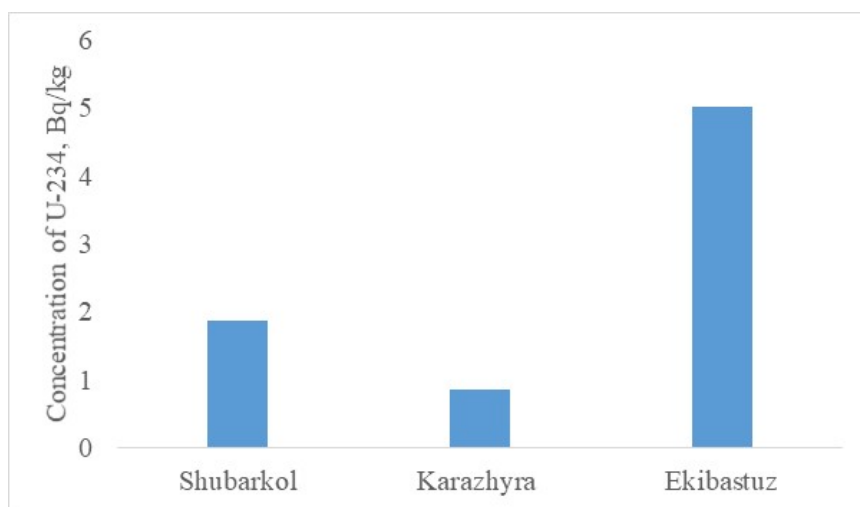


Figure 3 – The concentration of uranium-234 in coals

The content of uranium-234 was also higher in coal of Ekibastuz deposit and was equal to  $5.0 \pm 0.4 \text{ Bq/kg}$ , as the lowest value ( $0.85 \pm 0.14 \text{ Bq/kg}$ ) was found in coals of Karazhyra deposit.

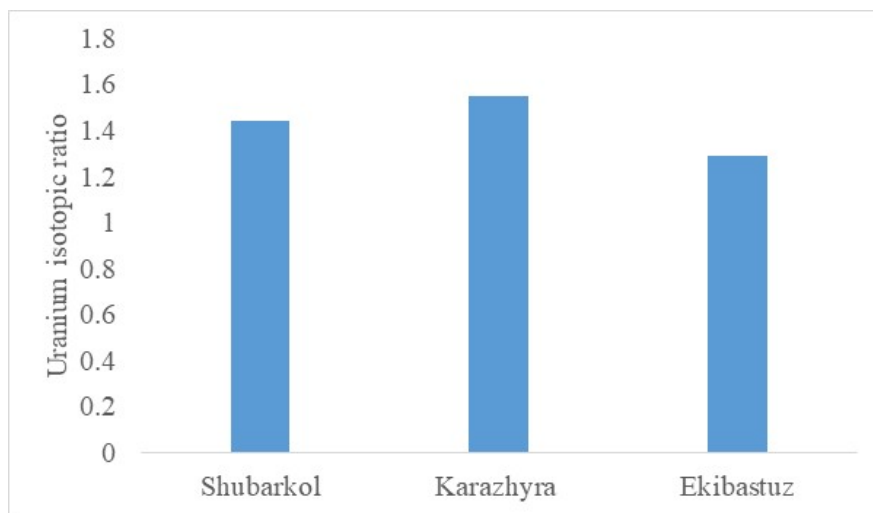


Figure 4 – The  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  isotopic ratio in coals

The isotopic ratio  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  was higher than equilibrium in all investigated samples.

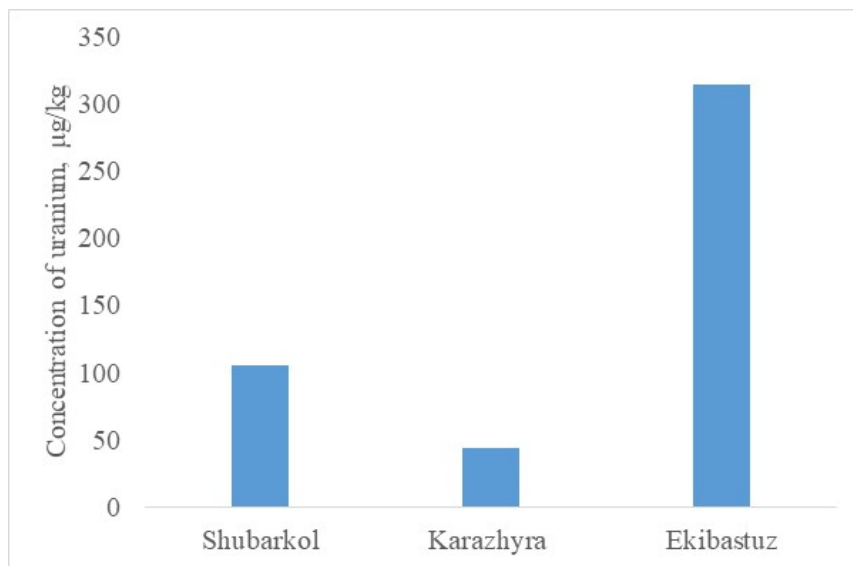


Figure 5 – Concentration of uranium in coals

The content of total uranium increases in the following series: coal of Karazhyra deposit ( $44 \pm 10 \mu\text{g/kg}$ ) < coal of Shubarkol deposit ( $105 \pm 17 \mu\text{g/kg}$ ) < coal of Ekibastuz deposit ( $314 \pm 28 \mu\text{g/kg}$ ).

The obtained results show that the most safety from radiological point of view is coal from Karazhyra coal deposit.

**Conclusions.** The obtained results showed that the most safety from radiological point of view was coal from Karazhyra deposit. Where the content of isotopes of uranium were the lowest and radiactivity equal about  $0.55 \pm 0.12 \text{ Bq/kg}$  and  $0.85 \pm 0.14 \text{ Bq/kg}$  for uranium-238 and uranium-234, correspondently. The content of total uranium compounds increase in the following swquences: coal of Karazhyra deposit ( $44 \pm 10 \mu\text{g/kg}$ ) < coal of Shubarkol deposit ( $105 \pm 17 \mu\text{g/kg}$ ) < coal of Ekibastuz deposit ( $314 \pm 28 \mu\text{g/kg}$ ).

The highest values of concentration of uranium isotopes were recorded for coals of Ekibastuz deposit, but even for it the content of uranium-238 is much lower than the average natural radionuclide activity concentrations in coal [3].

## REFERENCES

- [1] Jinfeng Li, Chuangao Wang, Ziqiang Pan, Ziyang Jiang, Ling Chen, Yanqi Zhang, Jingshun Pan, Chunhong Wang, Jingjing Li, Ruirui Liu. Analysis of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  emissions from coal-fired power plants // *Fuel*. 2018. Vol. 236. P. 278-283.
- [2] Key World Energy Statistics 2017 // International Energy Agency. 2017. <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2017.pdf>.
- [3] I. Kursun Unver, M. Terzi. Distribution of trace elements in coal and coal fly ash and their recovery with mineral processing practices // *Journal of Mining & Environment*. 2018. Vol. 9. P. 641-655.

- [4] Banu Ozden, Erkan Guler, Taavi Vaasma, Maria Horvath, Madis Kiisk, Tibor Kovacs. Enrichment of naturally occurring radionuclides and trace elements in Yatagan and Yenikoy coal-fired thermal power plants // Journal of Environmental Radioactivity. 2018. Vol. 188. P. 100-107.
- [5] Dai S., Finkelman R.B. Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects // International Journal of Coal Geology. 2017. Vol. 186. P. 155-164.
- [6] Vaasma T., Kaasik M., Loosaar J., Kiisk M., Tkaczyk A. Long-term modelling of fly ash and radionuclide emissions as well as deposition fluxes due to the operation of large oil shale-fired power plants // Journal of Environmental Radioactivity. 2017. Vol. 244. P. 178-179.
- [7] Nuccetelli C., Pontikes Y., Leonardi F., Trevisi R. New perspectives and issues arising from the introduction of (NORM) residues in building materials: a critical assessment on the radiological behavior // Constr. Build. Mater. 2015. Vol. 82. P. 323-331.
- [8] Using coal ash in highway construction: a guide to benefits and impacts, EPA-530-K-05-002 U.S. // Environmental Protection Agency. 2005. <https://www.epa.gov/nscpep>.
- [9] Schwandorf H. Uranium graded coals in Europe, Gluckauf magazine. 2001.
- [10] Uralbekov B., Burkitbayev M., Satylbadiyev B., Matveyeva I., Tuzova T., Snow D. Spatial and temporal variability of U-234/U-238 activity ratios in the Shu River, Central Asia // Environmental Earth Sciences. 2014. Vol. 9. P. 3635-3642.
- [11] Burkitbayev M., Uralbekov B., Nazarkulova S., Matveyeva I., Vintro LL. Uranium series radionuclides in surface waters from the Shu river (Kazakhstan) // Journal of Environmental Monitoring. 2012. Vol. 14(4). P. 1190-1195.

### Резюме

*Ш. Н. Назаркулова, Л. Т. Асадова,  
Н. А. Нурсапина, И. В. Матвеева, А. Н. Гурин*

### ҚАЗАҚСТАН КӨМІРІНДЕГІ УРАН ИЗОТОПТАРЫНЫҢ МӨЛШЕРІ

Ұсынылған мақалада уран изотоптарының (уран-238 және уран-234) мөлшерін анықтау қарастырылған. Қазақстандағы үш негізгі тас көмір кен орындарының (Қаражыра, Шұбаркөл және Екібастұз) көмір үлгілері сұйық-сұйықтық экстракциясы (30% ТБФ толуолда) және электрлі тұндыру әдісімен санақ үлгісін дайындау сияқты тиісті химиялық дайындықтан кейін, альфа-спектрометрия әдісімен талданылды. Өлшем мәліметтері жоғары ажыратымдылыққа ие альфа-спектрометрде (Canberra, жартылай өткізгіш PIPS детекторлары) алынды, спектрді өңдеу үшін Alpha Analyst бағдарламасы қолданылды.

Уранның жалпы мөлшері келесі ретте артады: Қаражыра кен орнының көмірі < Шұбаркөл кен орнының көмірі < Екібастұз кен орнының көмірі.

Зерттеулер Қаражыра кен орнының көмір үлгілері радиациялық тұрғыда ең қауіпсіз екендігін көрсетті ( $0,55 \pm 0,12$  Бк/кг және  $0,85 \pm 0,14$  Бк/кг сәкесінше уран-238 және уран-234 үшін). Екібастұз кен орнынан алынған көмір үлгілерінде уран изотоптарының ең жоғары концентрациясы анықталды, алайда уран-238 изотопының мөлшері көмірдегі табиғи радионуклидтердің орташа концентрацияларынан әлдеқайда төмен.

**Түйін сөздер:** көмір, уран изотоптары, альфа-спектрометрия, Қаражыра, Шұбаркөл, Екібастұз.

**Резюме**

*Ш. Н. Назаркулова, Л. Т. Асадова,  
Н. А. Нурсапина, И. В. Матвеева, А. Н. Гурин*

**СОДЕРЖАНИЕ ИЗОТОПОВ УРАНА  
В УГЛЯХ КАЗАХСТАНА**

Содержание изотопов урана (урана-238 и урана-234) в углях рассматривается в представленной статье. Образцы угля трех основных угольных месторождений, расположенных в Казахстане (месторождение Каражыра, Шубарколь и Экибастуз), были проанализированы с использованием альфа-спектрометрического метода после соответствующей химической подготовки, которая включала разделение радионуклидов жидкостно-жидкостной экстракцией (30%-ный раствор ТБФ в толуоле) и приготовление счетного образца методом электроосаждения. Измерения проводились на альфа-спектрометре высокого разрешения (Canberra, полупроводниковые PIPS-детекторы), для обработки спектров использовалась программа AlphaAnalyst.

Содержание общего урана увеличивается в следующем ряду: уголь с месторождения Каражыра < уголь с месторождения Шубарколь < уголь с месторождения Экибастуз.

Результаты показали, что наиболее безопасным является уголь месторождения Каражыра ( $0,55 \pm 0,12$  Бк/кг и  $0,85 \pm 0,14$  Бк/кг для урана-238 и урана-234, соответственно). Самые высокие концентрации изотопов урана были зарегистрированы для угля с месторождения Экибастуз, но даже для него содержание урана-238 намного ниже, чем средние концентрации природных радионуклидов в угле.

**Ключевые слова:** уголь, изотопы урана, альфа-спектрометрия, Каражыра, Шубарколь, Экибастуз.

К. Д. ПРАЛИЕВ<sup>1</sup>, Д. А. АБДАМБАЕВ<sup>1, 2</sup>, У. М. ДАТХАЕВ<sup>2</sup>,  
М. Т. ОМЫРЗАКОВ<sup>2</sup>, Г. С. АХМЕТОВА<sup>1</sup>

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

## СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ АМИДОВ АДАМАНТАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

**Аннотация.** В рамках настоящего исследования синтезированы амиды адамантанкарбонической кислоты ацилированием ряда циклических аминов: пиперидина, морфолина, фенилпиперазина и дифенилметилпиперазина адамантанкарбонилхлоридом по Шоттен-Бауману.

Актуальность исследований опирается на сведениях из литературных данных. Обладая различными свойствами, амиды становятся новой группой лекарств, причем выявлено несколько функциональных действий, которые делают их весьма перспективными в разработке новых препаратов.

Реакцию проводили в абсолютном бензоле при охлаждении и соотношении амин: ацилирующий агент = 2:1. Получены комплексы включения соединений с  $\beta$ -циклодекстрином.

Состав и строение синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа и ИК-, ЯМР- спектроскопии, индивидуальность – тонкослойной хроматографией.

**Ключевые слова:** амиды, адамантанкарбонилхлорид, пиперидин, морфолин, фенилпиперазин, дифенилметилпиперазин.

Несмотря на огромный ассортимент используемых лекарств и трудности при создании новых препаратов, актуальность исследований, нацеленных на разработку эффективных и качественных биологически активных веществ, на сегодняшний день неоспорима. Причины, которые побуждают заниматься данной проблемой, различны: ослабление иммунной системы человека, быстрое распространение опасных вирусных инфекций, ухудшение экологического состояния окружающей среды, а также резистентность опасных микроорганизмов к уже существующим лекарственным препаратам.

В связи с этим, одной из приоритетных задач синтетической органической химии является синтез новых соединений с оригинальной структурой, которые обладают комплексом прогнозируемых свойств. Поиск новых эффективных лекарственных веществ включает в себя приемы модификации уже существующих веществ с выраженными фармакологическими свойствами или создания абсолютно новых классов органических соединений. Введение в молекулу потенциального лекарственного вещества дополнительной фармакофорной группы может «привить» ему нужную биоактивность или даже уменьшить побочные свойства такие, как токсичность.

Данное научное исследование посвящено разработке методов синтеза нового поколения биологически активных веществ.

Амиды – производные оксокислот (как карбоновых, так и минеральных), формально являющиеся продуктами замещения гидроксильных групп -ОН кислотной функции на аминогруппу (незамещенную и замещенную); рассматриваются также как ацилпроизводные аминов. Соединения с одним, двумя или тремя ацильными заместителями у атома азота называются первичными, вторичными и третичными амидами, вторичные амиды именуется также имидами.

Амиды карбоновых кислот – карбоксамиды  $\text{RCO-NR}^1\text{R}^2$  (где  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^2$  – водород, ацил либо алкильный, арильный или другой углеводородный радикал) обычно именуется амидами. Они играют важную роль в природе [1]. Молекулы природных пептидов и белков построены из  $\alpha$ -аминокислот с участием амидных групп – пептидных связей.

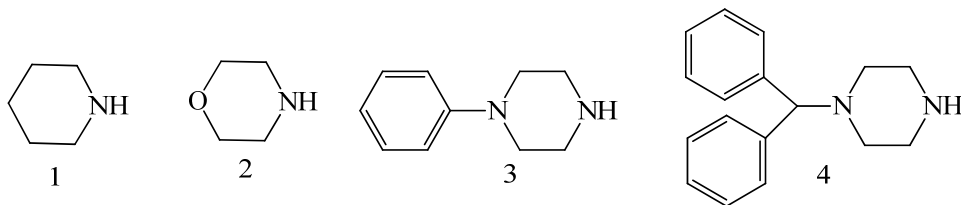
За прошлые два десятилетия биомедицинский интерес к N-алкиламидам чрезвычайно увеличился. Связь в амидах, имеется  $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$  в полипептидах и белках, которая называется пептидной. Из-за особенностей резонанса, связи амида плоские и относительно устойчивые, обладают частичными двойными связями и большим дипольным моментом.

Благодаря многим исследованиям стало ясно, что эти физиологически активные молекулы обладают широким функциональным спектром посредством многократных механизмов действия.

Амиды, таким образом, становится новой группой лекарств (как олигопептиды, -сахариды и -нуклеотиды), обладая различными свойствами. У амидов выявлено несколько функциональных действий, которые делают их весьма перспективными в разработке новых препаратов.

Среди производных амидов найдены вещества с противосудорожными [2], анальгетическими [3], противогрибковыми [4] и антибактериальными [5, 6] свойствами.

Циклическими аминами, вовлеченными в реакцию Шоттен-Баумана определены пиперидин (1), морфолин (2), фенилпиперазин (3), дифенилметилпиперазин (4):



Пиперидин (1) впервые выделен из перца. Пиперидиновый фрагмент является составной частью большого количества алкалоидов. Так, пиперидиновый цикл входит в состав алкалоида кониина, содержащегося в болиголове пятнистом, в состав пиперина, который придаёт жгучий вкус черному перцу. Также в *Solenopsin* токсине Огненных муравьёв. Пиперидин

широко используется в качестве растворителя, катализатора, строительного блока для фармацевтических препаратов. Например: пароксетин, респеридон, метилфенидат, тиоридазин, галоперидол, дроперидол. Пиперидин (1) является биологически активным веществом, постоянно присутствующим в организме животных и человека. В организме позвоночных он синтезируется из диаминомонокарбоновой кислоты лизина через стадию образования пипекотиновой кислоты [7-9].

Морфолин (2) ингибирует ферменты, участвующие в биосинтезе стеролов в клетке гриба  $\delta$ -14-редуктазу и  $\delta$ -7,8-изомеразу, уменьшает содержание эргостерола, способствует накоплению аномальных неплоскостных стереоизомеров стеролов, нарушая структуру клеточной мембраны гриба. Морфолины в зависимости от концентрации могут оказывать фунгистатическое или фунгицидное действие, обусловленное нарушением образования клеточной мембраны гриба. Стоит отметить, что морфолин широко используется в органическом синтезе, в частности, в производстве антибиотика *linezolid* и противоракового препарата *gefatinib (Iressa)*.

Фенилпиперазины (3) – химический класс антидепрессантов, которые обладают выраженной избирательностью действия, причем наиболее мощным фармакологическим эффектом этих препаратов является блокада рецепторов 5HT<sub>2A</sub>. Другие антидепрессивные средства такие, как фенилпиперазин (нефазодон) или тразодон (дезирел), несмотря на отсутствие побочных эффектов, не столь широко применяются для профилактики мигрени. Антидепрессанты, как, впрочем, и бета-адреноблокаторы, эффективны при мигрени (или головной боли напряжения), сопровождающейся психогенными вегетативно-сосудистыми кризами (паническими атаками). Из литературных исследований, полученных канадскими учеными в 1968 г., 1-(циклопропанкарбонил)-4-фенилпиперазин [10] обладает гипертензивными свойствами, а также оказывает благоприятное воздействие на сердечно-сосудистую систему.

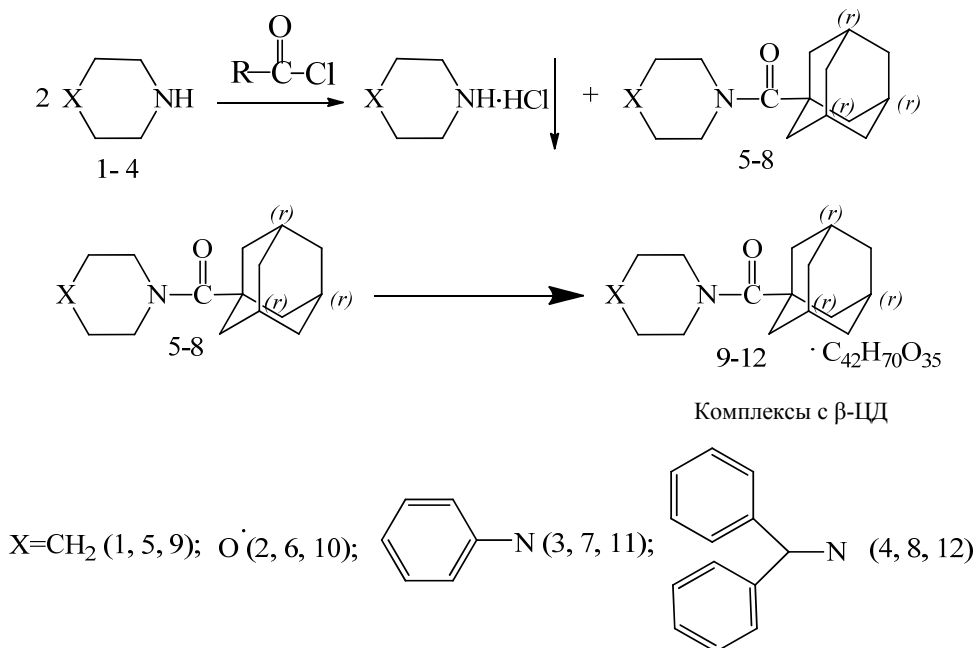
В продолжении работ по синтезу биологически активных амидов [11] в рамках настоящей работы получены амиды адамантанкарбоновой кислоты.

Известно, что производные адамантана проявляют биоактивность, которая включает противовирусные [12-14], антибактериальные [15-17], противовоспалительные активности [18,19], ингибирование центральной нервной системы 11 $\beta$ -HSD1 [20,21].

С целью синтетической сборки фармакофорных структурных фрагментов, придающих молекуле заданный тип биоактивности, проведена целенаправленная модификация, позволяющая объединить в одну молекулу такие фармакофорные группы, как адамантановый и пиперидиновый, морфолиновый, фенилпиперазиновый и дифенилметилпиперазиновый фрагменты, что, очевидно, может привести к новым потенциально биологически активным соединениям. С этой целью нами проведено ацилирование пиперидина (1), морфолина (2), фенилпиперазина (3), дифенилметилпиперазина (4) с адамантанкарбонилхлоридами по Шоттен-Бауману. Реакцию проводили в



абсолютном бензоле при охлаждении. Амин : ацилирующий агент взяты в соотношении 2:1.



Реакционную смесь перемешивают в течение 1 ч. Контроль за ходом реакции проводили по ТСХ. Выпавший осадок гидрохлоридов исходных аминов отфильтровывали, маточник упаривали досуха, остаток представляет собой целевые продукты реакции – амиды карбоновых кислот (5-8).

Синтезированные амиды выделены, очищены и охарактеризованы на основании данных ИК, ЯМР<sup>13</sup>С- спектроскопии, индивидуальность – тонко-слойной хроматографией. Выходы, данные R<sub>f</sub>, элементного микроанализа и ИК спектроскопии представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Выход, R<sub>f</sub>, данные микроанализа и ИК спектроскопии амидов (5-8)

Соединение	Выход, %	R <sub>f</sub> , *элюент	Т.пл., °С	ИК спектр $\nu$ , см <sup>-1</sup>		Брутто формула
				C=O	C-H	
5	61,0	0,87	90-91	2899,0	1615,8	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO
6	78,74	0,86	119-120	2903,5	1628,1	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub>
7	76,38	0,78	132-133	2903,1	1613,3	C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O
8	71,88	0,78	145-147	2905,4	1628,0	C <sub>29</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O
*Элюент: бензол : диоксан = 3 : 2.						

В ИК-спектрах амидов (5-8) исчезает полоса поглощения N-H при 3500-3300 см<sup>-1</sup>, наблюдается интенсивная полоса поглощения карбонила амидной группы (C=O) в области 1613-1628 см<sup>-1</sup>, а также полоса поглощения в области 2899-2905 см<sup>-1</sup>, которая свидетельствует о валентных колебаниях насыщененной метиленовой группы. С целью изучения биологической активности синтезированы комплексы включения амидов с β-циклодекстрином.

В спектре ЯМР<sup>13</sup> С целевых амидов адамантанкарбоновой кислоты (таблица 2) наблюдается наличие синглетных сигналов карбонила амидной группы наблюдается при 175,53-175,92 м.д. ( таблица 2).

Таблица 2 – Значения химических сдвигов атомов углерода в спектрах ЯМР <sup>13</sup>С амидов (5-8)

Со- еди- не- ние	Химические сдвиги (CDCl <sub>3</sub> ), δ, м.д.							
	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	Адамантил	C=O	C-Ph
5	46,48	26,41	24,86	26,41	46,48	C <sub>9</sub> 41,72; C <sub>10,18,17</sub> 39,11; C <sub>11,13,15</sub> 28,61; C <sub>12,14,16</sub> 36,75;	175,53	–
6	46,21	26,57	–	24,33	46,12	C <sub>9</sub> 41,83; C <sub>10,18,17</sub> 39,17; C <sub>11,13,15</sub> 28,56; C <sub>12,14,16</sub> 36,71;	175,68	–
7	50,08	45,10	–	45,10	50,08	C <sub>15</sub> 41,76; C <sub>16,23,24</sub> 39,19; C <sub>17,19,21</sub> 28,55; C <sub>18,22,20</sub> 36,72;	175,87	C <sub>9</sub> 150,59; C <sub>8,12</sub> 116,70; C <sub>9,11</sub> 129,39; C <sub>10</sub> 120,95;
8	52,47	45,49	–	45,49	52,47	C <sub>22</sub> 41,69; C <sub>23,30,31</sub> 39,09; C <sub>24,26,28</sub> 28,49; C <sub>25,27,29</sub> 36,67;	175,77	дифенил C <sub>8,16</sub> 142,46; C <sub>9,13,17,21</sub> 127,96; C <sub>10,12,18,20</sub> 128,73; C <sub>11,19</sub> 127,23;

Синтезированные амиды представляют кристаллические соединения, на основе изучения антимикробной и фунгицидной активности *in vitro* в отношении музейных тест-штаммов. Было показано, что все амиды адамантанкарбоновой кислоты подавляли рост культур *S.albicans* ATCC 10231, тем самым установлена их фунгицидная 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 KBr. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C зарегистрированы на спектрометре JNM-ECA400 фирмы «JEOL» (400 и 100.8 МГц соответственно) в CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт – ГМДС.

*1-(4-адамантанкарбониламид)пиперидина (5).* В двухгорлую круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой помещают 1 г (0,0117 моль) пиперидина в 20 мл абсолютного бензола. К данному раствору при помощи делительной воронки прикапывают 1,17 г (0,0059 моль) адамантанкарбонилхлорида, предварительно растворенного в 20 мл абсолютного бензола. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч. Ход реакции контролируют по ТСХ. Наблюдается интенсивное образование белого осадка гидрохлорида пиперидина, который по окончании реакции отфильтровывается на воронке Шотта, а маточный раствор концентрируется на ротормном испарителе под вакуумом водоструйного насоса. Маслообразный остаток при стоянии кристаллизуется. Получают 0,61 г (61 % от теоретического) 1-(4-адамантанкарбониламид)пиперидина (5) в виде белых кристаллов с т.пл. 90-91 °С,  $R_f$  0,87 ( $Al_2O_3$ , элюент – бензол:диоксан-3:2).

*Комплекс с  $\beta$ -циклодекстрином адамантанкарбониламид пиперидина (9).* Смешивают горячие растворы 0,2 г (0,00081 моль) 1-(4-адамантанкарбонил-амид)пиперидина в 10 мл этилового спирта и 0,92 г (0,00081 моль)  $\beta$ -циклодекстрина в 30 мл дистиллированной воды. Смесь помещают в сушильный шкаф, выпаривают этанол и воду при 50-55 °С, получают 0,97 г комплекса включения адамантанкарбониламид пиперидина (9) с  $\beta$ -циклодекстрином.

*1-(4-адамантанкарбониламид)морфолина (6).* В круглодонную, двугорлую колбу объемом 100 мл, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой помещают 1 г (0,0115 моль) морфолина в 20 мл абсолютного бензола и прикапывают медленно при охлаждении раствор 1,13 г (0,0057 моль) адамантанкарбонилхлорида, предварительно растворенного в 20 мл абсолютного бензола. Наблюдается разогревание реакционной смеси и интенсивное образование белого осадка. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч. Выпавший осадок отфильтровывается на воронке Шотта, маточный раствор концентрируется на ротормном испарителе. Получают 1,27 г (78,74 % от теоретического) 1-(адамантанкарбониламид)-морфолина (6) в виде белых кристаллов с т.пл. 119-120°С,  $R_f$  0,86 (элюент – бензол-диоксан – 3:2).

*Комплекс с  $\beta$ -циклодекстрином адамантанкарбониламид морфолина (10).* Смешивают горячие растворы 0,2 г (0,00080 моль) 1-(4-адамантанкарбониламид)морфолина в 10 мл этилового спирта и 0,91 г (0,00080 моль)  $\beta$ -циклодекстрина в 30 мл дистиллированной воды. Смесь помещают в сушильный шкаф, выпаривают этанол и воду при 50-55 °С, получают 1,0 г комплекса включения адамантанкарбониламид морфолина (10) с  $\beta$ -циклодекстрином.

*1-(4-адамантанкарбониламид)фенилтиперазина (7).* В двухгорлую круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой помещают 1,5 г

(0,00925 моль) фенилпиперазина в 20 мл абсолютного бензола. К данному раствору при помощи делительной воронки прикапывают раствор 0,92 г (0,00462 моль) адамантанкарбонилхлорида, предварительно растворенного в 30 мл абсолютного бензола. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч. Ход реакции контролируют по ТСХ. Наблюдается интенсивное образование белого осадка гидрохлорида фенилпиперазина, который по окончании реакции отфильтровывается на воронке Шотта, а маточный раствор концентрируется на роторном испарителе под вакуумом водоструйного насоса. Получают 1,96 г (76,38 от теоретического) 1-(4-адамантанкарбониламид)фенилпиперазина (7) в виде белых кристаллов с т.пл. 132-133<sup>0</sup>С, R<sub>f</sub> 0,78 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент – бензол:диоксан-4:1).

*Комплекс с β-циклодекстрином адамантанкарбониламид фенилпиперазина (11).* Смешивают горячие растворы 0,57 г (0,00176 моль) 1-(4-адамантанкарбониламид)фенилпиперазина в 15 мл этилового спирта и 1,99 г (0,00175 моль) β-циклодекстрина в 40 мл дистиллированной воды. Смесь помещают в сушильный шкаф, выпаривают этанол и воду при 50-55<sup>0</sup>С, получают 2,04 г комплекса включения адамантанкарбониламид фенилпиперазина (11) с β-циклодекстрином.

*1-(4-адамантанкарбониламид)дифенилметилпиперазина (8).* В двухгорлую круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой помещают 1,0 г (0,00373 моль) дифенилметилпиперазина в 20 мл абсолютного бензола. К данному раствору при помощи делительной воронки прикапывают раствор 0,37 г (0,00186 моль) адамантанкарбонилхлорида, предварительно растворенного в 30 мл абсолютного бензола. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 2 ч. Ход реакции контролируют по ТСХ. Наблюдается интенсивное образование белого осадка гидрохлорида дифенилметилпиперазина, который по окончании реакции отфильтровывается на воронке Шотта, а маточный раствор концентрируется на роторном испарителе под вакуумом водоструйного насоса. Получают 1,15 г (71,88 от теоретического) 1-(4-адамантанкарбониламид)дифенилметилпиперазина (8) в виде белых кристаллов с т.пл. 145-147<sup>0</sup>С, R<sub>f</sub> 0,78 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, элюент – бензол:диоксан-4:1).

*Комплекс с β-циклодекстрином адамантанкарбониламид дифенилметилпиперазина (12).* Смешивают горячие растворы 0,2 г (0,00046 моль) 1-(4-адамантанкарбониламид)дифенилметилпиперазина в 10 мл этилового спирта и 0,53 г (0,00047 моль) β-циклодекстрина в 30 мл дистиллированной воды. Смесь помещают в сушильный шкаф, выпаривают этанол и воду при 50-55<sup>0</sup>С, получают 0,76 г комплекса включения адамантанкарбониламид дифенилметилпиперазина (12) с β-циклодекстрином.

*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] Электронный ресурс: <https://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/328>. (27.11.17)
- [2] Siddiqui N., Alam M.S., Ahsan W. Synthesis, anticonvulsant and toxicity evaluation of 2-(1H-indol-3-yl)acetyl-N(substituted phenyl)hydrazine carbothioamides and their related heterocyclic derivatives // *Acta Pharma*. 2008. Vol. 58. P. 445-454.
- [3] Galewicz-Walesa K., Pachuta-Stec A. The synthesis and properties of N-substituted amides of 1-(5-methylthio-1,2,4-triazol-3-yl)-cyclohexane-2-carboxylic acid// *Medical Academy in Lublin*. 2003. Vol. 9. P. 118-125.
- [4] Hegab M.I., AbdelFattah A.M., Yousef N.M. Synthesis, X-ray structure and Pharmacological activity of some 6,6-disubstituted chromeno[4,3-b] and chromeno-[3,4-c]-quinolines // *Chemistry in Life Sciences*. 2007. Vol. 340(8). P. 396-399.
- [5] Kushwaha N., Saini R.K., Kushwaha S.K.S. Synthesis of some amide derivatives and their biological activity // *International Journal of ChemTech Research*. 2011. Vol. 3. P. 203-209.
- [6] Firdaus, Husain D., Naid T., Soekamto N., Sumarna S., Islam M.F. Synthesis of piperidine and morpholine amides of ferrulic acid and their bioactivity against P-388 Leukemia cells // *International Journal of ChemTech Research*. 2017. Vol. 10. P. 27-33.
- [7] Chang G.F. // *Biochem. Biophys. Res. Commun*. 1976. Vol. 69. P.174-180.
- [8] Alm B. // *Psychopharmacology*. 1976. Vol. 50. P. 301-304.
- [9] Drucker-Colin R.R., Glacobini E. // *Brain Res*. 1975. Vol. 85. P. 186-189.
- [10] Fried F., Prasad R.N., Gauner A.P. // *J. Med. Chem*. 1967. Vol. 11. P. 1144-1150.
- [11] Ахметова Г.С., Оспанова С.И., Султанова Д.А., Ю В.К., Садырбаева Ф.М., Пралиев К.Д. Синтез новых амидов циклопропанкарбоновой кислоты // *Известия научно-технического общества «КАХАК»*. – 2016. – № 4(55). – С. 24-30.
- [12] Моисеев И.К., Коньков С.А., Овчинников К.А. и др. Синтез и противовирусная активность новых производных адамантанового ряда // *Химико-фармацевтический журнал*. – 2011. – Т. 45, № 10. – С. 9-13.
- [13] Шибнев В.А., Гараев Т.М., Финогенова М.П. и др. Некоторые пути преодоления резистентности вирусов гриппа А к препаратам адамантанового ряда // *Химико-фармацевтический журнал*. – 2012. – Т. 46, № 1. – С. 3-7.
- [14] Danilenko G.I., Votyakov V.I., Andreeva O.T., Shashikhina M.N., Timofeeva M.M., Denisova L.V., Boreko E.I., Novikova M.I. Synthesis and biological activity of adamantane derivatives. V. Virus-inhibiting effect of arylamides of adamantanecarboxylic acids // *Khim. Farm. Zh*. 1976. Vol. 10. P. 60-62; *Chem. Abstr*. 1977. Vol. 86. P. 120855.
- [15] Hassan G.S., El-Emam A.A., Gad L.M., Barghash E.A.M. Synthesis, antimicrobial and antiviral testing of some new 1-adamantyl analogues // *Saudi Pharm. J*. 2010. Vol. 18. P. 123-128.
- [16] Hassan G.S., El-Emam A.A., Gad L.M., Barghash A.M. Synthesis, antimicrobial and antiviral testing of some new 1-adamantyl analogues // *Saudi Pharm. J*. 2010. Vol. 18. P. 123-128.
- [17] Kolocouris N., Kolocouris A., Foscolos G.B. et al. Synthesis and Antiviral Activity Evaluation of Some New Aminoadamantane Derivatives. 2 // *J. Med. Chem*. 1996. Vol. 39. P. 3307.
- [18] Шадрикова В.А., Головин Е.В., Ширяев В.А., Баймуратов М.Р., Рыбаков В.Б., Климошкин Ю.Н. Синтез адамантилсодержащих фенилпиперидинов // *ХГС*. 2015. Т. 51, № 10. С. 891-898.
- [19] Zhu X.-h., Sun J., Wang Sh., Bu W., Yao M.-n., Gao K., Song Y., Zhao J.-y., Lu Ch.-t., Zhang E.-h., Yang Zh.-f., Wen A.-d. Synthesis, crystal structure, superoxide scavenging activity, anticancer and docking studies of novel adamantyl nitroxide derivatives // *J. of Molec. Struc*. 2016. Vol. 1108. P. 611-617.
- [20] Yeh V.S.C., Patel J.R., Yong H., Kurukulasuriya R., Fung S., Monzon K. et al. Synthesis and biological evaluation of heterocycle containing adamantane 11 $\beta$ -HSD1 inhibitors // *Bioorg. Med.Chem.Lett*. 2006. Vol. 16. P. 5414-5419.
- [21] O'Brien-Brown J., Jackson A., Reekie T.A., Barron M.L., Werry E.L., Schiavini P., McDonnell M., Munoz L., Wilkinson Sh., Noll B., Wang Sh., Kassiou M. Discovery and Pharmacological Evaluation of a Novel Series of Adamantyl Cyanoguanidines as P2X7 Receptor Antagonists // *Eur. J. Med. Chem*. 2017. Vol. 21, N 130. P. 433-439.

## REFERENCES

- [1] Jelektronnyj resurs: <https://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/328>. (27.11.17)
- [2] Siddiqui N., Alam M.S., Ahsan W. Synthesis, anticonvulsant and toxicity evaluation of 2-(1H-indol-3-yl)acetyl-N(substituted phenyl)hydrazine carbothioamides and their related heterocyclic derivatives // *Acta Pharma*. 2008. Vol. 58. P. 445-454.
- [3] Galewicz-Walesa K., Pachuta-Stec A. The synthesis and properties of N-substituted amides of 1-(5-methylthio-1,2,4-triazol-3-yl)-cyclohexane-2-carboxylic acid // *Medical Academy in Lublin*. 2003. Vol. 9. P. 118-125.
- [4] Hegab M.I., Abdel Fattah A.M., Yousef N.M. Synthesis, X-ray structure and Pharmacological activity of some 6,6-disubstituted chromeno[4,3-b] and chromeno-[3,4-c]-quinolines // *Chemistry in Life Sciences*. 2007. Vol. 340(8). P. 396-399.
- [5] Kushwaha N., Saini R.K., Kushwaha S.K.S. Synthesis of some amide derivatives and their biological activity // *International Journal of ChemTech Research*. 2011. Vol. 3. P. 203-209.
- [6] Firdaus, Husain D., Naid T., Soekamto N., Sumarna S., Islam M.F. Synthesis of piperidine and morpholine amides of ferrulic acid and their bioactivity against P-388 Leukemia cells // *International Journal of ChemTech Research*. 2017. Vol. 10. P. 27-33.
- [7] Chang G.F. // *Biochem. Biophys. Res. Commun*-1976. Vol. 69. P.174-180.
- [8] Alm B. // *Psychopharmacology*. 1976. Vol. 50. P. 301-304.
- [9] Drucker-Colin R.R., Glacobini E. // *Brain Res*. 1975. Vol. 85. P. 186-189.
- [10] Fried F., Prasad R.N., Gauner A.P. // *J. Med. Chem*. 1967. Vol. 11. P. 1144-1150.
- [11] Ahmetova G.S., Ospanova S.I., Sultanova D.A., Ju V.K., Sadyrbaeva F.M., Praliev K.D. Sintez novyh amidov ciklopropankarbonovoj kisloty // *Izvestija nauchno-tehnicheskogo obshhestva «KAHAK»*. 2016. N 4(55). P. 24-30.
- [12] Moiseev I.K., Kon'kov S.A., Ovchinnikov K.A. i dr. Sintez i protivovirusnaja aktivnost' novyh proizvodnyh adamantanovogo rjada // *Himiko-farmaceuticheskij zhurnal*. 2011. Vol. 45, N 10. P. 9-13.
- [13] Shibnev V.A., Garaev T.M., Finogenova M.P. i dr. Nekotorye puti preodolenija rezistentnosti virusov grippa A k preparatam adamantanovogo rjada // *Himiko-farmaceuticheskij zhurnal*. 2012. Vol. 46, N 1. P. 3-7.
- [14] Danilenko G.I., Votyakov V.I., Andreeva O.T., Shashikhina M.N., Timofeeva M.M., Denisova L.V., Boreko E.I., Novikova M.I. Synthesis and biological activity of adamantane derivatives. V. Virus-inhibiting effect of arylamides of adamantanecarboxylic acids // *Khim. Farm. Zh*. 1976. Vol. 10. P. 60-62; *Chem. Abstr*. 1977. Vol. 86. P. 120855.
- [15] Hassan G.S., El-Emam A.A., Gad L.M., Barghash E.A.M. Synthesis, antimicrobial and antiviral testing of some new 1-adamantyl analogues // *Saudi Pharm. J*. 2010. Vol. 18. P. 123-128.
- [16] Hassan G.S., El-Emam A.A., Gad L.M., Barghash A.M. Synthesis, antimicrobial and antiviral testing of some new 1-adamantyl analogues // *Saudi Pharm. J*. 2010. Vol. 18. P. 123-128.
- [17] Kolocouris N., Kolocouris A., Foscolos G.B. et al. Synthesis and Antiviral Activity Evaluation of Some New Aminoadamantane Derivatives. 2 // *J. Med. Chem*. 1996. Vol. 39. P. 3307.
- [18] Shadrikova V.A., Golovin E.V., Shirjaev V.A., Bajmuratov M.R., Rybakov V.B., Klimochkin Ju.N. Sintez adamantilsoderzhashhih fenilpiperidinov // *HGS*. 2015. Vol. 51, N 10. P. 891-898.
- [19] Zhu X.-h., Sun J., Wang Sh., Bu W., Yao M.-n., Gao K., Song Y., Zhao J.-y., Lu Ch.-t., Zhang E.-h., Yang Zh.-f., Wen A.-d. Synthesis, crystal structure, superoxide scavenging activity, anticancer and docking studies of novel adamantyl nitroxide derivatives // *J. of Molec. Struc*. 2016. Vol. 1108. P. 611-617.
- [20] Yeh V.S.C., Patel J.R., Yong H., Kurukulasuriya R., Fung S., Monzon K. et al. Synthesis and biological evaluation of heterocycle containing adamantane 11 $\beta$ -HSD1 inhibitors // *Bioorg. Med. Chem.Lett*. 2006. Vol. 16. P. 5414-5419.
- [21] O'Brien-Brown J., Jackson A., Reekie T.A., Barron M.L., Werry E.L., Schiavini P., McDonnell M., Munoz L., Wilkinson Sh., Noll B., Wang Sh., Kassiou M. Discovery and Pharmacological Evaluation of a Novel Series of Adamantyl Cyanoguanidines as P2X7 Receptor Antagonists // *Eur. J. Med. Chem*. 2017. Vol. 21, N 130. P. 433-439.

### Резюме

*К. Д. Пралиев, Д. А. Абдамбаев,  
У. М. Датхаев, М. Т. Омырзаков, Г. С. Ахметова*

#### АДАМАНТАНКАРБОНҚЫШҚЫЛЫНЫҢ БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ АМИДТЕРІНІҢ СИНТЕЗІ

Осы зерттеудің аясында цикліді аминдердің пиперидин, морфолин, фенилпиперазин және дифенилметилпиперазин қатарын адамантанкарбонилхлоридпен Шоттен-Бауман бойынша ацилирлеу арқылы адамантанкарбонқышқылының амидтері синтезделді.

Реакция абсолюттік бензолда салқындату арқылы жүзеге асырылды. Амин:ацилирлеуші агент қатынасы 2:1 алынды.

Синтезделген қосылыстардың құрамы мен құрылысы элементтік сараптама және ИҚ, ЯМР спектроскопия, ал жекешелігі - жұқа қабатты хроматография әдісімен дәлелденді.

**Түйін сөздер:** амидтер, адамантанкарбонилхлорид, пиперидин, морфолин, фенилпиперазин, дифенилметилпиперазин.

### Summary

*K. D. Praliyev, D. A. Abdambayev,  
U. M. Datkhayev, M. T. Omyrzakov, G. S. Akhmetova*

#### SYNTHESIS OF BIOLOGICALLY ACTIVE AMIDES OF ADAMANTAN CARBOXYLIC ACID

Within of this study, amides of adamantanecarboxylic acid were synthesized by acylation of a number of cyclic amines: piperidine, morpholine, phenylpiperazine and diphenylmethyl piperazine under the conditions of the Schotten-Baumann reaction.

The reaction was carried out in absolute benzene with cooling and the ratio amine: acylating agent = 2: 1.

The composition and structure of the synthesized compounds were confirmed by elemental analysis and IR, NMR spectroscopy, individuality - by thin-layer chromatography.

**Key words:** amides, adamantanecarbonyl chloride, piperidine, morpholine, thiomorpholine, phenylpiperazine, diphenylmethyl piperazine



*Devoted to 90<sup>th</sup> anniversary of birth and  
light memory of dear teacher, great and  
a kind man, academician of NAS of RK  
Bulat Akhmetovich ZHUBANOV*

UDK 541.64

B. A. ZHUBANOV, M. B. UMERZAKOVA<sup>1</sup>, G. I. BOIKO<sup>2</sup>,  
O. A. ALMABEKOV<sup>3</sup>, V. D. KRAVTSOVA<sup>1</sup>, R. F. MUKHAMEDOVA<sup>2</sup>,  
A. SH. ZAINULINA<sup>3</sup>, R. M. ISKAKOV<sup>2</sup>, R. B. SARIEVA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>JSC "A. B. Bekturov Institute of Chemical Sciences", Almaty, Republic of Kazakhstan,

<sup>2</sup>NCJSC "K. I. Satpaev Kazakh National Research University", Almaty, Republic of Kazakhstan,

<sup>3</sup>JSC "Almaty Technological University", Almaty, Republic of Kazakhstan

## CATALYTIC SYNTHESIS OF ALICYCLIC POLYIMIDES

**Abstract.** A brief review of the works on one-stage catalytic synthesis of alicyclic polyimides, copolyimides and compositions based on them in phenol and amide solvents in presence of carboxylic acids, tertiary amines, metal salts, etc., is presented.

**Key words:** alicyclic polyimide, one-stage synthesis, catalyst, phenol solvent, amide solvent, kinetics.

P. T. Anastas and J. C. Warner formulated 12 principles of green chemistry [1], including: where possible, intermediate products should be avoided; catalytic processes should always be preferred.

In Institute of Chemical Sciences (IChS) work on the catalytic method for the synthesis of alicyclic polyimides was initiated by academician of the NAS of RK B. A. Zhubanov in the 70s of last century. The use of catalysts allowed the synthesis of polyimides, consisting of two stages – polyacylation and polycyclisation, in one volume without isolation of the intermediate product (polyamide acid), accelerate the polycondensation process, increase the molecular mass (MM) of the final polyimide, and obtain a soluble polymer in a number of organic solvents. To intensify the process of formation of alicyclic polyimides, various catalysts and catalytic systems of nucleophilic and electrophilic nature were developed: carboxylic and organophosphorous acids, Lewis acids, metal oxides and hydroxides, tertiary amines, acid amides, azo compounds, etc. Synthesis was carried out



at temperatures of 160–190 °C in protolytic solvents – phenol and its substituted, by the interaction of alicyclic dianhydrides (tricyclodecene tetracarboxylic acid dianhydride – benzene and maleic anhydride adduct (AB), its alkyl, aryl, halogenated derivatives) with aromatic or aliphatic diamines for 4–6 h [2, 3].

As acid catalysts mono-, di- and tetracarboxylic aliphatic and aromatic acids were studied. The experiments showed that in the presence of carboxylic acids, the reaction proceeds much faster than the non-catalytic reaction and ends in 4–5 h in almost 100% alicyclic polyimide formation [3,4]. At the same time in catalytic conditions, the MM of the polymer increases from 55000 in the absence of a catalyst to 150000–330000. In the series of aliphatic acids, the most effective catalyst is acetic, and in the aromatic series– benzoic acid. From a comparison of the catalytic activity of mono- and dicarboxylic acids, it follows that monocarboxylic acids are the more effective catalysts. The use of tri- and tetracarboxylic acids leads to a certain decrease in the MM (viscosity) of polyimides. This is probably due to the fact that polyfunctional acids act as a competing agent for the basic monomer – the dianhydride of the alicyclic tetracarboxylic acid in a condensation reaction with diamine; as a result the monomeric equivalence in the reaction mixture is impaired and the viscosity of the polymer decreases [2, 5].

In addition to carboxylic acids, a wide variety of organophosphorus compounds such as diphenylphosphine, phenylphosphonic, phenylcyclohexylethylphosphonic, 2,6-dimethyltetrahydrothiopyranol-4-phosphonic, sulfide-2,6-diphenyltetrahydrothio-pyranol-4-phosphonic, sulfone-2,6-diphenyltetrahydro-

thiopyranol-4-phosphonic acid, etc was fused. It was been shown



that a group structurally similar to the carboxyl group has a predominant role in the catalytic action [2, 5].

Analysis of the results obtained with the use of organophosphorus acids showed that the most active catalyst is diphenylphosphine, which facilitates the formation of an alicyclic polyimide with a MM of more than 700 000. Based on the data on the molecular masses of synthesized polyimides, it can be noted that, in comparison with carboxylic acids, the use of organophosphorus acids leads to the production of polymers with higher molecular mass. In some cases, polyimides synthesized in the presence of organophosphorus acids have fire resistance.

To elucidate the peculiarities of the catalytic action of acids of different nature and acidity in the interaction of alicyclic dianhydrides with diamines, the kinetics of the high-temperature polyacylation reaction were studied [2, 5]. On the basis of the carried studies, it was found that with increasing acid strength in proton-containing solvents, there is a tendency to increase the process speed. Carboxylic acids are less effective catalysts for the reaction of polyacylation compared to organophosphorus.



**Лаборатория синтеза полимеров, февраль 1989 г.**

Based on the results of a study of the mechanism of this process on the model compounds [6–8], it was concluded that the catalytic effect of acid in real polymer systems probably reduces an increase in chain growth rate due to the catalysis of both monomeric and polymeric provides anhydride groups. This is confirmed by the growth of the rate constant of the reaction with addition of carboxylic acids and a significant increase in the MM of the polyimide in the presence of catalysts [2, 5].

The authors of this article paid much attention to the synthesis of polyheterochain polymers in the presence of Lewis acids, some oxygen-containing compounds (oxide, hydroxide, crystalline hydrate), the formation of which is possible as a result of the interaction of Lewis acids with water in phenolic solvents [2, 3, 9–11].

An analysis of the results obtained on the effect of Lewis acids on the reduced viscosity of tricyclodecene tetracarboxylic acid polyimides showed that the introduction of catalysts into the reaction mixture leads to a significant increase in the molecular mass of the polymer over time and is largely determined by the concentration of the catalyst. It was found that for 4–6 h in the presence of Lewis acids, the viscosity of the polyimide reaches a value of 2–3 dL/g. The use of the catalyst reduces the synthesis time by 2–4 h and increases the MM of the polymer from 60,000 in the absence of the catalyst to 160–460 thousand, depending on the catalyst used. By efficiency in the synthesis of polyimides, the catalysts are arranged in a row:  $\text{SnCl}_4 > \text{TiCl}_4 > \text{SbCl}_5 > \text{Sn}(\text{OH})_4 > \text{FeCl}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{FeO} > > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{AlF}_3 \approx \text{ZnCl}_2 > \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

An investigation of the effect of the nature of the dianhydride as well as the diamine component on the MM revealed that replacing the hydrogen atom in the AB molecule with an isopropyl group leads to a decrease in the molecular mass of the polymer. Based on aliphatic diamines, it was not possible to obtain polyimides with a high MM. It is apparently due to the occurrence of a salt formation reaction between the catalyst and the diamine, which leads to a violation of the equivalence of the starting compounds. In the series of aromatic diamines, characterized by lower  $pK_a$  values in comparison with aliphatic diamines, polyimides with sufficiently high intrinsic viscosity values were synthesized. Polymers with the highest MM were obtained on the basis of AB and diaminodiphenyloxide in a phenol solution [2, 11].

The study of the kinetics of high-temperature one-step synthesis of alicyclic polyimide in phenolic solvents in the presence of chlorine tin was done. Parallel titration of sample of model compounds – aminogroups with conductometric and carboxyl groups by potentiometric methods, allowed the authors to determine the kinetic parameters of both sequentially parallel stages separately [11–13]. It was found that the catalyst accelerates both processes, but to a greater extent its catalytic effect affects the stage of formation of amido acids.

Based on kinetic studies of the formation of polyimides of tricyclodecene tetracarboxylic acids, a general scheme of the mechanism of catalyzing the acylation of diamines with low-active alicyclic dianhydrides and cyclodehydration of amidoacids in protolytic solvents in the presence of basic catalysts (tertiary amines) was proposed in [2]. As it was established [2, 14, 15], tertiary amines efficiently accelerate both stages of this process. The effect on the catalytic activity of both the basicity and the spatial structure of tertiary amines was shown. It was found that the most effective catalyst is pyridine having the most spatially accessible nitrogen atom, despite its low basicity in comparison with triethylpyridine, in which the basicity is 2 times higher than that of pyridine or N,N-dimethylaniline, which basicity is equal to pyridine.

As is known, most chemical processes, including the preparation of heat-resistant polymers, are carried out in amide solvents, and therefore it was of interest to study the possibility of using these solvents in the creation of tricyclodecene tetracarboxylic acid polyimides in a one-stage catalytic process. Synthesis of polyimides was carried out in N,N'-dimethylformamide (DMFA), N,N'-dimethylacetamide (DMAA), N-methyl-2-pyrrolidone (MP) in the presence of triethylamine and pyridine active catalysts for the synthesis of alicyclic polyimides in high boiling solvents, at a temperature of 120–140 °C [2, 15]. As starting materials, 7-fluoro-, 7-chloro-tricyclodecene tetracarboxylic acid dianhydrides – adduct of fluoro-, chlorobenzen – (AFB, AChB, respectively), AB and aromatic, aliphatic diamines were chosen [16, 17]. It was found that under conditions of catalytic polycondensation, the molecular weight of polyimides synthesized on the basis of highly basicity (aliphatic) diamines was first significantly increased; it can be explained by the growth of MM in the first stage of the process – acylation – due to the catalytic action of tertiary amines, as well as

more complete interaction of terminal functional groups during the course of the second cyclizing stage, which is caused by a decrease in the probability of the side processes of salt formation observed in a two-stage synthesis method [16].

The studies carried out on the effect of the nature of the solvent and tertiary amines on the molecular weight of the polyimide showed that the best results were obtained by carrying out the reaction in DMAA in the presence of triethylamine. In order to obtain a polyimide with optimal properties, a smaller amount of triethylamine is needed in comparison with pyridine, in addition, in its presence the process is completed faster [16–18]. The revealed results on the influence of the nature of the tertiary amine on the molecular weight in the DMAA medium differ from those, as mentioned above, in protolytic solvents, which, apparently, is related to the nature of the solvent.

Comparison of the viscosity characteristics of polymers obtained on the basis of the diamines and dianhydrides studied shows that in the DMAA medium in the presence of tertiary amines, better results are obtained in the case of more reactive AFB and diaminodiphenyl ether (DADPhE) [16,17].

Kinetic studies were carried out to determine the catalytic role of tertiary amines in acylation and cyclodehydration reactions in amide solvents [16, 17]. In studying of acylation reaction, the course of the process was controlled by the rate of decrease in the concentration of terminal amino groups [19], the cyclization process was controlled by the rate of imide cycle formation, fixing the changes in the intensity of the  $1380\text{ cm}^{-1}$  band in IR spectra [20]. It was shown that the introduction of tertiary amines into the reaction system leads to some acceleration of the interaction of the above monomers. The rate constants in the case of triethylamine are almost 2 times higher than the reaction rate constant in the presence of pyridine. It confirms the influence of the basicity of amines on their catalytic activity. At the same time, the molecular weight of the polymers increases by a factor of 2–2.5 compared with the non-catalytic process. It was revealed that the reactivity of dianhydrides is increased in the acylation reaction in polar aprotic solvents in a series: AFB>AChB> AB. It coincides with a number of activities established in other media [15, 21]. The mechanism of action of tertiary amines in this case is due to an increase in the nucleophilicity of the nitrogen properties of the amino group of the diamine.

A more significant catalytic effect of tertiary amines was observed in the study of the cyclodehydration reaction proceeding in parallel with acylation. It is shown that the process of cyclodehydration proceeds is faster in the case of polyamide acids (PAA) based on aliphatic diamines, and the dianhydrides form the following series in their activity: AFB>AB>AChB [16,17].

Complex studies were carried out to obtain polyimides based on tricyclocene tetracarboxylic acid dianhydrides and diamines in amide solvents in a one-step process in the presence of carboxylic acids [16, 17]. As catalysts, acetic, benzoic, phthalic, pyromellitic and pyridinecarboxylic acids were used [22–24]. It was established that carboxylic acids under the conditions of a single-stage synthesis cause the formation to accelerate and increase the molecular mass of

polyimides. Their accelerating effect is observed both at the stage of acylation and cyclodehydration. Monocarboxylic aromatic acid (benzoic) is more effective than di- and tetracarboxylic and acetic acids; its presence leads to an increase in the polymer viscosity by 2–3.5 times. The use of an aliphatic acid and an increase in the number of carboxyl groups in the acid leads to a certain decrease in the molecular weight due to their competing interaction with the diamine, accompanied by the formation of an unreactive salt [20, 25].

It is shown that the most high-molecular polymers are formed on the basis of AFB and DADPhE in DMAA, then AB and AChB, respectively. It should be noted that if in a two-stage method, polymers based on the AFB, AChB, AB and aliphatic diamines are formed with an intrinsic viscosity value of 0.24–0.30 dL/g in one-stage synthesis in the presence of carboxylic acids; the viscosity of the polymers was increased in 3–4 times [16,17].

Particular attention was paid to studies of the effect of pyridinedicarboxylic acids on the process. It is connected with the great uniqueness of these compounds, which have two different functional groups in the structure. To determine the catalytic role of isonicotinic acid, a comparative study of the kinetics of the process of polyacylation of DADPhE with AB dianhydride and the imidization of PAA in the presence of isonicotinic, benzoic acids, pyridine and without a catalyst in DMAA was carried out. It is shown that the rate constants for the reaction of polyacylation in the presence of isonicotinic acid are more than 2 times higher than those in its absence. In the presence of benzoic acid and pyridine, taken for the purpose of modeling and differentiating the functional groups of isonicotinic acid, the rate of this reaction is lower in comparison with pyridine carboxylic acid. To a greater extent, isonicotinic acid affects the process of conversion of the polyamide acid into polyimide. In addition, the rate of imidization reaction in its presence is higher in comparison with benzoic acid and pyridine [16, 23].

When carrying out research to improve the physicomechanical properties of alicyclic polyimides using plasticizers – phosphorus-containing compounds (triphenyl- and tricresyl phosphate), it was found that in addition to an extreme change in these properties of polymers, an increase in the intrinsic viscosity occurs. It was found that the viscosity of the polyimide based on AB and DADPhE in the presence of 5 mas. % triphenyl phosphate (TPP) in DMAA reached a value of 1.8 dL/g. The study of the kinetics of the formation of alicyclic polyimide in the presence of TPP revealed that this compound affects both the acylation reaction and the imidization reaction. At the same time, the increase in the rate of cyclodehydration is greater in comparison with the rate of the acylation reaction, and the values of the apparent activation energy of both stages were decreased [16].

The accumulated experience in the one-stage catalytic synthesis of alicyclic polyimides was used in further studies.

A modification of an alicyclic polyimide based on tricyclodecene tetracarboxylic acid dianhydride and 4,4'-diaminodiphenyl ether with polyaniline (PANI), polyaniline, doped nonylnaphthylsulfonic acid (PANI/NNSA), polyaniline

composite with  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SnO}_2$  ( $\text{PANI/TiO}_2$ ,  $\text{PANI/SnO}_2$ ) was done. It was found that the presence of polyaniline leads to a change in the basic properties of polyimide films. There is an increase in the ability of the film to metallization. This is due to the formation in the metallization process of metal clusters, in particular of silver, which are larger in size than metal particles in a polyimide film obtained in the absence of polyaniline. Optical and electrical properties of silver-metallised polyimide films undergo more significant changes. The specific volume of resistance for polymer non-metallized compositions with polyaniline is changed by two orders of magnitude [26–30].

When studying the features of synthesis of polyimide in a polar aprotic solvent of amide type (DMAA) in the presence of PANI, and PANI/NNSA, as well as  $\text{PANI/TiO}_2$  composite, it has been found that these forms of the electrically conductive polymer have a catalytic effect on the course of the polyimide formation in addition to affecting the basic properties. It is shown that the polymer with higher viscosity characteristics is formed in the presence of  $\text{PANI/SnO}_2$ . This reduces the duration of the synthesis in comparison with the formation of the polymer in the absence of a modifier for 70 min, a decrease in temperature from 140 to 100 °C [26–30]. The kinetics of single-stage synthesis of alicyclic polyimide in the presence of PANI, PANI/NNSA, and nanocomposites  $\text{PANI/SnO}_2$ ,  $\text{PANI/TiO}_2$  in DMAA was studied. It was found that the modifiers have practically no effect on the acylation reaction, their activating action is noticeably manifested at the stage of cyclodehydration. The rate of the imidization reaction in the presence of PANI is lower in comparison with the doped polyaniline, which is due to the influence of the acid groups of the dopant. It was found that  $\text{PANI/SnO}_2$  is more active in the polycondensation process.

The optimal method for the preparation of polyimides based on tricyclodecene tetracarboxylic acid dianhydrides and aliphatic diamine is carrying of synthesis in polar aprotic solvents of amide type in the presence of catalytic amounts of isonicotinic acid [16, 23]. Typically, polyimides are formed with an imidization degree of about 80–85 % and an intrinsic viscosity of 0.85–0.92 dl/g (starting solvents for the synthesis are – DMAA and MP).

In order to increase the viscosity characteristics of the polymer, a different amount of polyamidoacids (PAA) of the aromatic structure, based on the pyromellitic, benzophenone and diphenyloxyltetracarboxylic acid dianhydrides with DADPhE, was introduced at the completion stage of the synthesis, since it was previously shown that in the presence of acid catalysts, the molecular weight of the alicyclic polyimide significantly increases [2, 16]. Studies have shown that 15–17 % by weight of PAA can be introduced into the polyimide solution as much as possible; it 5–7 % higher compared to aromatic diamine-based polyimides. This can be explained by the greater solubility of prepolymers of the aromatic structure in this polymer system and their better compatibility with polyimides with aliphatic links in the backbone. It was found that by modifying polyimides of PAA based on pyromellitic dianhydride ( $[\eta] = 1.34 \text{ dL/g}$ ) higher

characteristics are achieved. These studies for polyimide based on aliphatic diamine were performed for the first time [31].

In production of polymers for microelectronics, the manufacture of integrated circuits, dielectric coatings, the task is to create materials with enhanced adhesion of the metal layer to the polymer substrate. One way to achieve the necessary adhesion values is the modification of polymers by other high-molecular compounds with higher adhesion properties. To this end, new film-forming polymers were synthesized, which were copolyimides based on alicyclic dianhydrides (AB, AFB, AT) from 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic acid (BZPh) and DADPhE in amide solvents (DMFA, DMAA, MP) in the presence of triphenyl phosphate. It was found that polymers with a higher (co)polymers viscosity values are formed at a temperature of 120 °C in DMAA. In the presence of TPP, the viscosity of copolyimides increases from 0.52–0.65 dL/g in its absence to 1.0–1.45 dL/g, depending on the nature of the alicyclic dianhydride; the duration of the synthesis is reduced by 1.5–2.0 h. From BZPh, this method failed to produce a homopolymer with a sufficiently high molecular weight [32].

Earlier it was shown that the realization of a polycondensation process in phenolic type solvents in the presence of certain metal salts led to the production of alicyclic polyimides with high molecular weights [9]. Such studies in polar aprotic solvents of the amide type have not been carried out. Since most chemical processes, including the synthesis of heat-resistant polymers, have been carried out in amide solvents in recent years, it has been of interest to study the effect of metal salts ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ) on the one-step process of obtaining alicyclic polyimides in DMAA. The carried out researches have shown appreciable influence of metals chlorides on a course of polyimide formation. It was found that a more significant effect is achieved for  $\text{FeCl}_3$ , which has pronounced acid properties [33, 34].

Research on the development of new polymeric metal-containing compositions from the copolyimides of the arylcyclical structure based on 4,4'-diaminodiphenyl ether, tricyclodecene tetracarboxylic dianhydrides and 3,3',4,4'-diphenyloxydetetracarboxylic acids (CPI-1), and tricyclodecene tetracarboxylic dianhydrides and 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic acids (CPI-2) has been carried out. Metal-containing compositions were obtained by a polycondensation method during one-step synthesis of copolyimides in MP and DMAA in the presence of  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ , and  $\text{NiCl}_2$ . It has been found that with higher values of the reduced viscosity (1.56 dL/g), CPI-1 is formed in the MP solution in the presence of 2.0 mas. % iron chloride and the ratio AB: DFO = 90: 10 mas. %. The duration of the process is reduced by 1.5 h in comparison with the process in the absence of  $\text{FeCl}_3$ . The salts of cobalt and nickel have a less pronounced catalytic effect. Similar results were obtained for CPI-2, for which the maximum value of the reduced viscosity in the presence of an iron salt is 1.32 dL/g.

For practical application of new polymer compositions, such properties as thermal stability, resistance to aggressive agents, high level of dielectric parameters and their stability under the influence of various factors are of great

importance. Thermogravimetric analysis of the film samples in air atmosphere revealed that if after complete combustion residue polyimide is 5–7 %, while in case of compositions with metal salts residue increases and reaches 10–12 %, which indicates the content of the metal compounds. The main values of mass loss of samples of metal-containing compositions are fixed at temperatures of 15–20 °C higher than in the unmodified API.

The study of the electrical characteristics of the films showed that, at the above amounts of metal salts, they differ from the properties of the initial PI. The value of the permittivity that is more sensitive to the presence of any impurities by the parameter changes to a greater degree. The tangent of the dielectric loss angle for films with a thickness of  $45 \pm 5 \mu\text{m}$  is 0.007–0.012 (at a frequency of 1 kHz), the minimum value of the breakdown voltage is 130–150 kV/mm (the maximum value is 170–180 kV/mm). The dielectric constant increases to 6.3–7.8. For the initial PI, these values are 0.001–0.003, 150–165 kV/mm and 2.8–3.1, respectively. When the content of metal the composition is 3.0–5.0 mas. %, the values of the specific volume and surface resistances also vary from  $3.4 \cdot 10^{15} \text{ Om}\cdot\text{cm}$  and  $2.1 \cdot 10^{14} \text{ Om}$  to  $2.1 \cdot 10^{13} \text{ Om}\cdot\text{cm}$  and  $0.5 \cdot 10^{12} \text{ Om}$ , respectively [33, 34].

To study the effect of copper salts ( $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ) on the one-stage process of obtaining alicyclic polyimide and its copolymer with aromatic dianhydrides in MP work was carried out it revealed catalytic effect on the course of polymer formation [35]. Moreover, a more significant effect was noted for  $\text{CuCl}_2$  at a temperature of 140 °C. The catalytic effect of copper salts can be explained as by the occurrence under the conditions of synthesis of their partial hydrolysis to the corresponding acid as and copper hydroxide due to the release of water during cyclodehydration of polyamide acid groups. The resulting acid promotes as the course of the polycondensation process by the mechanism of acid catalysis as and the formation of polyimide with higher values of given viscosity compared with the reaction in the absence of copper salts. At the same time, polymer formation is completed faster. Thus, in the presence of 2.5 mas.%  $\text{CuCl}_2$ , the alicyclic polyimide is formed at a viscosity of 1.35 dL/g in 5.5 hours, while in the absence of a metal salt, these values are 0.70 dL/g and 7.0 h respectively. In the preparation of aryl alicyclic copolyimide, a polymer with higher viscosity characteristics of 1.50–1.60 dL/g was prepared in the presence of 1.50 mas. %  $\text{CuCl}_2$ .

It is known using of  $\text{CuCl}$  and  $\text{CuSO}_4$  as catalysts in organic synthesis, however, they were not used in the preparation of polyheterocycles. The authors of this work carried out research on the effect of these salts on the one-stage synthesis of polyimides of the alicyclic structure. It was found that the final polymer with a viscosity value of  $\sim 1.2 \text{ dL/g}$  is formed in the presence of these salts (1.75 and 2.6 mas. % respectively). The degree of imitation of polyimide, calculated from the main bands of imide cycles of the corresponding IR spectrum, is  $\approx 100 \%$ . It is shown that by the introduction of copper-containing compounds in alicyclic polyimide, the volume and surface are resistances decreased. It is one



of the methods for eliminating of the accumulation of excessive static electricity. It has been found that copper-containing film compositions are more resistant to the action of an aggressive acid reagent compared to the initial polyimide [35, 36].

Studies on the production of composite films from alicyclic polyimide and various forms of montmorillonite [ natural montmorillonite (Mm), its alkylated form (AMm) and 3-aminopropyl-3-methoxysilane-modified alkyl montmorillonite (AOMm)] have shown that films obtained from polyimide with Mm or AMm, have low values of tensile strength and elasticity; most of the films were fragile.

With the use of AOMm, this could be avoided. To assess the effect of the mineral on the formation of polyimide by a single-step method, course of acylation and cyclodehydration reactions in the absence and presence of AOMm in amide solvents was studied. It is determined that the reaction rate in DMAA is higher than in MP, which corresponds to the previously obtained results. The presence of AOMm does not affect the rate of formation of PAA at the stage of imidization conversion of amido acid groups into imide cycles is accelerated approximately in 2 times. The acceleration of imidization is due to the formation of silicate ions  $[\text{HSiO}_4]$  formed by hydrolysis of AOMm by the mechanism of acid catalysis [37].

The information given in the present work on the catalytic one-stage synthesis of soluble alicyclic polyimides in phenolic and amide solvents indicates the importance of studies carried out in one of the main fields of polymer chemistry. The developed regularities and features of one-stage synthesis of polyimides of tricyclodecene tetracarboxylic acids are the basis for the development of new high-molecular compounds and materials based on them.

## REFERENCES

- [1] Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice: Oxford University Press. New York, 1998. P. 30.
- [2] Zhubanov B.A., Boyko G.I., Shaikhutdinov E.M., Maimakov T.P. Catalysis of polycondensation processes. Almaty: UNAT University, 1999. 258 p.
- [3] Zhubanov B.A., Boyko G.I., Umerzakova M.B. Some regularities of the catalysis of the reaction of polyimide formation // Bull. Acad.Sci. of the KazSSR. 1982. N 3. P. 38-43.
- [4] Zhubanov B.A., Boyko G.I., Mukhamedova R.F., Umerzakova M.B. Catalysis in polycondensation // Rep. AS RK. 1992. N 2. P. 42-47.
- [5] Mukhamedova R.F. Acid catalysis in polyimide formation reactions: the author's abstract ... cand. chem. sci.: 02.00.06. Almaty, 1983. 22 p.
- [6] Zhubanov B.A., Boyko G.I., Mukhamedova R.F. Cryoscopic study of the interaction of phenol with acid anhydrides and amines // J. phys. chem. 1979. Vol. 53, N 3. P. 629-632.
- [7] Zhubanov B.A., Boyko G.I., Mukhamedova R.F. Cryometric study of the complexation of carboxylic acids with phenol, acid anhydrides and amines // News. Acad. Sci. KazSSR. Ser. chem. 1983. N 2. P. 43-47.
- [8] Zhubanov B.A., Boyko G.I., Mukhamedova R.F., Solomin V.A. Investigation of the features of the mechanism of catalysis of carboxylic acids by the reaction of high-temperature polyacylation on model compounds // Rep. AN SSSR. 1983. Vol. 269, N 5. P. 1142-1146.

[9] Boyko G.I., Umerzakova M.B., Zhubanov B.A. Optimization of synthesis conditions for polyimides based on tricyclodecene tetracarboxylic acid dianhydride and 4,4'-diaminodiphenyl ether in the presence of metal chlorides, their oxide and non-ferrous compounds // High molek. Comp. 1979. Vol. 21B, N 1. P. 41-43.

[10] Zhubanov B.A., Boyko G.I., Umerzakova M.B. One-Stage High-Temperature Synthesis of Polyimides in the Presence of Chlorine Tin // News. Acad. Sci. KazSSR. Ser. chem. 1981. N 1. P. 42-45.

[11] Umerzakova M.B. Study of the formation of alicyclic polyimides by a single-stage polycondensation: the author's abstract. ... cand.chem.sci.: 02.00.06. Almaty, 1983. 22 p.

[12] Zhubanov B.A., Boyko G.I., Umerzakova M.B. On the kinetics and mechanism of polyimide formation // Monomers and polymers: Proceedings of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of the KazSSR. Alma-Ata, 1985. Vol. 64. P. 45-65.

[13] Zhubanov B.A., Boyko G.I., Umerzakova M.B. Investigation of the kinetics of the formation of alicyclic polyimides in a phenol solution on model compounds // Highmolek. comp. 1986. Vol. 28A, N 3. P. 538-541.

[14] Zhubanov B.A., Boyko G.I., Netalieva K.D., Umerzakova M.B. Kinetic regularities of the formation of alicyclic polyimides in the presence of pyridine // Highmolek. comp. 1986. Vol. 28B, N 9. P. 689-692.

[15] Boyko G.I. Regularities in the formation of polyheterocycles by catalytic polycondensation: author's abstract. ... doct. chem. sciences. Alma-Ata, 1992. 19 p.

[16] Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Almabekov O.A., Bekmagambetova K.Kh. Halogen-containing polyimides. Almaty: Evero, 2004. 220 p.

[17] Kravtsova V.D. Halogen-containing polyimides – synthesis, properties, application: author's abstract. ... doct. chem. sciences. Alma-Ata, 1998. 52 p.

[18] Zhubanov B.A., Almabekov O.A., Kravtsova V.D. et al. Features of the preparation of polyimides in amide solvents // Highmolek. comp. 1986. Vol. 28B, N 11. P. 817-821.

[19] Zhubanov B.A., Solomin V.A., Moiseev V.D. Thermodynamic and kinetic regularities in the synthesis of polyamidoacids with alicyclics in the main chain // Highmolek. comp. 1984. Vol. 19A, N 11. P. 2500-2505.

[20] Zhubanov B.A., Arkhipova I.A., Almabekov O.A. New thermally stable heterocyclic polymers. Alma-Ata: Science, 1974. 252 p.

[21] Solomin V.A. Role of the medium in the processes of formation of cyclic chain polymers: author's abstract. ... doct. chem. sciences. Alma-Ata, 1994. 47 p.

[22] Zhubanov B.A., Almabekov O.A., Boyko G.I. et al. Some regularities in the formation of alicyclic polyimides in the presence of benzoic acid // Highmolek. comp. 1989. Vol. 31A, N 12. P. 2652-2656.

[23] Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Kozhabekova T.K., Almabekov O.A. New fluoro-containing polyimide // Polym. Sci. Ser. B. 2003. Vol. 45, N 3-4. P. 78-81.

[24] Almabekov O.A., Kravtsova V.D., Mirkarimova G.M., Sadchikov I.Ya. Synthesis of polyimides in the presence of pyromellitic acid // News Acad. Sci. KazSSR. Ser. chem. 1990. N 6. P. 54-58.

[25] Evans R.F., Herington E.F., Kynaston W. Determination of dissociation constants of the pyridine-monocarboxylic acids by ultraviolet photoelectricspectrophotometry // J. Trans. Faraday Soc. 1973. Vol. 49. P. 1284-1292.

[26] Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Iskakov R.M. et al. Polymeric composites based on alicyclic polyimide and polyaniline // Russ. J. Appl. Chem. 2008. Vol. 81, N 12. P. 2151-2154.

[27] Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Iskakov R.M. Polymer nanocompositions based on alicyclic polyimide and polyaniline // Bull. KazNU al- Farabi. Ser. chem. 2010. N 3(59). P. 190-192.

[28] Zhubanov BA, Matnishyan AA, Kravtsova VD, Akhnazaryan AA Nanocomposites of polyaniline with metal oxides and alicyclic polyimide // Chem. J. Kaz. 2011. N 2. P. 91-101.

[29] Zhubanov B.A., Matnishyan A.A., Kravtsova V.D. et al. Composites Based on Doped Polyaniline and Polyimide with Tricyclodecene Structures in the Backbone // Russ. J. Appl. Chem. 2011. Vol. 84, N 11. P. 1931-1935.

[30] Kravtsova V.D., Matnishyan A.A., Umerzakova M.B. IR-spectroscopic study of the features of the formation of alicyclic polyimide in the presence of polyaniline and its doped nonylphthysulfonic acid form // Chem. J.Kaz. 2011. N 4. P. 70-79.

[31] Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Mukhamedova R.F., Bekmagambetova K.Kh. New polymer systems based on alicyclic polyimides // Russ. J. Appl. Chem. 2006. Vol. 79, N 11. P. 1869-1874.

[32] Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Iskakov R.M., Sariyeva R.B. Synthesis and properties of imide-containing polymer compositions based on the dianhydrides of alicyclic and benzophenone tetracarboxylic acids with aromatic diamine // Chem. J. Kaz. 2016. N 1. P. 254-267.

[33] 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.

[34] Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sariyeva R.B. Copolymers based on the dianhydrides of alicyclic and aromatic tetracarboxylic acids and 4,4'-diaminodiphenyl ether // Chem. J. Kaz. 2017. N 2. P. 128-140.

[35] Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Iskakov R.M. et al. Features of the preparation and properties of copper-containing compositions based on alicyclic polyimide // Chem. Journal of Kazakhstan. 2016. N 4. P. 244-257.

[36] Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Korobova N.E., Vertyanov D.V. Copper-containing compositions based on alicyclic polyimide for microelectronics // News. HEI. Electronics. 2017. N 6. P. 509-517.

[37] Sariyeva R.B., Iskakov R.M., Umerzakova M.B., Batyrbekov E.O., Zhubanov B.A. Composite films based on an alicyclic polyimide and a natural mineral montmorillonite // Russ. J. Appl. Chem. 2011. Vol. 84, N 9. P. 1591-1595.

### Резюме

**Б. А. Жұбанов**, М. Б. Әмірзакова, Г. И. Бойко, О. А. Алмабеков, В. Д. Кравцова, Р. Ф. Мухамедова, А. Ш. Зайнуллина, Р. М. Ысқақов, Р. Б. Сариева

#### АЛИЦИКЛДІ ПОЛИИМИДТЕРДІҢ КАТАЛИТИКАЛЫҚ СИНТЕЗІ

Алициклді полиимидтер, сополиимидтер сонымен қатар осылардың негізіндегі композицияларды фенолды және амидті еріткіштердегі металл тұздары, үшіншілік аминдер, карбон қышқылдары, т.б. қатысында бір сатылы каталитикалық синтездеу бойынша жұмыстардың қысқаша шолуы берілген.

**Түйін сөздер:** алициклді полиимид, бір сатылы синтез, катализатор, фенолды еріткіш, амидті еріткіш, кинетика.

### Резюме

**Б. А. Жұбанов**, М. Б. Умерзакова, Г. И. Бойко, О. А. Алмабеков, В. Д. Кравцова, Р. Ф. Мухамедова, А. Ш. Зайнуллина, Р. М. Искаков, Р. Б. Сариева

#### КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

Приведен краткий обзор работ по одностадийному каталитическому синтезу алициклических полиимидов, сополиимидов и композиций на их основе в фенольных и амидных растворителях в присутствии карбоновых кислот, третичных аминов, солей металлов и др.

**Ключевые слова:** алициклический полиимид, одностадийный синтез, катализатор, фенольный растворитель, амидный растворитель, кинетика.

МАЗМҰНЫ

Жоғары ғылым адамы туралы тағдырдың немесе аңыздың күрделі формуласы.....	6
Еңбек Қызыл Ту орденді Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институтының жетістіктері.....	17
<i>Ергожин Е.Е., Жумағалиев С.Ж., Мухитдинова Б.А., Кәкімболатова К.К., Тасмағамбет А.Т.</i> 1,4-бензохинон сақинасында 2-орын алмасқан туындылардың масс-спектрометриялық зерттеулері.....	30
<i>Малмакова А.Е., Ю В.К., Кан В.М., Даулетбай П., Ли Т.Е., Дулатбаев А., Қалдыбаева А.Б., Пірәлиев Қ.Ж.</i> 1-(3-аминопропил)имидазол өсімдіктер өсімін ынталандырушы прекурсор ретінде.....	42
<i>Қайыңбаева Р.А., Ағатаева А.А., Чернякова Р.М., Ермекова Қ.Е., Жүсіпбеков Ө.Ж.</i> Гексацианоферрат (III) -, ванадил- және никель (II)-құрамды жүйелердегі өзара әрекеттесу процесін зерттеу. 2-хабарлама. $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ жүйесін зерттеу.....	52
<i>Такей Е., Таусарова Б.Р., Віг А.</i> Отқа төзімді целлюлозалы текстиль материалдарын натрий силикаты мен полифосфат аммония негізінде зол-гель композиция алу.....	63
<i>Ергожин Е.Е., Калмуратова К.М., Бектенов Н.А., Байдуллаева А.К., Аборалиева Г.Е.</i> Мұнай қалдығы және эпоксиакрилаттар негізіндегі комплекстүзуші катионит.....	70
<i>Харламова Т.В., Пірәлиев Қ.Ж.</i> Микротолқынды сәулелену, оның ерітінділерге әсер етуі және өсімдік шікізаттың компоненттерінің экстракция үшін қолдануы. 1-ші хабарлама. Микротолқынды экстракция жүйелері және олардың түрлері табиғи косылыстарды алу үшін қолданыңыз.....	76
<i>Жұмаділов Т.Қ., Кондауров Р.Г.</i> Полиакрил және полиметакрил қышқылдары мен поли-4-винилпиридин негізіндегі интергельді жүйелердің лантан және церий иондарын бір мезгілде алу кезіндегі сорбциялық параметрлерінің салыстырмалы сипаттамасы.....	99
<i>Батырбеков Е.О., Жұмаділов Т.Қ., Өмірзақова М.Б., Борисова А.Е.</i> Полигидроксиэтилметакрилат негізіндегі гидрогельдерден анестетиктерді бөлу.....	105
<i>Талтенов А.А., Шамбилова Г.Қ.</i> Полиамидбензимидазолдың диметилацетамидтегі ерітінділерінің фазалық күйлері және реологиялық қасиеттері.....	110
<i>Қайырбеков Ж.Қ., Ермолдина Э.Т., Джелдыбаева И.М., Ахметов Т.</i> Кендерлік кен орны тақтасын тиімді пайдалану.....	124
<i>Харламова Т.В., Жумағалиев С.Ж.</i> Хризалиннің кейбір туындыларының молекулалық иондарының масс-спектрометриялық ыдыру ерекшеліктері.....	130
<i>Жұмаділов Т.Қ., Кондауров Р.Г., Иманғазы А.М.</i> Полиакрил және полиметакрил қышқылдары мен поли-4-винилпиридин және поли-2-метил-5-винилпиридин гидрогельдер ерітіндісіндегі электрохимиялық және конформациялық ерекшеліктері судағы және лантан нитраты.....	139
<i>Жұмаділов Т.Қ., Кондауров Р.Г., Хакімжанов С.А., Иманғазы А.М.</i> Лантан иондарын сорбциялау барысында интергельді жүйедегі полиметакрил қышқылы және поли-4-винилпиридин гидрогелдерінің өзін-өзі ұйымдастырулары.....	152
<i>Изтелеу Б.М., Азимбаева Г.Е., Бакибаев А.А., Джембаев Б.Ж.</i> <i>Helianthus tuberosus</i> жемісінің экстрактивтілігін зерттеу.....	170
<i>Каюкова Л.А., Пралиев К.Д., Мырзабек А.Б.</i> О-арилсульфонил-β-(морфолин-1-ил)пропиоамидоксимодердің синтезі және құрылысы.....	177
<i>Мұсабаева Б.Х., Кливленко А.Н., Қасымова Ж.С., Оразжанова Л.К.</i> Интерполимерлі комплекстерді экологиялық мақсаттарда пайдалану.....	187
<i>Харламова Т.В.</i> 9,10-антрахинонның табиғи туындылары және олардың микробқа қарсы қасиеттері.....	205

<i>Изтелеу Б.М., Азимбаева Г.Е., Бакибаев А.А., Джембаев Б.Ж.</i>	
<i>Helianthus tuberosus</i> өсімдігінен полисахаридтерді бөлудің оңтайлы жағдайын анықтау.....	236
<i>Қасенов Б.Қ., Қасенова Ш.Б., Сағынтаева Ж.И., Түртүбаева М.О., Құнышбеков Е.Е.</i>	
Наноөлшемді $\text{LaCaCoCuMnO}_6$ және $\text{LaCaNiCuMnO}_6$ құрамды синтезі және оларды рентгенографиялық тұрғыдан зерттеу.....	243
<i>Буркеев М.Ж., Хамитова Т.О., Сарсенбекова А.Ж., Хавличек Д., Тажбаев Е.М., Иманбекова Ж.К., Болатбай А.Н.</i> П-ЭГМ/АК-Ni <sup>0</sup> -Со <sup>0</sup> , п-ПГМ/АК-Ni <sup>0</sup> -Со <sup>0</sup> металл-полимерлі комплекстерінің каталикалық қасиеттерін зерттеу.....	249
<i>Байназарова С.Р., Диярова Б.М., Лыгина О., Шурагазиева А.Т., Талалова А.С., Жусупова Л.А., Аппазов Н.О.</i> Күріш қалдықтарын белсендірілген көмірге өңдеу.....	259
<i>Қасенов Б.Қ., Қасенова Ш.Б., Сағынтаева Ж.И., Құнышбеков Е.Е., Түртүбаева М.О.</i> Наноөлшемді кобальт(никелит)-купрат-манганитер және оларды рентгенографиялық тұрғыдан зерттеу.....	264
<i>Хрупов В.А., Ахметкәрімова Ж.С., Молдахметов З.М., Жақсыбаева Г.Ш., Ордабаева А.Т., Байкенов М.И., Байкенов Г.Г.</i> Пирен гидрогидрлеуінің кинетикалық үлгісі.....	270
<i>Назарқұлова Ш.Н., Алибек А.С., Нурсапина Н.А., Сатыбалдиев Б.С., Матвеева И.В., Гурин А.Н.</i> Қарағанды облысы Ақшатау кен орнының уран изотоптарының табылу формаларын зерттеу (Қазақстан).....	279
<i>Назарқұлова Ш.Н., Асадова Л.Т., Нурсапина Н.А., Матвеева И.В., Гурин А.Н.</i> Қазақстан көміріндегі уран изотоптарының мөлшері.....	286
<i>Пралиев К.Д., Абдамбаев Д.А., Датхаев У.М., Омырзаков М.Т., Ахметова Г.С.</i> Адамтанкарбонқышқылының биологиялық белсенді амидтерінің синтезі.....	294
<i>Жұбанов Б.А., Әмірзакова М.Б., Бойко Г.И., Алмабеков О.А., Крацова В.Д., Мухамедова Р.Ф., Зайнуллина А.Ш., Ысқақов Р.М., Сариева Р.Б.</i> Алициклді полиимидтердің каталикалық синтезі.....	304

СОДЕРЖАНИЕ

Сложные формулы судьбы или Сказ о человеке высокой науки.....	6
Новые достижения ордена Трудового Красного Знамени Института химических наук имени А.Б. Бектурова.....	17
<i>Ергожин Е.Е., Жумагалиев С.Ж., Мухитдинова Б.А., Хакимболатова К.Х., Тасмагамбет А.Т.</i> Масс-спектрометрическое исследование некоторых 2-замещенных 1,4-бензохинонов.....	30
<i>Малмакова А.Е., Ю В.К., Кан В.М., Даулетбай П., Ли Т.Е., Дулатбаев А., Қалдыбаева А.Б., Пралиев К.Д.</i> 1-(3-аминопропил)имидазол как прекурсор стимуляторов роста растений.....	42
<i>Кайынбаева Р.А., Агатаева А.А., Чернякова Р.М., Ермекова К.Е., Джусупбеков У.Ж.</i> Исследование взаимодействия в гексацианоферрат (III)-, ванадил- и никель (II)-содержащих системах. Сообщение 2. Исследование системы $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ .....	52
<i>Такей Е., Таусарова Б.Р., Виг А.</i> Золь-гель композиция на основе силиката натрия и полифосфата аммония для получения огнестойких целлюлозных текстильных материалов.....	63
<i>Ергожин Е.Е., Калмуратова К.М., Бектенов Н.А., Байдуллаева А.К., Абдралиева Г.Е.</i> Комплексообразующий катионит на основе сополимера эпоксиакрилата и нефтяных остатков.....	70
<i>Харламова Т.В., Пралиев К.Д.</i> Микроволновое излучение, его влияние на растворы и использование для экстракции компонентов растительного сырья. Сообщение 1. Системы микроволновой экстракции и их использование для экстракции природных соединений.....	76
<i>Джумадилов Т.К., Кондауров Р.Г.</i> Сравнительная характеристика сорбционных параметров интергелевых систем на основе полиакриловой и полиметакриловой кислот и поли-4-винилпиридина при одновременном извлечении ионов лантана и церия.....	99
<i>Батырбеков Е.О., Джумадилов Т.К., Умерзакова М.Б., Борисова А.Е.</i> Высвобождение анестетиков из гидрогелей на основе полигидроксиэтилметакрилата.....	105
<i>Талтенов А.А., Шамбилова Г.К.</i> Фазовое состояние и реологические свойства растворов полиамидбензимидазола в диметилацетамиде.....	110
<i>Каирбеков Ж.К., Ермолдина Э.Т., Джелдыбаева И.М., Ахметов Т.</i> Эффективное использование горючего сланца месторождения Кендырлык.....	124
<i>Харламова Т.В., Жумагалиев С.Ж.</i> Особенности масс-спектрометрического распада молекулярных ионов некоторых производных хризазина.....	130
<i>Джумадилов Т.К., Кондауров Р.Г., Имангазы А.М.</i> Особенности электрохимического и конформационного поведения гидрогелей полиакриловой и полиметакриловой кислот, а также поли-4-винилпиридина и поли-2-метил-5-винилпиридина в водной среде и в растворе нитрата лантана.....	139
<i>Джумадилов Т.К., Кондауров Р.Г., Хакижанов С.А., Имангазы А.М.</i> Влияние эффекта дальнего действия между гидрогелями полиметакриловой кислоты и поли-4-винилпиридина на сорбцию ионов лантана.....	152
<i>Изтелеу Б.М., Азимбаева Г.Е., Бакибаев А.А., Джиембаев Б.Ж.</i> Изучение экстрактивных веществ клубней <i>helianthus tuberosus</i> .....	170
<i>Каюкова Л.А., Пралиев К.Д., Мырзабек А.Б.</i> Синтез и строение О-арилсульфонил-β-(морфолин-1-ил)пропиоамидоксимов.....	177
<i>Мусабаева Б.Х., Кливенко А.Н., Касымова Ж.С., Оразжанова Л.К.</i> Применение интерполимерных комплексов в экологических целях.....	187
<i>Харламова Т.В.</i> Природные производные 9,10-антрахинона и их антимикробные свойства.....	205

<i>Изтелеу Б.М., Азимбаева Г.Е., Бакибаев А.А., Джиембаев Б.Ж.</i> Определение оптимальных условий для выделения полисахаридов из растений <i>Helianthus tuberosus</i> .....	236
<i>Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Туртубаева М.О., Куанышбеков Е.Е.</i> Синтез и рентгенографическое исследование наноразмерных $\text{LaCaCoCuMnO}_6$ и $\text{LaCaNiCuMnO}_6$ .....	243
<i>Буркеев М.Ж., Хамитова Т.О., Сарсенбекова А.Ж., Хавличек Д., Тажбаев Е.М., Иманбекова Ж.К., Болатбай А.Н.</i> Исследование каталитических свойств металл-полимерных комплексов $\text{p-ЭГМ/АК-Ni}^0\text{-Co}^0$ , $\text{p-ПГМ/АК-Ni}^0\text{-Co}^0$ .....	249
<i>Байназарова С.Р., Диярова Б.М., Лыгина О., Шурагазиева А.Т., Талалова А.С., Жусупова Л.А., Анпазов Н.О.</i> Переработка отходов риса в активированный уголь.....	259
<i>Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Куанышбеков Е.Е., Туртубаева М.О.</i> Рентгенографическое исследование наноразмерных кобальто(никелито)-купрато-манганитов.....	264
<i>Хрупов В.А., Ахметкаримова Ж.С., Мулдахметов З.М., Жаксыбаева Г.Ш., Ордабаева А.Т., Байкенов М.И., Байкенова Г.Г.</i> Кинетическая модель гидрогенизации пирена.....	270
<i>Назаркулова Ш.Н., Алибек А.С., Нурсапина Н.А., Сатыбалдиев Б.С., Матвеева И.В., Гурин А.Н.</i> Изучение форм нахождения изотопов урана месторождения Акшатау Карагандинской области (Казахстан).....	279
<i>Назаркулова Ш.Н., Асадова Л.Т., Нурсапина Н.А., Матвеева И.В., Гурин А.Н.</i> Содержание изотопов урана в углях Казахстана.....	286
<i>Пралиев К.Д., Абдамбаев Д.А., Датхаев У.М., Омырзаков М.Т., Ахметова Г.С.</i> Синтез биологически активных амидов адамантанкарбоновой кислоты.....	294
<i>Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Бойко Г.И., Алмабеков О.А., Кравцова В.Д., Мухамедова Р.Ф., Зайнуллина А.Ш., Искаков Р.М., Сариева Р.Б.</i> Каталитический синтез алициклических полиимидов.....	304

CONTENTS

Complex formulas of fate or tale about a man of high science.....	6
New achievements of A.B. Bekturov Institute of chemical sciences awarded by the Order of Red Banner of Labor.....	17
<i>Ergozhin E.E., Zhumagaliev S.Zh., Mukhitdinova B.A., Khakimbatolova K.Kh., Tasmagambet A.T.</i> Mass-spectrometric investigation of some 2-substituted 1,4-benzoquinones...	30
<i>Malmakova A.E., Yu V.K., Kan V.M., Dauletbai P., Li T.E., Dulatbaev A., Kaldybaeva A.B., Praliyev K.D.</i> 1-(3-aminopropyl)imidazol as a precursor of plant growth stimulators.....	42
<i>Kaiynbayeva R.A., Agatayeva A.A., Chernyakova R.M., Yermekova K.Ye., Jussipbekov U.Zh.</i> Study of interaction in hexacianoferrate (III)-, vanadyl- and nickel (II) - containing systems. Post 2. Study of the system $K_3[Fe(CN)_6] - VO SO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ .....	52
<i>Takey E., Taussarova B.R., Буз А.</i> Sol-gel composition on the basis of sodium silicate and ammonium polyphosphate for obtaining fire-resistant cellulose textile materials.....	63
<i>Ergozhin E.E., Kalmuratova K.M., Bektenov N.A., Baidullaeva A.K., Abdraliev G.E.</i> Complexing cationite based on epoxyacrylate copolymer and oil residues.....	70
<i>Kharlamova T.V., Praliyev K.D.</i> Microwave radiation, its influence on solutions and use for extraction of components of plant material. 1-st Report. The systems of microwave-assisted extraction and their application for extraction of natural compounds.....	76
<i>Jumadilov T.K., Kondaurov R.G.</i> Comparative characteristics of sorption parameters of intergel systems based on polyacrylic and polymethacrylic acids and poly-4-vinylpyridine at simultaneous extraction of lanthanum and cerium ions.....	99
<i>Batyrbekov E.O., Jumadilov T.K., Umerzakova M.B., Borisova A.E.</i> Release of anesthetic drugs from hydrogel based on polyhydroxyethylmethacrylate.....	105
<i>Taltenov A.A., Shambilova G.K.</i> Phase state and rheological properties of solutions of polyamide benzimidazole in dimethylacetamide.....	110
<i>Kairbekov Zh.K., Yermoldina E.T., Jeldybayeva I.M., Akhmetov T.</i> Effective use of oil shale from the Kendyrylk field.....	124
<i>Kharlamova T.V., Zhumagaliyev S.Zh.</i> Peculiarities of mass-spectrometric decay molecular ions of some derivatives of chryszazin.....	130
<i>Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Imangazy A.M.</i> Features of electrochemical and conformational behavior of hydrogels polyacrylic and polymethacrylic acids, poly-4-vinylpyridine and poly-2-methyl-5-vinylpyridine in aqueous medium and lanthanum nitrate solution.....	139
<i>Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Khakimzhanov S.A., Imangazy A.M.</i> Influence of long-range effect between polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels on the sorption ability to lanthanum ions.....	152
<i>Izteleu B.M., Azimbayeva G.E., Bakibaev A.A., Dzhienbaev B.Zh.</i> Study of extractive substances of helianthus tuberosuse tubers.....	170
<i>Kayukova L.A., Praliyev K.D., Murzabek A.B.</i> Synthesis and structure of O-arylsulfonyl- $\beta$ -(morpholin-1-yl)propioamidoximes.....	177
<i>Mussabayeva B.Kh., Klivenko A.N., Kasymova Zh.S., Orazzhanova L.K.</i> Application of interpolymeric complexes in the ecological purposes.....	187
<i>Kharlamova T.V.</i> Natural derivatives 9,10-antraquinone and their antimicrobial activity...205	205
<i>Izteleu B.M., Azimbayeva G.E., Bakibaev A.A., Dzhienbaev B.Zh.</i> Determination the optimal condition of selection polysaccharides from plants Helianthus tuberosus.....	236
<i>Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Turtubaeva M.O., Kyanyshbekov E.E.</i> Synthesis and x-ray study of nanosized LaCaCoCuMnO <sub>6</sub> and LaCaNiCuMnO <sub>6</sub> system.....	243
<i>Burkeev M.J., Khamitova T.O., Sarsenbekova A.J., Havlichek D., Tajbaev E.M., Imanbekova J.K., Bolatbay A.N.</i> Study of catalytic properties of p-EGM/AC-Ni <sup>0</sup> -Co <sup>0</sup> , p-PGM/AC-Ni <sup>0</sup> -Co <sup>0</sup> metal-polymer complexes.....	249



<i>Bainazarova S.R., Diyarova B.M., Lygina O., Shuragazyeva A.T., Tapalova A.S., Zhushupova L.A., Appazov N.O.</i> Processing of rice wastes into activated carbon.....	259
<i>Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Kuanyshbekov E.E., Turtubaeva M.O.</i> Nanosize cobalt(nickelite) - cuprate-manganites and their x-ray studies.....	264
<i>Khрупov V.A., Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Z.M., Zhaksybaeva G.Sh., Ordabaeva A.T., Baikenov M.I., Baikenova G.G.</i> Kinetic model of hydrogenation pyren.....	270
<i>Nazarkulova Sh.N., Alibek A.S., Nursapina N.A., Satybaldiyev B.S., Matveyeva I.V., Gurin A.N.</i> Investigation of species of uranium isotopes in Akshatau deposit of Karaganda region (Kazakhstan).....	279
<i>Nazarkulova Sh.N., Asadova L.T., Nursapina N.A., Matveyeva I.V., Gurin A.N.</i> Content of uranium isotopes in coals of Kazakhstan.....	286
<i>Praliyev K.D., Abdambayev D.A., Datkhayev U.M., Omyrzakov M.T., Akhmetova G.S.</i> Synthesis of biologically active amides of adamantan carboxylic acid.....	294
<b>Zhubanov B.A.</b> , <i>Umerzakova M.B., Boiko G.I., Almabekov O.A., Kravtsova V.D., Mukhamedova R.F., Zainulina A.Sh., Iskakov R.M., Sarieva R.B.</i> Catalytic synthesis of alicyclic polyimides.....	304

## 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 29.11.2018.  
Формат 70x100 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. 20,25 п.л. Бумага офсетная. Тираж 500.

---

Типография ТОО «Luxe Media Group»  
*г. Алматы, ул. Станиславского, 43*