

ISSN 2710-1185 (Online)

ISSN 1813-1107 (Print)

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

# ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

---

---

## ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

---

---

### CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

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

**2 (74)**

АПРЕЛЬ – ИЮНЬ 2021 г.

ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА

ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ  
2021

Журналдың бас редакторы

Бас директор  
**Д. Е. Фишер**, х.ғ.к.

Редакция кеңесінің мүшелері:

**Ө.Ж. Жүсіпбеков**, проф., т.ғ.д., ҚР ҰҒА корр.-мүшесі (Қазақстан Республикасы);  
**Б.Н. Абсадықов**, проф., т.ғ.д., ҚР ҰҒА корр.-мүшесі (Қазақстан Республикасы);  
**А.Р. Хохлов**, проф., ф.-м.ғ.д., РҒА акад. (Ресей); **М.П. Егоров**, проф., х.ғ.д., РҒА акад. (Ресей); **В.С. Солдатов**, проф., х.ғ.д., ҰҒА (Беларусь); **М.Ж. Жұрынов**, проф., х.ғ.д., ҚР ҰҒА академигі (Қазақстан Республикасы); **И.К. Бейсембетов**, проф., э.ғ.д., ҚР ҰҒА академигі (Қазақстан Республикасы); **Қ.Ж. Пірәлиев**, проф., х.ғ.д., ҚР ҰҒА академигі (Қазақстан Республикасы); **Д.Х. Халиков**, проф., х.ғ.д., ТРҒА академигі (Тәжікстан Республикасы); **В.М. Дембицкий**, проф., х.ғ.д., РЖҒА акад. (Ресей); **Л.А. Каюкова**, проф., х.ғ.д. (Қазақстан Республикасы); **В.К. Ю**, проф., х.ғ.д. (Қазақстан Республикасы); **Е.Ф. Панарин**, проф., х.ғ.д., РҒА корр.-мүшесі (Ресей); **Э.Б. Зейналов**, проф., х.ғ.д., Әзірбайжан ҰҒА корр.-мүшесі (Әзірбайжан); **Брахим Елоуди**, PhD, проф., х.ғ.д., Де Ла Рошель университеті (Франция Республикасы); **Х. Темель**, проф., Дикле университеті (Түркия Республикасы); **Б.С. Закиров**, проф., х.ғ.д., Өзбекстан Республикасы ҒА (Өзбекстан Республикасы); **Г.А. Мун**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан Республикасы); **К.Б. Ержанов**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан Республикасы); **Б.Т. Өтелбаев**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан Республикасы); **А.Е. Малмакова**, PhD докторы (Қазақстан Республикасы); **М.Е. Касымова** (бас ғылыми хатшысы).

«Қазақстанның химия журналы»

ISSN 2710-1185 (Online); ISSN 1813-1107 (Print)

Құрылтайшы: Еңбек Қызыл Ту орденді Ө.Б. Бектұров атындағы  
Химия ғылымдары институты

Тіркеу: Қазақстан Республикасының Мәдениет, ақпарат және қоғамдық келісім  
министрлігінде № 3995-Ж 2003 жылғы 25-маусымдағы

2003 жылы құрылған. Жылына 4 рет шығады.

Редакцияның мекен-жайы: 050010 (A26F3Y1), Қазақстан Республикасы, Алматы қ.,  
Ш. Уалханов көшесі, 106. тел. 8 (727) 291-24-64, 8 (727) 291-59-31.  
[ics\\_rk@mail.ru](mailto:ics_rk@mail.ru)

---

© АҚ «Ө.Б. Бектұров атындағы  
Химия ғылымдары институты», 2021

«Қазпошта» АҚ-ның газет-журналдар каталогында немесе оның қосымшаларында  
жазылу индексі **75241**.

Главный редактор

Генеральный директор

**Д. Е. Фишер**, к.х.н.

Редакционная коллегия:

**У.Ж. Джусипбеков**, проф., д.т.н., член-корр. НАН РК (Республика Казахстан);  
**Б.Н. Абсадыков**, проф., д.т.н., член-корр. НАН РК (Республика Казахстан);  
**А.Р. Хохлов**, проф., д.ф.-м.н., акад. РАН (Россия); **М.П. Егоров**, проф., д.х.н., акад. РАН (Россия); **В.С. Солдатов**, проф., д.х.н., акад. НАН Беларуси (Беларусь);  
**М.Ж. Журинов**, проф., д.х.н., акад. НАН РК (Республика Казахстан);  
**И.К. Бейсембетов**, проф., д.э.н., акад. НАН РК (Республика Казахстан);  
**К.Д. Пралиев**, проф., д.х.н., акад. НАН РК (Республика Казахстан); **Д.Х. Халиков**, проф., д.х.н., акад. АН Республики Таджикистан (Таджикистан); **В.М. Дембицкий**, проф., д.х.н., акад. РАЕН (Россия); **Л.А. Каюкова**, проф., д.х.н. (Республика Казахстан); **В.К. Ю**, проф., д.х.н. (Республика Казахстан); **Е.Ф. Панарин**, проф., д.х.н., член-корр. РАН (Россия); **Э.Б. Зейналов**, проф., д.х.н., член-корр. НАН Азербайджана (Азербайджан); **Брахим Елоуди**, проф., д.х.н., Ph.D, Университет Де Ла Рошель (Французская Республика); **Х. Темель**, проф., Университет Дикле (Турецкая Республика); **Б.С. Закиров**, проф., д.х.н., (Республика Узбекистан); **Г.А. Мун**, проф., д.х.н. (Республика Казахстан); **К.Б. Ержанов**, проф., д.х.н. (Республика Казахстан); **Б.Т. Утельбаев**, проф., д.х.н. (Республика Казахстан); **А. Е. Малмакова**, доктор PhD, **А.Е. Малмакова**, доктор Ph.D (Республика Казахстан); **М.Е.Касымова** (отв. секретарь).

«Химический журнал Казахстана».  
ISSN 2710-1185 (Online); ISSN 1813-1107 (Print)

Учредитель: Ордена Трудового Красного Знамени Институт химических наук  
им. А.Б. Бектурова.

Регистрация: Министерство культуры, информации и общественного согласия Республики  
Казахстан № 3995-Ж от 25 июня 2003 г.

Основан в 2003 г. Выходит 4 раза в год.

Адрес редакции: 050010 (A26F3Y1), г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106,  
тел. 8 (727) 291-24-64, 8 (727) 291-59-31.  
[ics\\_rk@mail.ru](mailto:ics_rk@mail.ru)

© АО «Институт химических наук  
им. А. Б. Бектурова», 2021

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

Editor in Chief

General director

**D.E. Fisher**, Candidate of Chemical Sciences

Editorial board:

**U.Zh. Dzhusipbekov**, Prof., Doctor of Technical Sciences, Corr. Member of NAS RK (Republic of Kazakhstan); **B.N. Absadykov**, Prof., Doctor of Technical Sciences, Corr. Member of NAS RK (Republic of Kazakhstan); **A.R. Khokhlov**, Prof., Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Academician of RAS (Russia), **M.P. Egorov**, Prof., Doctor of Chemical Sciences, Academician of RAS (Russia), **V.S. Soldatov**, Prof., Doctor of Chemical Sciences, Academician of NAS of Belarus (Belarus); **M.Zh. Zhurinov**, Prof., Doctor of Chemical Sciences, Academician of NAS RK (Republic of Kazakhstan); **I.K. Beisembetov**, Prof., Doctor of Economic Sciences, Academician of NAS RK (Republic of Kazakhstan); **K.D. Praliyev**, Prof., Doctor of Chemical Sciences, Academician of NAS RK (Republic of Kazakhstan); **D.Kh. Khalikov**, Prof., Doctor of Chemical Sciences, Academician of ASRT (Tajikistan); **V.M. Dembitsky**, Prof., Doctor of Chemical Sciences, Academician of the RANS; **L.A. Kayukova**, Prof., Doctor of Chemical Sciences (Republic of Kazakhstan); **V.K. Yu**, Prof., Doctor of Chemical Sciences (Republic of Kazakhstan); **E.F. Panarin**, Prof., Doctor of Chemical Sciences, Corr. Member of RAS (Russia); **E.B. Zeynalov**, Prof., Doctor of Chemical Sciences, Corr. Member of NAS of Azerbaijan (Azerbaijan); **Brahim Elouadi**, PhD, Prof., De La Rochelle University (French Republic); **H. Temel**, Prof., Dicle University (Republic of Turkey); **B.S. Zakirov**, Prof., Doctor of Chemical Sciences (Republic of Uzbekistan); **G.A. Moon**, Prof., Doctor of Chemical Sciences (Republic of Kazakhstan); **K.B. Erzhanov**, Prof., Doctor of Chemical Sciences (Republic of Kazakhstan); **B.T. Utelbaev**, Prof., Doctor of Chemical Sciences (Republic of Kazakhstan); **A.E. Malmakova**, Doctor PhD (Republic of Kazakhstan); **M.S. Kassymova** (executive secretary).

«Chemical Journal of Kazakhstan»

ISSN 2710-1185 (Online);

ISSN 1813-1107 (Print)

Founder: Order of the Red Banner of Labor Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov.

Registration: Ministry of Culture, Information and Public Accord of the Republic of Kazakhstan No. 3995-Ж dated June 25, 2003 year.

«Chemical Journal of Kazakhstan» was founded in 2003 year, publishes four issues in a year.

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. [ics\\_rk@mail.ru](mailto:ics_rk@mail.ru)

---

© JSC «Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov», 2021.

УДК 543.4+502/504.75

**АЛАКӨЛ СУ АЛАБЫ ГЕОЖҮЙЕЛЕРІНІҢ  
ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ЖАҒДАЙЫ****Г.А. Мұқанова<sup>1</sup>, М.А. Тілеужанова<sup>1</sup>, Қ.А. Садықов<sup>2</sup>**<sup>1</sup> «Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті» АҚ, Алматы, Қазақстан  
E-mail: tileuzhanova.m@mail.ru<sup>2</sup> «Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан  
E-mail: kanat.sadykov.80@bk.ru

**Түйіндеме:** Су шаруашылығы бассейні геоэкологиялық жүйе болып табылады, оның өзегі өзендер, ал байланыстырушы элементтері-ағынды сулар. Сондықтан осы геожүйенің жұмыс істеуінің негізгі заңдылықтарын ғана емес, сонымен бірге оның тұрақты дамуы мен эволюциясының серпінділігін қамтамасыз ететін және табиғи ресурстар үшін сенімді және қауіпсіз су пайдалануды басқару әдістерін жасауға мүмкіндік беретін процесстерді зерттеу өте маңызды. Мақалада Алакөл су алабының геоэкологиялық жағдайы қарастырылды. Алакөл су бассейні, Шығыс Қазақстан облысының екі әкімшілік ауданының және Алматы облысының Алакөл ауданының аумағында орналасқан көлдер жүйесіне физика-химиялық зерттеу жұмыстары жүргізілді. Ақши, Көктума, Қабанбай, Көктал ауылдарның маңында көлдің жағасында орналасқан аумақтық табиғи жүйелер рекреациялық пайдалану процесінде ең үлкен антропогендік әсерге ұшырайды, сондықтан біздің зерттеуіміздің негізін олардың геоэкологиялық жағдайын бағалау құрайды. Зерттеу нәтижелері бойынша Алакөл су алабындағы су сынамаларынан гидроморфологиялық параметрлер бойынша, физика-химиялық зерттеу жұмыстары жүргізілген ауыр металдардың, пестицидтер, амоний, нитрит және нитрат, фторид пен кремний қосылыстары сияқты қауіпті ластанушы заттардың көп мөлшері анықталған. Осындай талдау негізінде Алакөл көлі бассейнінде ластану деңгейінің қалыптасу ерекшеліктерін анықтауға, сондай-ақ ластану деңгейін салыстыруға және зерттелетін элементтің шоғырлану диапазонын жіктеуге болады. Бұл өз кезегінде су ресурстарының ластану деңгейіне жан жақты баға беруге және тиісті шешімдер қабылдауға мүмкіндік тудырады. *Зерттеу жұмысының мақсаты:* Жоғарыда айтылған мәліметтерге байланысты қазіргі кездегі Алакөл көлі бассейнінің ландшафттарына геоэкологиялық бағалау қажеттілігі туындады.

**Түйін сөздер:** геоэкологиялық бағалау, рекреациялық қызметтер, гидроморфологиялық параметрлер, табиғи ресурс, экспедициялық зерттеулер, физика-химиялық зерттеулер.

**Citation:** Mukanova G.A., Tileuzhanova M.A., Sadykov K.A. The ecological condition of the geosystems of the lake Alakol. *Chem. J. Kaz.*, **2021**, 2(74), 5-13 (In Kaz.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.23>

## 1. Кіріспе

Қазақстанның су шаруашылығы бассейндері жиынтығы адамдардың әртүрлі су әлеуметтік-экологиялық-экономикалық қажеттіліктерін қанағаттандыру үшін бірлесіп жұмыс істейтін, ұтымды басқарылуы қауіпсіз және орнықты экологиялық-экономикалық дамуға кепілдік беретін өзара байланысты табиғи объектілер мен инженерлік-техникалық құрылыстардың табиғи-антропогендік кешенін білдіретін «Қазақстан Республикасының Бірінғай Су шаруашылығы бассейндік жүйесі» құрайды. Сондықтан «Қазақстан Республикасының Бірінғай Су шаруашылығы бассейндік жүйесі» суды ұтымды пайдалануға қатысты әлеуметтік, экономикалық, техникалық, құқықтық және экологиялық өзара қатынастардың басқарылатын жүйесі болуға тиіс. Ол жоғары иерархиялық деңгейдегі жүйе болып табылады, одан төмен өзендердің су шаруашылығы бассейндері, содан кейін қалалар мен өнеркәсіптік орталықтардың Су шаруашылығы жүйелері нақты Су шаруашылығы бассейнінің элементтері ретінде орналасқан [1].

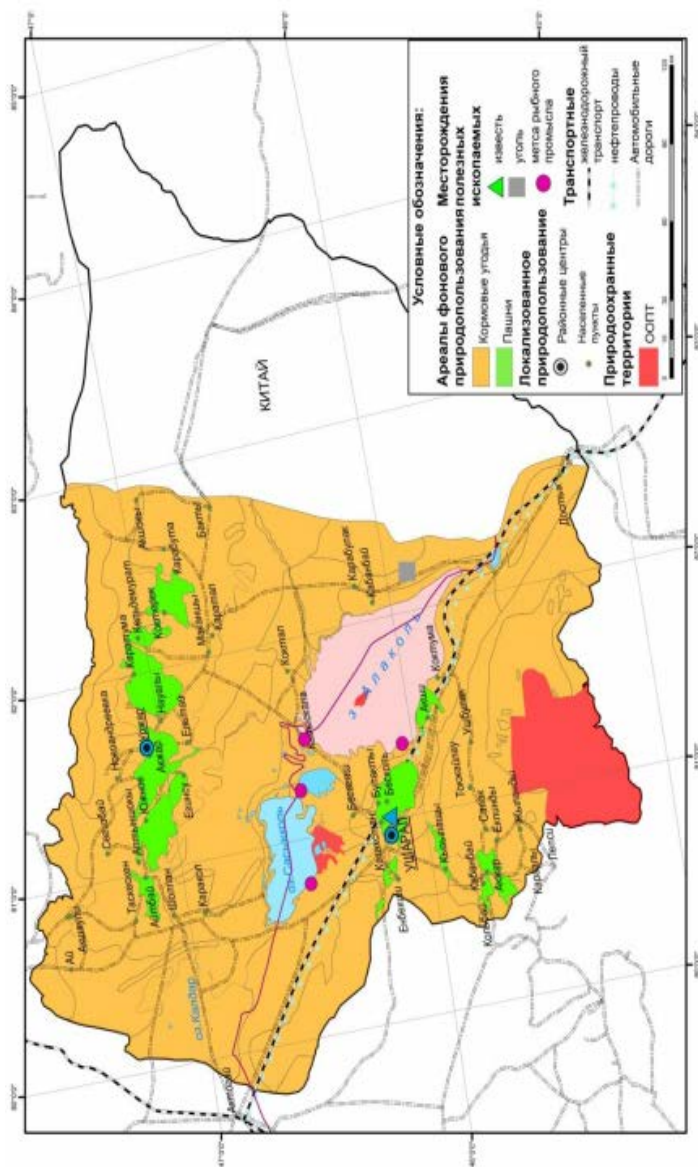
Алакөл су шаруашылығы бассейні ірі Балқаш көлінің және одан да ұсақ Алакөл мен Сасықкөл көлдерінің өзен бассейндерін қамтиды. Оның құрамына Алматы облысының барлық аумағы, Шығыс Қазақстан облысының оңтүстік бөлігі және Қарағанды облысының оңтүстік-шығыс бөлігі, сондай-ақ Жамбыл облысының солтүстік-шығыс бөлігі кіреді [2,3].

Балқаш-Алакөл гидрографиясының өзіне тән ерекшелігі оның жеке-ленген бөліктерінің өзен желісі тығыздығының күрт айырмашылығы болып табылады: таулы аудандардағы өзен желісінің үлкен тығыздығы аумақтың жазық бөлігіндегі сирек өзен желісімен үйлеседі. Тау бөктеріндегі аудандарда гидрографиялық желі тау өзендерінің транзиттік учаскілерімен және «Қарасу» типті ұсақ өзендермен ұсынылған [4].

Алакөл бассейнінің аумағында экологиялық кешенді ғылыми зерттеу жұмыстарын жүргізу Қазақстан үшін өзекті мәселелердің бірі. Қазіргі уақытта Алакөл аумағында мұнай-газ құбырларын салуға, теміржол және тас жол құрылысына байланысты Қазақстан-Қытай экономикалық жобалары табысты дамуда. Сондай-ақ баламалы энергия көдерін Жоңғар қақпасының табиғи аэродинамикалық құбыры (Жоңғар Алатауының солтүстік бөлігі мен Тарбағатайдың Оңтүстік сілемдері арасындағы табиғи өткел) ауданындағы жел электр станцияларын пайдалану жобасы іске асырылуда [5].

Антропогендік қызметтің әсерінен қоршаған орта сапасының төмендеуі саладарынан Алакөл көлі бассейнінің орнықты даму проблемалары өңірлік маңызды сипатқа ие болады. Қазіргі заманғы әдбиеттерде бұл мәселе гео-экологиялық проблемалар деп аталады, антропогендік белсенділік пен оларды бағалау проблемалары туындаған қолайсыз экологиялық жағдайларға көп көңіл бөлінеді.

*Зерттеу жұмысының мақсаты:* Жоғарыда айтылған мәліметтерге байланысты қазіргі кездегі Алакөл көлі бассейнінің ландшафттарына гео-экологиялық бағалау қажеттілігі туындады.



1-сурет – Алакөл бассейнінің табиғат пайдалану картасы [6].

## 2. Тәжірибелік бөлім

**Алакөл су алабына жүргізілген физика-химиялық зерттеу жұмыстары.** Зерттеу нысаны Алакөл су алабындағы Алакөл су алабы, Көктума ауылының маңындағы су сынамасына гидроморфологиялық параметрлер бойынша, физика-химиялық зерттеу жұмыстары атқарылды. Су сынамалары «Орны ауыстырылатын (тасымалданатын) объектілердің және биологиялық материалдың сынамаларын алу қағидаларын бекіту» туралы заңында бекітілген тәртіппен, экспедициялық әдіспен алынды. Су сынамасына жүргізілген зерттеу жұмысындағы әдістер ҚР СТ 1432-2005 – көрсетілген мемлекетаралық стандарттар бойынша жүргізілді [7-8]. Алакөл көлінің Көктума ауылынан алынған су сынамасына химиялық талдау жұмыстары Қазэкология «Республикалық ғылыми-өндірістік және ақпараттық орталығының» зертханасында жасалды.

## 3. Нәтижелер және оларды талқылау

Физика-химиялық көрсеткіштері бойынша  $\text{NH}_4$ - су сынамасындағы мөлшері 1.34 мг/л болды.  $\text{NH}_4$  ионы ШРК-дан 1.5 есе асып тұр. Ал Si - су сынамасындағы мөлшері 0.5 мг/л болды. Si ШРК-дан 10 есе асып тұр. Келесі диаграммада, кесте бойынша ауыр металдардың ШРК нормасынан қанша есеге асып тұрғаны көрсетілген. Себебі Алакөл су алабында суармалы алқаптарға пестицидтер қолданылған. Олар қоректік тізбектер арқылы тасымалданған.

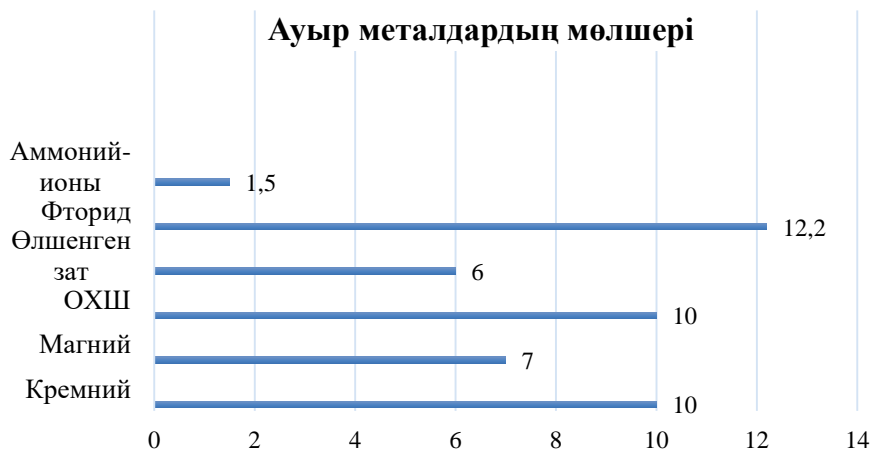
Пестицидтер, амоний, нитрит және нитрат, фторид пен кремний қосылыстары сияқты қауіпті ластаушы заттардың көп мөлшері ауылшаруашылық аймақтарынан, соның ішінде мал шаруашылығы кешендері алып жатқан жерлерден түседі. Бұл заттар су объектілері мен су ағындарына ешқандай тазартусыз енеді, сондықтан органикалық заттардың, биогендік элементтердің және басқа да ластаушы заттардың жоғары концентрациясы бар [9].

Оттегінің химиялық шығыны, Алакөл көлінің жағалау белдеуінің бойындағы рекреациялық маусым кезінде көп мөлшерде шоғырланатын моторлы қайықтар мен автокөлік қозғалтқыштарының пайдаланылған газдары бар шағын көлемді мотор флотының әсеріне байланысты. Ауыр металдар бойынша неғұрлым сенімді деректер алу үшін қосымша мониторингтік зерттеулер жүргізілу тиіс. Осыған байланысты Алакөл көліндегі Көктума жергілікті аумақтық рекреациялық жүйелеріндегі су сапасының тұрақты мониторингі қажет.



**1-кесте** – Алакөл су алабы, Көктума ауылының су сынамаcына жасалған зерттеулер нәтижесі

Алакөл су алабы, Көктума ауылы					
№	Нормаланатын көрсеткіштері	Химиялық таңба	Өлшем бірлігі	Сапа кл. су сапасы стандарттарының сандық мәндері	ШПК, мг/л
Гидроморфологиялық параметрлер					
	Гидроморфологиялық жиынтық индексі	-	Өлшем-сіз		
Физика-химиялық параметрлері					
1	рН реакциясы	-	-	8.84	6.5-8.5
2	Аммоний-ионы	NH <sub>4</sub>	мг/л	1.34	0.5
3	Темір (орташа)	Fe <sub>орт</sub>	мг/л	0.05	0.05
4	Хром (орташа)	Cr <sub>орт</sub>	мг/л	0.0005	0.07
5	Кадмий	Cd	мг/л	0.00002	0.005
6	Кальций	Ca	мг/л	32.9	180.0
7	Кремний	Si	мг/л	0.5	0.05
8	Қорғасын	Pb	мг/л	0.0003	0.006
9	Магний	Mg	мг/л	284	40.0
10	Марганец	Mn <sup>2+</sup>	мг/л	0.005	0.01-0.05
11	Мыс	Cu <sup>2+</sup>	мг/л	0.0262	0.001-0.005
12	Цинк (ерітінді)	Zn <sup>2+</sup>	мг/л	0.03	0.01-0.05
13	Мышьяк	As	мг/л	0.0122	0.05
14	Мұнай өнімдері	-	мг/л	0.02	0.05
15	Нитрат-анион	NO <sub>3</sub>	мг/л	2.53	40
16	Нитрит-анион	NO <sub>2</sub>	мг/л	0.016	0.08
17	Оттегінің биохимиялық тұтынуы	ОБТ	мг O <sub>2</sub> /л	1.73	3.0
18	Оттегінің химиялық шығыны	ОХШ	мг O <sub>2</sub> /л	30	3.0
19	Өлшенген заттар	-	мг/л	4.0	0.25-0.75
20	Сульфат	SO <sub>4</sub>	мг/л	2594	100-3500
21	Темір (+3)	Fe <sup>3+</sup>	мг/л	0	0.1-0.05
22	Фенол (үшқық)	-	мг/л	0	0.15
23	Фосфат	PO <sub>4</sub>	мг/л	0.017	0.05
24	Фторид	F	мг/л	6.1	0.05
25	Хлорид	Cl	мг/л	1099	300.0-11900



2-сурет – ШПК-тен асып тұрған ауыр металдар.

#### 4. Қорытынды

Зерттеу нәтижелері бойынша Алакөл су алабындағы су сынақтарынан гидроморфологиялық параметрлер бойынша, физика-химиялық зерттеу жұмыстары жүргізілген ауыр металдардың, пестицидтер, амоний, нитрит және нитрат, фторид пен кремний қосылыстары сияқты қауіпті ластанушы заттардың көп мөлшері анықталған. Ауыр металдардың су ресурстарында таралуын талдау өзекті мәселелердің бірі. Осындай талдау негізінде Алакөл көлі бассейнінде ластану деңгейінің қалыптасу ерекшеліктерін анықтауға, сондай-ақ ластану деңгейін салыстыруға және зерттелетін элементтің шоғырлану диапазонын жіктеуге болады.

#### Information about authors:

Mukanova G.A.. – Cand. of Biological Sciences, Performing Responsibilities of Assoc. Professor, Deputy Head of the Department; e-mail: Gulzhanat.Mukanova@kaznu.kz; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3683-6622>

Tileuzhanova M.A. – Master of Science; e-mail: tileuzhanova.m@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3231-4090>

Sadykov K.A. – Researcher, PhD doctoral student; e-mail: kanat.sadykov.80@bk.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8931-7973>

#### Әдебиеттер тізімі

1. Тюменев С.Д. Водные ресурсы и водообеспеченность территории Казахстана. **2008**, 36-37.
2. Erdavletov S., Aktymbayeva A. Alakol lake as natural-recourse subsystem of local tourist-territorial recreational subsystem of Alakol basin // International proceeding of chemical, biological and environmental engineering. – Bangkok, **2012**, 46, 80-86.

3. Смоляр В.А., Буров Б.В., Мустафаев С.Т. Т. 8. Ресурсы подземных вод Казахстана / *Водные ресурсы Казахстана: оценка, прогноз, управление* (30-ти томная монография). Алматы, **2012**, 8.
4. Тюменев С.Д. Водные ресурсы и водообеспеченность территории Казахстана. **2008**, 47 б.
5. Джаналеева К.М., Мукаев Ж.Т. Геоэкологическая оценка рекреационного водопользования озера Алаколь. *Гидрометеорология и экология*, **2015**, 1.
6. Национальный атлас Республики Казахстан: в 3 т. / Под ред. А.Р. Медеу. Алматы, **2010**, 164 б.
7. СТ РК 1432-2005 «Воды питьевые, расфасованные в емкости, включая природные минеральные и питьевые столовые. Общие технические условия» // <https://online.zakon.kz/>
8. Об утверждении Правил отбора проб перемещаемых (перевозимых) объектов и биологического материала. Приказ Министра сельского хозяйства Республики Казахстан от 30 апреля 2015 года № 7-1/393. Зарегистрирован в Министерстве юстиции Республики Казахстан 9 июля **2015** года № 11618.
9. Информационный бюллетень о состоянии окружающей среды бассейна озера Балкаш за 2014 г. РГП «Казгидромет». Алматы, **2014**, 20 б.

### Резюме

## ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ГЕОСИСТЕМ БАЛХАШ-АЛАКОЛЬСКОГО БАСЕЙНА

*Г.А. Мұқанова<sup>1</sup>, М.А. Тілеужанова<sup>1</sup>, К.А. Садықов<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> АО «Казахский национальный университет им. аль-Фараби», Алматы, Казахстан

E-mail: tileuzhanova.m@mail.ru

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

E-mail: kanat.sadykov.80@bk.ru

Водохозяйственный бассейн представляет собой геоэкологическую систему, ядром которой являются реки, а связующими элементами – сточные воды. Поэтому очень важно исследовать и распознавать не только основные закономерности функционирования данной геосистемы, но и процессы, обеспечивающие ее устойчивое развитие и динамичность эволюции и позволяющие разработать надежные и в то же время безопасные для природных ресурсов методы управления водопользованием.

В статье рассмотрено геоэкологическое состояние Алакольского водного бассейна. Проведены физико-химические исследования системы озер, расположенных на территории Алакольского бассейна, двух административных районов Восточно-Казахстанской области и Алакольского района Алматинской области по СТ РК 1432-2005. Территориальные рекреационные системы, расположенные на берегах озера вблизи сел Акши, Коктума, Кабанбай, Коктал, подвергаются наибольшему антропогенному воздействию в процессе рекреационного использования, поэтому основу нашего исследования составляет оценка их геоэкологического состояния.

По результатам исследований в пробах воды Алакольского водохранилища по гидроморфологическим параметрам выявлено большое количество опасных загрязняющих веществ, в том числе соединений тяжелых металлов, пестицидов, амония,

нитритов и нитратов, фторида и кремния, по которым проводились физико-химические исследования. На основе такого анализа можно выявить особенности формирования уровня загрязнения в бассейне озера Алаколь, а также сравнить уровень загрязнения и классифицировать диапазон концентраций исследуемого элемента. Это, в свою очередь, позволит всесторонне оценить уровень загрязнения водных ресурсов и принять соответствующие решения.

**Ключевые слова:** геоэкологическая оценка, рекреационные услуги, гидроморфологические параметры, природный ресурс, экспедиционные исследования, физико-химические исследования.

### Abstract

#### THE ECOLOGICAL CONDITION OF THE GEOSYSTEMS OF THE LAKE ALAKOL

*G.A. Mukanova<sup>1</sup>, M.A. Tileuzhanova<sup>1</sup>, K.A. Sadykov<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup> JSC «Al-Farabi Kazakh National University», Almaty, Kazakhstan*

*E-mail: tileuzhanova.m@mail.ru*

*<sup>2</sup> JSC «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Almaty, Kazakhstan*

*E-mail: kanat.sadykov.80@bk.ru*

The water management Basin is a geocological system, the core of which is rivers, and the connecting elements are waste water. Therefore, it is very important to study and recognize not only the Basic Laws of the functioning of this geosystem, but also the processes that ensure its Sustainable Development and dynamics of evolution and allow us to develop reliable and at the same time safe water use management methods for Natural Resources.

The article considers the geocological situation of the Alakol watershed. Physical and chemical studies of the Alakol Basin, the lake system located on the territory of two administrative districts of East Kazakhstan region and Alakol District of Almaty region were carried out according to St RK 1432-2005. Territorial recreational systems located on the shores of the lake near the villages of Akshi, Koktuma, Kabanbai, Koktal are subject to the greatest anthropogenic impact in the process of recreational use, so the basis of our research is an assessment of their geocological state.

According to the results of research in the waters of the Alakol water reservoir on hydromorphological parameters, a large number of dangerous pollutants, including compounds of heavy metals, pesticides, ammonia, ammonium, ammonium, ammonium, ammonium. Based on this analysis, it is possible to determine the specifics of the formation of the level of contamination in the basin of Lake Alakol, as well as to compare the level of contamination and classify the range of concentrations of the element under study. This, in turn, will allow the public to assess the level of pollution of water resources and adopt appropriate solutions.

**Keywords:** geocological assessment, recreational services, hydromorphological parameters, natural resource, Expeditionary research, physico-chemical research.

---

---

## References

1. Tyumenev S.D. Water resources and water supply in the territory of Kazakhstan. **2008**, 36-37.
2. Erdavletov S., Aktymbayeva A. Alakol lake as natural-recourse subsystem of local tourist-territorial recreational subsystem of Alakol basin // International proceeding of chemical, biological and environmental engineering. Bangkok, **2012**, 46, 80-86.
3. Smolyar V.A., Burov B.V., Mustafayev S.T. Vol. 8. *Underground water resources of Kazakhstan / Water resources of Kazakhstan: assessment, forecast, management* (30-volume monograph). Almaty, **2012**.
4. Tyumenev S.D. Water resources and water supply in the territory of Kazakhstan. **2008**, 47 p.
5. Dzhanaleeva K.M., Mukaev Zh.T. Geocological assessment of recreational water use of Lake Alakol. *Hydrometeorology and Ecology*, **2015**, 1.
6. National Atlas of the Republic of Kazakhstan: in 3 volumes / Ed. by A. R. Medeu. Almaty, **2010**, 164 p.
7. ST RK 1432-2005 "Drinking water, packaged in containers, including natural mineral and drinking canteens. General technical conditions" // <https://online.zakon.kz/>
8. On approval of the Rules for Sampling of Transported Objects and Biological Material. Order of the Minister of Agriculture of the Republic of Kazakhstan dated April 30, 2015 No. 7-1 / 393. Registered in the Ministry of Justice of the Republic of Kazakhstan on July 9, **2015**, No. 11618.
9. Newsletter on the state of the environment of the Balkash lake basin for 2014. *RSE "Kazhydromet"*. Almaty, **2014**. 20 p.

## OBTAINING OF MESOPHASE PITCHES FROM COAL TAR

A.M. Imangazy<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup> JSC «Al-Farabi Kazakh National University», Almaty, Kazakhstan

E-mail: kazpetrochem@gmail.com

**Abstract:** This article presents the results of research on mesophase pitch production from coal tar. The preparation of mesophase pitch was carried out by heat treatment in an argon atmosphere at temperatures of 300, 350, and 400 °C. The resulting carbon pitches were analyzed by scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, and energy-dispersive analysis. An increase in the degree of surface degradation and the number of mesophase centers per unit area was observed with an increase in the treatment temperature to 300 °C. At 350 °C, a transition from an isotropic to an anisotropic structure was observed, where the mesophase centers were about 2 μm in size. A similar anisotropic structure was observed for a sample of coal tar obtained at 400 °C, and in some areas, a layered structure was observed, which could be associated with an increase in the graphitization degree of the samples. The particle size of the mesophase increases to 3.5-5 microns. The results of energy dispersive analysis showed that an increase in temperature leads to a decrease in the sulfur content. At 400 °C, sulfur is completely removed from the coal tar pitch composition. A correlation between the heat treatment temperature and the structure of the obtained pitch was established.

**Keywords:** coal tar, processing, heat treatment, mesophase pitch.

### 1. Introduction

Coal is widely used as a heating agent and in power generation [1], and is also an initial material in the production of valuable products. Coal coke is a product of coking coal processing, which has found its application in industry, in the production of steel and cast iron, in the chemical industry, *etc.* In the process of coal coking, coke oven gas, coal tar, and a mixture of aromatics are released [2].

Coal tar is a complex mixture of aromatic hydrocarbons, heterocyclic sulfur-, oxygen- and nitrogen-containing compounds. Tars, according to their chemical properties, are divided into three groups: neutral, acidic, and basic [3]. According to [4], the world coke production in 2019 amounted to about 700 million tons, at which about 35 million tons of coal tar were produced and about 50% of which was further processed. By further processing, such valuable products as benzene, toluene, xylenes, *etc.*, as well as impregnating oil, plastics, electrode pitches, carbon fibers, binder pitch, *etc.* could be obtained.

---

**Citation:** Imangazy A.M. Obtaining of mesophase pitches from coal tar. *Chem. J. Kaz.*, 2021, 2(74), 14-20. DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.24>

One of the possible ways to process coal tar is to produce pitch. There are two main types of pitch: isotropic (non-mesophase) and anisotropic (mesophase). Mesophase pitches are usually obtained by the heat treatment, as a result of which chemical reactions occur with a change in structural characteristics - the formation of mesophases. The heat treatment was carried out in a wide temperature range in an inert atmosphere of nitrogen, argon, or helium [5]. The formation of liquid crystal structures (mesophase) occurred in the temperature range 300-500 °C [6]. Mesophase crystallites were composed of condensed high molecular weight aromatic compounds with an interplanar spacing of 0.34 nm. The course of mesophase transformations depends on the physicochemical characteristics of the feedstock and the temperature regime of processing. An important characteristic of pitch is the content of sulfur and insoluble residues, which determine the quality of the pitch [7]. The preparation of mesophase pitches with a high degree of aromaticity is described in [8]. In this work, the results of studies on the production of polyaromatic resins by extraction of low-temperature soot are presented. The quality of mesophase pitches and their fiber-forming properties were determined by the degree of aromaticity of the original resin, the presence of highly condensed structures in it [9]. The transition of carbon pitch into the mesophase structure occurs through the stage of an intermediate isotropic-mesophase structure formation, under the temperature influence. The transition is accompanied by the removal of gaseous products and a change in the H/C ratio [10].

In this work, coal tar obtained during the processing of coal from the Shubrakol deposit (Kazakhstan) was used. The reserves of the Shubrakol deposit are about 1.5 billion tons. The consumers of special coke produced from Shubarkol coal are the largest enterprises of Kazakhstan: ferroalloy plants of «KazChrome» JSC, «Kazphosphate» JSC, «KazZinc» JSC, Russia and Ukraine. Some scientists [12] were conducting research on the extraction of hydrocarbon products from coal tar, as well as the production of boiler coke fuel as an alternative to fuel oil.

## 2. Experimental part

Coal tar is a thick black liquid with a specific odor and a viscosity of 1.35 g/cm<sup>3</sup>. For the experiments, the mesophase pitch preparation was carried out by heat treatment in an argon atmosphere at temperatures of 300, 350, and 400 °C. The argon flow rate was 90 cm<sup>3</sup>/min. Heat treatment was carried out in a tubular furnace with a quartz reactor with a diameter of 3 cm. A pre-dried and weighed porcelain boat was filled with initial coal tar, after which the boat was placed in a quartz reactor and purged with argon to remove air from the reactor and exclude contact with oxygen. Argon was passed for 5 minutes, after which the reactor was heated to temperatures from 300 to 400 °C. The heating rate was 13 °C/min. The time of temperature treatment was 2 hours; after the end of the heat treatment process, the heating of the reactor was stopped, the sample was cooled to room temperature without being removed from the reactor in an argon

atmosphere. After removing it from the reactor, the boat with the final product was weighed to establish the weight loss.

After heat treatment, the initial coal tar from a viscous-flowing state goes into a solid, with an increase in volume. The resulting coal tar pitch has a porous structure, which occurs due to the removal of low-boiling fractions in the form of vapors, which lead to the formation of loose and spongy material.

The resulting product was investigated by scanning electron microscopy (SEM), EDAX analysis, and Raman spectroscopy.

### 3. Results and discussion

The samples of coal tar before and after the heat treatment at various temperatures were weighed to determine the mass loss (Table 1).

**Table 1** – Coal tar masses before and after the heat treatment

Heat treatment temperature, °C	Mass of coal tar before the heat treatment, g.	Mass of coal tar after the heat treatment, g.	Mass loss value, %
300	3.5	1.9	46
350	2.4	1.2	50
400	2.3	0.9	61

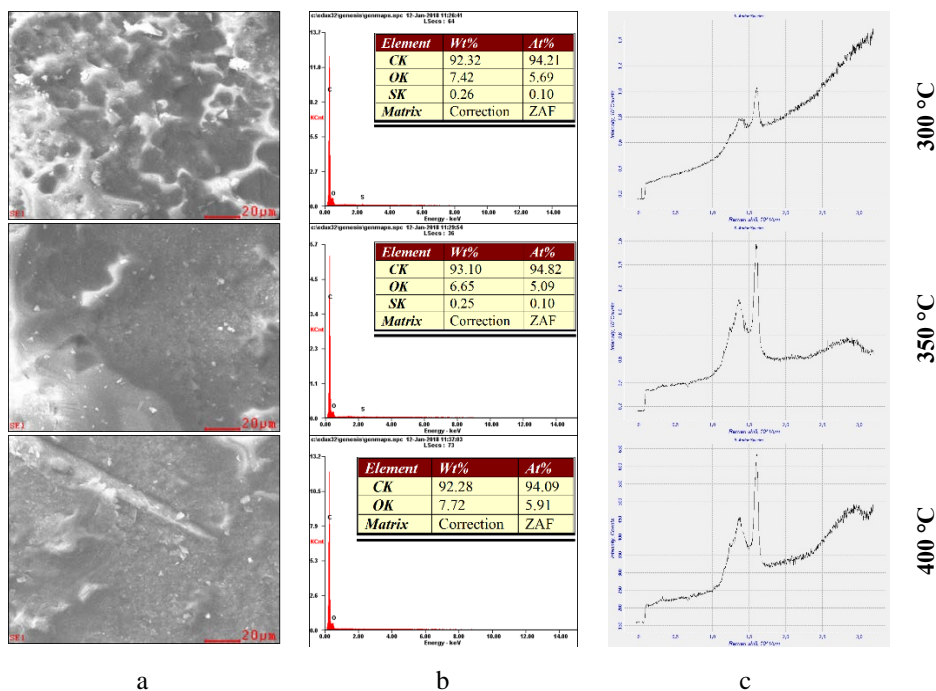
Based on the data in Table 1, it can be seen that the highest weight loss was observed at a temperature of 400 °C and is 61% of the initial weight. The heat treatment removed volatiles from the coal tar. After the heat treatment at different temperatures, coal tar was examined to Quanta 200i 3D scanning electron microscope (Figure 1a).

Figure 1a shows the scanning electron microscopy images. Analysis of the images shows that at 300 °C, an increase in the degree of surface degradation is observed. At a processing temperature of 350 °C, a transition from an isotropic to anisotropic structure is also observed. For this sample, all volatile fractions were removed. The sample surface was uniform, the size of the mesophase centers was about 1.5-2 μm. For a coal tar pitch sample obtained at 400 °C, a similar anisotropic structure was observed; in some areas, a layered structure is observed which is associated with an increase in the degree of graphitization of the sample. The sizes of mesophase particles increased to 3.5-4.5 μm.

To establish the effect of the heat treatment on the composition of the initial coal tar, elemental analysis was carried out for coal tar pitch obtained at different temperatures (Figure 1b). For samples of coal tar pitch obtained at temperatures equal to 300 and 350 °C, the sulfur content was observed from 0.24 to 0.26 wt.%. An increase in the processing temperature to 400 °C leads to the complete removal of sulfur from the composition of coal tar pitch. Sulfur is contained in coal tar in the form of sulfur-containing heterocyclic aromatic compounds.

Figure 1c shows the Raman spectra of coal tar pitch obtained by processing the initial coal tar at different temperatures. Raman spectroscopy analysis was carried out under excitation by unpolarized radiation of a semiconductor diode laser at a wavelength of  $\lambda_{exc} = 473$  nm. The interpretation of the Raman spectra





**Figure 1** – Images of scanning electron microscopy (a), EDAX analysis (b), Raman spectra (c) of coal tar after the heat treatment at different temperatures: 300 °C, 350 °C, and 400 °C.

was carried out on the basis of the analysis of the review article [13]. Figure 1 shows a graph of the combined spectra.

Analysis of Raman spectra allows one to evaluate the effect of the heat treatment on the degree of graphitization of the initial coal tar. For pure graphite, two main first-order peaks were observed at a wavelength of  $1356\text{ cm}^{-1}$  (D-peak, Defective Raman zone) and  $1575\text{--}1582\text{ cm}^{-1}$  (G-peak due to the presence of carbon atoms in the  $sp^2$  state and located in planes of graphite grids), spectral lines of the second order in the region of  $\sim 2710\text{ cm}^{-1}$ . While interpreting Raman spectra, the following indicators are important:  $\lambda D$ ,  $\lambda G$  - the values of wavelengths for D and G peaks, respectively, in  $\text{cm}^{-1}$ ;  $ID$ ,  $IG$  - the intensity of D and G peaks in relative units; R - the ratio of intensities of D and G peaks ( $ID/IG$ ). While graphite nanocrystallites appear in the sample, the G peak shifts from  $1575\text{--}1582\text{ cm}^{-1}$  to higher values of  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ . In the sample treated at 300 °C, a shift of the G peak to the region of higher frequencies  $\sim 1405\text{--}1428\text{ cm}^{-1}$  was observed, this could be explained by the fact that the samples contain clusters with a small number of aromatic rings. The generalized data on the wavelengths of the G and D peaks, their intensities, and the R index are presented in Table 2. For the sample treated to 350 °C, a significant change in the intensities and positions of the G and D peaks was observed, characterized by the removal of all volatile fractions and the beginning of the transition from a disordered structure to

a more ordered structure with the formation of mesophase centers. For the samples treated to 400 °C, a shift of the D peak to the range of 1600-1610 cm<sup>-1</sup> was observed, which is explained by the formation of nanocrystalline mesophase centers.

**Table 2** – Characteristics of G and D peaks for coal tar samples treated at different temperatures

Sample	$\lambda_G, \text{cm}^{-1}$	$\lambda_D, \text{cm}^{-1}$	$I_G$	$I_D$	R ( $I_D/I_G$ )
300 °C	1406	1605	792	1042	-
350 °C	1356	1600	1103	1606	0.6867
400 °C	1362	1610	395	638	0.7215

Based on the data in Table 1, an estimated calculation of the degree of graphitization can be made using the equation [14]:

$$g(\%) = \left[1 - \frac{R}{n}\right] \cdot 100 \quad (1)$$

where  $g$  is the degree of graphitization, %;  $R$  is the  $ID/IG$  ratio;  $n$  is the maximum value of  $R$  obtained during the study (in this case, 0.7215).

Thus, the calculation showed that for the 350 °C sample the degree of graphitization was about 5%. For the 400 °C sample, this indicator could not be determined, since the  $R$  value was taken as the maximum value ( $n$ ).

#### 4. Conclusion

Based on the conducted research, a correlation between the heat treatment temperature and the structure of the resulting coal tar pitch was established. The results of scanning electron microscopy showed that with an increase in the heat treatment temperature, the number of mesophase centers per unit volume of the final pitch increases. The diameters of mesophase particles range from 3 to 15  $\mu\text{m}$ . The highest number of mesophase particles was observed for pitch obtained at a temperature of 400 °C. The results of the energy-dispersive analysis showed that heat treatment at a temperature of 400 °C leads to the complete removal of sulfur. On the basis of Raman spectroscopy data, the calculated graphitization values of coal tar pitch obtained at 350 °C were about 5%.

**Acknowledgments:** I would like to express my gratitude to Smagulova Gaukhar and Kaidar Bayan (al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan) for their help in providing this research and discussing its results. Also, I would like to thank Renata Nemkayeva (National Nanotechnology Laboratory, Almaty, Kazakhstan) for the provided microscopic and spectroscopic analysis of the samples obtained in this research.

#### Information about author:

Imangazy A.M. – Scientific Researcher, e-mail: kazpetrochem@gmail.com, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7834-1022>

## References

1. Gorbacheva N. Coal generation in the context of new industrial development. *World economy and international relations*, **2016**, 6(60), 42-51. (In Russ.).
2. Titov R.E. Coking of bituminous coals and the use of coking products. *VI All-Russian Conference on Resource-Efficient Technologies - Energy and Enthusiasm of Young People*. Tomsk, **2015**, 33-35. (In Russ.).
3. Andreikov, E.I., Krasnikova, O.V., and Amosova, I.S. Production of petro/coal tar pitch by joint distillation of coal tar and heavy pyrolytic oil. *Coke and Chemistry*, **2010**, 53(8), 311-317. doi.org/10.3103/S1068364X10080077
4. Gadetsky A. Technical proposal. *Processing of coal tar and pitch at low power delayed coking units*, **2016**, 19 p. Available at: <http://giproiv.ru/pdf/56-processing-of-coal-tar.pdf>. (Accessed 10.12.2020)
5. Prokhorov V.Yu. Optimization and ways of implementing the reinforcement of carbon fibers in the design and manufacture of carbon-carbon composite materials. *Proceedings of the international symposium reliability and quality*, **2007**, 2, 92-93. (In Russ.).
6. Ozel M.Z., Bartle K.D. Production of mesophase pitch from coal tar and petroleum pitches using supercritical fluid extraction. *Turk Journal Chem*, **2002**, 26, 417-424.
7. Kiselkov D.M., Moskalev I.V., Strelnikov V.N. Carbon materials based on coal tar pitch. *Bulletin of the Perm Scientific Center*, **2013**, 2, 13-22. (In Russ.).
8. Aldashev R.A., Vasyutinskaya A.G., Tutkabaeva T.T., Amerik Yu.B., Mansurov Z.A. Thermopolycondensation of the resin for the extraction of low-temperature soot. *Neftekhimiya*, **1995**, 1(35), 62-66. (In Russ.).
9. Amerik Y.B., Plate N.A. Deep conversion of heavy oil fractions through mesomorphic structures. *Neftekhimiya*, **1991**, 3(31), 355-378.
10. Whitehouse S. and Rand B. Pitch-mesophase-carbon transformation diagrams for a variety of pitches. *17<sup>th</sup> Biennial Conf. on Carbon* (Amer. Carbon Soc.). Lexington, **1985**, 159-160.
11. Li M., Liu D., Du H., Li Q., Hou X., Ye J. Preparation of mesophase pitch by aromatics-rich distillate of naphthenic vacuum gas oil. *Applied Petrochem. Research*, **2015**, 5(4), 339-346. doi:10.1007/s13203-015-0123-0
12. Akhmetzhanov B.A., Umetaliev N.B., Zhdankin A.A. Experience and stages of diversification of coal production of JSC "SHUBARKOL KOMIR". *Mining Journal of Kazakhstan*, **2011**, 1, 38-40. (In Russ.).
13. Filippov M.M. Raman spectroscopy as a method for studying deeply coalified organic matter. *Transactions of the Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, **2014**, 1, 115-134. (In Russ.).
14. Janet Claire Karika. *Characterization of graphitization in coal tar and petroleum pitches*. Dissertation. Arizona State University, **1985**, 144 p.

## Түйіндеме

## КӨМІР ШАЙЫРЫНАН МЕЗОФАЗАЛЫ ШАЙЫР АЛУ

**А.М. Имангазы**<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> «Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup> «Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті» АҚ, Алматы, Қазақстан

E-mail: kazpetrochem@gmail.com

Бұл мақалада көмір шайырынан мезофазалы шайыр алу жөніндегі зерттеулердің нәтижелері келтірілген. Мезофаза қадамын дайындау аргон атмосферасында 300, 350 және 400 °С температураларда термиялық өңдеу арқылы жүзеге асырылды. Термиялық өңдеу температурасы мен алынған шайырдың құрылымы арасында өзара байланыс орнатылды. Алынған көміртегі қабаттарын электронды сканерлеу микроскопиясы, Раман спектроскопиясы және энергия дисперсиялық анализі арқы-

лы зерттелді. Өңдеу температурасының 300 °С дейін жоғарылауымен беттің дегра-  
дация дәрежесінің және аудан бірлігіне шаққандағы мезофаза орталықтарының  
санының артуы байқалды. 350 °С температурасында изотроптыдан анизотропты  
құрылымға өту байқалады, мұнда мезофаза орталықтарының мөлшері шамамен  
2 мкм құрайды. Ұқсас анизотропты құрылым 400 °С температурада алынған көмір  
шайырының үлгісі үшін байқалды, ал кейбір аудандарда қабаттар құрылымы бай-  
қалды, бұл үлгілерді графиттеу дәрежесінің жоғарылауымен байланысты болуы  
мүмкін. Мезофазаның бөлшектер мөлшері 3.5-5 микронға дейін артады. Энергети-  
калық дисперсиялық талдаудың нәтижелері температураның жоғарылауы күкірттің  
төмендеуіне әкелетінін көрсетті. 400 °С температурада күкірт көмір шайыры  
шайырының құрамынан толығымен алынады.

**Түйін сөздер:** көмір шайыры, өңдеу, термиялық өңдеу, мезофазалы шайыр.

### Резюме

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕЗОФАЗНЫХ ПЕКОВ ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

*А.М. Имангазы*<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup> АО «Казахский национальный университет им. аль-Фараби», Алматы, Казахстан

E-mail: kazpetrochem@gmail.com

В данной статье представлены результаты исследований по получению мезо-  
фазного пека из каменноугольной смолы. Получение мезофазного пека проводили  
путем термической обработки в атмосфере аргона при температурах 300, 350 и  
400 °С. Была установлена корреляция между температурой термообработки и струк-  
турой полученного пека. Полученные углеродные пеки были исследованы мето-  
дами сканирующей электронной микроскопии, Раман-спектроскопии, и энерго-  
дисперсионного анализа. Увеличение степени деградации поверхности и количества  
мезофазных центров на единицу площади наблюдалось при повышении темпе-  
ратуры обработки до 300 °С. При 350 °С уже наблюдается переход от изотропной  
структуре к анизотропной, где размер мезофазных центров составляет около 2 мкм.  
Аналогичная анизотропная структура наблюдалась для образца каменноугольной  
смолы, полученного при 400 °С, а на некоторых участках наблюдалась слоистая  
структура, что могло быть связано с увеличением степени графитизации образцов.  
Размер частиц мезофазы увеличивается до 3,5-5 мкм. Результаты энергодисперсион-  
ного анализа показали, что повышение температуры приводит к снижению содер-  
жания серы. При температуре 400 °С сера полностью удаляется из состава камен-  
ноугольного пека.

**Ключевые слова:** каменноугольная смола, переработка, термообработка, мезофазный пек.

**Chemical Journal of Kazakhstan**

ISSN 1813-1107, eISSN 2710-1185

<https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.25>

Volume 2, Number 74 (2021), 21 – 31

UDC 547.447

**ARYLSULPHONATES OF SPIROPYRAZOLINES AND  
O-TOSILATE- $\beta$ -(BENZIMIDAZOL-1-YL)PROPIOAMIDOXIME  
AS THE PRODUCTS  
OF  $\beta$ -AMINOPROPIOAMIDOXIMES TOSYLATION****L. A. Kayukova<sup>1</sup>, G. P. Baitursynova<sup>1\*</sup>, E. M. Yergaliyeva<sup>1</sup>,  
B. A. Zhaksylyk<sup>2</sup>, N. S. Yelibayeva<sup>2</sup>, A. B. Kurmangaliyeva<sup>2</sup>**<sup>1</sup>JSC «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Almaty, Kazakhstan<sup>2</sup>JSC «Al-Farabi Kazakh National University», Almaty, Kazakhstan

E-mail: guni-27@mail.ru

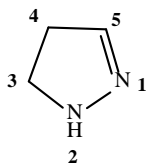
**Abstract:** *Introduction.* Pyrazolinium structures have practically valuable biological properties. Their methods of synthesis mainly consist in the reactions of cyclization of steroid compounds containing an enone fragment with a variety of hydrazines. We have previously obtained new spiropyrazolinium compounds by hydrolysis of 3-( $\beta$ -heteroamino)ethyl-5-aryl-1,2,4-oxadiazoles and by arylsulfochlorination of  $\beta$ -aminopropioamidoximes. *The aim of the work* is to reveal the dependence of the structure of the final  $\beta$ -aminopropioamidoximes tosylation products from the structure of the starting amidoxime and strength of base. *Methodology.* The tosylation of  $\beta$ -aminopropioamidoximes was carried out in chloroform using diisopropylethylamine as a base. The synthesis was carried out at room temperature for 15–20 h. The progress of the reaction was monitored by TLC. After completion of the reaction, the precipitate was filtered off, followed by evaporation of the filtrate and additional precipitation of the product; the combined precipitates were recrystallized from isopropanol. *Results and discussion.* The products of tosylation of  $\beta$ -aminopropioamidoximes were obtained in 45–65% yields and identified using physicochemical and spectral [IR, NMR (<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C)] characteristics, tosylation of  $\beta$ -aminopropioamidoximes ( $\beta$ -amino group: piperidin-1-yl, morpholine -1-yl, thiomorpholin-1-yl, 4-phenylpiperazin-1-yl) proceeds with the formation of spirocyclic compounds – arylsulfonates of 2-amino-1,5-diazaspiro [4.5]-dec-1-ene-5-ammonium; tosylation of  $\beta$ -(benzimidazol-1-yl)propioamidoxime gives the product on the oxygen atom of the amidoxime group.

**Key words:**  $\beta$ -aminopropioamidoximes, tosylation, leaving group, IR spectroscopy, NMR spectroscopy.

**Citation:** Kayukova L.A., Baitursynova G.P., Yergaliyeva E.M., Zhaksylyk B.A., Yelibayeva N.S., Kurmangaliyeva A.B. Arylsulphonates of spiropyrazolines and O-tosilate- $\beta$ -(benzimidazol-1-yl)propioamidoxime as the products of  $\beta$ -aminopropioamidoximes tosylation. *Chem. J. Kaz.*, **2021**, 2(74), 21–31. DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.25>

## 1. Introduction

The drugs currently sold in the pharmaceutical market are based on heterocyclic compounds. From the point of view of the breadth of biological activity, pyrazoline is of paramount importance among them. The five-membered pyrazoline heterocycle contains two adjacent nitrogen atoms. The vast majority of biologically active pyrazolines are 2-pyrazolines or 3,4-dihydropyrazoles [1,2].

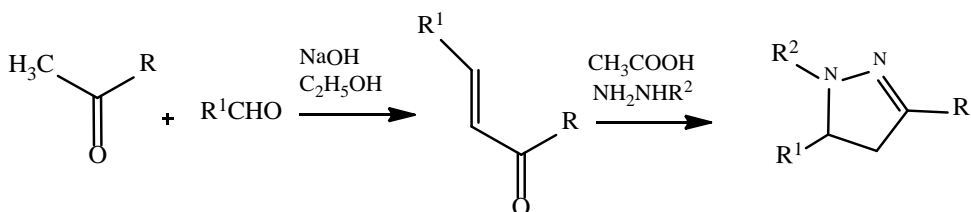


2-pyrazolines (3,4-dihydro-2H-pyrazole)

To develop effective and potent drugs molecules with a pyrazoline fragment of natural and synthetic origin are being investigated all over the world. In the last decade reviews summarizing certain aspects of the well-developed field of medicinal chemistry of pyrazoline derivatives have appeared [5–12].

Thus, the review [5] summarizes this area, beginning from the pyrazoline structures that have found application in therapy, then examines the developed pyrazoline compounds that have reached the phases of clinical trials, and then draws attention on a wide range of *in vitro* and *in vivo* results of studies of the potentially highly active pyrazoline derivatives.

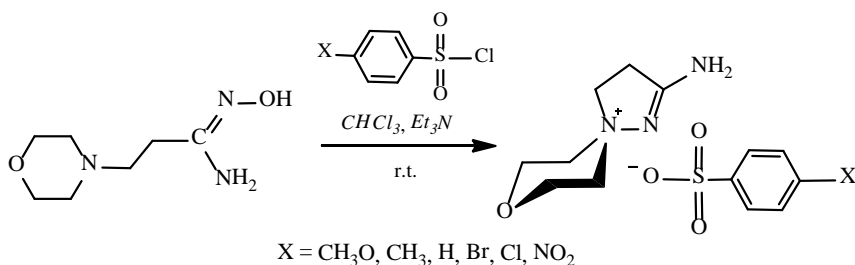
Methods for the synthesis of pyrazolines mainly consist in the reactions of interaction of steroid compounds – chalcones containing an enone fragment with substituted hydrazines [11, 17–19].



Innovative, «green» methods for the synthesis of substituted pyrazolines are being developed: activation of the reaction by ultrasound [11], microwave radiation [18], thermal reactions without a solvent using a biodegradable maltose catalyst [19].

Among the derivatives of  $\beta$ -aminopropioamidoximes, we have accumulated experience of spiropyrazolinium compounds formation [20–22]. Boulton-Katritsky rearrangement is a transition pathway of 3-( $\beta$ -heteroamino)ethyl-5-aryl-1,2,4-oxadiazoles to 2-amino-8-oxa-1,5-diazaspiro[4.5]dec-1-ene-5-ammonium spiropyrazoline benzoates and chloride. It turned out that the spiropyrazonium

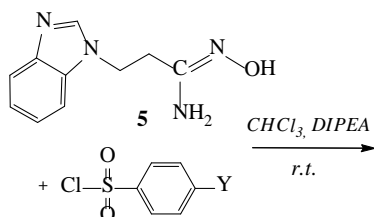
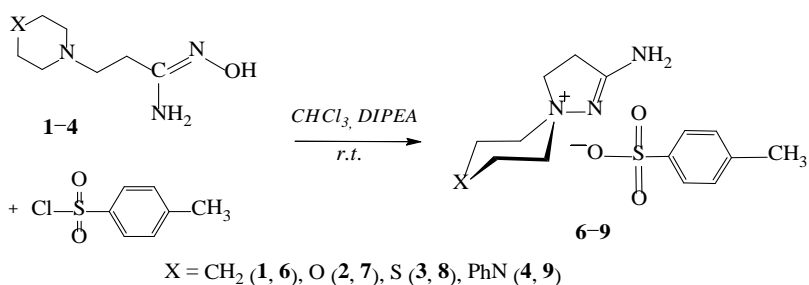
structure is synthetically available already upon arylsulfochlorination of  $\beta$ -(morpholin-1-yl)propioamidoxime [23]. In this case, the formation of structural isomers, O-arylsulfo- $\beta$ -(morpholin-1-yl) propioamidoximes, was not observed.

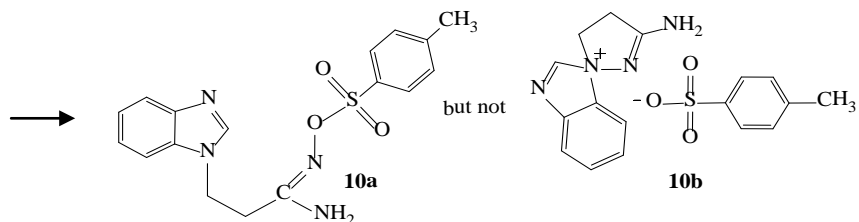


The aim of this work is the study of the effect of the base strength and the structure of amidoximes on the structure of tosylation products of  $\beta$ -aminopropioamidoximes, which may include spiro-pyrazoline derivatives. We carried out interaction of  $\beta$ -aminopropioamidoximes ( $\beta$ -amino group: piperidin-1-yl, morpholin-1-yl, thiomorpholin-1-yl, 4-phenylpiperazin-1-yl,  $\beta$ -(benzimidazol-1-yl) with tosyl chloride (TsCl) in CHCl<sub>3</sub> in the presence of diisopropylethylamine (DIPEA) at room temperature.

## 2. Results and discussion

Products (6–10) were isolated in 45–65% yields and identified using physicochemical characteristics and data from IR spectroscopy and NMR (<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C) spectroscopy (Tables 1–4).




**Table 1** – Physicochemical characteristics of  $\beta$ -aminopropioamidoximes tosylation products **6–10**

Comp.	Yield, %	Time, h	M.p., °C	$R_f$	MW	Found, % Calculated, %			Gross formula
						C	H	N	
<b>6</b>	62	15	230	0.24	325.43	<u>55.36</u> 54.86	<u>7.12</u> 6.63	<u>12.91</u> 12.41	$C_{15}H_{23}N_3O_3S$
<b>7*</b>	65	15	218–220	0.13	327.40	<u>51.36</u> 50.86	<u>6.47</u> 5.99	<u>12.83</u> 12.51	$C_{14}H_{21}N_3O_4S$
<b>8</b>	56	20	255	0.08	343.46	<u>48.96</u> 48.23	<u>6.16</u> 5.71	<u>12.23</u> 11.69	$C_{14}H_{21}N_3O_3S_2$
<b>9</b>	50	15	290	0.10	402.51	<u>59.36</u> 59.68	<u>6.47</u> 6.51	<u>13.53</u> 13.92	$C_{20}H_{26}N_4O_3S$
<b>10a</b>	45	15	163–165	0.67	358.42	<u>56.55</u> 56.97	<u>5.06</u> 5.45	<u>15.63</u> 15.11	$C_{17}H_{18}N_4O_3S$

\*Note. M.p. of compound **7** obtained in [23], is 220–222 °C;  $R_f$  – 0.14.

In the IR spectra of the synthesized substances **6–10**, there are bands of asymmetric and symmetric stretching vibrations of the  $SO_2$  group in the region  $\nu$  1131–1190  $cm^{-1}$  and 1347–1380  $cm^{-1}$ , bands of stretching vibrations of double bonds C=C in the region  $\nu$  1600–1617  $cm^{-1}$  and the bands of stretching vibrations of the  $C_{sp^2}$ –H bonds in the region  $> 3000$   $cm^{-1}$  (Table 2).

**Table 2**– IR spectra of  $\beta$ -aminopropioamidoximes tosylation products **6–10**

Comp..	Stretching vibrations of bonds, $\nu$ , $cm^{-1}$						
	$\nu_{C=N}$	$\nu_{C=C}$	$\nu_{SO_2}$		$\nu_{(N-H)_2}$	$\nu_{Csp^3-H}$	$\nu_{Csp^2-H}$
			asym.	sym.			
<b>6</b>	1641	1616	1131	1380	3415	2848, 2912	3115, 3210
<b>7</b>	1643	1600	1190, 1127	-	3466	-	3236, 3328, 3388
<b>8</b>	1652	1611	1132, 1189	1347	3427	2810, 2913, 2985	3162, 3233, 3289
<b>9</b>	1642	1599	1131, 1189	1347	3421	2770, 2848, 2910	3115, 3286
<b>10a</b>	1648	1617	1190	1358	3417	2791, 2920	3110, 3237



The  $^1\text{H}$  NMR spectra of the products **6–10** contain doublet signals of the *para*-substituted phenyl group in the region of  $\delta$  7–8 ppm and the signal of the *para*-methyl substituent in the range  $\delta$  2.29–2.38 ppm. The signal of the amino group of compounds **6–10** is observed in the range of  $\delta$  6.80–7.33 ppm. The interacting groups of  $\alpha$ - and  $\beta$ -methylene protons give two triplet signals in the regions  $\delta$  2.50–3.17 ppm and  $\delta$  3.82–4.33 ppm (Table 3).

Products **6–9** are characterized by a high melting point (214–290 °C) and low  $R_f$  values (0.08–0.24) (Table 1), which are characteristic for the spirocyclic compounds – arylsulfonates of 2-amino-8-oxa-1,5-diazaspiro[4.5]-dec-1-en-5-ammonium [23].

**Table 3** –  $^1\text{H}$  NMR spectra of  $\beta$ -aminopropioamidoximes tosylation products **6–10**

Comp.	Chemical shift, $\delta$ , ppm (J, Hz)						
	$\alpha$ -CH <sub>2</sub>	$\beta$ -CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (11) X(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>12–14</b> )	N(+)(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [ax (2H); eq (2H)]	<i>para</i> - CH <sub>3</sub> (3H)	NH <sub>2</sub> (2H)	C <sub>(sp<sup>2</sup>)</sub> H
<b>6</b>	3.09t (2H, 7.0)	3.82t (2H, 7.0)	1.57m, 1.75m, 1.87m (6H)	3.34m (2H), 3.44m (2H)	2.29	7.28	7.11d (2H, 7.0), 7.47d (2H, 7.0)
<b>7</b>	3.13t (2H, 7.0)	3.92t (2H, 7.0)	3.32m (4H)	3.41m (2H), 3.65m (2H)	2.29	7.28	7.11d(2H, 7.0), 7.48d (2H, 7.0)
<b>8</b>	3.12t (2H, 7.0)	3.87t (2H, 7.0)	3.32m (4H)	2.88m (2H), 3.59m (2H)	2.29	7.33	7.11d (2H, 7.0), 7.47d (2H, 7.0)
<b>9</b>	3.17t (2H, 7.0)	3.95t (2H, 7.0)	3.56m (4H)	3.48m (2H), 3.95m (2H)	2.29	7.32	7.10d (2H, 7.0), 7.48d (2H, 7.0) and 6.87, 7.02, 7.27m (5H)
<b>10a</b>	2.50t (2H, 7.0)	4.33t (2H, 7.0)	-	-	2.38	6.80	7.18–7.64 m, 7.99 s, 7.36d (2H, 7.0), 7.70d (2H, 7.0)

Compound **10** has m.p. 163–165 °C and, in contrast to the compounds **6–9**, has a significantly higher value of  $R_f$  0.67.

In addition, the broadened signal of the protons of the NH<sub>2</sub> group of compounds **6–9** is in the range of  $\delta$  7.28–7.33 ppm (Table 3) – in the same region as the analogous signal of 2-amino-8-oxa-1,5-diazaspiro[4.5]dec-1-ene-5-ammonium arylsulfonates ( $\delta$  7.29–7.48 ppm) [23]; while the signal of the NH<sub>2</sub> group of the compound **10** was determined at  $\delta$  6.80 ppm, which is close to the position of the analogous signal of NH<sub>2</sub> group of the O-acylation products of  $\beta$ - (piperidin-1-yl)propioamidoxime ( $\delta$  6.58–6.77 ppm) [24].

In the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra the signal of the carbon atom of the C=N bond of the pyrazolinium ring of compounds **6–9** is present at  $\delta$  169.10 ppm; and for compound **10** – at  $\delta$  158.04 ppm (Table 4).

**Table 4** –  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of  $\beta$ -aminopropioamidoximes tosylation products **6–10**

Comp.	Chemical shift, $\delta$ , ppm						
	$\alpha\text{-CH}_2$	$\beta\text{-CH}_2$	$\text{N}(+)\text{(CH}_2)_2$	$\text{X(CH}_2)_2$	<i>para</i> - $\text{CH}_3$	$\text{C}_{\text{sp}2}$	$\text{C}=\text{N}$
<b>6</b>	31.5	60.7	64.3 (2C)	21.0 (2C), 21.9 (1C)	21.2	126.0 (2C), 128.5 (2C), 138.0 (1C), 146.3 (1C)	168.5
<b>7</b>	31.4	62.1	63.2 (2C)	62.4 (2C)	21.2	126.0 (2C), 128.6 (2C), 138.1(1C), 146.2(1C)	169.0
<b>8</b>	31.4	62.5	64.7 (2C)	23.2 (2C)	21.2	126.0 (2C), 128.5 (2C), 138.0 (1C), 146.0 (1C)	169.0
<b>9</b>	31.5	61.5	62.9 (2C)	44.5 (2C)	21.3	126.0 (2C), 128.5 (2C),138.0 (1C), 146.3 (1C), 116.3 (2C), 129.6 (2C), 120.4 (1C), 149.9 (1C)	169.1
<b>10a</b>	31.2	41.6	-	-	21.6	128.5 (2C), 130.0 (2C), 133.5(1C), 144.7 (1C),110.8 (1C), 119.8 (1C), 121.9 (1C), 122.7 (1C),134.0 (1C), 143.7 (1C), 144.3 (1C)	158.0

Based on a comparison of physicochemical and IR and NMR spectral data of products **6–9** and product **10**, it is *a priori* assumed that product **10** is an O-tosylsulfo derivative of  $\beta$ -(benzimidazol-1-yl)propioamidoxime – 3-(1H-benzo[d]imidazol-1-yl)-N'-(tosyloxy)propanimidamide (**10a**).

In addition, we obtained quantum-chemical confirmation of the advantageousness of the formation of spirocyclic tosylation products of  $\beta$ -aminopropioamidoximes **6–9** with negative values of  $\Delta_r G^\circ$  – the Gibbs energy of the chemical reaction (-95.44 – -131.42 kJ/mol) and the disadvantage of the formation of a spiro structure with a positive values of  $\Delta_r G^\circ$  for  $\beta$ -(benzimidazol-1-yl)propioamidoxime at 31.76 kJ/mol) [25].

Our experiment showed that there is no dependence of the structure of the products on the strength of the base, since when using  $\text{Et}_3\text{N}$  ( $\text{pK}_a = 10.7$ ) during the arylsulfochlorination of  $\beta$ -(morpholin-1-yl)propioamidoxime [23] a number of spiroderivatives were obtained, as well as when using DIPEA as a base (basicity  $\text{pK}_a = 11.4$ ) in the case of tosylation of a series of  $\beta$ -aminopropioamidoximes (**1–4**) with six-membered heterocycles in the  $\beta$ -position (piperidin-1-yl, morpholin-1-yl, thiomorpholin-1-yl, 4-Ph-piperazine -1-yl).

X-Ray structural analysis data will be useful confirmation of the compounds **6–10** structure.

### 3. 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 recorded on a Bruker

Avance III 500 MHz NMR spectrometer (500 and 126 MHz, respectively). Melting points were determined on a TPL apparatus (Khimlabpribor, Russia). The progress of the reaction was monitored using Sorbfil TLC plates (Sorbpolymer, Russia) coated with CTX-1A silica gel, grain size 5–17  $\mu\text{m}$ , UV-254 indicator. The spots were developed in  $\text{I}_2$  vapors and in the UV light of a chromatoscope ( $\lambda$  254 nm) «TCX 254/365» (PETROLASER). The eluent for the analysis is a mixture of EtOH–benzene, 1:1 + a few drops of a 25% aqueous solution of  $\text{NH}_3$ . Microanalysis according to the Pregl method was carried out on an elemental analyzer with the absorption of  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$  isolated during combustion with a two-degree repetition of combustion.

Tosylation of  $\beta$ -aminopropioamidoximes (**1–5**) was performed in dried  $\text{CHCl}_3$  with tosyl chloride in the presence of DIPEA, purchased from Sigma-Aldrich and used without purification. Solvents for synthesis, recrystallization, extraction and TLC analysis (EtOH, *i*-PrOH, benzene,  $\text{CHCl}_3$ ) were purified according to the standard procedures described for each solvent.

*Synthesis of  $\beta$ -aminopropioamidoximes tosylation products 6–10 (general method).* To a solution of 0.0029 mol of  $\beta$ -aminopropioamidoximes **1–5** in 20 ml of  $\text{CHCl}_3$  0.0029 mol of DIPEA was added. The reaction mixture was cooled to  $-1^\circ\text{C}$ , and a solution of 0.0029 mol of tosyl chloride in 2 ml of chloroform was added dropwise with stirring. The reaction mixture was then allowed to warm to room temperature and stirred until completion of the reaction. The progress of the reaction was monitored by TLC. The formed white precipitates of tosylchlorides **6–10** were filtered off and recrystallized from *i*-PrOH.

*2-Amino-1,5-diazospiro[4.5]dec-1-en-5-ammonium tosylate (6).* The reaction time was 15 h. The yield of 2-aminospiropyrazolylammonium tosylate (**6**) was 0.59 g (62%), m.p.  $230^\circ\text{C}$ ,  $R_f$  0.24.

*2-Amino-8-oxa-1,5-diazospiro[4.5]dec-1-ene-5-ammonium tosylate (7).* The reaction time was 15 h. The yield of 2-aminospiropyrazolylammonium tosylate (**7**) was 0.65 g (65%); m.p.  $218\text{--}220^\circ\text{C}$ ,  $R_f$  0.13.

*2-Amino-8-thio-1,5-diazospiro[4.5]dec-1-ene-5-ammonium tosylate (8).* The reaction time was 20 h. The yield of 2-aminospiropyrazolylammonium tosylate (**8**) was 0.5 g (56%); m.p.  $255^\circ\text{C}$ ,  $R_f$  0.08.

*2-Amino-8-phenyl-1,5,8-triazaspiro[4.5]dec-1-ene-5-ammonium tosylate (9).* The reaction time was 15 h. The yield of 2-aminospiropyrazolylammonium tosylate (**9**) was 0.15 g (50%); m.p.  $290^\circ\text{C}$ ,  $R_f$  0.10.

*3-(1H-Benzo[d]imidazol-1-yl)-N'-(tosyloxy)propanimidamide (10).*

The reaction time was 15 h. The yield of O-tosylation product of  $\beta$ -(benzimidazol-1-yl)propioamidoxime **10** was 0.4 g (45%); m.p.  $163\text{--}165^\circ\text{C}$ ,  $R_f$  0.67.

#### 4. Conclusion

Thus, the tosylation of  $\beta$ -aminopropioamidoximes ( $\beta$ -amino group: piperidin-1-yl, morpholin-1-yl, thiomorpholin-1-yl, 4-phenylpiperazin-1-yl) proceeds to obtain spirocyclic compounds – tosylates of 2-amino-1,5-diazospiro

[4.5]-dec-1-en-5-ammonium; tosylation of  $\beta$ -(benzimidazol-1-yl)propioamidoxime gives the product at the oxygen atom of the amidoxime group. As a result of our studies, along with the expected product – O-tosyl- $\beta$ -(benzimidazol-1-yl) propioamidoxime, a number of the structurally new, isomeric spiro-pyrazolinium compounds was obtained. This indicates on their thermodynamic advantage in comparison with the products of O-acylation. Analysis of the literature data shows that among of the pyrazolines derivatives there are no examples of doubly charged spirocompounds with ammonium nitrogen in the head of the bridge and any anion as a counterion.

**Funding:** This research was supported by the Committee of Science of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (grant AP08856440).

**Acknowledgments:** NMR spectra ( $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ ) had been recorded in National scientific laboratory, S. Amanzholov East Kazakhstan State University by K. Akatan.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

#### Information about authors:

Kayukova L.A. – Dr. of Chemical Sciences, Professor, Chief Researcher; e-mail: lkayukova@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1900-1228>

Baitursynova G.P. – PhD, Researcher; e-mail: guni-27@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8883-0695>

Yergaliyeva E.M. – PhD Student, Junior Researcher; e-mail: erg\_el@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9615-2575>

Zhaksylyk B.A. – PhD Student, Junior Researcher; e-mail: balaysa.04.97@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9462-1833>

Yelibayeva N.S. – PhD, Senior Lecturer; e-mail: nazym\_yelibayeva@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-6851-3617>

Kurmangaliyeva A.B. – Engineer, Master; e-mail: ayazhankb98@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1276-7391>

#### References

1. [www.drugs.com](http://www.drugs.com) (accessed on 6 May 2021).
2. 2021–2026 Global Diphenyl Pyrazoline Market – Production and Consumption Professional Analysis (Impact of COVID-19).
3. Shaaban M.R., Mayhoub A.S., Farag A.M. Recent advances in the therapeutic applications of pyrazolines. *Expert Opin. Ther. Pat.*, **2012**, 22, No. 3, 253–291. DOI: [10.1517/13543776.2012.667403](https://doi.org/10.1517/13543776.2012.667403)
4. Alkorta I., Elguero J. The tautomerism of pyrazolines (dihydropyrazoles). *J. Chil. Chem.Soc.*, **2015**, 60, № 2, 2966–2970. DOI: [10.4067/S0717-97072015000200022](https://doi.org/10.4067/S0717-97072015000200022)
5. Nehra B., Rulhania S., Jaswal S., Kumar B., Singh G., Monga V. Recent advancements in the development of bioactive pyrazoline derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*. **2020**, 112666. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2020.112666>
6. Varghese B., Al-Busafi S.N., Suliman F.O., Al-Kindy S.M.Z. Unveiling a versatile heterocycle: Pyrazoline-a review. *RSC Advances*, **2017**, 7, No. 74, 46999–47016. <https://doi.org/10.1039/c7ra08939b>

7. Singh N., Gupta M. Therapeutic Journey of Pyrazolines as EGFR Tyrosine Kinase Inhibitors: An Insight into Structure-Activity Relationship, *Curr. Bioact. Compd.*, **2020**, *16*, No. 9, 1260–1274. <https://doi.org/10.2174/1573407216666200128155640>
8. Kumari M.A., Venkatarao Ch. A Review on Recent Trends in the Bioactive Studies of Pyrazole Derivatives. *Asian J. Research Chem.* **2020**, *13*, No. 5, 383–394. DOI: 10.5958/0974-4150.2020.00072.3
9. Salian V.V., Narayana B., Sarojini B.K., Byrappa K. A Comprehensive Review on Recent Developments in the Field of Biological Applications of Potent Pyrazolines Derived from Chalcone Precursors, *Letters in Drug Design & Discovery*, **2018**, *15*, 516–574. <https://doi.org/10.2174/1570180814666170703164221>
10. Faisal M., Saeed A., Hussain S., Ali Larik F. Recent developments in synthetic chemistry and biological activities of pyrazole derivatives. *J. Chem. Sci.*, **2019**, *131*:70. <https://doi.org/10.1007/s12039-019-1646-1>
11. Gomes P.M.O., Ouro P.M.S., Silva A.M.S., Silva V.L.M. Styrylpyrazoles: Properties, Synthesis and Transformations. *Molecules*, **2020**, *25*, No. 24:5886. <https://doi.org/10.3390/molecules25245886>
12. Kumar A., Rout S., Sahoo D.K., Kumar B.V.V., Synthesis and biological evaluation of new 4-bromo-3, 5-diaryl-1-phenyl-2-pyrazoline derivatives as antioxidant and anti-inflammatory agents. *Int. J. Res. Dev. Pharm. L. Sci.*, **2013**, *2*, No. 2, 349–354. <https://ijrdpl.com/index.php/ijrdpl/article/view/285>
13. Iñiguez M.A., Punzón C., Cacheiro-Llaguno C., Díaz-Muñoz M.D., Duque J., Cuberes R., Alvarez I., Andrés E.M., Buxens J., Buschmann H., Vela J.M., Fresno M. Cyclooxygenase-independent inhibitory effects on T-cell activation of novel 4,5-dihydro-3-trifluoromethyl pyrazole cyclooxygenase-2 inhibitors. *Int. Immunopharmacol.*, **2010**, *10*, 1295–1304. DOI: 10.1016/j.intimp.2010.07.013
14. Ramaswamy B., Mrozek E., Kuebler J.P., Bekaii-Saab T., Kraut E.H., Phase II trial of pyrazoloacridine (NSC#366140) in patients with metastatic breast cancer. *Invest. N. Drugs*, **2009**, *29*, 347e351. <https://doi.org/10.1007/s10637-009-9338-1>
15. Chang L.C., Lin H.Y., Tsai M.T., Chou R.H., Lee F.Y., Teng C.M., Hsieh M.T., Hung H.Y., Huang L.J., Yu Y.L., Kuo S.C. YC-1 inhibits proliferation of breast cancer cells by down-regulating EZH2 expression via activation of c-Cbl and ERK. *Br. J. Pharmacol.*, **2014**, *171*, No. 17, 4010–4025. DOI:10.1111/bph.12708
16. de Bruin N.M., Prickaerts J., Lange J.H., Akkerman S., Andriambelose E., de Haan M., Wijnen J., van Drimmelen M., Hissink E., Heijink L., Kruse C.G. SLV330, a cannabinoid CB1 receptor antagonist, ameliorates deficits in the T-maze, object recognition and Social Recognition Tasks in rodents. *Neurobiol Learn Mem.*, **2010**, *93*, No. 4, 522–531. DOI: 10.1016/j.nlm.2010.01.010
17. Shaharyar M., Siddiqui A.A., Ali M.A., Sriram D., Yogeewari P. Synthesis and *in vitro* antimycobacterial activity of N1-nicotinoyl-3-(4'-hydroxy-3'-methyl phenyl)-5-[(sub)phenyl]-2-pyrazolines. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2006**, *16*, 3947–3949. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2006.05.024>
18. Corradi A., Leonelli C., Rizzuti A., Rosa R., Veronesi P., Grandi R., Baldassari S., Villa C. New “Green” Approaches to the Synthesis of Pyrazole Derivatives. *Molecules*, **2007**, *12*, No. 7, 1482–1495. <https://doi.org/10.3390/12071482>
19. Kangani M., Hazeri N., Mghsoodlou M.T., Habibi-khorasani S.M., Salahi, S. Green synthesis of 1,4-dihydropyrano[2,3-c]pyrazole derivatives using maltose as biodegradable catalyst. *Res. Chem. Intermed.*, **2013**, *41*, No.4, 2513–2519. DOI:10.1007/s11164-013-1365-z
20. Kayukova L.A., Uzakova A.B., Vologzhanina A.V., Akatan K., Shaymardan E., Kabdrakhmanova S.K. Rapid Boulton–Katritzky rearrangement of 5-aryl-3-[2-(piperidin-1-yl)ethyl]-1,2,4-oxadiazoles upon exposure to water and HCl. *Chem. Heterocycl. Compd.*, **2018**, *54*, 643–649. DOI: 10.1007/s10593-018-2321-z

21. Kayukova L., Vologzhanina A., Praliyev K., Dyusembaeva G., Baitursynova G., Uzakova A., Bismilda V., Chingissova L., Akatan K. Boulton-Katritzky Rearrangement of 5-Substituted Phenyl-3-[2-(morpholin-1-yl)ethyl]-1,2,4-oxadiazoles as a Synthetic Path to Spiropyrazoline Benzoates and Chloride with Antitubercular Properties. *Molecules*, **2021**, 26, No. 4, 967. DOI: 10.3390/molecules26040967

22. Kayukova L.A., Orazbaeva M.A., Gapparova G.I., Beketov K.M., Espenbetov A.A., Faskhutdinov M.F., Tashkhodjaev B.T. Rapid acid hydrolysis of 5-aryl-3-( $\beta$ -thiomorpholinoethyl)-1,2,4-oxadiazoles. *Chem. Heterocycl. Compd.*, **2010**, 46, 879–886. DOI: 10.1007/s10593-010-0597-8

23. Kayukova L.A., Praliyev K.D., Myrzabek A.B., Kainarbayeva Zh.N. Arylsulfochlorination of  $\beta$ -aminopropioamidoximes giving 2-aminospiropyrazolylammonium arylsulfonates. *Rus. Chem. Bul. (Int. Ed.)*, **2020**, 69, 496–503. DOI: 10.1007/s11172-020-2789-4

24. Kayukova L.A., Zhumadildaeva I.S., Praliyev K.D. Cyclization of O-benzoyl- $\beta$ -piperidinopropionamidoximes to form 5-phenyl-3-( $\beta$ -piperidino)ethyl-1,2,4-oxadiazoles. *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, **2002**, 51, 2100–2105. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1021628430346>

25. Baitursynova G.P., Yergaliyeva E.M., Kayukova L.A., Vologzhanina A.V. Quantum-chemical study of the structure of the products of *para*-toluene sulfochlorination of  $\beta$ -aminopropioamidoximes. *Proceedings of the XXII International Scientific Conference «Chemistry and Chemical Engineering in XXI century»*, May 17–20, 2021, Tomsk, Russia. **2021**, 1, 161–163.

#### Түйіндеме

### β-АМИНОПРОПИОАМИДОКСИМДЕРДІҢ ТОЗИЛАНДЫРУ ӨНІМДЕРІ РЕТІНДЕГІ СПИРОПИРАЗОЛИНДЕР МЕН О-ТОЗИЛАТ-β- (БЕНЗИМИДАЗОЛ-1-ИЛ) ПРОПИОАМИДОКСИМ АРИЛСУЛФОНАТТАРЫ

Л.А. Каюкова<sup>1</sup>, Г.П. Байтурсынова<sup>1\*</sup>, Э.М. Ергалиева<sup>1</sup>, Б.А. Жаксылык<sup>2</sup>,  
Н.С. Елибаева<sup>2</sup>, А.Б. Қурманғалиева<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> АҚ «А.Б. Бектуров атындағы химия ғылымдарының институты», Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup> «Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті» АҚ, Алматы, Қазақстан  
E-mail: [guni-27@mail.ru](mailto:guni-27@mail.ru)

*Кіріспе.* Пиразолин құрылымдары іс жүзінде құнды биологиялық қасиеттерге ие. Олардың синтезеді стерінегізіненорынбасқангид разиндермененон фрагменті бар стероидты қосылыстардың циклизация реакцияларынан тұрады. Бұрын біз жаңа спиропиразолин қосылыстарын 3-( $\beta$ -гетероамино)этил-5-арил-1,2,4-оксадиазолдарды гидролиздеу және  $\beta$ -аминопропиоамидоксимдерді арилсульфохлорлау арқылы алған болатынбыз. Бұл жұмыстың мақсаты –  $\beta$ -аминопропиоамидоксимдердің тозилденуінің соңғы өнімдері құрылымының бастапқы амидоксимнің құрылымына тәуелділігін ашу. *Әдістеме.*  $\beta$ -Аминопропиоамидоксимдерді тозилдеу кезінде негіз ретінде диизопропилэтиламинді пайдалана отырып, хлороформда орындалды. Синтез бөлме температурасында 15–20 сағат бойы жүргізілді, реакция барысы TLC көмегімен бақыланды. Реакция аяқталғаннан кейін тұнба сүзіліп алынды, филтратты қайта буландыру әдісінен кейін түскен тұнбаны алдыңғы алынған тұнбамен біріктіріліп, изопропанолдан қайта кристалдандыру әдісімен алынған өнімді тазартып алдық. *Нәтижелер мен талқылау.*  $\beta$ -Аминопропиоамидоксимдердің тозиландыру өнімдері 45–65% шығымдарымен алынған және физика-химиялық қасиеттерімен спектрлік [ИК-, ЯМР (<sup>1</sup>H және <sup>13</sup>C)] сипаттамаларының көмегімен анықталған,  $\beta$ -аминопропиоамидоксимдердің тозилануы ( $\beta$ -амин тобы: пиперидин-1-ил, мор-

фолин-1-ил, тиоморфолин-1-ил, 4-фенил-пиперазин-1-ил) спироциклді қосылыстар – 2-амин-1,5-диаза Spiro арилсульфонаттарының түзілуімен өтеді[4.5]-дец-1-ен-5-аммоний; пропиоамидоксим β-(бензимидазол-1-ил) тозиландыруы амидоксим тобының оттегі атомы бойынша өнім береді.

**Түйін сөздер:** β-аминопропиоамидоксимдер, тозиландыру, шығу тобы, ИҚ-спектроскопия, ЯМР спектроскопиясы.

### Резюме

## АРИЛСУЛЬФОНАТЫ СПИРОПИРАЗОЛИНОВ И О-ТОЗИЛАТ-β-(БЕНЗИМИДАЗОЛ-1-ИЛ)ПРОПИОАМИДОКСИМА КАК ПРОДУКТЫ ТОЗИЛИРОВАНИЯ β-АМИНОПРОПИОАМИДОКСИМОВ

Л.А. Каюкова<sup>1</sup>, Г.П. Байтурсынова<sup>1\*</sup>, Э.М. Ергалиева<sup>1</sup>, Б.А. Жаксылык<sup>2</sup>,  
Н.С. Елибаева<sup>2</sup>, А.Б. Курмангалиева<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup>АО «Казахский национальный университет им. аль-Фараби», Алматы, Казахстан

E-mail: guni-27@mail.ru

**Введение.** Пиразолиновые структуры обладают практически ценными биологическими свойствами. Их способы синтеза, в основном, заключаются в реакциях циклизации стероидных соединений, содержащих еноновый фрагмент с замещенными гидразинами. Нами ранее при гидролизе 3-(β-гетероамино)этил-5-арил-1,2,4-оксадиазолов и при арилсульфохлорировании β-аминопропиоамидоксимов получены новые спиропиразолиновые соединения. *Цель этой работы* состоит в выявлении зависимости строения конечных продуктов тозилрования β-аминопропиоамидоксимов от строения исходного амидоксима и силы основания. *Методология.* Тозилирование β-аминопропиоамидоксимов выполнено в хлороформе с использованием диизопропилэтиламина в качестве основания. Синтез проводился при комнатной температуре в течение 15–20 ч. Ход реакции контролировался с помощью ТСХ. После окончания реакции осадок отфильтровывали с последующим упариванием фильтрата и дополнительным выделением осадка продукта; объединенные осадки перекристаллизовывали из изопропанола. *Результаты и обсуждение.* Продукты тозилрования β-аминопропиоамидоксимов получены с выходами 45–65% и идентифицированы с помощью физико-химических и спектральных [ИК-, ЯМР (<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C)] характеристик, тозилрование β-аминопропиоамидоксимов (β-аминогруппа: пиперидин-1-ил, морфолин-1-ил, тиоморфолин-1-ил, 4-фенил-пиперазин-1-ил) протекает с образованием спироциклических соединений – арилсульфонатов 2-амино-1,5-диаза Spiro[4.5]-дец-1-ен-5-аммония; тозилрование β-(бензимидазол-1-ил)пропиоамидоксима дает продукт по атому кислорода амидоксимной группы.

**Ключевые слова:** β-аминопропиоамидоксимы, тозилрование, уходящая группа, ИК-спектроскопия, спектроскопия ЯМР.

UDC544.653.3+546.56+546.74

**ULTRAFINE COPPER AND NICKEL POWDERS  
IN THE ELECTRO-CATALYTIC HYDROGENATION  
OF ORGANIC COMPOUNDS**

***E.A. Soboleva<sup>1\*</sup>, Ya.A. Visurkhanova<sup>1,2</sup>, N.M. Ivanova<sup>1</sup>,  
M.E. Beisenbekova<sup>1</sup>, S.O. Kenzhetaeva<sup>2</sup>***

<sup>1</sup> LLP «Institute of Organic Synthesis and Chemistry of Coal of Kazakhstan Republic»,  
Karaganda, Kazakhstan,

<sup>2</sup> Academician E.A. Buketov Karaganda University, Kazakhstan  
E-mail: [esoboleva-kz@mail.ru](mailto:esoboleva-kz@mail.ru)

**Abstract:** Ultrafine copper and nickel powders are synthesized by a chemical reduction of the metal cations from their salts in an aqueous ethanol solution without and with the addition of a polymer stabilizer (polyvinylpyrrolidone and polyvinyl alcohol). The structure and morphological features of the prepared metal powders were investigated by X-ray phase analysis and electron microscopy. The electrocatalytic properties of the Cu and Ni powders have been studied in the electrohydrogenation of acetophenone, nitrobenzene, *p*-nitroaniline, and cyclohexanone. A higher electrocatalytic activity of Cu powders, as well as skeletal copper, was established in the electrohydrogenation of the first three of the listed compounds in comparison with nickel powders, which is explained by the ability of copper cations to be reduced from its oxides in the electrochemical system under investigation. It is shown that the use of polymer stabilizers in the synthesis of Cu and Ni powders contributes to reducing metal particle sizes, but does not increase the electrocatalytic activity of the corresponding metal powders.

**Key words:** ultrafine metal powders, copper, nickel, polymer stabilizers, electrocatalytic hydrogenation of organic compounds.

## 1. Introduction

The method of electrode activation, which consists in coating the catalytically active powder material with ferromagnetic properties on to electrode surface and held it with a magnetic field, was developed by Kazakhstan scientists in the 70s of the last century [1, 2]. A high efficiency of the method was shown in many processes of electrocatalytic hydrogenation of organic compounds [3-5] and

---

**Citation:** Soboleva E.A., Visurkhanova Ya.A., Ivanova N.M., Beisenbekova M.E., Kenzhetaeva S.O. Ultrafine copper and nickel powders in the electrocatalytic hydrogenation of organic compounds. *Chem. J. Kaz.*, **2021**, 2(74), 32–47. DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.26>



was introduced into the production of the anticancer drug «metatrexate» (at the Shchelkovo Vitamin Plant, in 1989). It should be noted that powders of skeletal catalysts (Raney catalysts), such as Ni, Co, Fe were most often used as a ferromagnetic material, and as non-ferromagnetic powders were used the skeletal copper and copper obtained in an electrochemical cell [6]. For instance, the size of particles of skeletal nickel according to Wikipedia is usually 400-800 nm, its specific surface area is  $\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ . However, in the review [7] devoted to the preparation of skeletal catalysts with reference to corresponding studies, it was noted that crystallites of skeletal nickel have sizes from 1 to 20 nm, of skeletal copper from 10 to 100 nm, and in this case the copper grain sizes are 10-13 nm and they are collected in larger particles. At the same time, it was concluded that the sizes of particles of skeletal catalysts, as well as their catalytic activity, depend on the conditions of their preparation [7].

With the development of various methods for the preparation of metal nanoparticles (NPs) and methods for their investigation, a desire to study their catalytic properties, selectivity, and stability in known catalytic and electrocatalytic processes has arisen and continues to this day. Metal NPs can be produced by various methods, which are divided into three main groups: chemical, physical, and biological. According to [8, 9], chemical methods include chemical reduction, microemulsion reduction, sonochemical methods, sonoelectrochemical, microwave, photochemical, electrochemical methods, and thermal decomposition. Physical methods are laser ablation, mechanical mixing, pulsed discharge, electric wire explosion, gas evaporation, etc. Biological methods include bacterial, fungicidal, and using various plants [8]. All of the above methods have their advantages and disadvantages, but the most widespread and available methods for producing metal NPs are currently the methods of chemical reduction of metals from their salts.

For each of the metals there are both general chemical reduction techniques and techniques that are predominantly applicable to a particular metal. So, many studies in the literature have been devoted to the methods of chemical reduction of copper; they are reviewed, for example, in [9-11]. As noted in [11], copper reduction can occur in aqueous, organic media, aqueous-oil-polymer systems, aqueous-oil-surfactant and other media. Such factors as the nature and concentration of the copper salt, reducing agent, solvent and stabilizing agents, pH of the medium, temperature, a method for separating Cu particles and some others are influenced on the size, morphology, stability and other characteristics of the resulting copper NPs. Sodium borohydride [12,13], hydrazines [14,15], sodium hypophosphite [16], ascorbic acid [17-19], alcohols and polyols (e.g. ethylene glycol) [20-22] and some others are used as reducing reagents to fabricate copper NPs in reduction reactions. Because the copper NPs, like other metal NPs, are inclined to aggregation and rapidly interact with water and oxygen, it is necessary to synthesize them with stabilizing agents, for instance, polymers, surfactants, various complexing agents, organic compounds, which

form an adsorption layer on the surface of the nanoparticles to protect them from oxidation and prevent agglomeration. Due to the manifested physical and chemical properties, good electrical and thermal conductivity of copper nanoparticles, it is promising to use them as lubricants, antibacterial agents, biosensors, solar energy conversion materials, in electronic and optical devices and especially in catalysis [11].

Among the chemical methods of the preparing of nickel NPs, the most developed are polyol methods, when the reduction of metal cations is carried out in an alcoholic medium or in a medium of polyatomic alcohols containing more than one hydroxyl group. These polyol solvents themselves can act as reducing agents, but more often a reducing agent is added to the system. Thus, work [23] describes the preparation of magnetic Ni NPs with a size of 3.4-3.8 nm from nickel (II) chloride in an ethylene glycol with the addition of a polymer stabilizer (poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) and using sodium borohydride as reductant. Spherical Ni NPs with sizes from 2 to 600 nm were obtained without the using of stabilizers, but also in ethylene glycol, with a reducing agent hydrazine hydrate ( $N_2H_4 \cdot H_2O$ ) in the presence of sodium hydroxide and at 60°C [24]. The conditions for the synthesis of Ni NPs in ethylene glycol solution with using mainly hydrazine hydrate were studied in [25-27]. Without a reducing agent, monodisperse polymer-stabilized Ni NPs with the sizes of particles 25-42 nm were synthesized from nickel acetate in the presence of NaOH and the PVP stabilizer dissolved in 1,2-propanediol and at 160°C. The addition of PVP and the concentration of NaOH were influenced on the Ni NPs dispersion and the degree of their agglomeration [28]. Ni NPs with a diameter of 8.4-13.8 nm were synthesized in ethanol-solution using hydrazine hydrate [29]. Not in a polyol medium, but, for example, in a DMSO- $H_2O$  and PVP solution using a borohydride reductant, Ni, Co and Ni/Co nanoparticles were obtained and applied as catalysts for the reduction of nitroaromatic compounds [30]. It was found that the average size of Ni NPs is 35-40 nm; however, the availability of van der Waals forces between the particles and the tendency of the system to minimize the total surface energy led to the formation of Ni NPs agglomerates of 300-1100 nm in size.

Thus, the presented brief review of the literature on methods of preparing the Cu and Ni metals nanoparticles, which are the objects of study in this work, showed their great variety, the possibility of choosing and reproducing their specific synthetic techniques.

The aim of this work is to study the behavior and electrocatalytic activity of ultrafine copper and nickel powders synthesized by chemical reduction methods in the electrohydrogenation of organic compounds when they are deposited on the cathode by the method described above.

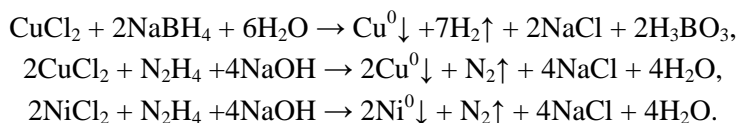
## **2. Experimental part**

For the synthesis of Cu and Ni micro- and nanoparticles, a water-ethanol mixture was chosen without and with the addition of water-soluble polymer-stabilizers – polyvinyl alcohol (PVA) and poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) using

sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ) and hydrazine hydrate ( $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) as reducing agents.

According to recommendations in the book [8], the reduction of metal cations with sodium borohydride is more efficient carried out at  $\text{pH}>7$  and  $20\text{-}30^\circ\text{C}$  ( $\text{Cu}^{2+}$  cations) and at  $\text{pH}>7$  and temperature  $50\text{-}90^\circ\text{C}$  ( $\text{Ni}^{2+}$  cations). When reducing agent is hydrazine hydrate, the optimal pH and temperature values for metals are follows [8]:  $\text{pH}>7$  and  $60\text{-}90^\circ\text{C}$  ( $\text{Cu}^{2+}$  cations);  $\text{pH} \geq 7$  and  $90\text{-}95^\circ\text{C}$  ( $\text{Ni}^{2+}$  cations).

The processes of metal cations (Cu, Ni) reduction by sodium borohydride and hydrazine hydrate could be described by the following reaction equations:



Dispersed copper powders were obtained by using  $\text{NaBH}_4$  according to the following procedure:

*The metal salt (0.05 mol) was dissolved at room temperature in 50 ml of aqueous-ethanol mixture (solvent ratio 1:1 by volume). In the case of adding a stabilizer, 50 ml of 3% polymer aqueous solution was separately prepared and added to the aqueous-ethanol solution of the metal salt. The pH value of the reaction mixture was adjusted to optimum value for the copper reduction by 1M NaOH aqueous solution. The mixture was heated to the required temperature. To this mixture, 50 ml of 2M  $\text{NaBH}_4$  solution (metal salt/ $\text{NaBH}_4$  ratio was 1:2 in moles) was poured dropwise and stirred for 1 hour. As a result of the violent reaction, dark brown precipitate was produced. Then the mixture was centrifuged for 10 minutes at a speed of 1300 rpm. The obtained powder was washed with distilled water and ethyl alcohol and dried at  $80^\circ\text{C}$  and pressure of 0.06 MPa.*

The copper and nickel powders were prepared using  $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  by the following procedure:

*The metal salt (0.05 mol) was dissolved at room temperature in 50 ml of aqueous-ethanol mixture (solvent ratio 1:1 by volume). In the case of adding a stabilizer, 50 ml of 3% polymer aqueous solution was separately prepared and added to the metal salt solution. The mixture was heated to the required temperature. Separately an alkaline solution of hydrazine hydrate was prepared: 37 ml (0.75 mol) of 64%  $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  and 25 ml of 4M NaOH. This mixture was added dropwise to metal salt solution with constant stirring and heating. The reaction mixture was centrifuged at 1300 rpm for 10 minutes. The resulting metal powder was washed with distilled water and ethyl alcohol. Then it was dried at  $80^\circ\text{C}$  and pressure of 0.06 MPa.*

The structure and phase constitutions of synthesized ultrafine metal powders were investigated using X-ray diffractometer (DRON-2), the morphological features of the powders metal particles were scanned on a TESCAN MIRA 3 LMU electron microscope.

The electrocatalytic activity of the prepared copper and nickel powders was studied in the processes of electrohydrogenation of acetophenone (APh), nitrobenzene (NB), *p*-nitroaniline (*p*-NA) and cyclohexanone (CH). The obtained products of their hydrogenation (methylphenylcarbinol, aniline, *p*-phenylenediamine, cyclohexanol) are known organic compounds with a wide range of applications. Experiments were carried out in a diaphragm cell in alcohol-aqueous-alkaline catholyte with a current of 1.5 A and temperature of 30°C. The cathode is a copper plate that was closely contacted the bottom of the cell and served as a substrate for the deposited metal powder as a catalyst (by a weight of 1 g), platinum gauze was used as an anode. The initial concentrations of the organic compounds were 0.198 mol/L (for APh and CH) and 0.066 mol/L (for NB and *p*-NA). The metal powders deposited on the cathode were first saturated with hydrogen. Then an organic compound was injected into the catholyte and its electrocatalytic hydrogenation occurred. The amount of hydrogen absorbed  $V_t$ , the hydrogenation rate  $W$ , the hydrogen utilization coefficient  $\eta$ , and the conversion of the hydrogenated compound  $\alpha$  were calculated from the volumes of gases evolved (oxygen and hydrogen). Hydrogenation products were extracted from the catholytes with chloroform, and the extracts were analyzed on a Kristall-5000.1 chromatograph.

### 3. Results and discussion

According to the microscopic investigations carried out, the particle sizes of skeletal Cu catalyst (after a leaching of Cu-Al alloy (50:50)) vary within the wide range (from 0.5  $\mu\text{m}$  to 50  $\mu\text{m}$ ) and have a different morphological structure (Figure 1).

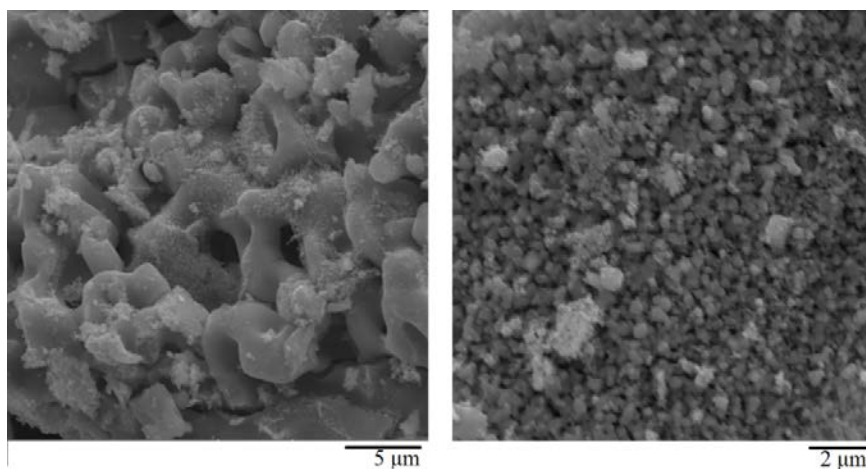
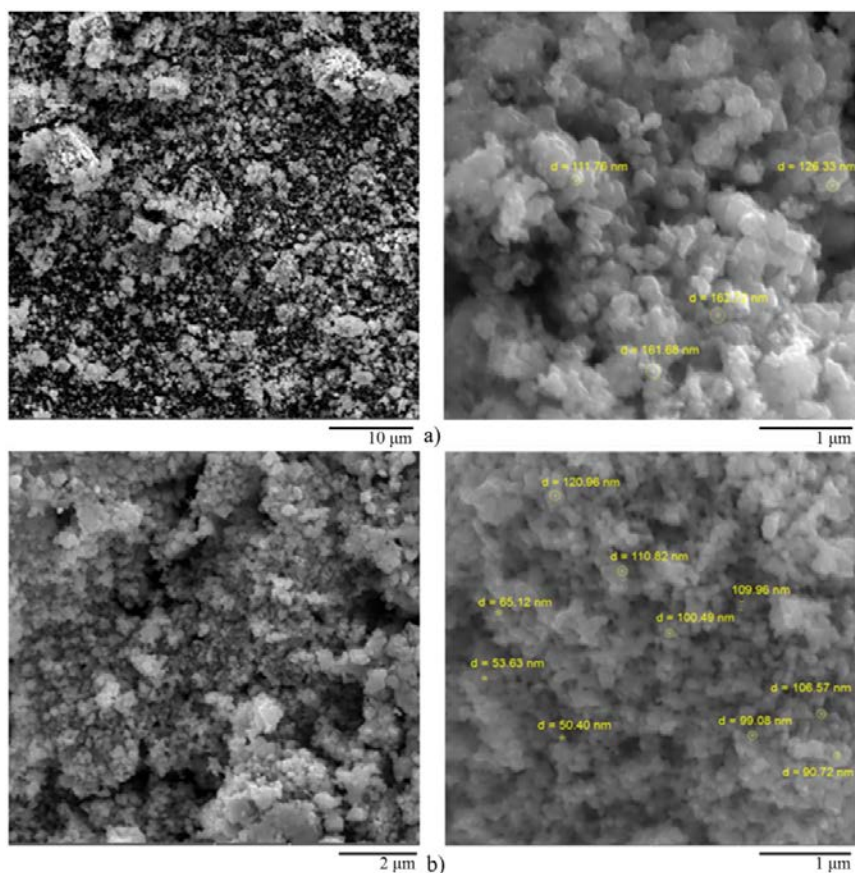


Figure 1 – Micrographs of skeletal Cu particles.

Some particles have a twisting and porous surface, which is formed, apparently, after the transition of aluminum to an alkaline solution, and which is similar in structure to particles in micrographs in various literature sources (for

example, in [7]). Other particles consist of numerous small crystallites of  $\sim 0.2$ - $0.5 \mu\text{m}$  in size agglomerated with each other. All skeletal copper particles contain such chemical elements as aluminum and small amounts of oxygen, iron and sodium. Apparently, the skeletal nickel particles have a similar structure after leaching, and obviously, their sizes depend on the sizes of the particles in an initial metal-aluminum alloy.

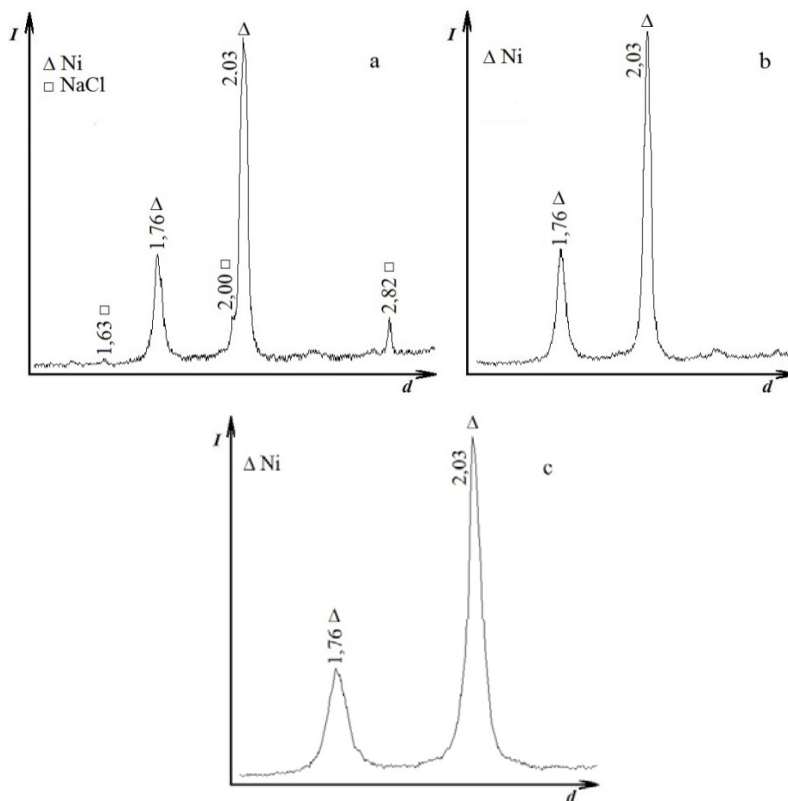
Copper powders were synthesized using similar techniques in our work [31]. It was shown that diffraction peaks in the XRD patterns of these powders correspond to the crystalline phases of reduced copper ( $\text{Cu}^0$ ) and its oxides ( $\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{CuO}$ ). Moreover, in the powders prepared using hydrazine hydrate, the reduced copper crystallites contain more than in the powder synthesized with sodium borohydride. After application of these powders to activate a copper cathode in the electrohydrogenation of acetophenone the content of copper crystalline phases in them was increased due to the electrochemical reduction of copper cations from its oxides.



**Figure 2** – Micrographs of  $\text{Cu}(\text{NaBH}_4)$  particles before (a) and after (b) electrocatalytic hydrogenation of APh.

The surface morphology of particles of the copper powder synthesized with borohydride reductant was examined by performing microscopic analysis. From electron micrographs (Figure 2) it follows that copper particles are formed in the shape of plates coated with its oxides, the sizes of which are  $\sim 100$ - $160$  nm (Figure 2, a). Larger agglomerated particles are also presented. After application of  $\text{Cu}(\text{NaBH}_4)$  powder in APh electrohydrogenation, the size of its particles slightly decreases ( $\sim 50$ - $120$  nm) (Figure 2, b). In the case of preparation of copper powder using hydrazine hydrate, the size of its particles is  $\sim 35$ - $90$  nm and they are also collected in larger formations [31].

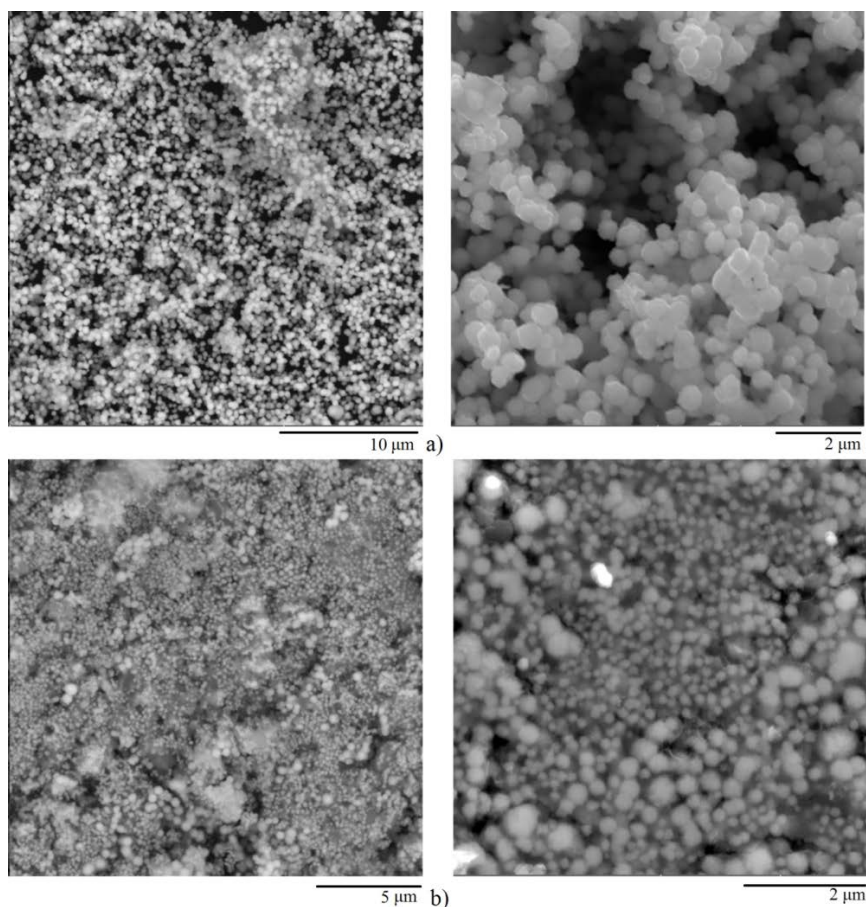
In this work, nickel powders were synthesized only with the using of hydrazine hydrate and their X-ray diffraction patterns have peaks corresponding to reduced nickel ( $\text{Ni}^0$ ) and a small amount of NaCl as impurity (Figure 3, a). The synthesis of nickel powders in a solution with polymers is also accompanied by almost complete reduction of nickel (II) cations and  $\text{Ni}^0$  particles formation. In this case, the corresponding peaks in the X-ray diffraction pattern are slightly broadened (Figure 3, c), which may indicate the formation of nickel particles with smaller sizes. It should be noted that nickel powders obtained using sodium



**Figure 3** – XRD patterns of  $\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$  powders after synthesis (a) and after electrocatalytic hydrogenation of APh (b), and  $\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \text{PVA}$  after synthesis (c).

borohydride contain various impurities, including nickel borides, and exhibit the weak electrocatalytic properties, which are tested in the process of electrohydrogenation of APh, and therefore, for hydrogenation of other organic compounds, they are decided do not use.

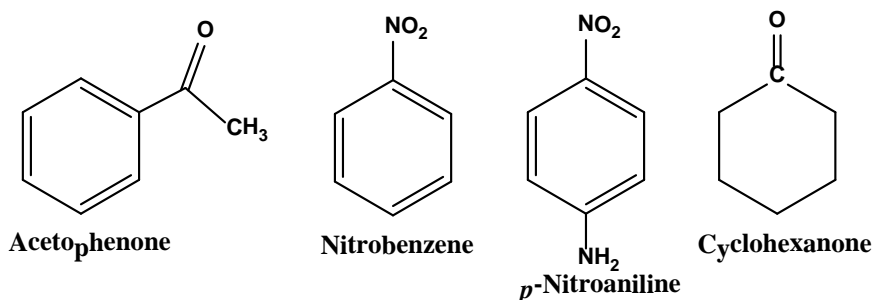
The micrographs of Ni powders prepared without and in the presence of PVA polymer are shown in Figure 4. As can be seen from the presented micrographs, the Ni powder synthesized without polymer stabilizers (Figure 4, a) consists of round particles with sizes of ~ 150-600 nm. These particles are bonded to each other in varying chain lengths and simply shapeless formations that together form the large agglomerates with a porous structure. According to EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) analysis, this Ni powder contains the Cl, Na and O chemical elements, obviously in the form of NaCl, NaOH impurities, or nickel oxide.



**Figure 4** – Micrographs of Ni powders prepared without (a) and in the presence of PVA polymer (b).

The particles of Ni powder synthesized with PVA polymer (Figure 4, b) have really the smaller sizes (~ 90-200 nm), than particles of Ni powder prepared without the polymer stabilizer. In last case, the surface of the particles is loose, they interact less with each other, and as if they are enclosed in a transparent polymer film. This powder also contains the NaCl, NaOH impurities and possibly others.

The electrocatalytic activity of the synthesized Cu and Ni powders was studied in the processes of electrohydrogenation of the following organic compounds:



The electrochemical reduction of these compounds on a Cu cathode (without deposition of metal catalyst powders) proceeds variously (Tables 1, 2). The nitro groups in NB and *p*-NA are reduced at fairly good reaction rates and conversion, although the products contain side-formed compounds. Dimeric byproducts are also found in the APh reduction which is carried out at a small rate and low degree of conversion. The carbonyl group in cyclohexanone is not reduced under the specified conditions of the electrochemical system.

To compare the obtained results on the electrohydrogenation of organic compounds using the synthesized metal powders, the experiments were also carried out using skeletal Cu and Ni catalysts and Cu and Ni nanoparticles (Tables 1 and 2) prepared by the method of electric wire explosion (EWE) (from Tomsk) [32]. The particle sizes of Cu (EWE) powder are 40-160 nm and it contains copper (I) oxide [31]. Nickel powder is represented by reduced nickel crystallites with sizes of 50-90 nm.

The results of the research performed on the electrocatalytic hydrogenation of organic compounds on copper catalysts are given in Table 1.

From the data presented in Table 1 it follows that the electrocatalytic effect in the investigated processes in comparison with their electrochemical passages is observed for almost all copper powders used. In the electrohydrogenation of APh, high values of the rate and APh conversion are obtained on copper powders synthesized with the using of sodium borohydride reducing agent both without and with the addition of polymer stabilizers. Although in the presence of the latter, powders of a larger mass are formed, and as a consequence, with a lower metal content in 1 g taken to activate a cathode (Table 1). However, the most



intense hydrogenation of APh is carried out on skeletal copper. The main product of APhhydrogenation is methylphenylcarbinol, a well-known fragrant substance.

The electrocatalytic hydrogenation of NB and *p*-NA is also passed most intense with the using of skeletal Cu. Close values of the rate of NB hydrogenation and its conversion are obtained on copper powders prepared using NaBH<sub>4</sub>, and for the *p*-NA hydrogenation on copper powder synthesized using hydrazine hydrate and without polymer stabilizers (Table 1).

**Table 1** – Electrocatalytichydrogenation of organic compounds with using copper powders

Cu powders	Copper contentin 1g of powder, g	APh		NB		<i>p</i> -NA		CH	
		W, ml H <sub>2</sub> /min	$\alpha$ , %	W, ml H <sub>2</sub> /min	$\alpha$ , %	W, ml H <sub>2</sub> /min	$\alpha$ , %	W, ml H <sub>2</sub> /min	$\alpha$ , %
Cu-cathode	-	1.0	22.1	7.8	95.6	6.6	86.7	0.0	0.0
Cuskeletal	-	8.5	98.0	9.4	99.6	9.5	94.5	6.5	84.6
Cu (EWE) NPs	-	7.1	99.5	8.3	98.6	8.8	95.2	0.8	21.5
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O reducing agent									
Cu (H <sub>2</sub> O + EtOH)	0.985	7.3	97.2	9.1	96.7	9.3	95.5	1.7	45.9
Cu (H <sub>2</sub> O+EtOH)+PVP	0.605	5.6	72.5	7.6	100.0	7.1	93.0	1.7	50.7
Cu (H <sub>2</sub> O+EtOH)+PVA	0.835	7.0	100.0	8.3	98.0	7.4	97.7	1.9	52.3
NaBH <sub>4</sub> reducing agent									
Cu (H <sub>2</sub> O + EtOH)	0.797	7.5	100.0	9.2	100.0	8.6	94.2	1.5	52.5
Cu (H <sub>2</sub> O+EtOH)+PVP	0.462	7.3	100.0	9.1	99.1	8.1	96.5	3.5	75.4
Cu (H <sub>2</sub> O+EtOH)+PVA	0.420	7.3	96.6	8.5	86.7	7.6	94.2	1.5	58.2

The electrohydrogenation of cyclohexanone with application of fabricated copper powders showed a weak electrocatalytic effect in comparison with the absence of electrochemical reduction of CH on the Cu cathode, but almost twice and more better, than in the process on Cu (EWE) nanoparticles (Table 1). This leads to the conclusion that a decrease in the size of copper particles becomes less favorable for the passage of electrocatalytic hydrogenation of CH on them in a liquid catholyte medium. Among the possible factors influencing this process we can assume a weak contact of these copper nanoparticles with the cathode surface, when nanoparticles not attached to it together with the released hydrogen rise upward, and their own gravity is not enough to return to the cathode. This assumption is consistent with the fact that on larger particles of skeletal Cu the hydrogenation of CH proceeds quite intensively and its conversion reaches almost 85% (Table 1). In addition, it follows from the results obtained that the rate of CH hydrogenation sharply decreases on Cu (EWE) nanoparticles and on synthesized

copper powders in comparison with skeletal copper with larger particles. It can be assumed that this reaction is structurally sensitive (or "hindered"), while all other investigated processes of electrocatalytic hydrogenation on copper particles are apparently structurally insensitive.

Nickel powders also exhibited electrocatalytic activity in the electrohydrogenation of carbonyl groups in APh and CH compounds (Table 2). However the values of hydrogenation rates are lower than when using Ni (EWE) nanoparticles and noticeably lower than those for Raney Ni catalyst. At the same time the degree of APh and CH conversion is close to its value on the skeletal catalyst, and in the case of APh, it was even higher. If we compare the results of the electrocatalytic hydrogenation of APh and CH (Table 2) obtained on nickel powders with the results for copper powders (Table 1), it can be noted that the hydrogenation rates of acetophenone are higher for copper powders, and in the case of cyclohexanone, on the contrary, they are higher for nickel powders. It may be noted, that the hydrogenation of cyclohexanone on nickel catalysts is related to structurally insensitive reactions.

**Table 2** – Electrocatalytic hydrogenation of organic compounds in the presence of nickel powders synthesized with  $N_2H_4 \cdot H_2O$  reducing agent

Catalyst	Nickel content in 1 g of powder, g	APh		NB		<i>p</i> -NA		CH	
		W, ml H <sub>2</sub> /min	$\alpha$ , %	W, ml H <sub>2</sub> /min	$\alpha$ , %	W, ml H <sub>2</sub> /min	$\alpha$ , %	W, ml H <sub>2</sub> /min	$\alpha$ , %
Cu-cathode	-	1.0	22.1	7.8	95.6	6.6	86.7	0.0	0.0
Ni skeletal	-	7.9	91.8	8.5	95.9	8.1	91.4	6.7	82.4
Ni (EWE) NPs	1.0	6.6	100.0	7.5	97.1	7.4	92.7	5.8	58.3
Ni (H <sub>2</sub> O + EtOH)	0.97	4.2	94.5	8.2	99.5	7.4	95.8	3.9	78.7
Ni (H <sub>2</sub> O+EtOH)+PVP	0.61	4.9	91.3	5.4	96.4	5.2	80.9	3.6	68.9
Ni (H <sub>2</sub> O+EtOH)+PVA	0.93	3.9	98.3	4.4	81.7	5.1	78.1	4.5	81.8

For nitro derivatives the opposite picture is observed: the prepared Ni powders turn out to be less catalytically active in these processes than Cu powders synthesized under similar conditions. Fairly good results for the processes of electrocatalytic hydrogenation of NB and *p*-NA are obtained using skeletal nickel. The discussed characteristics of NB hydrogenation on Ni powder prepared without participating polymer stabilizers are also close to the results (Table 2).

The explanation for the lower activity of nickel powders than copper powders is the fact repeatedly confirmed by our studies that copper (I, II) cations, in contrast to Ni<sup>2+</sup> cations, are reduced under specified conditions of the electrochemical system. Therefore, the oxide film on copper particles undergoes electrochemical reduction with the formation of zero-valent copper, which catalyzes the processes of electrohydrogenation of organic compounds, while on

nickel particles, on the contrary, it prevents electrocatalytic hydrogenation reactions. In addition, the energy of adsorption interaction of an organic molecule with the catalyst surface and a number of other factors also play an important role in catalytic and electrocatalytic processes.

#### 4. Conclusions

Copper and nickel powders synthesized by chemical reduction in an aqueous- ethanol mixture without and with the addition of polymer stabilizer (PVP, PVA) contain metal particles with a wide size distribution collected in larger agglomerates. In the composition of Cu powders its oxides (CuO, Cu<sub>2</sub>O) are contained. The carried out investigations have been established that the cathode activation with synthesized Cu and Ni powders makes possible to get an electrocatalytic effect in the reactions of APh, NB, *p*-NA and CH electrohydrogenation, that consists in the increasing of the rate of hydrogenation and the conversion of these compounds in comparison with their electrochemical reduction on a non-activated cathode. The best results for the electrocatalytic hydrogenation of APh, NB and *p*-NA has been obtained using copper powders, including skeletal copper and Cu (EWE) powders, which is conditioned by the ability of copper cations to be reduced (including from its oxides) in an electrochemical system under given conditions. In the electrohydrogenation of cyclohexanone, the Ni and Cu skeletal catalysts exhibit the highest electrocatalytic activity, and the synthesized copper powders are less active in this process than nickel powders. This fact can be explained by the presence of a favorable interaction of the electrons of the non-full completed Ni *d*-shell with the electrons of the C=O-bond of cyclohexanone, as well as the structural features of CH molecules, which prevented the interaction with copper atoms. That is, the electrocatalytic activity of Cu and Ni powders depends on the preparation method, the size of their particles (apparently, smaller particle sizes are not an advantage in the studied electrocatalytic system), on the nature of the metal catalyst, the nature of the reducing functional group, the interaction of catalyst particles with a cathode, the structure of the molecules of organic compounds and a few other factors.

**Funding:** This research is funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP08855930).

#### Information about authors:

Soboleva E. A. – Cand. of Chemical Science; e-mail: esoboleva-kz@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1089-367X>

Visurkhanova Y. A. – PhD student; e-mail: yakhavisurkhanova@bk.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7279-1145>

Ivanova N.M. – Dr. of Chemical Sciences, Professor; e-mail: nmiva@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8564-8006>

Beisenbekova M.E. – Bachelor of Engineering and Technology; e-mail: monika\_99@list.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4156-2259>

Kenzhetayeva S. O. – Cand. of Chemical Science; e-mail: kenzhetaeva58@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1891-5236>

## References

1. Copyright certificate No. 196732. USSR. Method of activation of a ferromagnetic electrode Kirilyus I.V., Matveichuk A.Ya., Zhuk M.A., Azerbaev I.N., Sokolsky D.V. Published 31.05.1967. Bulletin No. 12. (In Russ.).
2. Copyright certificate No.247250. USSR. Electrode with an active layer / Kirilyus I.V., Matveichuk A.Ya., Zhuk M.A. Published 04.07.1969. Bulletin No. 22. (In Russ.).
3. Kirilyus I.V. Electrocatalytic hydrogenation. Alma-Ata: Science KazSSR, **1981**, 135 p. (In Russ.).
4. Kirilyus I.V., Bekenova U.B., Kulakova E.V., Soboleva E.A., Do S.V., Ivanova N.M., Sivolobova O.A. Electrocatalysis in the synthesis of fragrant substances. Karaganda: Publishing house of Karaganda State University, **2006**, 173 p. (In Russ.).
5. Ivanova N.M., Soboleva E.A., Kulakova E.V. Electrocatalytic hydrogenation of nitrogen heterocycles. Karaganda: «Glasir», **2019**, 204 p. (In Russ.).
6. Baeshov A.B., Zhurinov M.Zh. About the formation of ultrafine metalpowders in aqueous solutions during cathodic polarization and during polarization with alternating current *Chemical Bulletin of Al-Farabi KazNU*, **2008**, 2, 12-14. (In Russ.).
7. Smith A.J., Trimm D.L. The preparation of skeletal catalysts *Ann. Rev. Mater. Res.*, **2005**, 35, 127-142. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.35.102303.140758>
8. Pomogaylo A.D., Rosenberg A.S., Uflyand I.E. Metal nanoparticles in polymers. M.: *Khimiya*, **2000**, 672 p.
9. Wahyudi S., Soepriyanto S., Mubarok M.Z., Sutarno S. Synthesis and applications of copper nanopowders – A review *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **2018**, 395, No. 012014.8 p. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/395/1/012014>
10. Umer A., Naveed Sh., Ramzan N., RafiqueM.Sh. Selection of a suitable method for the synthesis of copper nanoparticles NANO: Brief Reports and Reviews. 2012. Vol. 7, No. 5. 18 p. <https://doi.org/10.1142/s1793292012300058>
11. Soldatenko E.M., Doronin S.Yu., Chernova R.K. Chemical methods for producing copper nanoparticles Butlerov skiesoobsh cheniya. **2014**. 31, No. 1, 103-113. (In Russ.).
12. Valle-Orta M., Diaz D., Santiago-Jacinto P., Vazquez-Olmos A., Reguera E. Instantaneous synthesis of stable zerovalent metal nanoparticles under standart reaction conditions *J. Phys. Chem. B.*, **2008**, 112, 14427-14434. <https://doi.org/10.1021/jp802773r>
13. Pucek R., Kvittek L., Panacek A., Vancurova L., SoukupovaJa., Jancik D., Zboril R. Polyacrylate-assisted synthesis of stable copper nanoparticles and copper(I) oxide nanocubes with high catalytic efficiency *J. Mater. Chem.* **2009**. 19, 8463-8469. <https://doi.org/10.1039/b913561h>
14. Su X., Zhao J., Bala H., Zhu Y., Gao Y., Ma Sh., Wang Z. Fast synthesis of stable cubic copper nanocages in the aqueous phase. *J. Phys. Chem. C.* **2007**, 111, 14689-14693. <https://doi.org/10.1021/jp074550w>
15. Kobayashi Y., Nakazawa H., Maeda T., Yasuda Y., Morita T. Synthesis of metallic copper nanoparticles and metal-metal bonding process using them *Advances in Nano Research*. **2017**, 5, No. 4, 359-372.
16. Wen J., Li J., Liu S., Chen Q.-Y. Preparation of copper nanoparticles in a water/oleic acid mixed solvent via two-step reduction method *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2011**, 373, No. 1-3, 29-35. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.10.009>
17. Wang Y., Chen P., Liu M. Synthesis of well-defined copper nanocubes by a one-pot solution process *Nanotechnology*. **2006**, 17, 6000-6006. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/24/016>

18. Umer A., Naveed Sh., Ramzan N., Rafique M. Sh., Imran M. A green method for the synthesis of copper nanoparticles using L-ascorbic acid *Revista Materia*, **2014**, *19*, No. 03, 197-203. <https://doi.org/10.1590/s1517-70762014000300002>
19. Khan A., Rashid A., Younas R., Chong R. A chemical reduction approach to the synthesis of copper nanoparticles *Int. Nano Lett.*, **2016**, *6*, 21-26. <https://doi.org/10.1007/s40089-015-0163-6>
20. Blosi M., Albonetti S., Dondi M., Martelli C., Baldi G. Microwave-assisted polyol synthesis of Cu nanoparticles *J. Nanopart. Res.*, **2011**, *13*, 127-138. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-0010-7>
21. Park B.K., Jeong J., Kim D., Moon J., Lim S., Kim J.S. Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method *J. Colloid and Interface Sci.*, **2007**, *311*, 417-424. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.039>
22. Fievet F., Ammar-Merah S., Brayner R., Chau F., Giraud M., Mammeri F., Peron J., Piquemal J.-Y., Sicard L., Viau G. The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, *47*, No. 14, 5187-5233. <https://doi.org/10.1039/c7cs00777a>
23. Couto G.G., Klein J.J., Schreiner W.H., Mosca D.H., Oliveira A J.A., Zarbin A.J.G. Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: synthesis, characterization, and magnetic properties *J. Colloid and Interface Sci.*, **2007**, *311*, 461-468. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.045>
24. Roselina N.R.N., Azizan A. Ni nanoparticles: study of particles formation and agglomeration. *Procedia Engineering*. **2012**, *41*, 1620-1626. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.359>
25. Wu S.-H., Chen D.-H. Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol *J. Colloid and Interface Sci.*, **2003**, *259*, 282-286. [https://doi.org/10.1016/s0021-9797\(02\)00135-2](https://doi.org/10.1016/s0021-9797(02)00135-2)
26. Wang d.-P., Sun D.-B., Yu H.-Y., Meng H.-M. Morphology controllable synthesis of nickel nanopowders by chemical reduction process. *J. Crystal Growth.*, **2008**, *310*, No. 6, 1195-1201. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.12.052>
27. Suslonov V.V., Osmolovskaya O.M., Osmolovskii M.G. Organic shell influence on physicochemical properties of nickel polyol nanoparticles. *Rus. J. Gen. Chem.*, **2012**, *82*, No. 9, 1585-1586.
28. Li P., Guan J., Zhang Q., Zhao W. Preparation and characterization of monodisperse nickel nanoparticles by polyol process. *J. Wuhan University of Technology Mater. Sci. Ed.*, **2005**, *20*, No. 4, 35-37. <https://doi.org/10.1007/bf02841278>
29. Li Z., Han C., Shen J. Reduction of Ni<sup>2+</sup> by hydrazine in solution for the preparation of nickel nanoparticles *J. Mater. Sci.*, **2006**, *41*, No. 11, 3473-3480. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-5874-z>
30. Ignatovich Z.V., Ermolinskaya A.L., Koroleva E.V., Eremin A.N., Agabekov V.E., Katok Y.M. Catalytic activity of nickel nanoparticles in the reaction of reduction of nitroarenes. *Rus. J. General Chemistry*, **2018**, *88*, No. 3, 410-417.
31. Visurkhanova Ya.A., Ivanova N.M., Soboleva E.A., Muldakhmetov Z.M. Copper nanoparticles in the electrocatalytic hydrogenation of acetophenone. *Chem. J. Kaz.*, **2019**, *4(68)*, 37-45. (In Russ.).
32. Yavorovsky N.A. Obtaining ultrafine powders by the electric explosion method. *Izv. vuzov. Fizika*. **1996**, No. 4, 114-136. (In Russ.).

Түйіндеме

**ОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРДЫ ЭЛЕКТРКАТАЛИЗДІК  
ГИДРЛЕУДЕГІ МЫС ЖӘНЕ НИКЕЛЬДІҢ УЛЬТРАДИСПЕРСТІ  
ҰНТАҚТАРЫ**

**Е.А. Соболева<sup>1</sup>, Я.А. Висурханова<sup>1,2</sup>, Н.М. Иванова<sup>1</sup>, М.Е. Бейсенбекова<sup>1</sup>,  
С.О. Кенжетәева<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ТОО «Институт органического синтеза и углекислотной химии Республики Казахстан», Караганда, Казахстан

<sup>2</sup> Карагандинский университет им. академика Е.А. Букетова, Казахстан  
E-mail: esoboleva-kz@mail.ru

Мыс және никельдің ультрадисперсті ұнтақтары сулы-этанолды ортада сәйкес металлдардың тұздарынан полимерлі тұрақтандырғыштың (поливинилпирролидонның және поливинил спиртінің) қосылуымен және қосылуысыз химиялық тотықсыздану арқылы синтезделді. Алынған металл ұнтақтарының құрылысы мен морфологиялық ерекшеліктері рентгенфазалық талдау және электронды микроскопия әдістерімен зерттелді. Алынған Cu және Ni ұнтақтарының электркатализдік қасиеттері ацетофенонның, нитробензолдың, *n*-нитроанилиннің және циклогексанонның электркатализдік гидрленуінде зерттелді. Никель ұнтақтарымен салыстырғанда, аталған қосылыстардың алғашқы үшеуінің электргидрленуінде, Cu ұнтақтарының, сонымен қатар скелетті мыстың электркатализдік белсенділігі жоғарылау екені анықталды, ол зерттелген электрохимиялық жүйесінде мыс катиондарының өзінің оксидтерінен тотықсыздану қабілетімен түсіндірілді. Cu және Ni ұнтақтарының синтезінде полимерлі тұрақтандырғыштарды қолдану металл бөлшектерінің кішіреюіне әкелетіні, бірақ сәйкес металл ұнтақтарының электркатализдік белсенділігін арттырмайтыны көрсетілді.

**Түйін сөздері:** металлдардың ультрадисперсті ұнтақтары, мыс, никель, полимерлі тұрақтандырғыштар, органикалық қосылыстардың электркатализдік гидрленуі.

Резюме

**УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ ПОРОШКИ МЕДИ И НИКЕЛЯ  
В ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОМ ГИДРИРОВАНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ**

**Е.А. Соболева<sup>1</sup>, Я.А. Висурханова<sup>1,2</sup>, Н.М. Иванова<sup>1</sup>, М.Е. Бейсенбекова<sup>1</sup>,  
С.О. Кенжетәева<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ТОО «Институт органического синтеза и углекислотной химии Республики Казахстан», Караганда, Казахстан

<sup>2</sup> Карагандинский университет им. академика Е.А. Букетова, Казахстан  
E-mail: esoboleva-kz@mail.ru

Ультрадисперсные порошки меди и никеля синтезированы химическим восстановлением из солей соответствующих металлов в водно-этанольной среде без и с добавлением полимерного стабилизатора (поливинилпирролидона и поливинилового спирта). Строение и морфологические особенности полученных порошков

металлов исследованы методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Изучены электрокаталитические свойства полученных порошков Cu и Ni в электрогидрировании ацетофенона, нитробензола, *n*-нитроанилина и циклогексана. Установлена более высокая электрокаталитическая активность порошков Cu, а также скелетной меди в электрогидрировании первых трёх из перечисленных соединений по сравнению с порошками никеля, что объяснено способностью катионов меди восстанавливаться из её оксидов в исследуемой электрохимической системе. Показано, что использование полимерных стабилизаторов при синтезе порошков Cu и Ni способствует уменьшению размеров частиц металлов, но не повышает электрокаталитическую активность соответствующих металлических порошков.

**Ключевые слова:** ультрадисперсные порошки металлов, медь, никель, полимерные стабилизаторы, электрокаталитическое гидрирование органических соединений.

ӘӨЖ 665.61

## "СОЛТҮСТІК БОЗАШЫ" МҰНАЙ-ГАЗ АУДАНЫ МҰНАЙЫНАН ЭКСТРАКЦИЯ ӘДІСІМЕН ВАНАДИЛПОРФИРИН КЕШЕНДЕРІН БӨЛУ ЖӘНЕ КОНЦЕНТРАЦИЯСЫН АНЫҚТАУ

*Ж.К. Мылтықбаева, Ж.Т. Ешова, А.Б. Сейсембекова, М.Б. Смайыл*

*«Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті» АҚ, Алматы, Қазақстан  
E-mail: zhannur.mytykbaeva@kaznu.kz*

**Түйіндеме:** N-N-Диметилформамид қатысында экстракция әдісімен мұнай ванадилпорфирин кешендері алынды. Ванадилпорфирин кешендерінің хроматографиялық бөлінуінде “Солтүстік Бозашы” мұнайларынан 534 нм және 573 нм екі сіңіру максимумы бар дезоксофиллоэритроэтиопорфирин – типтері басым белгілі мұнай порфирин құрылымдарының барлық түрлері анықталған төрт негізгі фракция алынды. 534 нм және 573 нм жұтылу аймағында тіркелген ванадилпорфирин кешендерінің жалпы концентрациясы 550 нм жұтылу жолағы аймағына тән никельпорфирин кешендерінің концентрациясынан 11 есе артық мөлшерде екендігі анықталды. Этио- және дезоксо-филлоэритроэтиопорфирин (ДФЭП) типті ванадилпорфириндердің арақатынасы 0.11 құрады. Зерттеу жұмысы нәтижелері "Солтүстік Бозашы" мұнай-газ ауданының мұнайлары ванадилпорфирин кешендерін алу үшін перспективті шикізат болып табылады деп қорытынды жасауға мүмкіндік берді.

**Түйін сөздер:** тұтқыр мұнай, ванадилпорфирин кешендері, ванадий, никельпорфириндер, экстракциялық алу, металлпорфириндер, порфириндер құрылымы.

### 1. Кіріспе

Қазіргі таңда жеңіл мұнай өнімдеріне деген сұраныс күннен күнге артуда. Әдеби дерек көздерінде жыл сайын сұйық көмірсутектерді әлемдік тұтыну орташа қарқынмен 1.2%-ға өссе, 2025 жылға дейін тәулігіне 105 млн. барр. мұнайды өндіру қажет деген болжам бар [1]. Осы себепті тұтқырлығы жоғары мұнайдың жаңа кен орындарын игеру қазіргі уақытта өзекті мәселеге айналууда. Тұтқырлығы жоғары ауыр мұнайлар құрамына күкірт пен ауыр металдарды жинақтайтындықтан, оларды технологиялық мақсаттарға қолданбастан бұрын осы ауыр металл қосылыстарынан тазарту қажет. Ауыр металл қосылыстары мұнайда металлпорфиринді және

**Citation:** Mytykbaeva Zh.K., Yeshova Zh.T., Seisembekova A.B., Smayil M.B. Determination of the concentration and separation of vanadylporphyrin complexes by extraction from oil of the oil and gas district «North Buzach». *Chem. J. Kaz.*, **2021**, 2(74), 48–59. (In Kaz.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.27>



порфиринді емес құрылымдар түрінде жинақталады. Мұнайдың құрамындағы металлпорфиринді кешендердің негізгі бөлігін ванадий және никель құрылымды металлпорфириндер құрайды. Сондықтан тұтқырлығы жоғары ауыр мұнайларды игеру, оның құрамындағы бағалы сирек жер элементтерін бөліп алуға бағытталған ғылыми зерттеу жұмыстарының маңызы зор. Сарапшылардың пікірінше [2,3], ауыр мұнай мен битумдардағы ванадийдің әлемдік әлеуетті ресурстары шамамен 125 миллион тоннаны құрайды, ал мұнаймен бірге алынғаны – шамамен 20 миллион тоннаға жетеді.

Шикі мұнай құрамында металл қосылыстарының мөлшері миллионға бірнеше бөліктен (ppm) 1000 ppm-ден асады. Шикі мұнай құрамындағы ең көп таралған металдар – кобальт (Co), никель (Ni), мыс (Cu), ванадий (V), күміс (Ag), натрий (Na), калий (K), литий (Li), кальций (Ca), стронций (Sr) және мышьяк [4,5]. Мұнайдың қасиеттері мен оны өңдеу үдерістеріне никель мен ванадий қосылыстары үлкен әсер етеді [6,7], мұнай құрамындағы осы металлдардың өте азғана концентрациялары мұнайдан алынатын сұйық өнімдердің физика-химиялық қасиеттеріне теріс әсерімен қоса мұнай өңдеу қондырмаларының коррозиясын тудырады [8] және мұнай өңдеу үдерістерінде қолданылатын катализаторларының белсенділігін төмендетеді [9-11].

Шикі мұнай мен битумдарда ванадий порфирин сақиналарын қамтитын органометалл ванадил кешені түрінде болады және ванадил ионы түріндегі ванадий азот атомдарымен кешенді қосылыстар түрінде байланысады, сондай-ақ органометалл емес қосылыстар түрінде де кездеседі [12,13]. Ванадил порфирин кешендерінің мұндай құрылымы декарбоксилдену және дегидрлеу реакциялары кезінде, сондай-ақ порфиринаттардағы әртүрлі металдардың орталық атомдарының шикі мұнайдың кендерінің өздігінен пісіп-жетілу үдерістерінде ванадий атомдарына алмасуы кезінде пайда болды [14-16].

Көмірсутекті шикізаттан ванадий қосылыстарын бөліп алу соңғы жылдары әлемдік маңызы бар өзекті мәселеге айналып отыр. Шикі мұнайда металлпорфириндердің болуы оның физика-химиялық қасиеттеріне әсер етеді, мысалы, жоғары молекулалық қосылыстардың агрегациясы жүреді [17]. Құрамында ванадил- және никельпрофириндер бар ауыр мұнайларды катализдік өңдеу үдерістерінде бұл кешенді қосылыстар катализаторлардың қайтымсыз белсенділігінің жоғалуына ықпал етеді [17-18]. Металл-порфириндердің жоғары термиялық тұрақтылығы мен жоғары салыстырмалы ұшпалығын ескеретін болсақ, шикі мұнайдың құрамында іздік деңгейде болса да, үздіксіз фракциялық айдау үдерістерінде осы қосылыстар керосин, дизель және газойль сияқты фракцияларда жинақталуы жүреді [16,19].

Ванадий кешенді қосылыстарын мұнай, асфальтен және битумнан бөлудің перспективті әдістерінің бірі олардан ванадилпорфириндерді экстракциялау болып табылады. Зерттеу жұмысының нысаны ретінде Қазақстан Республикасы, Маңғыстау облысында орналасқан "Солтүстік Бозашы" мұнай-газ ауданының мұнайы алынды.

Құрамы бойынша "Солтүстік Бозашы" мұнайы ауыр және тұтқыр мұнай, ҚР СТ 1474-2016 мемлекеттік стандартының талаптары бойынша мұнайдың шартты белгіленуі – 3.4.1.0.

Зерттеуге алынған "Солтүстік Бозашы" мұнай-газ ауданы мұнайының сапалық көрсеткіштері: 20<sup>0</sup>С температурада тығыздығы –937.8 кг/м<sup>3</sup>, 15<sup>0</sup>С температурада – 941.0 кг/м<sup>3</sup>, кинематикалық тұтқырлығы – 80.08 мм<sup>2</sup>/с, фракциялық құрамы – 200<sup>0</sup>С температурада 2 % және 300<sup>0</sup>С температурада 21 %, парафиндердің массалық үлесі – 1.6%, жалпы күкірт мөлшері – 2.19 масс.%, судың массалық үлесі – 0.15 %, хлорлы тұздардың концентрациясы – 31.2 мг/дм<sup>3</sup>, қаныққан бу қысымы – 9.0 кПа, хлорорганикалық қосылыстардың мөлшері – орташа есеппен 0.6 ppm мәніне тең. Мұнайдағы ванадий мөлшері 300-350 г/т құрайды.

## 2. Тәжірибелік бөлім

Мұнай мен ванадилпорфириндердің физикалық-химиялық сипаттамалары әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің аттестацияланған (29.12.2018 ж. № 71/18 аттестаты) “Жанғыш қазбаларды және оларды қайта өңдеу өнімдерін зерттеу мен кешенді талдау” зертханасында жүргізілді.

Көрінетін аймақтағы электронды жұтылу спектрлері "СФ-56" спектрофотометрінде тіркелді. Порфириндердің типтері спектрдегі жолақтардың қатынасы бойынша сапалы түрде анықталды.

ИҚ-спектроскопия әдісі VIPTEX 70v күрделі ғылыми зерттеулерді жүргізу мен тәжірибелі өңдеулерді орындауға арналған вакуумды, FT-IR сандық спектрометрінде жүргізілді.

Ванадилпорфирин кешендерін бөлу үшін шикімұнайды үйірткілеу арқылы сұжәне механикалық қоспалардан бөліп, біртіндеп N,N-диметилформамидтің (ДМФА) 100 мл көлемінің 10-дық үлесімен мұнай: ДМФА–4:1 қатынасында белсенді түрде 3-5 мин шайқап экстракцияланды. Фазалар үйірткілеу әдісімен бөлінді. Біріктірілген ДМФА-экстракт хлороформның бірдей көлемімен өңделіп, ДМФА-ны толық жою үшін сумен шайылды. Жинақталған хлороформды ертінді натрий сульфатымен Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> кептіріліп, роторлы буландырғышта еріткішті буландыру жүргізілді. Талданған фракциялардың санын азайту үшін алынған ерітінділер элюирленген құрамдас-тардың түсінің өзгеруіне сәйкес көзбен бөлінді. Бағаналық хроматография әдісімен бөлініп алынған порфирин фракциялары көлемі 10 мл болатын бөліктерде жиналды. Бөлінген ванадилпорфириндер "СФ-56" спектрофотометрінде жақын ультракүлгін және көрінетін аймақтарда (400-700 нм) қалыңдығы 10 мм кварц кюветінде талданды. Сығындылардың концентрациясы графикалық экстраполяция әдісімен анықталды.

Одан әрі спектрофотометриялық талдау бұл тәсілдің жарамдылығын растады, өйткені спектрлердегі айырмашылықтар порфириндердің түрлерін анықтауға мүмкіндік береді. Фондық жұтылу шамасы бойынша алынған

металл-порфирин фракцияларының тазалығы мен жолақтардың қарқындылығы бойынша фракциялардағы ванадилпорфириндердің концентрациясын анықтау үшін 300-750 нм көрінетін аймақтағы концентраттарды сіңірудің электрондық спектрлері тіркелді.

### 3. Нәтижелер және оларды талқылау

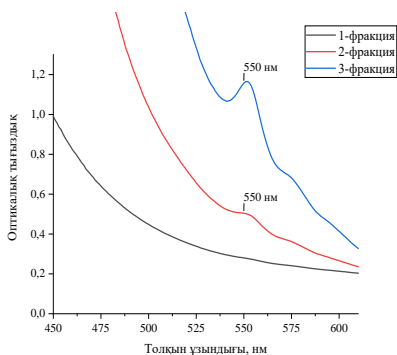
Металлпорфириндердің талғампаздығын және бөліп алыну дәрежесін полюсті еріткіштермен салыстырған кезде: этанол – 42.1%, ацетон – 33.3%, ацетонитрил – 56.1% және ДМФА – 75.7% құрады. Алынған нәтижелер көрсеткендей, порфиринді мұнай кешендерінің ең көп мөлшері N,N – диметилформамидпен алынады және оны пайдалану кезінде барлық металл порфириндер бөлінгендігі, ал ацетон мен спирттер олардың негізінен тек полюсті бөлігін бөлетіндігі анықталды.

"Солтүстік Бозашы" кен орнының мұнайынан алынған ванадилпорфирин концентраттарының көп бөлігі бөліну кезінде ұқсас хроматографиялық көрініс береді. Ерітінділер элюирленген компоненттердің түсінің өзгеруіне сәйкес фракцияларға біріктірілді. Элюирлеу кезінде алдымен сары, ал соңында қара қоңыр түсті фракция бөлінді. Кейінгі спектрофотометрия бұл тәсілдің жарамдылығын растады, өйткені электронды спектрлердегі айырмашылықтар порфириндердің түрлерін анықтауға мүмкіндік береді.

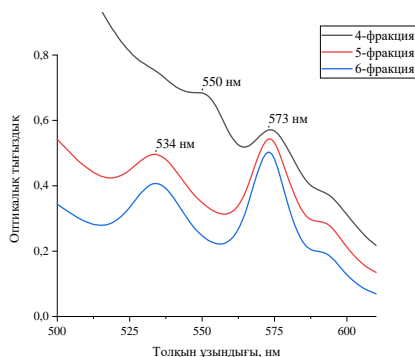
Порфирин экстрактілерінің хроматографиялық бөліну нәтижесінде мұнай порфириндерінің құрылымдарының барлық түрлері анықталған тоғыз негізгі фракция алынды. Анықталған порфирин құрылымдарының ішінде этио -, дезоксофиллоэритроэтиопорфирин (ДФЭП) құрылымды түрлерінің басым екендігі анықталды. Этио/ДФЭП түрлерінің қатынасы "СФ-56" спектрофотометрінде бақыланды.

Хроматографиялық бөлінуден кейінгі алынған фракциялардың спектрофотометриялық талдау мәндеріне сүйене отырып, жазық квадратты конфигурациялы никельпорфирин кешендері бағанадан 1-4 полюстілігі азғана фракциялар құрамында элюирленетіні анықталды. Оттегімен аксиалды орналасқан төртбұрышты пирамида геометриясымен сипатталатын ванадилпорфирин кешендері полюстілігі жоғары қосылыстар және кейінгі фракцияларда анықталды.

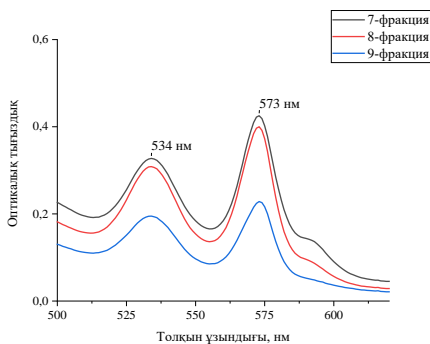
Мұнай металлопорфириндерін талдау үшін олардың құрылымдық ерекшеліктеріне жоғары сезімталдыққа байланысты спектрдің көрінетін аймағы қолданылады. Спектрдің осы аймағында металлопорфириндердің екі максималды жұтылуы анықталды –  $\alpha$  және  $\beta$  (1-сурет). Электрондық спектрлердің деректері мұнайдан оқшауланған металлпорфирин концентраттарының спектрлері көрінетін аймақта аздап ерекшеленетінін және 4, 5, 6, 7, 8 және 9 фракцияларда 573 нм және 534 нм екі қарқынды сіңіру максимумына ие екенін, 1-4 фракцияларда 550 нм аймағында никельпорфириндерге жататын жұтылу жолақтары анықталды.



а) 1-3 фракциялар үшін



ә) 4-6 фракциялар үшін



б) 7-9 фракциялар үшін

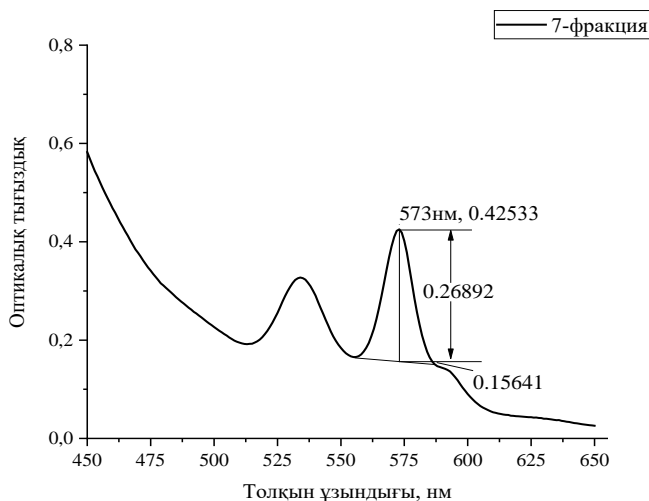
**1-сурет –**  
 Мұнайдың хроматографиялық бөлінуінен алынған порфирин сығындыларының электронды спектрлері,  
 а) 1-3 фракция,  
 ә) 4-6 фракция,  
 б) 7-9 фракциялар үшін.

Алынған спектрлер бойынша (1-сурет) графикалық экстраполяция әдісімен Ламберт-Бер формуласы бойынша [20] металлпорфирин кешендерінің концентрациясы есептелінді (1-кесте):

$$C = D \cdot V \cdot 10^9 / m \cdot \varepsilon \cdot e, \quad (1)$$

мұндағы  $D$  – 573 нм, 550 нм және 534 нм сiңiру жолақтарының биiктiгiне сәйкес келетiн оптикалық тығыздық;  $\varepsilon$  – экстинкция коэффициентi ( $\varphi_{\text{во-р}} = 2.9 \cdot 10^4$  л/моль·см;  $\delta_{\text{Ni-р}} = 2.7 \cdot 10^4$  л/моль·см);  $V$  – зерттелетiн ерiтiндiнiң көлемi, л;  $m$  – мұнай массасы, г;  $e$  – кювета қалыңдығы.

Есептеулер үшiн ванадил мен никель порфириндерiнiң сiңiрiлу аймағында фондық қисық жүргiзiлдi (2-сурет). Ванадил (573 нм, 534 нм) және никель порфириндерi (550 нм) үшiн максималды сiңiрiлуге сәйкес келетiн қисық нүктеден абсцисса өсiне перпендикуляр түсiрiлiп, максимум нүктесiнде сiңiрiлу қарқындылығына жауап беретiн биiктiк есептелiндi. Мысалы, 573 нм 7-фракцияшыңының биiктiгi 0.26892 құрады.



**2-сурет** – Ванадилпорфириннің концентрациясын графиттік анықтау.

**1-кесте** – Бөлінген сығындылардағы порфирин кешендерінің концентрациясы

Экстракт №	Концентрация, нмоль/г			Экстракт шығымы, V, мл
	V		Ni550 нм	
	573 нм	534 нм		
1	-	-	0.001	150 мл
2	-	-	0.041	150 мл
3	-	-	4.002	200 мл
4	4.7878	-	1.26	460 мл
5	10.7758	5.508	-	500 мл
6	8.052	4.5354	-	300 мл
7	7.32	4.2	-	300 мл
8	5.1252	2.998	-	200 мл
9	2.9472	1.9018	-	200 мл
Жалпы с, нмоль/г	39.008	19.1432	5.304	2460 мл

Кесте нәтижелерінен көрінгендей, никельпорфириндердің концентрациясы 5.304 нмоль/г, 534 нм және 573 нм кезінде ванадилпорфириндердің концентрациясы 19.1432 нмоль/г және 39.008 нмоль/г, тиісінше ванадилпорфириндердің жалпы концентрациясы 58.1512 нмоль/г, никельпорфириндердің концентрациясы 5.304 нмоль/г құрады (1-кесте). Яғни 534 нм және 573 нм кезінде тіркелген ванадилпорфирин кешендерінің жалпы концентрациясы 550 нм кезінде тіркелген никельпорфирин кешендерінің концентрациясынан 11 есе жоғары, бұл никельпорфириндермен салыстырғанда мұнайдағы ванадилпрофириндердің көп таралуына сәйкес келеді [21].

(2) және (3) формулаға сәйкес Бозашы кен орнының мұнайы мысалында 573 нм (H $\alpha$ ) және 534 нм (H $\beta$ ) кезіндегі жұтылу жолақтарында этио- және ДФЭП-порфириндердің ( $\Sigma$ Этио/ $\Sigma$ ДФЭП) қатынасы анықталды:

$$c = \frac{2.15 - \frac{\alpha}{\beta}}{2.15 - \frac{\alpha}{\beta} - 2.52 (1.26 - \frac{\alpha}{\beta})} \quad (2)$$

$$\Sigma Ethio / \Sigma DPEP = \frac{c}{1-c} \quad (3)$$

мұндағы:  $c$  - этио түріндегі порфириндердің салыстырмалы құрамы;  $\alpha/\beta$  –  $\alpha$  және  $\beta$  сіңіру жолақтарының қарқындылығының қатынасы;  $(1 - c)$  – ДФЭП түріндегі порфириндердің салыстырмалы құрамы.

Жүргізілген есептеу алынған ванадилпорфириндер кешендерінің этио-және ДФЭП түрлерінің қатынасы 0.11-ге тең екендігі анықталды. Мұнайдан ванадилпорфириндерді алу үшін ДМФА пайдалану кезінде осы түрлерінің таңдамалы алынуы байқалмады.

Көрінетін аймақтағы спектр нәтижелері ИҚ спектроскопия нәтижелерімен сәйкес келеді.

**2-кесте** – ИҚ спектрдегі ванадилпорфирин кешендерінің негізгі жиіліктері

Тербеліс табиғаты	Қарқындылығы	Қосылыс түрлері	Жиілігі, см <sup>-1</sup> Бастапқы фракция (2-фракция)	Жиілігі, см <sup>-1</sup> Соңғы фракция (6-фракция)
$\nu_{C-H}$	Күшті	пиримидин	3091.16	3091.10
$\nu_{N-H}$	Орташа	қауымдастырылған лактам	3071.56	3071.53
$\nu_{NH_3^+}$	Орташа	аминқышқылдары	3036.19	3036.12
$\nu_{C=C=C}$	Орташа	жұптасқан C=C=C	1960.20	1960.23
$\nu_{C=O}$	Күшті	каныққан карбон қышқылдары	1815.18	1815.44
$\delta_{C-H}$	Орташа	алкил топтарында	1478.92	1478.93
$\delta_{C-H}$	Күшті	порфириндердің пирролды фрагменттері	1035.87	1035.88
$\delta_{C-H}$	Күшті	пиридин	671.36	671.30

2-кестеден көрінгендей, 3091.16 см<sup>-1</sup> (2-фракция) және 3091.10 см<sup>-1</sup> (6-фракция) аймағында ( $\nu_{C-H}$ -) пиримидинге тән жұтылу жолақтары байқалды. Сол сияқты 671.36 см<sup>-1</sup> (2-фракция) және 671.30 см<sup>-1</sup> (6-фракция) жұтылу жолағында ( $\delta_{C-H}$ -) тек пиридин үшін қарқынды деформациялық тербелістер, N-H фрагменттерінің қауымдасқан валенттік және деформациялық тербелістері тиісінше 3071.56 см<sup>-1</sup> (2-фракция) және 3071.53 см<sup>-1</sup> (6-фракция) кезінде сіңіру жолағының орташа қарқындылығына, сондай-ақ 3036.19 см<sup>-1</sup> (2-фракция) және 3036.12 см<sup>-1</sup> (6-фракция) кезінде NH<sub>3</sub><sup>+</sup> катиондарына тән жолақтарға сәйкес келді. Пиридин қатарының қосылыс-

тары порфирин кешендерімен қатар мұнай құрамында да аз мөлшерде кездеседі [22].

Сондай-ақ,  $1960.20 \text{ см}^{-1}$  (2-фракция) және  $1960.23 \text{ см}^{-1}$  (6-фракция) аймағында орташа қарқындылықтың антисимметриялық ауытқуларымен қабаттасатын алкил топтарының С-Н фрагменттерінің қарқынды сіңіру жолақтары, қаныққан карбон қышқылдарына тән  $1815.18 \text{ см}^{-1}$  (2-фракция) және  $1815.44 \text{ см}^{-1}$  (6-фракция) кезіндегі қарқынды жолақтар, сондай-ақ  $1478.92 \text{ см}^{-1}$  (2-фракция) және  $1815.44 \text{ см}^{-1}$  (2-фракция үшін алкил топтарындағы С-Н фрагменттері) және  $1478.93 \text{ см}^{-1}$  (6-фракция). Сондай-ақ,  $1035.87 \text{ см}^{-1}$  (2-фракция) және  $1035.88 \text{ см}^{-1}$  (6-фракция) сіңіру аймағындағы порфириндердің С-Н-пиррол фрагменттерінің қатты деформациялық тербелістерін атап өтуге болады, бұл бөлектелген фракцияда ванадий (IV) порфиринатының болуын көрсетеді.

Осылайша, N-N-Диметилформамид қатысында экстракция әдісімен мұнай ванадилпорфирин кешендері алынды. Ванадилпорфирин кешендерінің хроматографиялық бөлінуінде Бозашы тобының мұнайларынан 534 нм және 573 нм екі сіңіру максимумы бар ДФЭП – түрлері басым белгілі мұнай порфирин құрылымдарының барлық түрлері анықталған төрт негізгі фракция алынды. 534 нм және 573 нм жұтылу аймағында тіркелген ванадилпорфирин кешендерінің жалпы концентрациясы 550 нм кезінде никельпорфирин кешендерінің концентрациясынан 11 есе артық мөлшерде екендігі анықталды. Этио- және ДФЭП түріндегі ванадилпорфириндердің арақатынасы 0.11 құрады. Зерттеу жұмысы нәтижелері "Солтүстік Бозашы" мұнай-газ ауданының мұнайлары ванадилпорфирин кешендерін алу үшін перспективті шикізат болып табылады деп қорытынды жасауға мүмкіндік береді.

**Қаржыландыру:** Зерттеу жұмысы ҚР БҒМ қаржылық қолдауымен (01.10.2020 ж. AP08856825-OT-20 жобасы "Қазақстан мұнайларынан алынған ванадий порфириндерін мұнай өнімдерін каталитикалық өңдеу үшін қолдану" аясында жүргізілді.

#### Information about authors:

Mylytkbayeva Zh.K. – Cand. of Chemical Science, Associate Professor; e-mail: Zhannur.Mylytkbaeva@kaznu.kz; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4336-3920>

Yeshova Zh.T. – Cand. of Chemical Sciences, Associate Professor Petrochemistry, Coal Chemistry; e-mail: Zhaniya.Eshova@kaznu.kz; Scopus ID: 47060899700

Seisembekova A.B. – Master of Engineering Sciences, PhD Petrochemistry, e-mail: anara\_bauyrzhanova@mail.ru; ORCID ID: 0000-0002-7791-3145

Smaiyl M.B. – Undergraduate Petrochemistry, e-mail: Smaiylmadi.9999@gmail.com; ORCID ID: 0000-0001-8170-1367

## Әдебиеттер тізімі

1. Виноградова О. Нефть-2017: итоги, тенденции, прогнозы. *Нефтегазовая вертикаль*, **2018**, №. 4, 6. DOI: <http://www.ngv.ru/upload/iblock/939/93972e1f25fa9b33508ca6c348e8614b.pdf>
2. Rytting B.M., Singh I.D., Kilpatrick P.K., Harper M.R., Mennito A.S., Zhang Y. Ultrahigh-Purity Vanadyl Petroporphyrins. *Energy & Fuels*, **2018**, 32(5), 5711–5724. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b03358
3. López L., Lo Mónaco S. Vanadium, nickel and sulfur in crude oils and source rocks and their relationship with biomarkers: Implications for the origin of crude oils in Venezuelan basins. *Organic Geochemistry*, **2017**, 104, 53–68. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2016.11.007
4. Jenifer A.C., Sharon P., Prakash A., Sande P.C. A Review of the Unconventional Methods Used for the Demetallization of Petroleum Fractions over the PastDecade. *Energy & Fuels*, **2015**, 29(12), 7743–7752. DOI:10.1021/acs.energyfuels.5b00826
5. Ali M.F., Abbas S. A review of methods for the demetallization of residual fuel oils. *Fuel Processing Technology*, **2006**, 87(7), 573–584. DOI: 10.1016/j.fuproc.2006.03.001
6. Sorokina T.P., Buluchevskaya L.A., Potapenko O.V., Doronin V.P. Conversion of nickel and vanadium porphyrins under catalytic cracking condition. *Pet Chem.*, **2010**, 50(1), 51–5. DOI: <https://link.springer.com/article/10.1134/S096554411001007X>
7. Luz M.S., Oliveira P.V. Non-chromatographic method for separation and determination of Fe, Ni and V porphyrins in crude oil. *Talanta*, **2019**, 199, 147–154. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.01.096
8. Wang B., Kurian V., Mahapatra N., Martens F., Gupta R. Investigation of corrosion and fouling in syngas cooler tubes. *Fuel Processing Technology*, **2016**, 141, 202–209. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.08.038
9. Kohli K., Prajapati R., Maity S.K., Sau M., Garg M.O. Deactivation of hydrotreating catalyst by metals in resin and asphaltene parts of heavy oil and residues. *Fuel*, **2016**, 175, 264–273. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.02.036
10. Rodríguez E., Félix G., Ancheyta J., Trejo F. Modeling of hydrotreating catalyst deactivation for heavy oil hydrocarbons. *Fuel*, **2018**, 225, 118–133. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.02.085
11. Etim U.J., Bai P., Liu X., Subhan F., Ullah R., Yan Z. Vanadium and nickel deposition on FCC catalyst: Influence of residual catalyst acidity on catalytic products. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2019**, 273, 276–285. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.07.011
12. Zuliani J.E., Miyata T., Mizoguchi T., Feng J., Kirk D.W., Jia C.Q. Characterization of vanadium in oil sands fluid petroleum coke using electron microscopy. *Fuel*, **2016**, 178, 124–128. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.03.015
13. Jiang J., Guo S., Wang X., Xu L., Li Q., & Zhang X. Theoretical investigation of the structural and spectroscopic properties of expanded metalloporphyrin complexes. *Royal Society Open Science*, **2019**, 6(1), 181–199. DOI: 10.1098/rsos.181199
14. Sugiyama I., Williams-Jones A.E. An approach to determining nickel, vanadium and other metal concentrations in crude oil. *Analytica Chimica Acta*, **2018**, 1002, 18–25. DOI: 10.1016/j.aca.2017.11.040
15. Mello P.A., Pereira J.S.F., Mesko M.F., Barin J.S., Flores E.M.M.. Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil – A review. *Analytica Chimica Acta*, **2012**, 746, 15–36. DOI: 10.1016/j.aca.2012.08.009
16. Zhao X., Xu C., Shi Q. Porphyrins in Heavy Petroleum: A Review. *Structure and Modeling of Complex Petroleum Mixtures*, **2015**, 39–70. DOI: 10.1007/430\_2015\_189
17. Santos Silva H., Sodero A.C.R., Korb J.P., Alfara A., Giusti P., Vallverdu G., Bouyssiere B. The role of metalloporphyrins on the physical-chemical properties of petroleum fluids. *Fuel*, **2017**, 188, 374–381. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.10.065.
18. Dechaine G.P., Gray M.R. Chemistry and Association of Vanadium Compounds in Heavy Oil and Bitumen, and Implications for Their Selective Removal. *Energy & Fuels*, **2010**, 24(5), 2795–2808. DOI: 10.1021/ef100173j



19. Caumette G., Lienemann C.P., Merdrignac I., Bouyssiere B., Lobinski R. Fractionation and speciation of nickel and vanadium in crude oils by size exclusion chromatography-ICP MS and normal phase HPLC-ICP MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **2010**, 25(7), 1123. DOI: 10.1039/c003455j

20. Шостаковский М.Ф., Серебrenникова О.В, Иваницкая Р.Ф., Титов В.И. Экстракция металлопорфириновых комплексов нефтей Западной Сибири. *Геохимия*, **1974**, № 7, 1100–1103.

21. Yakubov M.R., Milordov D.V., G., Borisov D.N., Gryaznov P.I., Mironov N.A., Tazeeva E.G. Features of the composition of vanadyl porphyrins in the crude extract of asphaltenes of heavy oil with high vanadium content. *Petroleum Science and Technology*, **2016**, 34(2), 177–183. DOI: 10.1080/10916466.2015.1122627

22. Mamardashvili N.Z., Golubchikov O.A. Spectral properties of porphyrins and their precursors and derivatives. *Russian Chemical Reviews*, **2001**, 70(7), 577–606. DOI: 10.1070/rc2001v070n07abeh000661

### Резюме

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ВЫДЕЛЕНИЕ ВНАДИЛПОРФИРИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТОДОМ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ НЕФТИ НЕФТЕГАЗОВОГО РАЙОНА "СЕВЕРНОЕ БУЗАЧИ"

**Ж.К. Мылтыкбаева, Ж.Т. Ешова, А.Б. Сейсембекова, М.Б. Смайыл**  
*АО «Казахский национальный университет им. аль-Фараби», Алматы, Казахстан*  
*E-mail: zhannur.mylytkbaeva@kaznu.kz*

В присутствии N-N-Диметилформамида методом экстракции получены комплексы нефтяного ванадилпорфирина. При хроматографическом разделении ванадилпорфириновых комплексов из нефти "Северное Бузачи" были получены четыре основные фракции, в которых выявлены все типы известных нефтяных порфириновых структур с преобладанием дезоксофилоэритроэтиопорфиринов – типов с двумя максимумами поглощения 534 нм и 573 нм. Установлено, что общая концентрация комплексов ванадилпорфирина, зафиксированная в зоне поглощения 534 нм и 573 нм, в 11 раз превышает концентрацию комплексов никельпорфирина, характерную для зоны поглощающей полосы 550 нм. Соотношение ванадилпорфиринов типа этио- и дезоксо-филоэритроэтиопорфиринов (ДФЭП) составило 0.11. Результаты исследовательской работы позволяют сделать вывод, что нефть нефтегазового района "Северный Бузачи" является перспективным сырьем для получения ванадилпорфириновых комплексов.

**Ключевые слова:** вязкая нефть, ванадилпорфириновые комплексы, ванадий, никельпорфирины, экстракционное извлечение, металлопорфирины, структура порфиринов.

## Abstract

**DETERMINATION OF THE CONCENTRATION AND SEPARATION OF VANADYLPORPHYRIN COMPLEXES BY EXTRACTION FROM OIL OF THE OIL AND GAS DISTRICT “NORTH BUZACH”****Zh.K. Myltykbayeva, Zh.T. Yeshova, A.B. Seisembekova, M.B. Smayl**

JSC «Al-Farabi Kazakh National University», Almaty, Kazakhstan

E-mail: zhannur.myltykbaeva@kaznu.kz

Oil vanadylporphyrin complexes were obtained by extraction in the presence of N-N-dimethylformamide. In the chromatographic separation of vanadylporphyrin complexes, four main fractions were obtained from the oils of the oilfield “North Buzachi”, where all types of known oil porphyrin structures were identified, dominated by deoxophylloerythroethioporphyrin – types with two absorption maxima of 534 nm and 573 nm. It was found that the total concentration of vanadylporphyrin complexes registered in the absorption zone of 534 nm and 573 nm is 11 times higher than the concentration of nickelporphyrin complexes characteristic of the absorption zone of 550 nm. The ratio of vanadylporphyrins of the etio- and deoxo-phyloerythroethioporphyrin (DPEP) type was 0.11. The results of the research allow us to conclude that the oil of the “North Buzachi” oil and gas district is a promising raw material for obtaining vanadylporphyrin complexes.

**Keywords:** viscous oil, vanadylporphyrin complexes, vanadium, nickel porphyrins, extraction extraction, metalloporphyrins, structure of porphyrins.

**References**

1. Vinogradova O.K. Oil - 2017: Results, trends, forecasts. *Oil and gas vertical*, **2018**, №. 4, 6. (In Russ.). DOI: <http://www.ngv.ru/upload/iblock/939/93972e1f25fa9b33508ca6c348e8614b.pdf>
2. Rytting B.M., Singh I.D., Kilpatrick P.K., Harper M.R., Mennito A.S., Zhang Y. Ultrahigh-Purity Vanadyl Petroporphyrins. *Energy & Fuels*, **2018**, 32(5), 5711–5724. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b03358
3. López L., Lo Mónaco S. Vanadium, nickel and sulfur in crude oils and source rocks and their relationship with biomarkers: Implications for the origin of crude oils in Venezuelan basins. *Organic Geochemistry*, **2017**, 104, 53–68. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2016.11.007
4. Jenifer A.C., Sharon P., Prakash A., Sande P.C. A Review of the Unconventional Methods Used for the Demetallization of Petroleum Fractions over the Past Decade. *Energy & Fuels*, **2015**, 29(12), 7743–7752. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b00826
5. Ali M.F., Abbas S. A review of methods for the demetallization of residual fuel oils. *Fuel Processing Technology*, **2006**, 87(7), 573–584. DOI: 10.1016/j.fuproc.2006.03.001
6. Sorokina T.P., Buluchevskaya L.A., Potapenko O.V., Doronin V.P. Conversion of nickel and vanadium porphyrins under catalytic cracking condition. *Pet Chem.*, **2010**, 50(1), 51–5. DOI: <https://link.springer.com/article/10.1134/S096554411001007X>
7. Luz M.S., Oliveira P.V. Non-chromatographic method for separation and determination of Fe, Ni and V porphyrins in crude oil. *Talanta*, **2019**, 199, 147–154. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.01.096
8. Wang B., Kurian V., Mahapatra N., Martens F., Gupta R. Investigation of corrosion and fouling in syngas cooler tubes. *Fuel Processing Technology*, **2016**, 141, 202–209. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.08.038
9. Kohli K., Prajapati R., Maity S.K., Sau M., Garg M.O. Deactivation of hydrotreating catalyst by metals in resin and asphaltene parts of heavy oil and residues. *Fuel*, **2016**, 175, 264–273. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.02.036

10. Rodríguez E., Félix G., Ancheyta J., Trejo F. Modeling of hydrotreating catalyst deactivation for heavy oil hydrocarbons. *Fuel*, **2018**, 225, 118–133. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.02.085
11. Etim U.J., Bai P., Liu X., Subhan F., Ullah, R., Yan Z. Vanadium and nickel deposition on FCC catalyst: Influence of residual catalyst acidity on catalytic products. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2019**, 273, 276–285. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.07.011
12. Zuliani J.E., Miyata T., Mizoguchi T., Feng J., Kirk D.W., &Jia C.Q. Characterization of vanadium in oil sands fluid petroleum coke using electron microscopy. *Fuel*, **2016**, 178, 124–128. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.03.015
13. Jiang J., Guo S., Wang X., Xu L., Li Q., & Zhang X. Theoretical investigation of the structural and spectroscopic properties of expanded metalloporphyrin complexes. *Royal Society Open Science*, **2019**, 6(1), 181–199. DOI: 10.1098/rsos.181199
14. Sugiyama I., Williams-Jones A.E. An approach to determining nickel, vanadium and other metal concentrations in crude oil. *Analytica Chimica Acta*, **2018**, 1002, 18–25. DOI: 10.1016/j.aca.2017.11.040
15. Mello P.A., Pereira J.S.F., Mesko M.F., Barin, J.S., Flores E.M.M. Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil – A review. *Analytica Chimica Acta*, **2012**, 746, 15–36. DOI: 10.1016/j.aca.2012.08.009
16. Zhao X., Xu C., & Shi Q. Porphyrins in Heavy Petroleums: A Review. *Structure and Modeling of Complex Petroleum Mixtures*, **2015**, 39–70. DOI: 10.1007/430\_2015\_189
17. Santos Silva H., Sodero A.C.R., Korb J.P., Alfara A., Giusti P., Vallverdu G., Bouyssiere B. The role of metalloporphyrins on the physical-chemical properties of petroleum fluids. *Fuel*, **2017**, 188, 374–381. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.10.065.
18. Dechaine G.P., Gray M.R. Chemistry and Association of Vanadium Compounds in Heavy Oil and Bitumen, and Implications for Their Selective Removal. *Energy & Fuels*, **2010**, 24(5), 2795–2808. DOI: 10.1021/ef100173j
19. Caumette G., Lienemann C.P., Merdrignac I., Bouyssiere B., Lobinski R. Fractionation and speciation of nickel and vanadium in crude oils by size exclusion chromatography-ICP MS and normal phase HPLC-ICP MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **2010**, 25(7), 1123. DOI: 10.1039/c003455j
20. Shostakovskiy M.F., Serebrennikova O.V., Ivanitskaya R.F., Titov V.I.. Extraction of metal-porphyrin complexes of oil of Western Siberia. *Geochemistry*, **1974**, No. 7, 1100–1103. (In Russ.).
21. Yakubov M.R., Milordov D.V., Yakubova S.G., Borisov D.N., Gryaznov P.I., Mironov N.A., Tazeeva E.G. Features of the composition of vanadyl porphyrins in the crude extract of asphaltenes of heavy oil with high vanadium content. *Petroleum Science and Technology*, **2016**, 34(2), 177–183. DOI: 10.1080/10916466.2015.1122627
22. Mamardashvili N.Z., Golubchikov O.A. Spectral properties of porphyrins and their precursors and derivatives. *Russian Chemical Reviews*, **2001**, 70(7), 577–606. DOI: 10.1070/rc2001v070n07abeh000661

UDC622.276.72

## PREVENTION OF INORGANIC SCALE FORMATION IN THE UZEN AND ZHETYBAI FIELDS BY USING OF SALT DEPOSITION INHIBITORS

A.O. Tarbanov<sup>1</sup>, A.T. Khabiev<sup>1</sup>, Ye.O. Ayapbergenov<sup>2,\*</sup>

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

<sup>2</sup>Branch of KMG Engineering LLP "KazNIPImunaygas", Aktau, Kazakhstan

\* E-mail: ayapbergenov\_e@kaznipi.kz

**Abstract:** Development of the oil industry in Kazakhstan at the current stage is characterized by a decrease in the quality of the raw material base. In the total balance of fields under development, the fields that have entered the late stage of development prevail and, consequently, there is a significant deterioration in their structure, an increase in the share of hard-to-recover oil reserves, watering of beds and well production. One of the main challenges during the development of the field is the deposition of inorganic salts in the oilfield equipment.

This article describes the main reasons for the formation of solid inorganic deposits in oil fields, methods of scale inhibitors, as well as the classification of scale inhibitors. Presents the physical and chemical characteristics of the objects under study: the properties of oils and waters of Uzen and Zhetybai oil fields and the chemical reagents – inhibitors of scale formations.

Based on the results of laboratory studies, scale inhibitors were selected, which showed high efficiency (90 - 100 %) to prevent the precipitation of CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub> and BaSO<sub>4</sub> under the conditions of Uzen and Zhetybai oil fields.

The study was conducted in the center of scientific and laboratory research branch of KMG Engineering LLP "KazNIPImunaygas".

**Keywords:** scale inhibitor, inhibiting efficiency, compatibility, deposit.

### 1. Introduction

The Mangistau region is one of the largest oil regions in Kazakhstan. The oil fields Zhetybai and Uzen are located in the Mangistau region, 80 - 150 km south-east of Aktau [1, 2].

**Citation:** A.O. Tarbanov 1, A.T.Khabiev 1, Ye.O.Ayapbergenov. Prevention of inorganic scale formation in the Uzen and Zhetybai fields by using of salt deposition inhibitors. *Chem. J. Kaz.*, **2021**, 2(74), 60–71. DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.28>

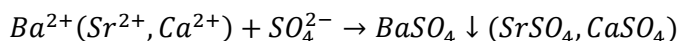
Oils of Uzen and Zhetybai fields are characterized by low values of density 0.85 – 0.87 g/cm<sup>3</sup>, high content of paraffin hydrocarbons, which vary depending on horizon in the range of 17 – 26 % wt. and asphaltene-resinous substances up to 20 % wt. It has caused a number of specific characteristics of oils of the given fields: high solidification temperature (26 – 35 °C), increased viscosity, etc.

As it is known, oil production is accompanied by formation of solid inorganic deposits (SSI), the main reason of formation of which is formation water, extracted together with oil. Along the whole period, development of Uzen and Zhetybai fields was carried out with reservoir pressure maintenance by injecting water of different types: artesian, sea, fresh and wastewater into the formations. As well output became more watered, the volume of injected produced water increased.

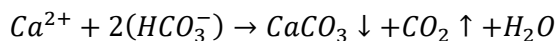
Scaling usually occurs when the chemical equilibrium in a solution is disturbed, where the concentration of a particular substance or ion increases. Solid inorganic deposits thus accumulate in the bottomhole formation zone (BFZ), on the walls of production casing, in the pumping equipment and surface communications of oil gathering and treatment systems. As a consequence of salt deposition, the yield of the well decreases, the service life of the equipment is reduced, which also leads to a number of other complications in the fields [3].

The mechanism of sediment formation is quite complicated and is represented by a set of different processes. Analysis of literature sources showed [3 – 8] that the main causes for formation of deposits include:

- mixing of waters of different compositions incompatible with each other. Often, produced water contains Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> cations and mixing them with injected water containing SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions produces insoluble sulfate minerals such as barite, celestine, gypsum and anhydrite:



- change in thermobaric conditions, leading to the release into the gas phase of dissolved carbon dioxide, the decrease in concentration of which with increasing pH leads to a decrease in the content of carbonic acid, and as a consequence, significantly reduces the solubility of calcium carbonate CaCO<sub>3</sub>:



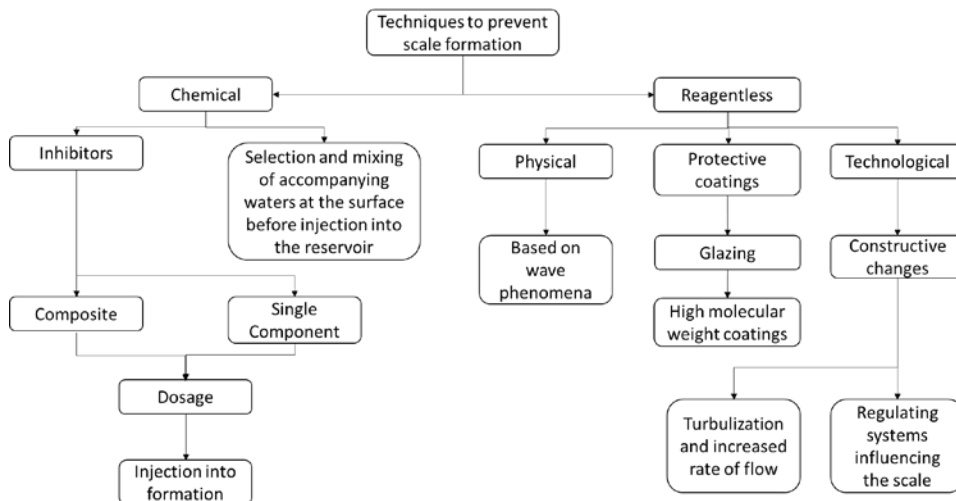
- evaporation of water by contact with heated equipment, which leads to oversaturation of fluids with poorly soluble salts and their desalinization.

The most common types of deposits in oil production and the main causes of their formation are presented in Table 1 [9].

To prevent scale formation, various techniques such as removal of formed deposits and prevention of their formation are used. The choice of the method of sediment removal is determined by the nature of salt deposits, location and composition of the deposits. Technological methods for preventing scale formation, which are used in oil production, are presented in Figure 1.

**Table 1**– The most common salts, and the physical conditions of their formation

Name	Chemical formula	Reason of formation
Calcite	CaCO <sub>3</sub>	Temperature, pressure, partial pressure of CO <sub>2</sub> , total mineralization, pH
Siderite	FeCO <sub>3</sub>	
Anhydrite	CaSO <sub>4</sub>	Temperature, pressure, total mineralization
Gypsum	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	
Barite	BaSO <sub>4</sub>	
Celestine	SrSO <sub>4</sub>	



**Figure 1** – Techniques to prevent scale formation [10].

The most effective way to prevent salt deposits nowadays are chemical methods, in particular - the use of scale inhibitors. Figure 2 shows the classification of scale inhibitors.

Hence, for effective oil production it is extremely important to choose optimal chemical reagents to prevent salt deposits formation, taking into account the specifics of Uzen and Zhetybai fields. By-product and injected waters of Uzen and Zhetybai fields are diverse in their ionic composition and mineralization. Their physico-chemical properties and composition are presented in Table 2.

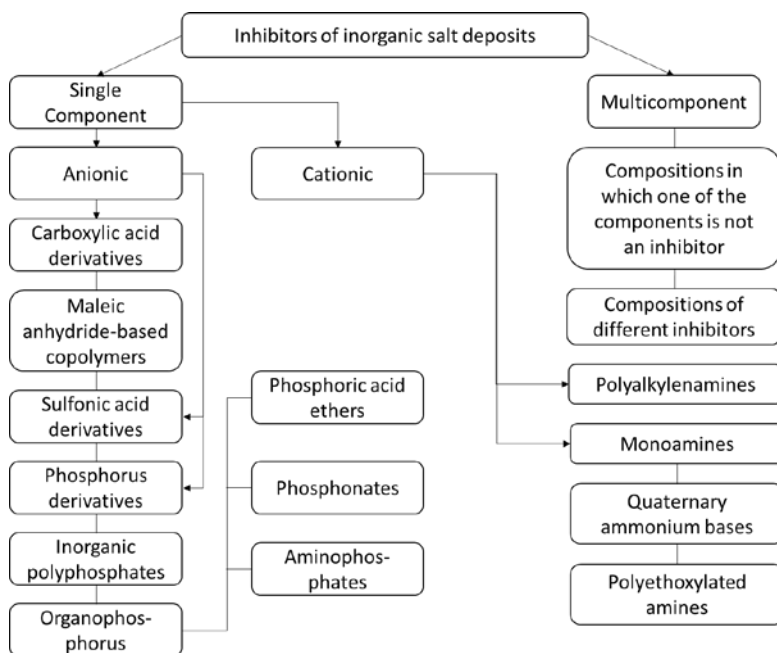


Figure 2 – Classification of scale inhibitors [11].

Table 2 – Physico-chemical properties and composition of waters of Uzen (U) and Zhetybai (Zh) fields

Oil field	Water type	pH	ρ, g/cm <sup>3</sup>	Concentration, g/L									TDS/g/L	Type according ToSulin
				Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sup>2-</sup> <sub>4</sub>	HCO <sup>-</sup> <sub>3</sub>	Fe <sup>+</sup> <sub>total</sub>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>		
U	F	5.5	1.059	5.41	1.34	24.97	51.05	–	0.24	0.053	0.26	0.011	83.01	Cl-Ca
U	D	6.8	1.038	2.81	0.91	16.46	32.61	–	0.42	0.005	0.17	0.014	53.21	Cl-Ca
U	A	7.8	1.008	0.25	0.13	3.26	4.21	2.01	0.24	–	–	–	10.08	SO <sub>4</sub> -Na
Zh	F	7.3	1.028	2.00	0.61	11.77	22.33	1.26	0.34	–	0.11	–	38.32	Cl-Ca
Zh	A	7.6	1.008	0.40	0.12	3.60	4.83	2.26	0.20	0.001	0.021	–	11.42	SO <sub>4</sub> -Na
–	S	8.1	1.009	0.40	0.73	3.40	5.67	2.77	0.32	0.006	0.006	–	13.30	Cl-Mg

Note: F - formation water; D - drainage water; A - albsenomanian water; S – seawater.

Current properties of Uzen field waters by the level of salinity, according to the classification of underground mineral waters by V.A. Sulin belong to the chloride-calcium and sulfate-sodium types. Salinity of water reaches 83 g/L at a

density of 1.059 g/cm<sup>3</sup>. The main components of water are chlorides and sodium with potassium. The content of sulfates is 2.01 g/L, carbonates are absent.

Waters of Zhetybai field according to the classification of V.A. Sulin are represented by chloride-calcium and sulfate-sodium types with a total salinity of 38 g/L and 11 g/L, respectively. They contain a significant amount of sulfate ions (up to 2.3 g/L) that can combine with calcium, magnesium and barium ions. As a result of this interaction, precipitation of insoluble salts from the formed supersaturated solutions is possible.

Selection of the most effective inhibitor for protection of equipment against salt formation was carried out within the framework of laboratory researches:

- only powdered substances and non-separated liquids are allowed as inhibitors in terms of aggregate state. The content of suspended and settled impurities in liquids is not allowed;
- The inhibitor must be fully compatible with mineralized water of Uzen and Zhetybai fields without separation and sedimentation;
- The inhibitor must be compatible with the base demulsifier. The content of salts and water must not increase when treating the oil of the field with the composition of inhibitor and demulsifier;
- the efficiency of scale inhibition must be at least 90 % of mineral salts reduction under the given conditions.

It should be noted that the research was carried out at the Scientific Laboratory Research Center of "KMG Engineering" LLP branch "KazNIPImunaigas" on the basis of the Program of work on selection of chemical reagents in the fields of JSC "Ozenmunaigas" and JSC "Mangistaumunaigas".

In the course of testing of the scale inhibitor attention was also paid to the control of its physicochemical and technological properties. In addition to high protective properties, the reagent must be adaptable and applicable to the conditions of Uzen and Zhetybai oil fields. Physico-chemical properties of the tested inhibitors were obtained according to ST RK 2498-2014 and the results are presented in Tables 3-4.

The given results demonstrate that the tested inhibitors are homogeneous liquids with acceptable values of density, viscosity and mass fraction of active substances, resistant to negative temperatures (minus 42 °C). Thus, chemical reagents meet the requirements of ST RK 2498-2014 for physical, chemical and technological properties for liquid scale inhibitors.

Laboratory tests of new reagents were carried out by a sequential determination of inhibitory properties (ST RK 2604-2015) in relation to calcium carbonate, then in relation to calcium and barium sulfate. Inhibiting efficiency of a reagent to prevent sedimentation of salts (CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub> or BaSO<sub>4</sub>) is estimated by comparing sedimentation processes in inhibited and not inhibited media (control test). The effectiveness of inhibitors is estimated by the increase in the retention (dissolving) ability of salts in water in the presence of a certain amount of inhibitor. Laboratory tests of scale inhibitors for preventing sedimentation of calcium sulfate and calcium carbonate, barium sulfate are held in artificial water,



**Table 3** – Physico-chemical parameters of scale inhibitors tested in the conditions of the Uzen field

№	Reagent	Appearance	$\rho$ (20°C), kg/m <sup>3</sup>	Mass fraction of active substance, %	$\nu$ (20°C), mm <sup>2</sup> /c	pH of the medium
The norm according to ST RK 2498-2014			750–1400	2–60	–	–
1	Uz-1	Homogeneous liquid, dark brown in color	983.5	43.1	10.7	7.7
2	Uz-2	Homogeneous, transparent, colorless liquid	1081.5	26.9	4.1	0.9
3	Uz-3	Homogeneous, transparent, colorless liquid	1067.6	35.9	9.1	8.1
4	Uz-4	Homogeneous, transparent, colorless liquid	983.4	30.2	5.8	9.2
5	Uz-5	Homogeneous liquid of light yellow color	1089.1	25.4	5.3	4.5
6	Uz-6	Homogeneous liquid of pale yellow color	1086.7	29.4	8.9	7.6
7	Uz-7	Homogeneous, transparent, colorless liquid	1011.2	14.1	3.0	9.4

**Table 4** – Physico-chemical parameters of scale inhibitors tested in the conditions of the Zhetybai field

№	Reagent	Appearance	$\rho$ (20°C), kg/m <sup>3</sup>	Mass fraction of active substance, %	$\nu$ (20°C), mm <sup>2</sup> /c	pH of the medium
The norm according to ST RK 2498-2014			750–1400	2–60	–	–
1	Zh-2	Homogeneous, transparent, colorless liquid	1042.2	33.8	8.2	5.8
2	Zh-3	Homogeneous, transparent, colorless liquid	986.4	27.1	8.9	9.1
3	Zh-4	Homogeneous, clear yellow liquid	1044.9	25.0	5.3	7.4
4	Zh-5	Homogeneous, transparent, colorless liquid	1079.6	26.5	5.3	0.6
5	Zh-6	Homogeneous, transparent, colorless liquid	1069.4	32.4	11.2	7.7

**Table 5** – Evaluation of the effectiveness of scale inhibitors in the conditions of the Uzen field

№	Name of the reagent	Dosage, mg/L	Inhibition efficiency, %		
			calcite	gypsum	barite
1	Uz-1	10	0	0	0
		15	40	23.53	19.5
		20	48	35.29	23.5
		25	48	35.29	31
		30	48	37.65	32
		50	49.6	40	32.5
2	Uz-2	10	80	81	75
		15	88	90	85
		20	94.4	96	91.5
		25	100	100	100
		30	100	100	100
		50	100	100	100
3	Uz-3	10	72	71.43	60.49
		15	84.8	85.71	82.93
		20	89.6	88.57	89.27
		25	97.6	100	97.56
		30	100	100	100
		50	100	100	100
4	Uz-4	10	53.33	53.12	43.51
		15	66.67	62.5	52.63
		20	75.56	70.31	59.65
		25	77.78	71.88	70.18
		30	88.89	84.37	73.68
		50	94.44	92.19	80.7
5	Uz-5	10	66.67	62.5	51.67
		15	72.22	71.25	70.83
		20	88.89	87.5	83.33
		25	94.44	92.5	91.67
		30	100	100	100
		50	100	100	100
6	Uz-6	10	50	48.89	45
		15	50	49.11	47.5
		20	75	71.11	67.5
		25	77.5	75.56	72.5
		30	75	73.56	67
		50	47.5	46.67	46
7	Uz-7	10	50	50	50.61
		15	62.5	60	69.39
		20	76.25	70	74.69
		25	87.5	80	81.63
		30	90	90	89.8
		50	92.5	92	90.2

simulating sulfate, carbonate and barium waters of Uzen and Zhetybai oil fields at 60-80 °C for 5 hours at the dosage of 5-30 mg/L. The saline solution is prepared by mixing the equivalent amounts of salt-forming ions. The research results of effectiveness of scaling inhibitors are showed in Tables 5-6.

**Table 6** – Evaluation of the effectiveness of scale inhibitors in the conditions of the Zhetybai field

№	Name of the reagent	Dosage, mg/L	Inhibition efficiency, %		
			calcite	gypsum	barite
1	Zh-2	5	75.75	74.5	70
		10	88.5	86.25	86.85
		15	100	100	99.26
		20	100	100	99.63
		30	76.6	74.1	74.07
2	Zh-3	5	66.67	65	63.4
		10	83.33	82.2	80
		15	86.67	85.6	83.4
		20	83.33	81.7	80
		30	83.33	81.6	79.62
3	Zh-4	5	43.48	42.4	38.18
		10	52.17	50	46.91
		15	43.48	42.2	39.64
		20	43.48	42.22	39.45
		30	43.48	42.24	39.49
4	Zh-5	5	86.67	84.2	81.82
		10	100	98.4	97.82
		15	100	100	100
		20	93.33	92.6	87.27
		30	80	79.6	72.73
5	Zh-6	5	79.33	78	72.73
		10	89.67	89.2	86.91
		15	99.67	98	97.45
		20	100	100	100
		30	100	100	100

Studies showed that the examined inhibitors are water-soluble, when mixed with saline waters of Uzen and Zhetybai fields at dosages of 10-90 g/L solutions are not turbid, do not form a viscous gel-like mass or solid precipitate, do not cause separation of the liquid. Based on the research results, we summarize that the inhibitors are compatible with saline waters of the studied oil fields.

The results of studies show that among the samples submitted for testing, the most effective inhibitors of scale deposition to prevent  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  and  $\text{BaSO}_4$  are samples Uz-2, Uz-3, Uz-5 and Uz-7 with an efficiency  $\geq 90\%$  at the concentration of 20-30 mg/L. It was found that a highly effective inhibitor among the tested reagents is the sample Uz-2, the efficiency of which is  $> 90\%$  at a specific flow rate of 20 mg/L, 100% reduction of mineral salt deposition at 25 mg/L. When compared samples Uz-3 and Uz-5 at a dosage of 25 mg/L it is revealed that the sample Uz-3 is more effective than Uz-5. The efficiency of Uz-7 at a specific flow rate of 30 mg/L is  $\sim 90\%$ , which is lower than the basic reagent.

Among the samples submitted for testing, the most effective samples are Zh-2, Zh-5 and Zh-6 with an efficiency of  $\geq 90\%$  and a dosage of 10-15 mg/L. The high efficiency is noted with the sample Zh-5, which provides 100% reduction of mineral salt deposition at 10 mg/L. The protective effect of samples Zh-2 and Zh-6 at a dosage of 10 mg/L shows  $< 90\%$ , while at 15 mg/L it is  $\sim 100\%$ . The efficiency of Zh-3 and Zh-4 at a dosage of 20 mg/L is  $< 90\%$ .

To summarize, taking into account that the studied inhibitors of salt deposits are effective to prevent deposits of barium and calcium sulfate, as well as calcium carbonate, it is possible to use them:

- at the Uzen field samples Uz-2, Uz-3 and Uz-5 at dosages of 20-25 mg/L;
- at the Zhetybai field Zh-2, Zh-5 and Zh-6 at dosages of 10-15 mg/L.

In order to prevent risks of breakdown of technological processes of gathering, transportation of produced oil and oil treatment when using different types of chemical reagents introduced into "well - oil treatment" system, the demulsifying ability of demulsifiers has been defined in the presence of other chemical reagents and without them. Chemical reagents used in the field for different purposes must not worsen the demulsifying efficiency of the basic demulsifier used in the field.

To identify the possibility of combined application of reagents used in oil treatment for different purposes, studies were conducted on the mutual solubility and compatibility of basic demulsifiers of Uzen and Zhetybai fields and selected inhibitors of salt deposition. One of the ways to improve the process of collection, transportation and preparation of oil, to improve the quality of commercial oil is the use of special, selected for each field chemical reagents-demulsifiers.

According to the results obtained, the selected inhibitors and basic demulsifiers of Uzen and Zhetybai fields in different ratios are mutually soluble and with the lapse of time changes are not observed, and also at combined injection into the initial water-oil emulsion no negative impact on the process of oil dehydration is observed.

**Information about authors:**

Tarbanov A.O. – PhD student; e-mail: ato441@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7955-5302>

Khabiyev A.T. – Doctor Ph.D., Assoc. Professor; e-mail: a.khabiyev@satbayev.university; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9397-2367>

Ayapbergenov Y.O. – Head of laboratory of oilfield chemistry; e-mail: ayapbergenov\_e@kaznipi.kz; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3133-222X>

**References**

1. Nadirov N.K. High-viscosity oils and natural bitumens: History. Basins. Properties. *I.* Almaty. **2001**. 360 p. (In Russ.).
2. Bulekbaev Z.E., Vocalevskij Je.S., Iskuzhiev B.A., Kamalov S.M., Korostyshevskij M.N., Kuandykov B.M., Kuantaev N.E., Marchenko O.N., Matloshinskij N.G., Nazhmetdinov A.Sh., Filip'ev G.P., Shabatin I.V., Shahabaev R.S., Shudabaev K.S. Oil and Gas Fields of Kazakhstan: Reference book. Almaty, **1996**. 325 p. (In Russ.).
3. Salov S.A., Ochered'ko T.B. Rationale for technologies to reduce salt deposits in the wells of the Mamontovskoye oil field. Industrial Scientific and Applied Research. *Earth Sciences*. **2017**. 4. P. 51-73. (In Russ.).
4. Kudrjashov S.I. Management of salt formation in the fields of Rosneft. Oil and Gas Business. **2006**. 2. (In Russ.).
5. Jordan M.M., Mackey E.J. Scale control in deepwater fields: use interdisciplinary approach to control scale. *World Oil*. **2005**.
6. Mackay E.J., Collins E.R., Jordan M.M., Feasey N. SPE 80385, PWRI: Scale Formation Risk Assessment and Management, SPE 5th International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen. **2003**.
7. Voloshin A.I., Ragulin V.V., Tyabayeva V.E., Diakonov I.I., Mackay E.J. SPE 80407 Scaling Problems in Western Siberia SPE 5th International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen. **2003**.
8. Ragulin V., Mikhailov A., Latipov O., Voloshin A., Tyabayeva N., Mackay E. SPE 87461, Scale Management of Production Wells via Inhibitor Application in Supporting Injection Wells, 6th International Symposium on Oilfield Scale held in Aberdeen. **2004**.
9. Hormali A. Rationale for preventing salt deposition in downhole equipment and in the bottomhole formation zone when waterflooding carbonate reservoirs. Saint-Petersburg, **2018**. 175 p. (In Russ.).
10. Kamaletdinov R.S. Review of existing methods for preventing and reducing scaling in downhole equipment. *Engineering Practice*. **2009**. *Pilotissue*. P. 12-14. (In Russ.).
11. Kashchavtsev V.E., Mishchenko I.T. Salt-formation during oil production. Moscow: Orbita-M, **2004**. 432 p. (In Russ.).

Түйіндеме

**ӨЗЕН ЖӘНЕ ЖЕТІБАЙ КЕН ОРЫНДАРЫНДА ТҰЗ ҚАЛДЫҚТАРЫНА ҚАРСЫ ИНГИБИТОРЛАРДЫ ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ШӨГІНДІЛЕРДІҢ ТҮЗІЛУІНІҢ АЛДЫН АЛУ**

*А.О. Тарбанов<sup>1</sup>, Ә.Т. Хабиев<sup>1</sup>, Е.О. Аяпбергенов<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Satbayev University, Almaty, Kazakhstan*

<sup>2</sup>*Branch of KMG Engineering LLP "KazNIPImunaygas", Aktau, Kazakhstan*

*\*E-mail: ayapbergenov\_e@kaznipi.kz*

Бүгінгі таңда Қазақстандағы мұнай-газ кен орындарында өндірілетін шикізаттың сапасы төмендеуде. Қолданыстағы кен орындарының көпшілігі шикізат өндірудің соңғы сатысында, осыған байланысты геологиялық құрылымның нашарлауы, қиын өндірілетін мұнай қорының өсуі, қабаттар мен ұңғымалардағы өнімнің сулануы артуы байқалуда.

Мақалада мұнай кен орындарында түзілетін бейорганикалық қатты шөгінділердің түзілу себептері, олардың алдын алу әдістері мен тұз шөгінділеріне қарсы қолданылатын ингибиторлардың түрлері қарастырылған. Зерттелетін объектілердің физикалық-химиялық сипаттамалары, яғни Өзен және Жетібай кен орындарының мұнайы мен суының және химиялық реагенттердің сипаттамалары келтірілген.

Зертханалық жұмыстар нәтижесіне сүйене отырып, тұз қалдықтарының түзілуінің алдын алуда қолданылатын ингибиторлар таңдалды. Олар Өзен және Жетібай кен орындары жағдайында  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  және  $\text{BaSO}_4$  тұздарының түзілуінің алдын алуда 90-100% нәтижелілігін көрсетті.

Зертханалық жұмыстар ЖШС «ҚазМұнайГаз Инжиниринг» филиалы «ҚазҒЗЖИмұнайгаз»-дың ғылыми-зертханалық зерттеу орталығында жүргізілді.

**Түйін сөздер:** тұз қалдықтары түзілуінің алдын алуға арналған ингибиторлар, ингибиторлеу қасиеті, үйлесімділік, шөгінді.

Резюме

**ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ УЗЕНЬ И ЖЕТЫБАЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНГИБИТОРОВ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ**

*А.О. Тарбанов<sup>1</sup>, А.Т. Хабиев<sup>1</sup>, Е.О. Аяпбергенов<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Satbayev University, Almaty, Kazakhstan*

<sup>2</sup>*Branch of KMG Engineering LLP "KazNIPImunaygas", aktau, Kazakhstan*

*\*E-mail: ayapbergenov\_e@kaznipi.kz*

Освоение нефтяного промысла Казахстана на текущей стадии сопровождается снижением качества сырья. Среди всех эксплуатируемых месторождений преобладают месторождения, перешедшие на поздний этап разработки, и, как следствие, отмечается значительное ухудшение их геологической структуры, увеличение доли трудноизвлекаемых запасов нефти, обводнение пластов и скважинной продукции.

В статье рассматриваются основные причины образования твёрдых неорганических отложений на нефтяных месторождениях, методы борьбы, а также класси-

фикация ингибиторов солеотложений. Приведены физико-химические характеристики исследуемых объектов: свойства нефти и воды месторождений Узень и Жетыбай, химических реагентов.

По результатам лабораторных исследований подобраны ингибиторы солеотложений, показавшие высокую эффективность (90 – 100 %) для предупреждения выпадения осадка  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{BaSO}_4$  в условиях месторождений Узень и Жетыбай.

Работа была выполнена в центре научно-лабораторных исследований Филиала ТОО «КМГ Инжиниринг» «КазНИПИМунайгаз».

**Ключевые слова:** ингибитор солеотложений, ингибирующая способность, совместимость, отложение

UDC 547.992.2

## KINETIC RESEARCH ON THE OBTAINING OF POTASSIUM HUMATE FROM BROWN COAL OF THE LENGER DEPOSIT

*B.M. Smailov<sup>1</sup>, O.K. Beisenbayev<sup>1</sup>, A.S. Tleuov<sup>1</sup>, B.S. Zakirov<sup>2</sup>,  
A.M. Taspolatova<sup>1</sup>, A.Zh. Tasymbetova<sup>1</sup>, M.M. Esirkepova<sup>1</sup>, G.O. Kantureeva<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Republic of Kazakhstan,

<sup>2</sup> Institute of General and Inorganic Chemistry, Tashkent, Republic of Uzbekistan

E-mail: baha\_uppr@mail.ru

**Abstract:** This article provides information about the method of obtaining potassium humate obtained from brown coal of the Lenger deposit, and also describes the elemental and mineralogical composition of potassium humate determined with SEM (JSM-6490I V, Jeol). Kinetic data on the decomposition of brown coal with solutions of potassium hydroxide are presented. The area of chemical reactions and the activation energy are determined. The benefits of the obtained potassium humate are that they are environmentally safe and have high bioactivity. They are also characterized by a high content of humic substances that are involved in the structure formation of the soil, accelerate biochemical processes, and increase the physical and chemical characteristics in the soil. Under the influence of humate-containing substances, the function of microflora elements in the soil is activated, and the number of beneficial microorganisms increases.

**Key words:** humate, brown coal, alkaline solution, the soil.

### 1. Introduction

It is known that a high-quality crop can be obtained from fertile land that contains a large amount of humus. At the moment, humate is very popular in agricultural production. Humate is an environmentally friendly substance that improves soil structure, increases fertility, reduces the negative impact of pesticides, and contributes to the accelerated production of high-quality crops.

Humate is a substance that is synthesized from humic substances. Humic substances in soils are contained in different amounts. On average, the content level is 10-15%, the content in peat is 25-30%, and in brown coal – about 85% [1].

---

**Citation:** Smailov B.M., Beisenbayev O.K., Tleuov A.S., Zakirov B.S., Taspolatova A.M., Tasymbetova A.Zh., Esirkepova M.M., Kantureeva G.O. Kinetic research on the obtaining of potassium humate from brown coal of the Lenger deposit. *Chem. J. Kaz.*, **2021**, 2(74), 72–78. DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.29>



Waste from the Lenger deposit is a promising and valuable source of organo-mineral raw materials and contains a wide variety of trace elements and organic substances with fertilizing properties, and in this regard, is a valuable secondary raw material suitable for processing into humic acid (table 1) [2].

**Table 1** – Elemental and mineralogical composition of coal waste from Lenger deposit

Element	Weight, %	Oxides	In terms of oxides, %
C	42.96	-	-
O	39.66	-	-
Na	0.14	Na <sub>2</sub> O	0.19
Mg	0.30	MgO	0.50
Al	3.92	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.40
Si	8.06	SiO <sub>2</sub>	17.27
S	0.89	SO <sub>3</sub>	1.78
K	0.67	K <sub>2</sub> O	0.80
Ca	1.05	CaO	1.47
Ti	0.26	TiO <sub>2</sub>	0.43

From the analysis of table 1, it follows that the elemental composition of the sample of coal waste from the Lenger deposit contains in%: C - 42.96, Fe - 5.39, Mg - 0.36, etc. This content of elements in the composition of coal waste is sufficient to use it as a raw material for the production of humate-containing fertilizers.

## 2. Results and discussion

The process of obtaining potassium humate and humic substances from the Lenger coal waste was carried out under laboratory conditions in accordance with GOST 9517-94. The process of obtaining potassium humate is carried out by continuous mixing at a temperature of 40-80C for 80-120 minutes. Due to an increase in the concentration of alkali used in the production of potassium humate, the yield of the resulting potassium humate increases [3-4]. The results of experimental work are shown in table 2.

**Table 2** – Alkali concentration at the output of potassium humate and temperature dependence

Temperature, °C	The yield of potassium humate in the total amount, %	The concentration of potassium hydroxide, %		
		1	3	5
40		77.35	81.22	91.25
60		79.28	84.98	94.37
80		80.22	87.32	96.67

Table 2 shows that at 5% of the alkali concentration and at a temperature of 80<sup>0</sup>C, the yield of potassium humate is 96.67%. During the extraction process, there is no need to further increase the concentration of alkali, since, firstly, the chemical composition of humate in the maximum amount, and secondly, the consumption of alkali required for the process increases. Chemism of this process can be described by the following way:



where CW - coal waste; HA – COOK – potassium humate.

The elemental and mineralogical composition of the resulting potassium humate was determined using an electron microscope (JSM-6490I V, Jeol. Japan). The results of the study are shown in table 3.

**Table 3** – elemental and mineralogical composition of potassium humate

Element	Weight, %	Oxides	In terms of oxides, %
C	54.02	-	-
O	23.26	-	-
K	19.41	K <sub>2</sub> O	23.4
Na	0.29	Na <sub>2</sub> O	0.39
Al	0.62	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.17
Si	0.94	SiO <sub>2</sub>	2.01
S	0.88	SO <sub>3</sub>	2.20
Cl	0.33	-	-
Fe	0.25	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.35

Table 3 shows that in the composition of potassium humate, the content of carbon (C) is 54.02 %, potassium (K) is 19.41% , etc. This content of elements in the composition of potassium humate is sufficient for its use as humate-containing components.

The dependence of the consumption of potassium humate on the yield of the alkali concentration and temperature during the extraction of the Lenger coal waste with a solution of potassium hydroxide is shown in the figure 1.

The Pavlyuchenko equation [5] is used to determine the rate of the chemical reaction constant and the energy of "activity" during the dissolution of the Lenger coal and potassium hydroxide waste. Table 4 shows the results of the process of dissolution of the Langer coal waste obtained by the method of the Pavlyuchenko equation.

In the figure 2 below, the rate constants of chemical reactions are established by drawing parallel lines to the abscissa axis on the curves T1 – 313K, T2 – 333K, T3 – 353K by detecting the tangent of the intersection angle based on the equations. The rate determined by the equation and the constants shown by the graphical method were determined by processing the activity energy of the process.

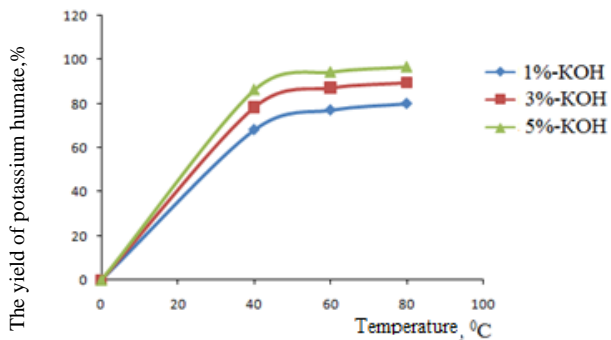


Figure 1– Potassium humate yield as a function of temperature and concentration.

Table 4 – Processed results using the Pavlyuchenko equation method

$\alpha$	$1-\alpha$	$(1-\alpha)^{1/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$\tau$ , min	$\sqrt{\tau}$
T = 313K					
0.7735	0.2265	0.6095	0.3505	80	8.944
0.7928	0.2072	0.5919	0.4081	100	10.00
0.8022	0.1978	0.5826	0.4174	120	10.95
T = 333K					
0.8122	0.1878	0.5726	0.3874	80	8.944
0.8498	0.1502	0.5315	0.4685	100	10.00
0.8732	0.1268	0.5023	0.4977	120	10.95
T = 353K					
0.9125	0.0875	0.4438	0.4762	80	8.944
0.9437	0.0563	0.3832	0.6168	100	10.00
0.9667	0.0333	0.3217	0.6783	120	10.95

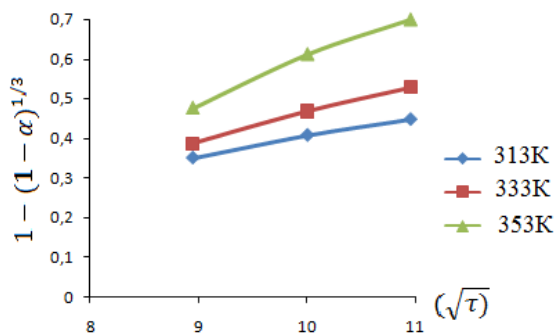
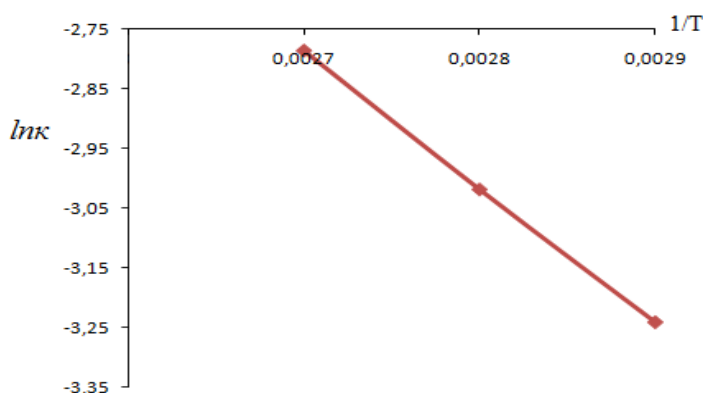


Figure 2 – Dependencies between  $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \sqrt{\tau}$ .

**Table 5** – Relationship between the inverse value of the velocity constant and the temperature

The rate constants associated with the angle of the tangent	The value of the rate constant	$\ln K$	Temperature, K	$1/T$
$\text{tg}\theta_1 = K_1$	0.0391	-3.241	343	0.0029
$\text{tg}\theta_2 = K_2$	0.0442	-3.119	353	0.0028
$\text{tg}\theta_3 = K_3$	0.0616	-2.787	363	0.0027

Based on the data in table 4, a figure 3 of the relationship between  $\ln K = f(1/T)$  was made.



**Figure 3** – Dependencies between  $\ln K = f(1/T)$ .

### 3. Conclusions

The benefits of humate-containing substances are that they are environmentally safe and have high bioactivity. Humate-containing substances accelerate biochemical processes, as well as increase the physical and chemical characteristics in the soil. Under the influence of humate-containing substances, the function of microflora elements in the soil is activated, and the number of beneficial microorganisms increases.

It was determined that the yield of potassium humate at 5% of the alkali concentration is 96.67% at a temperature of 80C. The elemental and mineralogical composition of potassium humate obtained according to GOST 9517-94 was determined using an electron microscope (JSM-6490I V, Jeol. Japan),

The energy of the "activity" of the extraction process of Lenger coal waste with a solution of potassium hydroxide using the graphical method  $\text{LNK} = f(1/T)$  and Pavlyuchenko equations is determined. The energy value of the "activity" of the chemical reaction is equal to  $E_{\text{activity}} = 7.69 \text{ j/mol}$ . Based on the data obtained, the chemical reaction of brown coal decomposition with potassium hydroxide was detected in the diffusion region.

**Information about authors:**

Smailov B.M. – PhD student; e-mail: baha\_uppr@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7976-9776>

Beisenbayev O.K. – Professor, Dr. of Technical Sciences; e-mail: oral-kb@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3988-7444>

Tleuov A.S. – Professor, Dr. of Technical Sciences; e-mail: Tleuov@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3912-3844>

Zakirov B.S. – Director, Dr. of Chemical Sciences, Professor; e-mail: ionxanruz@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0828-981>

Taspolatova A.M. – Master of engineering and technology; e-mail: lmh.chlmh@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3096-1585>

Tasymbetova A.Zh. – Master of engineering and technology; e-mail: tasymbetovaa@bk.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5730-6543>

Esirkepova M.M. – Doctor PhD; e-mail: mar.yess@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5972-4685>

Kantureeva G.O. – PhD student; e-mail: kantureeva.g@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3844-2635>

**References**

1. <https://agro-mart.kz/guminovye-udobreniya/>
2. Kukhareno T.A. On the methods of separation of humic acids from peat and coal. *Chemistry of solid fuel*, **1980**, 5, 87-94.
3. GOST 9517-94. Solid fuel. Methods for determining the yield of humic acids.
4. Smailov B.M., Beisenbayev O.K., Tleuov A.S., Zakirov B.S. Technology of obtaining polymer-containing microfertilizers based on coal waste from the Lenger deposit. *Chem. J. Kaz.*, **2020**, 1(69), 48-53.
5. Shevko V.M.. Processing the results of kinetic studies. Chimkent: Kazakh chemical and technological Institute, **1990**. 26 p.
6. Smailov B.M., Beisenbayev O.K., Tleuov A.S., Kadirbaeva A.A., Zakirov B.S., Mirzoyev B. «Production of Chelate Polymer-Containing Microfertilizers Based on Humic Acid and Ammophos», *Rasayan J. Chem.* **2020**, 3(13), 1372-1378.

**Түйіндеме****ЛЕҢГІР ҚОҢЫР КӨМІРІНЕН КАЛИЙ ГУМАТЫН АЛУ БОЙЫНША  
КИНЕТИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУЛЕР**

**Б.М. Смайлов<sup>1</sup>, О.К. Бейсенбаев<sup>1</sup>, А.С. Тлеуов<sup>1</sup>, Б.С. Закиров<sup>2</sup>, А.М. Тасполатова<sup>1</sup>,  
А.Ж. Тасымбетова<sup>1</sup>, М.М. Есиркепова<sup>1</sup>, Г.О. Кантуреева<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> М. О. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан

<sup>2</sup> Жалпы және бейорганикалық химия институты, Ташкент, Өзбекстан Республикасы  
E-mail: baha\_uppr@mail.ru

Бұл мақалада Леңгір көмір кен қалдығынан калий гуматын алу әдісі туралы ақпарат берілген, сонымен қатар РЭМ (JSM-6490L V, Jeol) көмегімен анықталған калий гуматының элементтік және минералогиялық құрамы сипатталған. Көмірдің қалдығының калий гидроксиді ерітінділерімен еріту үрдісінің туралы кинетикалық заңдылықтары зерттеліп, мәліметтері келтірілген. Сонымен қатар химиялық реакция жүру аймағы мен активтену энергиясы мәндері анықталады.

Алынған калий гуматының артықшылығы-экологиялық таза және жоғары биоактивтілікке ие. Ол топырақтың құрылымына қатысатын, биохимиялық процесстерді жеделдететін, сонымен қатар топырақтағы физика-химиялық сипаттамаларды арттыратын гуминді заттардың жоғары құрамымен сипатталады. Құрамында гумат-құрамдас заттардың әсерінен топырақтағы микрофлора элементтерінің қызметі белсендіріледі және пайдалы микроорганизмдердің саны артады.

**Түйін сөздер:** гумат, қоңыр көмір, сілтілі ерітінді, топырақ.

#### Резюме

### КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПОЛУЧЕНИЮ ГУМАТА КАЛИЯ ИЗ БУРОГО УГЛЯ ЛЕНГЕРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

*Б.М. Смайлов<sup>1</sup>, О.К. Бейсенбаев<sup>1</sup>, А.С. Тлеуов<sup>1</sup>, Б.С. Закиров<sup>2</sup>, А.М. Тасполатова<sup>1</sup>, А.Ж. Тасымбетова<sup>1</sup>, М.М. Есиркепова<sup>1</sup>, Г.О. Кантуреева<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии, Ташкент, Республика Узбекистан

E-mail: baha\_uppr@mail.ru

В статье приведена информация о методике получения гумата калия полученного из бурого угля Ленгерского месторождения, также описывается элементный и минералогический состав гумата калия, определенные с РЭМ (JSM-6490I V, Jeol). Приводятся кинетические данные по разложению бурого угля с растворами гидроксида калия. Определена область протекания химических реакции и энергия активации.

Польза полученного гумата калия состоит в том, что они экологически безопасны и обладают высокой биоактивностью. Также характеризуются высоким содержанием гуминовых веществ, которые участвуют в структурообразовании почвы, ускоряют биохимические процессы, а также повышают физико-химические характеристики в почве.

Под воздействием гуматсодержащих веществ активизируется функция элементов микрофлоры в почве, повышается количество полезных микроорганизмов.

**Ключевые слова:** гумат, бурый уголь, щелочной раствор, почва.

УДК 543.4+502/504.75

**ІЛЕ АЛАБЫ ГЕОЖҮЙЕЛЕРІНІҢ ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ЖАҒДАЙЫ*****Т.А. Базарбаева, Б.Д. Рахышова, А.А.Ошақбай****«Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті» АҚ, Алматы, Қазақстан  
E-mail: Tursynkul.Bazarbaeva@kaznu.kz*

**Түйіндеме:** Мақалада Іле алабының геоэкологиялық жағдайы қарастырылды. Аймақтың атауына, физика-географиялық орналасуына, жер бедеріне анықтама берілді. Іле өзенінің көктемгі ағындысын анықтайтын факторлары көрсетілді. Іле өзенінің ортаңғы ағысы, жалпы өзен экосистемесі, күріш алқаптары және шеңгелді массивтерін игеруге байланысты минералды тыңайтқыштар мен химиялық препараттар өте көп қолданылып, нәтижесінде өзен суының сапалық құрамы төмендеуіне әкелген. Өзен суының құрамының сапалы болуына су ресурстарының тапшылығымен қатар, ауыл шаруашылығының қарқынды дамуына байланысты орын алып отырған антропогендік шаралар әсер етуі туралы деректер келтірілді. Іле өзенінен алынған су сынақтарына физика-химиялық зерттеу жұмыстары жүргізілді. Мырыш, қорғасын және темірдің судағы микроэлементтерінің мөлшері бекітілген ШРК-дан жоғары екені анық байқалды. Зерттеу нысанына жүргізілген зерттеу нәтижелері бойынша микроэлементтердің адам ағзасына әсері қарастырылды.

**Түйін сөздер:** экологиялық жағдай, физика-химиялық зерттеулер, көктемгі ағын, күн радиациясы, микроэлементтер.

**1. Кіріспе**

Тіршілік көзі су болып табылатындықтан, олардың экологиялық тұрғыда таза болуына барлық деңгейде ерекше назар аударылады. Осы орайда географиялық объектілер мен жер-су атауларының ла қоршаған ортамен байланысының да өзіндік заңдылықтары бар. «Жер жаннаты» - Жетісу өлкесін географиялық тұрғыдан зерттеп, жүйелі түрде сипаттама беру үрдісіне қазақтың ұлы ғалымы Ш.Уәлихановтың еңбегі зор екендігі мәлім. «Іленің арғы бетіндегі өлкенің географиялық очеркі» атты еңбегінің өзінде, «Іле» өзенінің зерттелуіне ден қоймағандығы байқалды. Жалпы түрік халықтарында, оның ішінде біздің қазақ жұртында «жеті» сан жиі қолданылатын киелі сан. «Жеті ата», «жеті шелпек», «аптаның жеті күні»

**Citation:** Bazarbayeva T.A., Rakhyshova B.D., Oshakbay A.A. Ecological state of the Ili basin geosystem. *Chem. J. Kaz.*, 2021, 2(74), 79–86. (In Kaz.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.30>

сияқты сөздер мен сөз тіркестері киелі, қасиетті ұғымдар мен әдет-ғұрыптарды білдіреді. «Жетісу» өлкесінің атындағы «жеті» сөзі жай жалаң сан ұғымын беріп тұрған жоқ, ол атауға «қасиетті мол сулы өлке» деген ұғымды үстемелдеп білдіреді [1,2]. Іле негізгі аңғар арқылы Қазақстан арқылы өтеді; аңғары кең және жазық. Өзен арнасы көбінесе аралдармен бөлінген және бұталар мен қамыс өскен арналарға тармақталады. Өзен аңғары тек Қапшағай шатқалы аймағында тарылып, содан кейін жазық болады. Іле өзені Балқаш көліне бірнеше ағынды арқылы құйып, кең атырауды құрайды. Өзен аңғары қарама-қайшылықтарға толы және өте қызықты: шексіз құмды құм жоталары арасындағы терең өзен қамыстарда мыңдаған құстар мен жабайы жануарлар өмір сүретін су лалагүлдері өскен жүздеген таза көлдерге бөлінеді; балықтың көптігі Балқаш көлінің кеңдігін көрсетеді [3].

Балқаш көлі - әлемдегі ең ірі ішкі су айдындарының бірі. Аумағы 19 300 км<sup>3</sup>, ұзындығы 605 км, ал ені 4-тен 74 км-ге дейін өзгереді. Оның болуы Іле мен Жоңғар Алатауының тауларынан бастау алатын өзендер ағынымен байланысты. Балқаш көлі бассейнінің жалпы өзен ағыны ҚХР аумағында, Іле өзенінің жоғарғы ағысында қалыптасады. Қорықтың гидрографиялық желісі қазіргі Іле өзенінің атырауына жатады. Желдеткіш тәрізді дельта арналары күрделі аумақты құрайды. Бұрын Іле өзенінің бір арнасы қазір үш негізгі тармаққа бөлінді: шығысы - Жиделі, орталығы - Іле, батысы - Топар, олардың әрқайсысы бірнеше кіші арналарға және көптеген таяз көлдерге тармақталады. Өзен атырауы үнемі қозғалыста болады. Гидрографиялық желіні реформалау, жалпы орын ауыстыру табиғи режимде де, ағынды реттеуде де табиғи құбылыс. Арналық процестердің даму ерекшеліктеріне және ағынды қайта бөлу динамикасына сәйкес, оны жоғарғы және төменгі атырауға бөлінеді. Дельтаның жоғарғы жағы - 6-шы балық станциясының ауданы, оған қарама-қарсы Топар арнасы. Жоғарғы атырау – гидрографиялық желі, оның көздері атыраудың жоғарғы жағынан Құғалы-Жиделі айырына дейін орналасқан. Іле арнасы жоғарғы атыраулық жүйенің бөлігі болып табылады. Дельтаның осы бөлігінің гидрографиялық желісі қарапайым және жұқа - жалпы ағын 20% -дан аспайды. Оның барлығы дерлік Іленің негізгі арнасының сол жағында орналасқан. Іле арнасының қайнарынан төмен тармақ Жиделі арнасы деп аталады - ағынды сулардың 80%-ы түсетін төменгі атыраудың бастауы. Төменгі атыраудың гидрографиялық желісінің элементтері өзара әсерлесіп, Балқаш көліне құяды.

Суды тазарту және су объектілерін ластанудан қорғау проблемасы бүкіл әлем мамандарының назарын аударады. Ағынды сулар - әдетте көптеген бейорганикалық және органикалық компоненттерден тұратын тұрмыстық, өндірістік және атмосфералық ағынды сулар. Олардың нақты құрамын, тіпті сапалық тұрғыдан да әрқашан болжау мүмкін емес. Жер үсті суларын ластайтын заттар олардың энергиясына кері әсер етіп, флора мен фаунаның тіршілік жағдайын күрт нашарлатады. Сондықтан, су қорларына,



өзен суларының құрамына жүйелі түрде талдаулар жасалынып, олардың экологиялық тазалығын сақтау өзекті мәселе болып табылады [4].

## 2. Эксперименттік бөлім

**Іле өзеніне жүргізілген физика-химиялық зерттеу жұмыстары.** Зерттеу негізінде, Іле өзенінің бойында орналасқан Жиделі ауылына жақын маңынан Іленің шеті мен ортасы, аяғынан және құдық суына бекітілген талаптарға сәйкес су сынамасы алынды. Іле өзенінен және құдықтан алынған су сынамасына химиялық талдау жұмыстары Алматы қаласы «Ө.О. Оспанов атындағы қазақ топырақтану және агрохимия ғылыми-зерттеу институты» зертханасында жасалды. Су бойында еріген ион мөлшерін анықтау оптикалық спектроскопиялық құралдар ФЭК және арнайы иондар мөлшерін аықтауда қолданылатын ионометриялық құрылғылар пайдалану арқылы жүргізілді. Соымен қатар, ауыр металдар иондары Zn, Cd, Pb және Co олардың жартылай толқын потенциалы мәніне сәйкес вольтамперметриялық тәуелділіктен анықталынды.

## 3. Нәтижелер және оларды талқылау

Іле Жетісудағы ұзындығы 1439 км-ге созылатын ең ұзын өзен. Оның көзі Алматы облысында; Қытайдан қайтар жолда ол Қапшағай су қоймасын құрайды, ол ақырында Балқаш көліне құяды, оны кейбіреулер теңіз деп атайды (1-сурет). Қаскелең, Талғар, Шарын, Түрген, Күрті, Өсек және Шілік өзендері Қазақстандағы Іле өзенінің ірі салалары болып табылады.

Өзеннің жылдық ағындысының пайда болуына әкелетін табиғи жағдайлар сан-алуан болады. Іле өзені қоректену типі бойынша Қазақстандық типке жатады. Іле режимінің басты белгілері әр келкі өсімдік-топырақ жамылғысына, жер бедерінің пішініне, сондай-ақ өзеннің су алабының гидрогеологиялық құрылымына сәйкес, құрғақ континентальді климатпен анықталады. Өзен қарашаның аяғында қатып, сәуірдің басында мұз жарылады. Мұздың орташа қалыңдығы шамамен 0,5 м құрайды. Аймақтағы өзендер режиміне тән фаза - көктемгі су тасу. Бұл уақытта облыстың түрлі аудандарындағы өзендерінде жалпы жылдық ағынды 70 пайыздан 100 пайызға дейінгі көлемі ағып өтеді [5].

Өзеннің көктемгі ағындысын анықтайтын факторлар келесідей:

- 1) су тасуы уақытында түсетін жаңбыр;
- 2) қардың еру қарқындылығы;
- 3) қардың еру алдында қардағы су қоры, су жинау алабының аймақ бойына таралуы;
- 4) қардың еру басындағы топырақтың ылғалдану дәрежесі мен қату тереңдігі.

Жалпы көктемгі ағындының мөлшерін анықтайтын күзгі және қысқы жауын-шашын, аудан бойына біркелкі таралмағаны, ал бұл жауын-шашынның солтүстік аймақтан оңтүстік аймаққа қарай зональды азаю заңына бағынады және аймақтың жер бедерінің әсеріне байланысты болады. Іле



**1-сурет** – Қазақстан мен Қытай мемлекеттерінің арасында Іле өзенінің орналасуы.

Қапшағай шатқалынан шыққан кезде Балқаш жазығы бойымен ағып, өзі қалыптасқан Балқаш көліне құяды. Өзен техникалық қиындықтар тудырмайды.

Көрсетілген 1-суретте, Қазақстан мен Қытайдың Іле өзенінің экожүйесі Балқаш көлін, Іле өзенінің атырауын, Қапшағай су қоймасын және Қытайдағы Іле өзенін құрайтын үш өзенді көрсетеді.

Күн радиациясы ауаның температурасына байланысты қар еру қарқындылығы оның қар еру кезеңінде тұрақты емес, облыс маңында солтүстік ауданнан оңтүстік ауданға қарай ұлғаяды.

Геотектоникалық және климаттың өзгеруіне өте сезімтал Іле өзенінің экожүйесі соңғы 50 жыл ішінде өзенге қуат беретін мұздықтардың төрттен бірінің жойылуы қоршаған орта жағдайына да үлкен ықпал етті [6-7]. Іле өзенінің төменгі жағындағы табиғи ортаның қалыптасуына судың ағымы, көлемі әсер етеді. Өзен суының құрамының сапалы болуына су ресурстарының тапшылығымен қатар, ауыл шаруашылығының қарқынды дамуына байланысты орын алып отырған антропогендік шаралар әсер етеді. Өзен суларының ластануының басты себебі – өндірістік, шаруашылық-тұрмыстық және коллекторлы-кәріздік сулар болып табылады.

Іле трансшекаралық өзен болғандықтан, суының ластану мөлшері көрші мемлекет Қытай Халық Республикасының (ҚХР) су жүйелерін пайдалануына тікелей байланысты. Өзен Қытай Халық Республикасынан ағып өткен кезде, Қытай Халық Республикасының Іле аймағындағы сегіз аудан мен Құлжа қаласының тұрмыстық, сонымен қатар өнеркәсіптік және ауылшаруашылығынан шыққан лас сулар өзенге құйылады. Өзеннің шекаралық тұстама аймағында судың химиялық құрамы Қытай Халық Республикасы аумағынан келетін ластануымен көрсетіледі. Судың ластану индексі 1987-1988 жылдары 1,6 мен 1,8 аралығында болса, 1990 жыл мен 1991 жыл арасында 3.0-ден 3.7-ге көтерілген, яғни «қалыпты деңгейде ластанған» көрсеткішінен «жоғары деңгейде ластанған» жағдайына жеткен [8].

**1-кесте** – Іле өзені су сынамаcына жасалған зерттеулер нәтижесі (микроэлементтердің мөлшері)

Атауы	Судағы микроэлементтердің мөлшері, мг/л						
	Zn	Cu	Mn	Cd	Ni	Pb	Fe
Іле өзені №1	0.077	іздері	0.060	іздері	0.001	0.004	0.50
Іле өзені №2	0.012	0.001	0.010	0.001	0.002	0.026	0.52
Іле өзені №3	0.021	0.005	0.017	іздері	0.002	0.006	0.10
Құдықсуы	0.077	0.009	0.004	іздері	0.004	0.014	1.14
ШРК, мг/л	0.01-0.05	0.001-0.005	0.01-0.05	0.005	0.02	0.006	0.05-0.1

Зерттеу нәтижесі бойынша, мырыш, қорғасын және темірдің судағы микроэлементтерінің мөлшері бекітілген ШРК-дан жоғары екенін анық байқалды. Ғылыми әдебиеттегі мәліметтер негізінде бұл металлдардың адам ағзасына келтіретін пайдасымен қатар, мөлшері шамадан тыс асқан жағдайда келесідей жағымсыз кері әсерлері байқалуы мүмкін. Ауыз қуысы арқылы мырыш металының ағзаға енуімен бүйректе патологиялық өзгерістер пайда болады, ал айтарлықтай мөлшерде сарғаю дамиды. Ұзақ экспозиция кезінде бұл қандағы кальций деңгейіне әсер етеді, бұл осы металдар арасындағы антагонизмге байланысты азаяды. Мырыш кальцийдің сүйек тінінен шайылуына ықпал етеді, фосфор алмасуы бұзылып, остеопороз дамиды. Ұзақ экспозиция кезінде бұл металл қатерлі ісіктердің дамуына ықпал етуі мүмкін, сонымен қатар бедеулікті тудырады.

Қорғасын бұл зат адам ағзасына әртүрлі ұлпалардың өсуі мен жаңаруын ынталандыруға және қандағы гемоглобин мөлшерін реттеуге қажет. Бірақ тек аз мөлшерде. Күнделікті мөлшерден асып кету оны улауға теңестіретін улы ластаушыға айналдырады. Осы металмен уланған кезде адамдар ұйқысыздықты, енжарлықты, әлсіздік, қатты бас ауруы, ашуланшақтық, бас айналу, жүрек айну, депрессия, тәбеттің төмендеуін байқай алады. Оның ағзада біртіндеп жиналуы энцефалопатия, темір тапшылығы анемиясы,

бүйрек өзекшелерінің зақымдануы және алғашқы бедеулік сияқты ауыр ауруларға алып келеді. Бұл балалардың, жүкті әйелдердің денсаулығына және ұрықтың дамуына өте жағымсыз әсер етеді.

Темірдің қаупі туралы жылдар бойы айтылып келеді. Ежелгі дәуірдің өзінде адамдар заттың қолдану мөлшеріне байланысты дәрі немесе уға айналатынын білген.

Темір құрамы өте жоғары ауыз судың ғылыми дәлелденген әсерлерінің қатарына мыналар кіреді:

- бауырдың ұлғаюы және қан құрамының нашарлауы;
- жүрек ырғағының проблемалары, миокард инфарктісі мен инсульт қаупінің жоғарылауы;
- ас қорыту жүйесінің бұзылуы және қалқанша безінің бұзылуы;
- дерматит пен аллергияның дамуы;
- өңештің, асқазанның, тоқ ішектің және қуықтың онкологиялық ауруларына жоғары сезімталдық;
- үлкен шаршау және жиі әлсіздік, сондай-ақ көңіл бөлу және нашар есте сақтау.

#### **4. Қорытынды**

Іле өзені су ресурсын ұтымды пайдалану, оны басқару мәселесі, ең алдымен алаптың аумағына енетін өзендердің су қорына, сонымен қатар Балқаш көлі деңгейіне байланысты екені анықталды.

Зерттеу нәтижесі бойынша, мырыш, қорғасын және темірдің судағы микроэлементтерінің мөлшері бекітілген ШРК-дан жоғары. Өзенінің ортаңғы ағысы, толық өзен экожүйесі, шеңгелді массивтері мен күріш алқаптарын қолдануға байланысты минералды тыңайтқыштармен қоса, химиялық препараттарды шамадан тыс көп пайдаланылып, нәтижесінде өзен суының сапалық құрамы төмендеуіне әкелген.

Іле өзенінің су сапасының жағдайының нашарлауы оның экожүйесіне қауіп төндіреді. Сондай-ақ, сол жердегі тұрғылықты халықтың да жағдайына елеулі әсерін тигізеді. Ал, бұл проблема өз кезегінде Арал теңізінің жағдайына ұқсас болғандықтан, Оңтүстік Қазақстан өңіріне ғана емес, бүкіл Қазақстанның экономикалық, экологиялық жағдайына кері әсерін тигізеді.

#### **Information about authors:**

Bazarbayeva T.A. – Cand. of geological sciences, assistant professor; e-mail: Bazarbaeva@kaznu.kz; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8775-1234>

Rakhyshova B.D. – lecturer, master of science; e-mail: balziya.rakhyshova@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6816-1941>

Oshakbay A.A. – lecturer, master of science; e-mail: [aitu.oshakbay@gmail.com](mailto:aitu.oshakbay@gmail.com); ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2515-923X>

## Әдебиеттер тізімі

1. Жүнісов Д. Сулы, нулы Жетісу. Алматы, **2006**.
2. Қойшыбаев Е. Қазақстанның жер-су аттары сөздігі. Алматы, **1967**.
3. Проблемы гидроэкологической устойчивости в бассейне озера Балхаш / Под редакцией А.Б. Самаковой. Алматы: Каганат, **2003**, 3-171.
4. Сарсембеков Т.Т. Использование и охрана трансграничных рек в странах Центральной Азии. Алматы.: Атамұра, **2004**, 272 с.
5. Молдахметов М.М. Гидрологиялық есептеулер. Алматы: Қазақ университеті, **2005**, 97-146.
6. Den H., Chen Y. Influences of recent climate change and human activities on water storage variations in Central Asia. *J. Hydrol.*, **2017**, 544, 46-57.
7. Qi J., Bobushev T.S., Kulmatov R., Groisman P., Gutman G. Addressing global change challenges for Central Asian socio-ecosystems. *Front. Earth Sci.*, **2012**, 6, 115-121.
8. Карбозова Ж.Ж., Қыдырбаева А.Т. Іле Алатауының ландшафттарының қалыптасуына әсер ететін климаттық факторлар. Қазақстан Республикасындағы қазіргі замандағы тенденция мен географиялық ғылымның дамуы, **2015**, 172 б.

## Резюме

### ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ГЕОСИСТЕМ ИЛИЙСКОГО БАССЕЙНА

**Т.А. Базарбаева, Б.Д. Рахышова, А.А. Ошақбай**

*АО «Қазақский национальный университет им. аль-Фараби», Алматы, Казахстан*  
E-mail: [Tursynkul.Bazarbaeva@kaznu.kz](mailto:Tursynkul.Bazarbaeva@kaznu.kz)

В статье рассмотрено геоэкологическое состояние Илийского бассейна. Дано определение названия региона, физико-географического положения, рельефа местности. Показаны факторы, определяющие весенний сток реки Или. В связи с освоением среднего течения реки Или, в целом, речной экосистемы, рисовых полей и шенгельдинских массивов, было использовано большое количество минеральных удобрений и химических препаратов, что привело к снижению качественного состава речной воды. Приведены данные о влиянии антропогенных мер, связанных с интенсивным развитием сельского хозяйства, наряду с дефицитом водных ресурсов на качество содержания речных вод. Проведены физико-химические исследования проб воды из реки Или. Было четко видно, что содержание микроэлементов цинка, свинца и железа в воде выше утвержденных ПДК. По результатам проведенного исследования объекта исследования было рассмотрено влияние микроэлементов на организм человека.

**Ключевые слова:** экологическая ситуация, физико-химические исследования, весенний сток, солнечная радиация, микроэлементы.

**Abstract**  
**ECOLOGICAL STATE OF THE ILI BASIN GEOSYSTEM**

**T.A. Bazarbayeva, B.D. Rakhyshova, A.A. Oshakbay**

*JSC «Al-Farabi Kazakh National University», Almaty, Kazakhstan*

*E-mail: Tursynkul.Bazarbaeva@kaznu.kz*

In this article the geo-ecological situation of the Ili basin are considered. The name of the region, physical and geographical location, and terrain were given. Factors determining the spring flow of the Ili River are shown. Due to the development of the middle reaches of the Ili River, the whole river ecosystem, rice fields and shangel massifs, excessive use of mineral fertilizers and chemicals has led to a decrease in the quality of river water. In addition to the shortage of water resources, anthropogenic measures related to the rapid development of agriculture affect the quality of river water. Physical and chemical studies of water samples taken from the Ili River were carried out. It was clearly observed that the content of trace elements of zinc, lead and iron in water is higher than the approved maximum allowable concentration. According to the results of the study, the effect of micronutrients on the human body was considered.

**Key words:** ecological situation, physical and chemical research, spring runoff, solar radiation, microelements.

**References**

1. Zhunusov D. wet, Nuli Zhetysu. Almaty, **2006**.
2. Koishybayev E. Dictionary of land and water names of Kazakhstan. Almaty, **1967**.
3. The problem of hydroecological stability in the Balkhash Basin / Under the editorial board of A. B. Samakovoy. Almaty: Kaganat, **2003**. 3-171.
4. Sarsembekov T.T. The use and protection of transboundary rivers in the countries of Central Asia. Almaty: Atamura publ., **2004**. 272 p.
5. Moldakhmetov M.M. Hydrological calculations. Almaty: Kazakh University, **2005**, 97-146.
6. Deng H., Chen Y. Influences of recent climate change and human activities on water storage variations in Central Asia. *J. Hydrol.*, **2017**, 544, 46-57.
7. Qi J., Bobushev T.S., Kulmatov R., Groisman P., Gutman G. Addressing global change challenges for Central Asian socio-ecosystems. *Front. Earth Sci.*, **2012**, 6, 115-121.
8. Karbozova Zh.Zh., Kydyrbaeva A.T. Climatic factors influencing the formation of landscapes of the Trans-Ili Alatau. *Modern trends and development of Geographical Science in the Republic of Kazakhstan*, **2015**. 172 p.

**Chemical Journal of Kazakhstan**ISSN 1813-1107, eISSN 2710-1185 <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.31>

Volume 2, Number 74 (2021), 87 – 103

УДК 615.017:616.079

**STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE DI-((2S)-2-AMINO-3-(1H-INDOL-3-YL)PROPIONATE)DIHYDROTETRAIODIDE***A.N. Sabitov\**, *S. Turganbay*, *A. Dzhumagazieva**Test Facility, JSC «Scientific center for anti-infectious drugs», Almaty, Kazakhstan**\*E-mail: aitugans@mail.ru*

**Abstract:** New organic iodine complex in the amino acid - alkali metal salt - iodine - water system was synthesized. The physico-chemical properties of complex di-((2S)-2-amino-3-(1H-indol-3-yl)propionate)dihydrotetraiodide were studied. Microscopic analysis shows that particles of complex have elongated needle-like linear stick-like shapes with average size 2.50-4.00  $\mu\text{m}$ . The cytotoxicity test on MDCK cell culture, antimicrobial activity on *S. aureus* ATCC 6538-P (museum susceptible strain); *S. aureus* ATCC-BAA-39 (museum multiresistant strain); *E. coli* ATCC 8739 (museum susceptible strain); *E. coli* ATCC-BAA-196 (museum multiresistant strain); *P. aeruginosa* ATCC 9027 (museum susceptible strain); *P. aeruginosa* TA2 were observed. Complex has low cytotoxicity, direct antiviral effect, and antimicrobial activity against antibiotic-resistant strains of microorganisms. Di-((2S)-2-amino-3-(1H-indol-3-yl) propionate)-dihydro-tetraiodide does not cause any mutagenic effect on mammalian cells of the L5178Y line, both in the presence and in the absence of metabolic activation.

**Keywords:** iodine polyanion complex, Di- ((2S) -2-amino-3- (1H-indol-3-yl) propionate)-dihydro-tetraiodide, x-ray diffraction analysis, mutagenic test on L5178Y line, cytotoxicity.

**1. Introduction**

Semiorganic compounds, including metal atoms and various organic molecules are of great interest from the point of view of the diversity of their pharmaceutical and physical properties. For example, the large glycine family of metal halides and metal halides includes a large variety of different crystal structures. The structural units of these compounds are glycine molecules, halide ions, and metal cations. Depending on the combination of building blocks, five different structural families of glycine halides and glycine metal halides were distinguished [1]. Studies of the physical properties have shown that some of

**Citation:** Sabitov A.N., Turganbay S., Dzhumagazieva A. Structure and properties of the di-((2S)-2-amino-3-(1H-indol-3-yl)propionate)dihydrotetraiodide. *Chem. J. Kaz.*, **2021**, 2(74), 87–103. DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.31>

these compounds are ferroelectrics, ionic conductors, and exhibit interesting thermal and optical properties [2-9]. Due to the presence of asymmetric centers in most amino acid molecules, coordination compounds with amino acids crystallize within non-centrosymmetric spatial groups, being possible candidates for nonlinear optical materials and are interesting compounds because of their possible use in new optoelectronic technologies [10, 11].

In our early studies, we have already studied semi-organic iodine complexes in the amino acid - alkali metal salt - iodine - water (or organic solvent) system. A number of them had significant biological activity against pathogenic microorganisms and viruses [12-14].

The aim of this research is the synthesis of new compound in the tryptophan-iodine-sodium iodide-water system, determination of the crystal structure of new compound and physico-chemical properties of the obtained complex.

## 2. Experimental part

*Synthesis of new semiorganic iodine complex.* 2.000 g of tryptophan, 11 mL of purified water, and 3 ml of hydrochloric acid (18%) were added to a 50 mL beaker. The mixture was stirred with a glass rod until complete dissolution of the amino acid, while heating the beaker on a water bath. The molar ratio of tryptophan: NaI : I<sub>2</sub> was 1:0.5:1. 0.7340 g of sodium iodide, 1.0132 g of iodine, previously crushed in an agate mortar to a fine powder, and 20 mL of ethanol (96%) were added to a 100 mL flask with ground-in stopper. The mixture was stirred until complete dissolution, while heating on a water bath. After complete dissolution of the mixture in the flask the sodium triiodide solution was added to the tryptophan solution. The resulting reaction mixture was capped and stirred at room temperature for 5 min. The prepared product was kept in a dark place at room temperature.

A day later the complex solution was poured into a crystallizer, a crystallizer with the complex solution was further placed into a desiccator with anhydrous calcium chloride to evaporate the solvent at room temperature. After complete evaporation of the complex solution we took the monocrystals of the new tryptophan: NaI:iodine system and the yield of monocrystals of the complex was 1.95 g (65% of the theoretical).

*X-ray diffraction analysis.* The purpose of these studies was to determine and refine the crystal structure of the new coordination compound formed in the tryptophan: NaI:iodine:water system. Small crystals were formed after crystallization of the synthesized compound. All diffraction measurements were carried out by using Enraf-Nonius CAD4 autodiffractometer (Nederland) (graphite monochromator, Mo-K<sub>α</sub> radiation,  $\theta/2\theta$  scan, CAD4 software) [15]. The main fragment of the structure was decoded by a direct method. The coordinates of missing atoms were determined by difference Fourier syntheses of electron density. Due to the presence of heavy atoms in the structure, it was not possible to detect hydrogen atoms by difference Fourier syntheses of electron density.



The coordinates of hydrogen atoms were determined by geometric calculations and refined using the “rider” model with the following conditions: C-H bond length = 0.96 Å,  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$  for  $\text{CH}_2$  groups,  $\text{CH} = 0.93 \text{ \AA}$ ,  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$  for CH groups,  $\text{NH} = 0.86 \text{ \AA}$ ,  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{N})$  for NH groups,  $\text{NH} = 0.89 \text{ \AA}$ ,  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{N})$  for  $\text{NH}_3$  groups and  $\text{O-H} = 0.86 \text{ \AA}$ ,  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{O})$  for water molecules. The structure was refined using full matrix OLS in the anisotropic approximation for non-hydrogen atoms and in the isotropic approximation for hydrogen atoms. All structural calculations were carried out using the SHELXTL [16] and JANA2006 [17] software packages; the purity of structural data was checked using the PLATON software [18].

*Investigation of physical-chemical parameters.* UV-VIS spectra of the water solution of obtained compound was measured using an UV-Vis spectrophotometer Perkin Elmer Lambda-35 at wavelength from 200 to 900 nm.

Determination of the melting point of the compound were carried out using a synchronous thermoanalyzer STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH) combining simultaneous measurement of mass changes (thermogravimetry) and heat fluxes. Samples weighing 0.8-2 mg were heated in the temperature range from 28 to 320 °C in 85  $\mu\text{l}$  closed corundum crucibles at a rate of 10 K/min in a dry nitrogen atmosphere (gas flow rate 40 ml/min). The thermograms were recorded differential curves of change in the heat capacity of the sample.

The determination of the melting temperature of substances was carried out by using the Netzsch-Proteus program at the intersection point of the tangents held to the beginning of the endothermic peak on the Differential Scanning Calorimetry (DSC) curve. The temperature of the beginning of the peak, which corresponds to the melting point of the sample, was determined.

Bulk density ( $\text{kg/m}^3$ ) is determined by weighing a graduated cylinder filled with a substance after repeated compaction. Particle shape and size were determined using a Nikon Eclipse 50 i microscope and NIS Elements AR software. Solubility is determined in purified water, as well as several polar and non-polar solvents. The measurement of pH is carried out by potentiometric method using a combined electrode on an ionometer Basic pH Meter PB-11, manufactured by Sartorius. The test was carried out on 1% aqueous solutions of the substance.

*Determination of cytotoxicity.* Cytotoxicity is the indicator of the quality of being toxic to cells. The *in vitro* cytotoxicity of substances was determined using the MTT test. Cells were seeded into 96-well plates at a concentration of 200,000 cells in 1 ml. Dies were cultivated in a thermostat at 37 °C, 5%  $\text{CO}_2$ . After 24 h of incubation, the growth medium was removed from the wells of the plate, and 200  $\mu\text{l}$  of the medium containing the test substances was added. 200  $\mu\text{l}$  DMEM nutrient medium was added to the negative control wells.

After 48 and 72 h, the medium with the substance was removed from the wells, 200  $\mu\text{l}$  of fresh nutrient medium and 50  $\mu\text{l}$  of MTT working solution (5 mg/ml) were added, the plate was incubated for 4 hours at 37 °C. After the expiration of the incubation period, the supernatant was removed. 100  $\mu\text{l}$  of DMSO was added to each well. The optical density in the wells was measured on

a Tecan Sunrise RC.4 microplate reader, Austria, at the wavelength of the main filter - 492 nm and the reference filter - 620 nm. The calculation of the results was performed using formulas 5–7:

- calculated the arithmetic average value of optical density ( $\bar{Y}$ ) for the negative control by the equation (5):

$$\bar{Y} = \frac{y_1 + \dots + y_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad (5)$$

Where,  $y_i$  - measurement result of the optical density (OD) of each object of the group;  $n$  - is the number of objects in the group; - calculated the percentage of surviving cells for each repetition of each concentration of the test substance according to the (6):

$$\text{Percentage of surviving cells} = \frac{Y_i}{\bar{Y}_{NC}} * 100\%. \quad (6)$$

Where,  $Y_i$  – the result of the measurement of the OD for each group;  $\bar{Y}_{NC}$  – arithmetic average OD ( $\bar{Y}$ ) for negative control; - calculated the arithmetic average value of the percentage of surviving cells ( $\bar{Y}$ ) for each concentration of the analyte by the formula (3);

-  $CTC_{50}$  (concentration of substances at which 50% of cells die) for each test substance was calculated as in (7):

$$CTC_{50} = \left[ \frac{X1 - 50}{X1 - X2} * (Mx2 - Mx1) \right] + Mx1. \quad (7)$$

Where  $X1$  - > 50 % surviving cells;  $X2$  - < 50 % surviving cells;  $Mx1$  – concentration of matter where survived > 50 %;  $Mx2$  - concentration of matter where survived < 50 %.

*Studies on antimicrobial activity.* The antimicrobial activity of the coordination compound was studied by using the twofold serial dilution method in a liquid nutrient medium [19].

The procedure for antimicrobial activity was performed by the method of twofold serial dilutions in a liquid nutrient medium (CLSI M100, 2016). For the method of two-fold serial dilutions, an inoculum of the test strain of the microorganism at a concentration of  $1.5 \times 10^6$  CFU/ml was used. The primary suspension of the test strain was prepared in a physiological solution (0.9% NaCl). An aliquot of a day-cultured test strain was taken with a sterile loop. After that it was introduced into a sterile tube with 5 ml of 0.9% NaCl. The turbidity of the inoculum obtained was monitored by measuring the optical density on a DEN-1 densitometer (Biosan, Latvia). The density of the primary suspension was 0.5 units. According to McFarland, which corresponds to  $1.5 \times 10^8$  CFU/ml. Next, the primary suspension in an amount of 0.1 ml was introduced into a test tube with 9.9 ml of isotonic solution to achieve a working

concentration of  $1.5 \times 10^6$  CFU/ml. Testing was carried out on a liquid nutrient medium - Muller-Hinton broth (Himedia, India).

A 48-well plate (BIOLOGIX, China) was used to determine the antimicrobial activity. In all the wells, except the 1st (from 2 to 16), poured nutrient broth Muller-Hinton (MHB) in an amount of 0.5 ml. Working solutions of coordination compounds were introduced in a volume of 0.5 ml into the 1st tube, and the second with MHB already present in it (0.5 ml). Next, serial dilutions were made, which were carried out by taking the mixture (MHB (0.5 ml) + test compound (0.5 ml)) from the 2nd tube in the amount of 0.5 ml to the 3rd tube, which already contains 0, 5 ml of broth, etc. From the last tube, 0.5 ml of the mixture was removed. Thus, the following dilutions were obtained: 1: 0; 1: 1; 1: 2; 1: 4; 1: 8; 1:16; 1:32; 1:64; 1: 128; 1: 256; 1: 512; 1: 1024; 1: 2048; 1: 4096; 1: 8192; 1: 16384, which corresponds to the tubes from the 1st to the 16th. The 17th test tube was the control of culture growth.

After conducting a series of dilutions, 0.05 ml of microorganism test strain was added to all tubes at a concentration of  $1.5 \times 10^6$  CFU/ml. The procedure was repeated for all test cultures. All samples were incubated for 18-24 hours at a temperature of  $(37 \pm 1)$  °C. After the time of incubation, seeding was carried out on a dense nutrient medium - Muller-Hinton agar (Himedia, India) to determine viable cells. After seeding the cups were placed in a thermostat for 18-24 h, the cultivation was carried out at a temperature of  $(37 \pm 1)$  °C.

The results were recorded by the presence / absence of visible growth of microorganisms on the surface of a dense nutrient medium. The minimum bactericidal concentration (MBC) was considered the lowest concentration in the well, which completely suppressed the growth of microorganisms. All experiments were performed in triplicate.

Test strains used in the study were obtained from the American Type Culture Collection (ATCC). The museum susceptible, museum multiresistant, and one clinical test strains were used in the experiment: *S. aureus* ATCC 6538-P (museum susceptible strain); *S. aureus* ATCC-BAA-39 (museum multiresistant strain); *E. coli* ATCC 8739 (museum susceptible strain); *E. coli* ATCC-BAA-196 (museum multiresistant strain); *P. aeruginosa* ATCC 9027 (museum susceptible strain); *P. aeruginosa* TA2 (clinical multiresistant strain) [20].

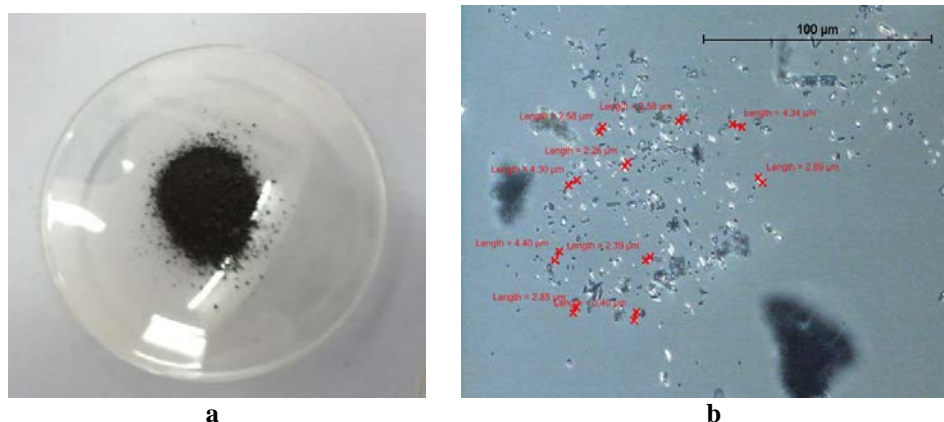
*Investigation of mutagenic properties in in vitro micronucleus assay.* The choice of the investigated concentrations of the complexes based on the range of concentrations of drugs recommended for their study on the putative mutagenic activity in vitro. According to the OECD Guideline for Research on Chemical Substances No. 487 "In vitro micronucleus test of mammalian cells", adopted on September 26, 2014 [21], for non-toxic, highly soluble compounds, the maximum dose can be up to 5 mg/ml,

The suspension culture of L5178Y cells is recommended for MNvit by the OECD Guidelines for Testing Chemical Substances No. 487.

Murine L5178Y lymphoma cells are used because they are sensitive indicators of mutagenic activity of a wide range of chemical compounds.

### 3. Results and Discussion

*Structure of the obtained crystals.* The resulting organic complex is a dark gray-green with a weak iodine odor (Figure 1). Particles have elongated needle-like linear stick-like shapes. All synthesized amount of the monocrystals of new compound were stored at dark place for further use. The parameters of triclinic unit cell were determined (Table 1) and refined based on 25 reflexes with  $10.2 < \theta < 12.9$ .



**Figure 1**– Photo (a) of the obtained di-((2S)-2-amino-3-(1H-indol-3-yl)propionate)-dihydrotetraiodide complex and (b) its particles sizes.

**Table 1** – Crystallographic data for  $C_{11}H_{12}N_2O_2 \cdot (C_{11}H_{13}N_2O_2)^+ \cdot (I_4)^{2-} \cdot Na^+ \cdot 2H_2O$ , determination accuracy is given in parentheses

Crystallographic data	
Formula	$C_{11}H_{12}N_2O_2 \cdot (C_{11}H_{13}N_2O_2)^+ \cdot Na^+ \cdot 2H_2O \cdot (I_4)^{2-}$
Molecular weight	976.08
Syngony; Space group	Triclinic, P1
Lattice parameters a, b, c [Å]	5.4298(11), 11.427(2), 13.388(3)
alpha, beta, gamma [deg]	101.58(3), 100.96(3), 93.43(3)
V [Å] <sup>3</sup> ; Z	794.8(3); 1
D(calc)[g/cm <sup>3</sup> ]; F(000)	2.039; 460
Mu (MoKα) [mm <sup>-1</sup> ]	3.973
Crystalsizes [mm]	0.22x0.10x0.005
Measurements	
Temperature (K); Radiation+ [Å]	293; MoKα; λ=0.71073
θ <sub>min</sub> ;θ <sub>max</sub> [Deg]	1.6, 30.0
Measuring area	-7≤h≤7; -16≤k≤16; -18≤l≤18
Number of reflexes	7080
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	2408

Refinement	
Number of reflexes, Number of parameters	7080, 363
R, wR <sup>2</sup> , S	0.0784, 0.2176, 0.97
w = 1/[σ <sup>2</sup> (Fo <sup>2</sup> )+(0.0349P) <sup>2</sup> +8.8867P] where P=(Fo <sup>2</sup> +2Fc <sup>2</sup> )/3	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Å <sup>3</sup> ]	-0.45, 0.41

According to the results of the calculations performed, the chemical structure of the compound can be represented as C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>•(C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>+</sup>•Na<sup>+</sup>•2H<sub>2</sub>O•(I<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>. By IUPAC it will be di-((2S)-2-amino-3-(1H-indol-3-yl) propionate)-dihydro-tetraiodide. Interatomic distances in the crystal structure are given in Table 2.

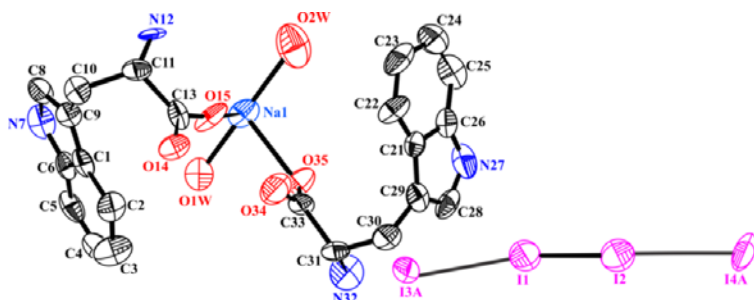
**Table 2** – Main interatomic distances in the structure

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>•(C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>+</sup>•Na<sup>+</sup>•2H<sub>2</sub>O•(I<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>

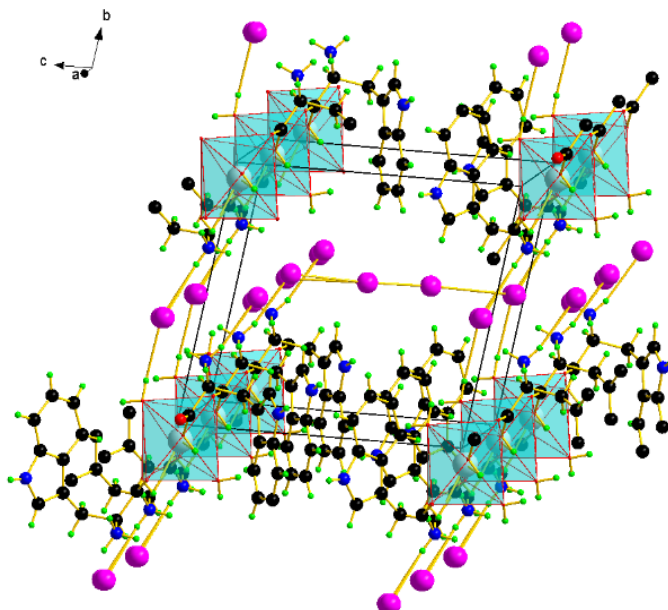
Atoms	Distance (Å)	Atoms	Distance (Å)	Atoms	Distance (Å)
I1-I2	2.762(4)	C4-C5	1.38(5)	C1-C2	1.44(4)
I1-I3A	3.431(4)	I1-I3B	3.444(4)	C1-C6	1.41(3)
I2-I4B	3.628(4)	I2-I4A	3.629(4)	C1-C9	1.42(5)
Na1-O1W	2.30(2)	C5-C6	1.35(4)	C2-C3	1.41(5)
Na1-O2W	2.36(3)	N7-H7	0.8600	C3-C4	1.40(5)
Na1-O35	2.43(2)	C8-C9	1.41(4)	C5-H5	0.9300
Na1-O14_b	2.39(2)	C9-C10	1.45(4)	C8-H8	0.9300
Na1-O15	2.42(2)	C10-C11	1.55(3)	C10-H10A	0.9700
Na1-O34_b	2.34(3)	C11-C13	1.51(3)	C10-H10B	0.9800
O14-C13	1.29(3)	N12-H12B	0.8900	C11-H11	0.9800
O15-C13	1.21(3)	N12-H12C	0.8900	C22-H22	0.9300
O34-C33	1.35(4)	N12-H12A	0.8900	C23-H23	0.9300
O35-C33	1.17(4)	C21-C22	1.34(4)	N32-H32C	0.8900
O1W-H1W2	0.87(11)	C21-C26	1.49(4)	N32-H32B	0.8900
O1W-H1W1	0.86(7)	C21-C29	1.40(5)	C2-H2	0.9300
O2W-H2W1	0.86(17)	C22-C23	1.31(4)	C3-H3	0.9300
O2W-H2W2	0.86(6)	C23-C24	1.47(5)	C4-H4	0.9300
N7-C6	1.37(3)	C24-C25	1.30(5)	C24-H24	0.9300
N7-C8	1.39(4)	C25-C26	1.37(4)	C25-H25	0.9300
N12-C11	1.43(3)	N27-H27	0.8600	C28-H28	0.9200
O14-H14	0.8200	C28-C29	1.37(4)	C30-H30B	0.9700
N27-C28	1.34(4)	C29-C30	1.50(4)	C30-H30A	0.9700
N27-C26	1.36(4)	C30-C31	1.52(3)	C31-H31	0.9800
N32-C31	1.49(4)	C31-C33	1.51(4)		
O34-H34	0.8200	N32-H32A	0.8900		

The independent part of the unit cell contains two molecules of tryptophan  $C_{11}H_{12}N_2O_2$ , two molecules of water  $H_2O$ , sodium cation  $Na^+$ , and iodine polyanion  $(I_4)^{2-}$ . At the same time, one of the tryptophan molecules is positively charged  $(C_{11}H_{13}N_2O_2)^+$  due to the addition of a proton. The negative charge of the polyanion  $(I_4)^{2-}$  is compensated by the positive charge of tryptophanium  $(C_{11}H_{13}N_2O_2)^+$  and  $Na^+$  cation (Figure 2).

In three-dimensional packing of the crystal structure of the compound  $C_{11}H_{12}N_2O_2 \cdot (C_{11}H_{13}N_2O_2)^+ \cdot Na^+ \cdot 2H_2O \cdot (I_4)^{2-}$ ,  $Na^+$  cations are octahedral coordinated by six oxygen atoms, forming infinite tapes in the plane direction (Figure 3).



**Figure 2** – Model of atomic structure  $C_{11}H_{12}N_2O_2 \cdot (C_{11}H_{13}N_2O_2)^+ \cdot Na^+ \cdot 2H_2O \cdot (I_4)^{2-}$ . Ellipsoids of anisotropic thermal oscillations are shown at the 50% probability level, hydrogen atoms and disordered polyanions  $(I_4)^{2-}$  are not demonstrated.



**Figure 3** – Perspective view of the crystal structure  $C_{11}H_{12}N_2O_2 \cdot (C_{11}H_{13}N_2O_2)^+ \cdot Na^+ \cdot 2H_2O \cdot (I_4)^{2-}$ .

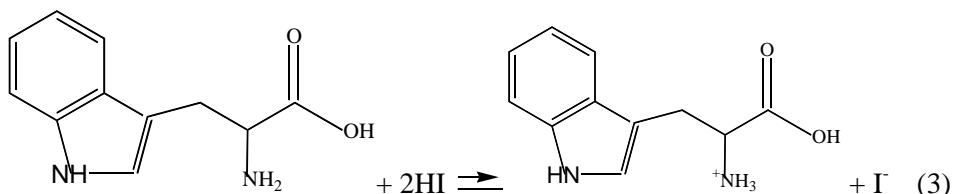
According to the obtained structural data, a search was conducted in the Cambridge Structural Database in order to establish the originality of the results or find analogues in the case of their availability. The search indicated that these crystals are original, were not previously obtained and studied, and new crystallographic data in the CIF format were deposited in the Cambridge Crystallographic Data Centre, the deposit number is CCDC 1877292.

The composition of the semiorganic complex compound formed in the tryptophan-sodium iodide-iodine-water system indicates that the system is non-equilibrium. The iodine hydrolysis reaction takes place in it.



The resulting hydroiodic acid protonates part of the tryptophan molecules at the nitrogen atom of  $-\text{NH}_2$ -group. Therefore, in the equilibria in the tryptophan- $\text{NaI}-\text{I}_2-\text{H}_2\text{O}$  system, along with the initial components there are protonated tryptophan and triiodide ions, which are formed by the reaction  $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^-$ .

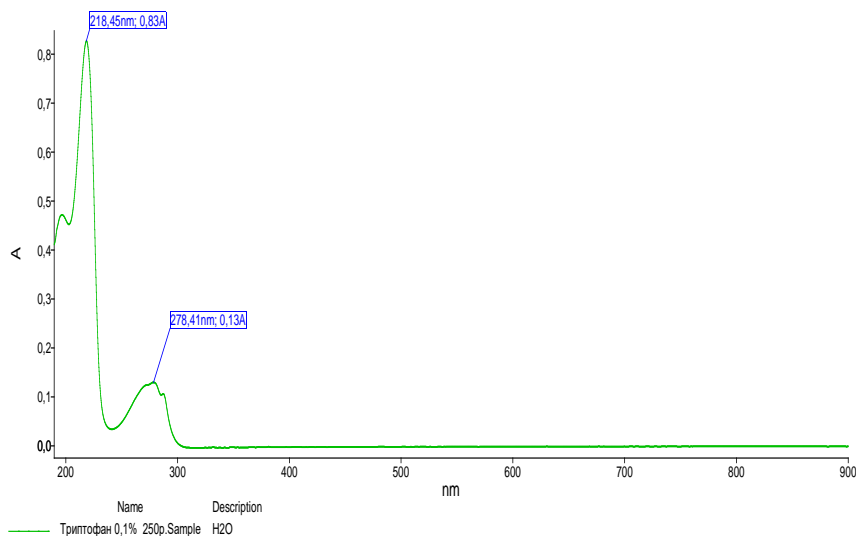
$\text{Na}^+$  cation coordinates one tryptophan molecule and one protonated tryptophan molecule (tryptophanium) on the oxygen atoms of the carboxyl groups, as well as two water molecules. Iodide ions formed during dissociation of sodium iodide and iodide ions of hydroiodic acid form with molecular iodine tetraiodide  $\text{I}_4^{2-}$ .



The bond length in the iodine molecule (I1-I2, Table 2) is 2.762 Å, while the bond length of ions  $\text{I}_3^-$  and  $\text{I}_4^-$  attached to the molecule is as follows: I1-I3 - 3.431 Å I2-I4 - 3.628 Å. In the polyanion  $\text{I}_4^-$  a rare case is realized when two iodide anions polarize the electrons of the iodine molecule with the formation of a partially positive charge on each atom

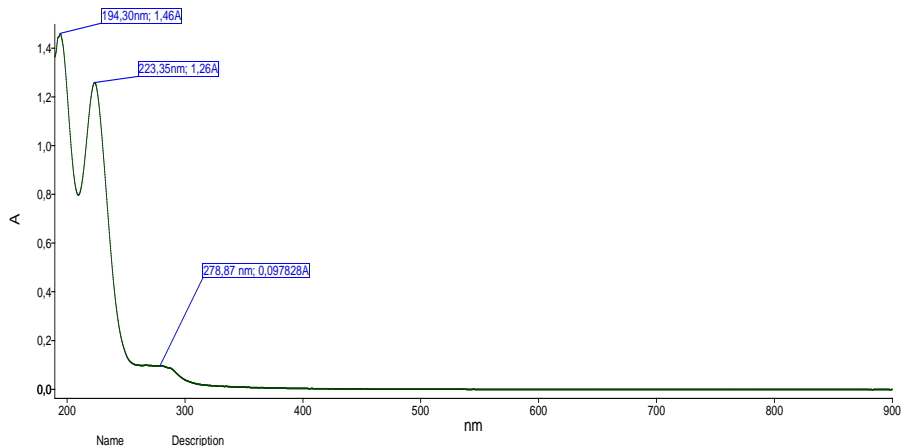


*Determination of the physical-chemical parameters of the compound.* UV spectra, a 0.1% aqueous solution of tryptophan as the control and a 0.05% aqueous solution of the obtained iodine complex were measured. The UV spectrum of tryptophan displays two peaks at 218.45 nm at 0.83 A and 278.41 at 0.13A (Figure 4).



**Figure 4** – UV-spectrum of tryptophan.

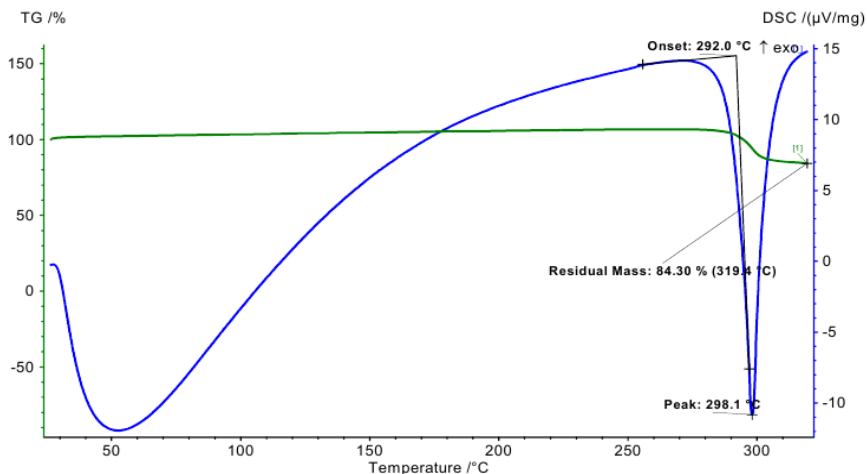
The pictures below show the UV spectrum of tryptophan and tryptophan complexes: NaI: iodine. The spectra show real absorption bands that do not exist in the spectra of a pure tryptophan sample. These are bands at 190 and 280 nm for the corresponding complex formed by the reaction of tryptophan and potassium iodide with iodine (Figure 5).



**Figure 5** – UV-spectrum of di- ((2S)-2-amino-3- (1H-indol-3-yl) propionate)-dihydro-tetraiodide.

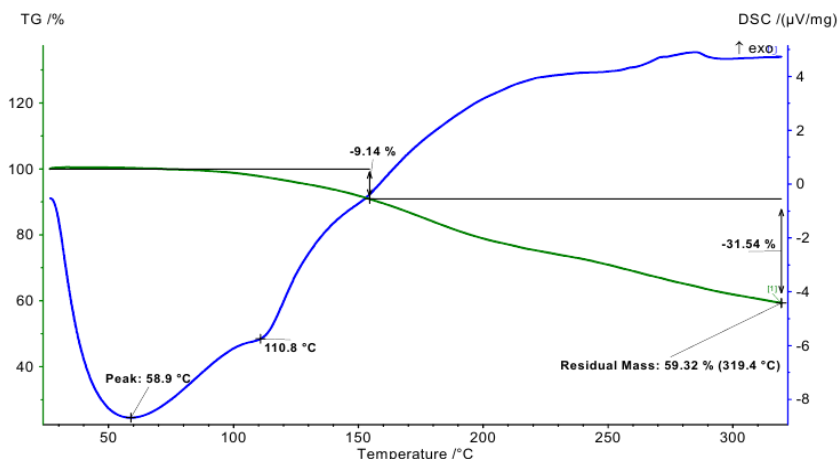


The thermograms were recorded differential curves of change in the heat capacity of the sample. The DSC curves of tryptophan shows the peak of melting point of tryptophan is 298.1°C. Starting value of the melting point at the peak is 292°C. The table data for the melting point of tryptophan is 293-295°C (Figure 6).



**Figure 6** – DSC and TG curves of Tryptophan.

The DSC and TG curves of complex shows the peak of melting point of complex is 58.9°C (Figure 7). The TG curve of the new complex shows us the single stage decomposition.



**Figure 7** – DSC and TG curves of di-((2S)-2-amino-3-(1H-indol-3-yl) propionate)-dihydro-tetraiodide.

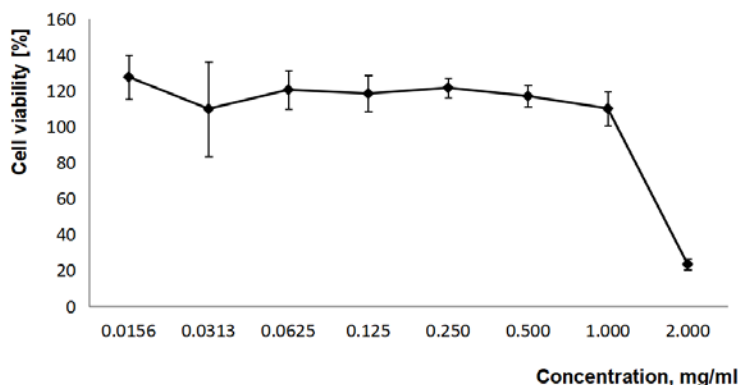
Some physicochemical parameters of the di-((2S)-2-amino-3-(1H-indol-3-yl) propionate)-dihydro-tetraiodide complex is presented at Table 3.

**Table 3** – Physicochemical parameters of the di- ((2S) -2-amino-3- (1H-indol-3-yl)propionate)-dihydrotetraiodide complex

Parameter	Value
Particleshape	elongated needle-like linear stick-like shape
Bulkdensity, g/cm <sup>3</sup>	0.767
Particsize, μm	3.20
Solubility	It is soluble in water, DMSO, slightly soluble in ethanol, acetone and cyclohexane.
pH of aqueous solutions	4.30-4.40

Solubility studies show that the complex dissolves well in solvents with a polarity index of 7.2 and 10.2, and in solvents with an index of 5.1; 4.3 and 0.04 are slightly soluble. The dissolution process in organic solvents is accompanied by the formation of an intense brown color.

*Cytotoxicity of the complex.* The cytotoxic effect of the coordination compound was studied to determine the maximum concentrations that do not have toxic properties. Monolayer transplantable cell culture MDCK was used to evaluate the toxicity. The results of the study assessing the cytotoxic effect of the coordination compound on MDCK cell culture are presented in Figure 8.

**Figure 8** – Cytotoxic effect of the coordination compound on MDCK culture.

The toxicity value for the coordination compound was 1.70 mg/mL, which characterizes the examined substance as a low toxic compound.

*Antimicrobial activity of complex.* The results of testing for antimicrobial activity are presented in Table 4.

As may be seen from the above, the semiorganic complex contains molecular iodine in its structure, which has antimicrobial properties. Its content in the complex is 26 mass%, and the coordination compound is therefore of particular

**Table 4** – Minimum bactericidal concentrations values of the di-((2S -2-amino-3-(1H-indol-3-yl) propionate)-dihydro-tetraiodide, µg/mL

Sample	Test strain	Minimum bactericidal concentrations of the complex, µg/mL
$C_{11}H_{12}N_2O_2 \cdot (C_{11}H_{13}N_2O_2)^+ \cdot Na^+ \cdot 2H_2O \cdot (I_4)^{2-}$	<i>S. aureus</i> ATCC 6538-P	125
	<i>S. aureus</i> ATCC-BAA-33591	125
	<i>E. coli</i> ATCC 8739	250
	<i>E. coli</i> ATCC-BAA 2523	125
	<i>P. aeruginosa</i> ATCC 9027	250
	<i>P. aeruginosa</i> TA 2	250

interest due to its potential antimicrobial activity. This compound is effective against both susceptible and resistant strains of *S. aureus* ATCC 6538-P and *S. aureus* ATCC-BAA-33591, value of the minimum bactericidal concentration is 125 µg/mL. The coordination compound is effective against the susceptible *P. aeruginosa* strain ATCC 9027, as well as the clinical multiresistant of *P. aeruginosa* strain TA2, at a concentration of 250 µg/mL.

The minimum bactericidal concentrations of the compound under testing against the susceptible *E. coli* strain ATCC 8739 and multiresistant *E. coli* strain ATCC-BAA 2523 are 250 µg/mL and 125 µg/mL, respectively. The complex exhibits bactericidal activity against both susceptible and multiresistant bacterial strains.

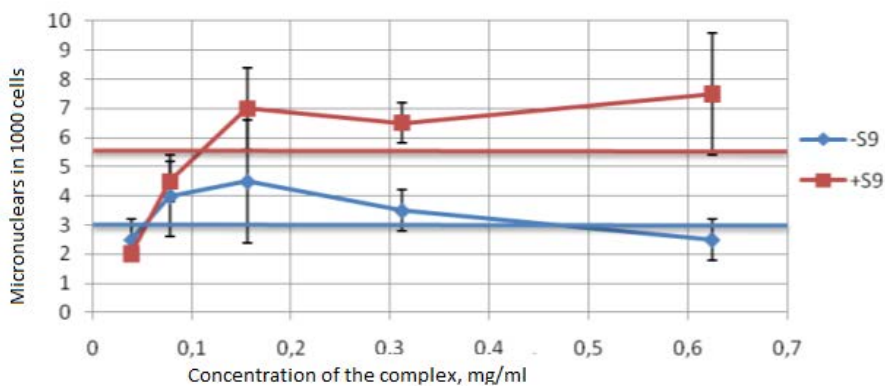
*Determination of the mutagenic activity of the complex in the in vitro micronucleus assay.* In these studies, the maximum concentration used is 5 mg / ml, followed by 2-fold dilution in exposure medium. The analysis is carried out with a 4-hour exposure with metabolic activation (+ S9) and without metabolic activation (- S9). For the analysis of micronuclei, slides with L5178Y cells treated with complex di-((2S -2-amino-3- (1H-indol-3-yl)propionate)-dihydro-tetraiodide at concentrations from 0.625 to 0.039 mg/ml in the presence or absence of metabolic activation are taken.

Calculation of the number of micronuclei per 1000 mononuclear cells with new complex shows (Figure 9) an unreliable increase in the frequency of micronuclei with an increase in the concentration of complex in the presence and absence of metabolic activation.

Evaluation of the results of the experiment. If the validity of the analysis is satisfied, the following criteria are met:

- Positive response: a test substance is considered a mutagenic substance if it induces a statistically significant, dose-dependent increase in the frequency of mononuclear cells compared to a negative control.

- Negative response: a test substance is considered a non-mutagenic substance if there is no statistically significant increase in the frequency of mononuclear cells compared to a negative control.



**Figure 9** – Frequency of micronuclei in the presence of a new complex.

Thus, the new complex does not cause any mutagenic effect on mammalian cells of the L5178Y line, both in the presence and in the absence of metabolic activation.

#### 4. Conclusion

New iodine complex from system tryptophan:NaI:iodine:water system was synthesized. The parameters of triclinic unit cell were determined. As follows from the obtained data, a new complex di- ((2S) -2-amino-3- (1H-indol-3-yl) propionate)-dihydro-tetraiodideor  $C_{11}H_{12}N_2O_2 \cdot (C_{11}H_{13}N_2O_2)^+ \cdot Na^+ \cdot 2H_2O \cdot (I_4)^{2-}$  has low cytotoxicity, direct antiviral effect, antimicrobial activity against antibiotic-resistant strains of microorganisms and is therefore promising for further use as an active antimicrobial substance. New complex does not cause any mutagenic effect on mammalian cells of the L5178Y line, both in the presence and in the absence of metabolic activation.

**Acknowledgments.** The research was carried out with the financial support of the Republic of Kazakhstan for a fundamental research on the topic "Development of new anti-infectious drugs".

The authors express their gratitude to the staff of the laboratories of virology and microbiology of JSC «Scientific center for anti-infectious drugs», Almaty, Republic of Kazakhstan who provided assistance in preparing the materials of the article.

#### Information about authors:

Sabitov A.N. – Cand. of chemical sciences (PhD); e-mail: aitugans@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3677-86856>

Turganbay S. – Doctor PhD; e-mail: serik530@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9621-3534>

Jumagazyeva A.B. – PhD Student; e-mail: r\_dawa@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8610-7321>

## References

1. Michel F. Compounds of glycine with halogen or metal halogenides: review and comparison. *Z. Kristallogr.*, **2008**, *223*, 222–232. DOI: 10.1524/zkri.2008.0020
2. Sorochinsky A.E., Aceña J.L., Moriwaki H., Sato T., Soloshonok V.A. Asymmetric synthesis of  $\alpha$ -amino acids via homologation of Ni(II) complexes of glycine Schiff bases; Part 1: alkyl halide alkylations. *Amino Acids*, **2013**, *45*, 691–718. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00726-013-1539-4>
3. Anbu A.M., Alagar M., Raja P.M. Growth of  $\gamma$ -glycine single crystals using the tailored additive of potassium chloride and L-Proline and analyzing micro structural, optical, mechanical and electrical parameters. *Chemical Physics Letter*, **2021**, *765*, 138-151. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138301>
4. Dacko S., Czapla Z., Baran J., Drozd M. Ferroelectricity in GlyH<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> crystal. *Physics Letters A*, **1996**, *223*, 217–220. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0375-9601\(96\)00698-6](https://doi.org/10.1016/S0375-9601(96)00698-6)
5. Balashova E. V., Lemanov V.V., Pankova G.A. Acoustic and Dielectric Anomalies in the Temperature Range of a Ferroelectric Phase Transition in Glycine Phosphite Crystals. *Phys. Solid State*, **2001**, *43*, 1328–1335. DOI: <https://doi.org/10.1134/1.1386474>
6. Cherouana A., Benali-Cherif N., Bendjeddou L., Merazig H. Diglycinium sulfate. *Acta Cryst.*, **2002**, *58*, 1351–1353. DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600536802019785>
7. Ambujam K., Rajarajan K., Selvakumar S., Madhavan J., Mohamed G., Sagayaraj P. Growth and characterization of gelgrown single crystals of bis-glycine hydrogen chloride (BGHC). *Optical Materials*, **2007**, *29*, 657–662. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.11.008>
8. Balakrishnan T, Ramamurthi K. Growth and characterization of glycine lithium sulphate single crystal. *Cryst. Res. Technol.*, **2006**, *41*, 1184–1188. DOI: <https://doi.org/10.1002/crat.200610746>
9. Fleck M., Becker P., Bohaty L., Held P., Monteagudo J., Tillmanns E. Physical properties of glycine zinc chloride compounds. *15th Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting, Jezersko, Slovenia. Book of Abstracts*, **2006**, *37*, 212. DOI: 10.1524/zkri.2008.0019
10. Marcy H.O., Warren L.F., Webb M.S., Ebbers C.A., Velsko S.P., Kennedy G.C. *Appl. Opt.*, 1992. Vol. 31. P. 5051–5060. doi.org/10.1364/AO.31.005051
11. Wang X.Q., Xu D., Yuan D.R., Tian Y.P., Yu W.T., Sun S. Y. Synthesis, structure and properties of a new nonlinear optical material: zinc cadmium tetrathiocyanate // *Mater. Res. Bull.* **1999**, *34*, 2003–2011. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(99\)00211-1](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(99)00211-1)
12. Berdibay S., Sabitov A., Paretskaya N., Islamov R., Tamazyran R. Phenylalanine – iodine complex and its structure // *Bul. of the Nat. academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. Physico-mathematical series*. 2017. Vol. 3, No 312. P. 5-9.
13. Berdibay S., Ermolaev V., Paretskaya N., Sabitov A., Martirosyan K. S. Structure and physical properties of new lithium- and iodine-containing adducts. *Proc. of SGEM*, **2017**, *17*, No. 61, 319. DOI: 10.5593/sgem2017/61/S24.042
14. Berdibay S., Sabitov A., Islamov R., Tamazyran R., Paretskaya N., Tokmoldin S., Ilin A., Martirosyan, K. Coordination compounds of lithium halides with certain amino acids. *Bul. of Nat. Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.*, **2017**, *367*, 5-7.
15. CAD-4 Software: Enraf-Nonius. / CAD-4 Software (CAD-4 EXPRESS) Enraf-Nonius. Delft, the Netherlands. **1989**. DOI: 10.1107/S0021889894004589
16. Sheldrick G. M. All programs beginning with SHELX. *Acta Cryst.*, **2008**, *64*, 112-122. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
17. Petricek V., Dusek M., Lukas P. Crystallographic Computing System JANA2006: General features. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Material*, **2014**, *229*, 345-352. DOI: <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
18. Spek A. L. PLATON. *Acta Cryst.*, **2009**, *65*, 148-155. DOI: <https://doi.org/10.1107/S090744490804362X>
19. M26-A CLSI Methods for Determining Bactericidal Activity of Antimicrobial Agents. *Approved Guideline*, **1999**, *19*, No. 18.

20. Clinical and Laboratory Standards Institute Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing, 26th ed. / CLSI supplement M100S. 2016. Clinical and Laboratory Standards Institute. 950 West Valley Road, Pennsylvania, 19087 USA.

21. Guideline for Research on Chemical Substances No. 487 *In vitro* micronucleus test of mammalian cells, adopted on September 26, 2014.

### Түйіндеме

## ДИ-((2S)-2-АМИН-3-(1Н-ИНДОЛ-3-ИЛ)ПРОПИОНАТ)-ДИГИДРОТЕТРАИОДИДТІҢ ҚҰРЫЛЫМЫ ЖӘНЕ ҚАСИЕТТЕРІ

*А.Н. Сабитов, С. Тұрғанбай, А. Джумагазиева*

*Тестілеу зауыты, АҚ «Инфекцияға қарсы дәрі-дәрмектер орталығы», Алматы, Қазақстан*

*E-mail: aitugans@mail.ru*

Амин қышқылы - сілтілік метал тұзы - иод - су жүйесі негізінде жаңа органикалық комплекс синтезделді. ди-((2S)-2-амино-3-(1Н-индол-3-ил) пропионат) – дигидро-тетраиодид ретінде анықталған комплекстің физика-химиялық қасиеттері зерттелді. Микроскопиялық талдау көрсеткендей, комплекстің бөлшектері ұзын ине тәрізді сызықты таяқша тәрізді пішінде, орташа мөлшері 2.50-4.00 мм. Комплекстің микробқа қарсы белсенділігі *S. aureus* ATCC 6538-P (мұражайсезімтал штаммы); *S. aureus* ATCC-ВАА-39 (мұражайдың тұрақты штаммы); *E. coli* ATCC 8739 (мұражай сезімтал штаммы); *E. coli* ATCC-ВАА-196 (мұражайдың тұрақты штаммы); *P. aeruginosa* ATCC 9027 (мұражай сезімтал штаммы); *P. aeruginosa* ТА2 жасушаларында тікелей вирусқа және антибиотикке төзімді микроорганизмдердің штамдарына қарсы белсенділігі бар екені анықталды. МДСК жасушасына жасалған зерттеу нәтижесінде цитотоксикалық әсерінің төмендігі көрсетілді. Ди-((2S)-2-амино-3-(1Н-индол-3-ил)пропионат)-дигидротетраиодид L5178Y сызықты сүтқоректілер жасушаларына қатысты мутагенді әсер етпейді.

**Түйін сөздер:** иод полианион кешені, ди-((2S)-2-амино-3-(1Н-индол-3-ыл) пропионат)-дигидротетраиодид, рентгендік құрылымдық талдау, L5178Y сызықты жасушаларына мутагендік тест, цитотоксикалық әсер.

### Резюме

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДИ-((2S)-2-АМИН-3-(1Н-ИНДОЛ-3-ИЛ)ПРОПИОНАТ)-ДИГИДРОТЕТРАИОДИДА

*А.Н. Сабитов, С. Турғанбай, А. Джумагазиева*

*Испытательная база АО «Научный центр противоинфекционных препаратов», Алматы, Казахстан*

*E-mail: aitugans@mail.ru*

Синтезирован новый комплекс йода в системе аминокислота - соль щелочного металла - йод - вода. Изучены физико-химические свойства комплекса ди-((2S)-2-амино-3-(1Н-индол-3-ил)пропионат)дигидротетраиодид. Микроскопический анализ показывает, что частицы комплекса имеют продолговатую игольчатую линейную

палочковидную форму со средним размером 2,50-4,00 мкм. Определяли цитотоксичность на культуре клеток MDCK, антимикробную активность на *S. aureus* ATCC 6538-P (музейно-чувствительный штамм); *S. aureus* ATCC-BAA-39 (музейный мультирезистентный штамм); *E. coli* ATCC 8739 (музейно-чувствительный штамм); *E. coli* ATCC-BAA-196 (музейный мультирезистентный штамм); *P. aeruginosa* ATCC 9027 (музейно-чувствительный штамм); *P. aeruginosa* TA2. Комплекс обладает низкой цитотоксичностью, прямым противовирусным действием и антимикробной активностью в отношении устойчивых к антибиотикам штаммов микроорганизмов. Ди-((2S)-2-амино-3-(1H-индол-3-ил)пропионат)дигидротетраиодид не оказывает мутагенного действия на клетки млекопитающих линии L5178Y как в присутствии, так и в отсутствии метаболической активации.

**Ключевые слова:** иод-полианионный комплекс, ди-((2S)-2-амино-3-(1H-индол-3-ил)пропионат)дигидротетраиодид, рентгеноструктурный анализ, мутагенный тест на клетках L5178Y, цитотоксичность.

UDC 620.197.3

## INVESTIGATION OF VARIOUS PHOSPHATE CORROSION INHIBITORS IN CARBON DIOXIDE

*A.B. Niyazbekova, T.A. Shakirov, G.N. Urinbaeva*

*Zhangir Khan West-Kazakhstan Agrarian-Technical University, Uralsk, Kazakhstan  
E-mail: abnyazbekova@mail.ru*

**Abstract:** Corrosion leads to huge losses every year, and solving this problem is an important task. One of the effective methods of corrosion protection of equipment and pipelines in the oil industry is the use of corrosion inhibitors. Inhibitory protection is the most technological and effective way to control corrosion of oilfield equipment. The article deals with phosphate corrosion inhibitors of complex action in a carbon dioxide environment. The method of corrosion testing is generally accepted. Quantitative indicators of corrosion processes were calculated using formulas, and the measurement uncertainty was estimated using an algorithm using the Student's coefficient with a confidence probability of 0.95. In the course of the work, potentiometric determination of the pH of corrosive media using a combined glass electrode and an ionomer and photolorimetric determination of the content of iron (III) with potassium rhodanide, as well as methods of infrared spectroscopy and electron microscopy were carried out.

**Keywords:** corrosion of metals, corrosion inhibitors, carbon dioxide environment, oil and gas fields.

### 1. Introduction

During oil production and transportation, corrosion causes great damage to oilfield equipment and pipelines. One of the most common causes of premature failure of oil-producing equipment is carbon dioxide corrosion [1].

Carbon dioxide corrosion occurs when the metal surface interacts with a carbon acid ( $H_2CO_3$ ) formed by dissolving  $CO_2$  in water according to the following total reaction:

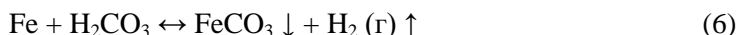
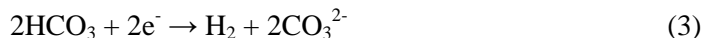
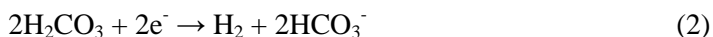


Therefore, the presence of  $CO_2$  and water in oil-producing media is a necessary condition for the occurrence of carbonate corrosion. The main corrosion process is described by cathodic (2-4) and anodic (5-6) reactions [2]:

---

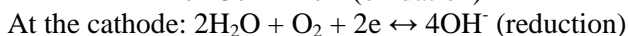
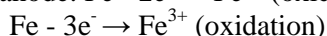
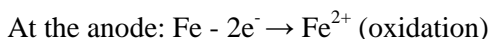
**Citation:** Niyazbekova A.B., Shakirov T.A., Urinbaeva G.N. Investigation of various phosphate corrosion inhibitors in carbon dioxide. *Chem. J. Kaz.*, **2021**, 2(74), 104–112. DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.32>





As a result of these reactions, deposits of corrosion products - iron carbonate  $\text{FeCO}_3$ -are formed on the surface of the corroding steel. Hydrogen depolarization takes place in a carbon dioxide environment.

In the presence of gaseous oxygen in the solution and the impossibility of the corrosion process with hydrogen depolarization, the main role of the depolarizer is played by oxygen. Corrosion processes in which cathodic depolarization is carried out by oxygen dissolved in the electrolyte are called metal corrosion processes with oxygen depolarization. This is the most common type of metal corrosion in an aqueous medium, in neutral and even weakly acidic salt solutions, in sea water, in the ground, in the air. The general scheme of oxygen depolarization is reduced to the reduction of molecular oxygen to a hydroxide ion, and iron molecules are oxidized to a two- and trivalent state, which then interacts with ions of an aggressive medium:



This leads to the formation of deposits on the surface of the steel, which will influence the development of corrosion processes.

One of the most effective methods of anticorrosive protection of field equipment and pipelines in the oil and gas industry is the use of corrosion inhibitors.

Corrosion inhibitors are the most technologically advanced and effective way to combat corrosion of oilfield equipment [3]. In this regard, they have been widely used in the oil industry. By changing the dosage of the inhibitor or using inhibitors with various anticorrosion properties, it is possible to achieve a reduction in the corrosion rate to an acceptable level without a fundamental change in the existing technological schemes [4].

## 2. Research methodology

The aim of the work was to study the effect of phosphate corrosion inhibitors in a carbon dioxide environment.

The following inhibitors were taken: sodium dihydrogen phosphate  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , sodium hydrophosphate  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , sodium phosphate  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , sodium dihydrodiphosphate  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  and sodium diphosphate  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Carbon dioxide was used as the medium.

The method of corrosion tests was generally accepted. Rectangular steel plates with a size of 30×20×3 mm were used. The duration of the experiments is 24-480 hours. The corrosion rate was estimated by the mass loss of the samples through 24, 48, 72, 96, 120, 240 hours.

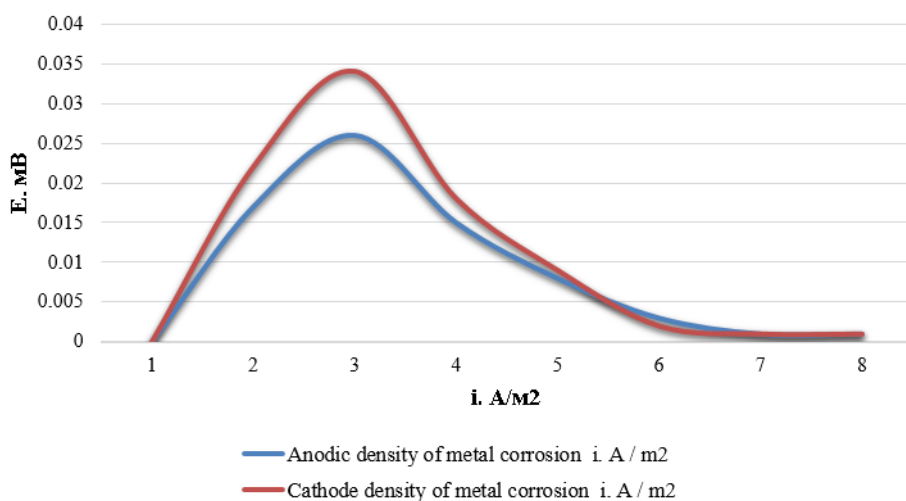
Quantitative indicators of corrosion processes were calculated using formulas, the uncertainty of measurements was estimated using an algorithm using the Student's coefficient with a confidence probability of 0.95.

In the course of the work, electrochemical studies were carried out using well-known methods. The identification of corrosion deposits in the systems under consideration was carried out using infrared spectroscopy and electron microscopy.

**Table 1** – Results of corrosion tests in model systems

Inhibitor	E.мВ	Corrosion rate. mg /m <sup>2</sup> ·h	Depthindicator. ·10 <sup>-3</sup> mm/year
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	94±2.14 c α = 2.52 E = 3,7 %	0.95±0.03	1.06
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	114±2.09 c α = 2.52 E = 3,45 %	1.13±0.7	1.26
Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	105±1.52 c α = 2.52 E = 3.55 %	1.06±0.8	1.18
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	78±1.87 c α = 2.52 E = 3.25 %	0.27±0.08	0.30
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	38±1.36 c α = 2.52 E = 4.1 %	0.09±0.05	0.10
Without inhibitor	102±1.25 c α = 2.52 E = 3.6 %	0.27±0.35	0.30

The curve of the anode current density of corrosion shows the oxidation of the metal with its further destruction and the transition of iron ions from the plate to the solution. The cathode curve shows the reduction of oxygen in the solution.



**Figure 1** – Polarizing diagram for the system with Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> as an inhibitor

The curve of the anode current density of corrosion shows the oxidation of the metal with its further destruction and the transition of iron ions from the plate to the solution. The cathode curve shows the reduction of oxygen in the solution. In this case, oxygen is an oxidizing component of an aggressive corrosive environment. The presence of oxygen in the solution is due to the presence of partial pressure and the contact of the electrolyte with the environment. A sharp jump in the cathode and anode curves with their further intersection indicates a slow down in the transition of the metal to the solution and its further oxidation, as well as a slow down in the corrosion process.

The rate of corrosion processes with oxygen and hydrogen depolarization is affected by pH. Changing the values of the hydrogen index causes a decrease in the rate of hydrogen depolarization. An increase in the concentration of OH<sup>-</sup> ions also reduces the rate of oxygen depolarization. Both in this and in the other case, the supply of iron ions from the anode sites decreases, thus, the dissolution of the metal slows down.

The inhibitory effect of phosphates in an acidic environment in the presence of dissolved oxygen plays the role of a passivator, which promotes the adsorption of oxygen on the metal surface and converts it to a passive state. The anodic process of metal dissolution slows down due to the formation of hard-to-dissolve protective films of various types.

Phosphate inhibitors, undergoing hydrolytic degradation, causing the reduction of iron and the transition to a solution in the form of ions. The speed of the cathodic process increases. With further oxidation of iron, chemisorption processes take place on the surface of the metal plate, which causes a decrease in the rate of the cathode process. In the future, the inhibitor enters into a chemical process with chemisorption iron ions to form a stable protective layer on the surface.

According to the results of the tests, the EMF of the Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> E < 80 inhibitor was determined for the system, these values correspond to category A (Table 2).

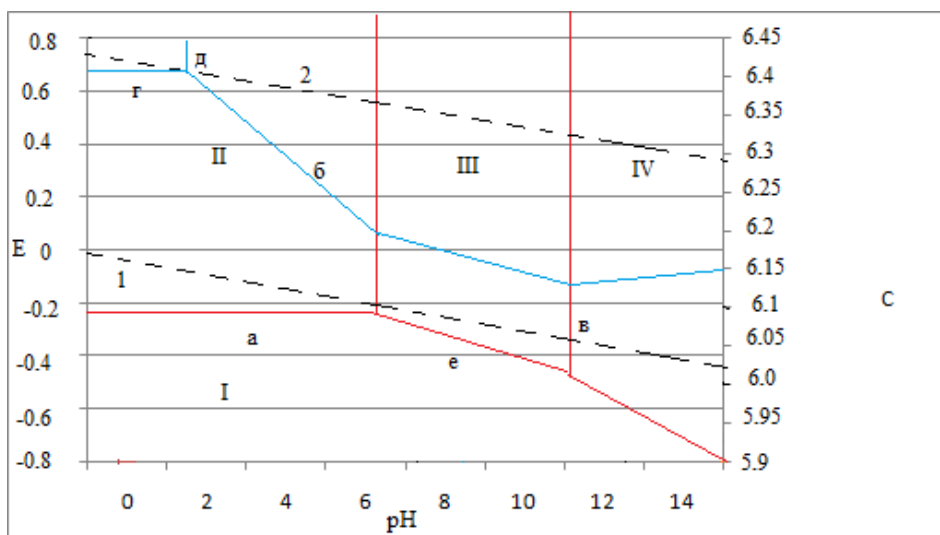
**Table 2** – Categories of inhibitors and their corresponding EMF values

Category	Inhibitor	E, mB
A	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	38±1.36 c α = 2.52 E = 4.1 %

Category A - the use of inhibitors in model solutions of produced water is permissible, the probability of corrosion and metal destruction is lowest, EMF values up to 80 mV [5].

The limits of the thermodynamic possibility of an electrochemical reaction and the composition of corrosion products are presented in the diagram of the state of metal-water systems (Purbe diagram).

The work on electrochemical research shows the active and passive level of dissolution of the metal, and also leads to the formation of a protective film in accordance with the EMF, the concentration of the metal and the pH value of the medium. The results of these studies are presented in Figure 2.



**Figure 2** – Purbe diagram for a system with  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  as an inhibitor:

I - region of thermodynamic stability; II, IV - region of corrosion; III - region of passivity.

As shown in Figure 2, four main areas have been identified by the experimental value of the EMF, the change in concentration, and the change in the medium pH.

The first region is the region of thermodynamic stability, the second and fourth is the region of melting, the third is the passive region. When the pH value is 1-7, thermodynamic stability occurs at a negative EMF value. In the second area, it undergoes hydrolysis in accordance with an increase in the EMF value, i.e., it dissolves and, accordingly, turns into an active area.

### 3. Results and discussion

Based on the further course of the process, the pH value increases, the process shifts towards a slightly acidic environment. There is a passive process going on here. As a result of the research work, corrosive products were collected and studied by physicochemical methods (IKS, SEM). The spectra of the product showed that compared to the spectra of the starting materials, the height, distance of the main characteristic peaks of the starting materials changed, peaks corresponding to some fluctuations. From here, in conclusion, it can be said that a complex protective layer was formed on the surface of the iron plate.

Research work is well consistent with thermodynamic parameters and values of electromotive forces. The lower the Gibbs energy in the system, the higher the rate of the corrosion process.

In the course of the study, the thermodynamic parameters of the inhibition process ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) were calculated. Along with this, the stability constants of the formed corrosion deposits were calculated. All these indicators are reflected in table 2 for a model sodium phosphate solution as an inhibitor, which showed

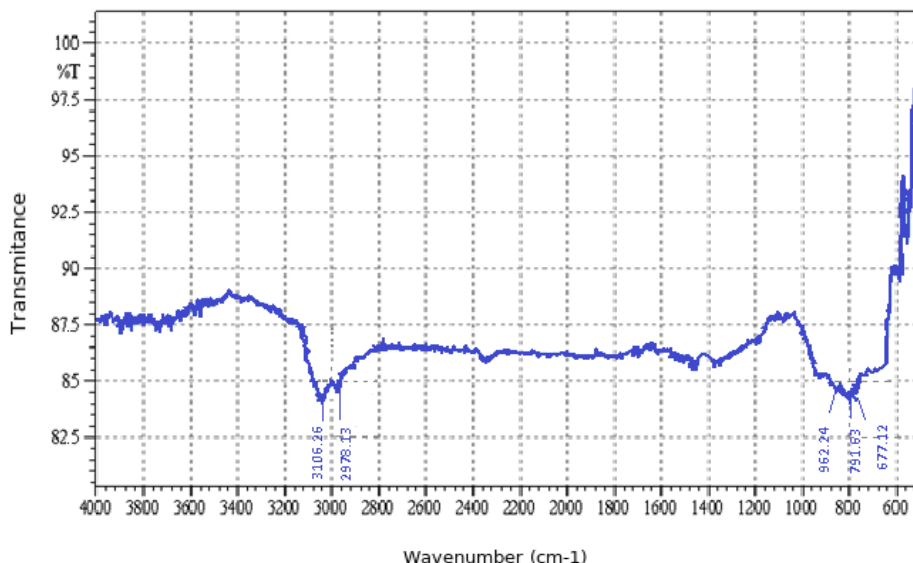
the highest efficiency. A high negative Gibbs energy value indicates a high inhibitory effect of the system [6, 7].

**Table 3** – Basic thermodynamic characteristics of linear phosphate systems

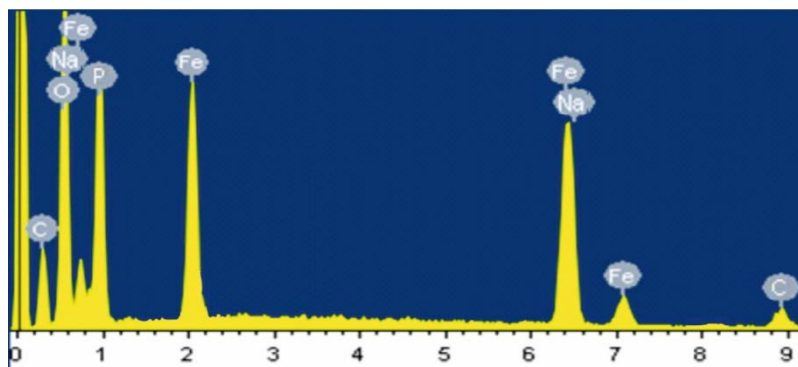
Inhibitor	Instability constant	$\Delta G^\circ$ kJ/mol	$\Delta H^\circ \cdot 10^{-4}$ kJ/mol	$\Delta S^\circ$ kJ/mol
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$K_i = 1.9 \cdot 10^{-21}$	$-354.05 \pm 4.25$	$-2.54 \pm 3.48$	$556.43 \pm 4.89$

To study the composition of the protective film, an analysis of corrosion deposits was carried out on a Shimadzu IR Prestige-21 IR spectrometer.

Figure 3 shows an analysis of the IR spectrum of corrosion residues  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . An atlas of infrared spectra was used to identify the compounds. Thus, for the compound of sodium diphosphate  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , according to the literature, the bands  $1270 \text{ cm}^{-1}$  correspond to asymmetric  $\nu(\text{P}=\text{O})$ , and the band  $1092\text{-}990 \text{ cm}^{-1}$  - symmetric  $\nu(\text{P}=\text{O})$  fluctuations. Bands  $884 \text{ cm}^{-1}$  correspond to asymmetric  $\nu(\text{P-O-P})$ , and bands  $792\text{-}595 \text{ cm}^{-1}$  correspond to symmetrical  $\nu(\text{P-O-P})$ , oscillations. The figure shows that in the IR spectrum of the corrosion deposit peaks are formed within the range of  $960\text{-}670 \text{ cm}^{-1}$ , as well as  $3100\text{-}2970 \text{ cm}^{-1}$ . Based on the fact that the values of the peaks of the corrosion deposition spectrogram do not coincide with the literature data, the compound formed on the plate surface is not sodium diphosphate. This means that another compound has been formed which forms a protective film.



**Figure 3** – Corrosion deposition spectrogram of the system with sodium diphosphate.



**Figure 4** – Spectral scale of elements for corrosion deposition of a system with sodium diphosphate.

The protective film was also analyzed on a raster electron microscope (Figure 4). The analysis was carried out on a modern instrument - a raster electron microscope JOOLJSM - 6490 LV. It was revealed that the corrosive deposits of this system contain oxygen – 25.78%, iron – 21.84%, phosphorus – 18.21%, carbon – 7.34% and sodium – 19.56%.

#### 4. Conclusion

1. Electrochemical studies of a model solution of formation water with a phosphorus-containing inhibitor in an aggressive environment containing carbon dioxide showed that the inhibitory effect of a diphosphate inhibitor is effective. This inhibitor slows down the reaction rate by 100 times, the depth corrosion index of this inhibitor is 0.1060 mm/year, the inhibition coefficient  $\gamma$  is 0.095.

2. The resulting protective film prevents the corrosion process. Thermodynamically, this system will be stable, as confirmed by the Pourbaix diagram. The passivity region in which the stable compound is formed corresponds to pH values from 6.82 to 11.2.

3. Analysis of corrosion deposits by IR spectrometry and also using a raster electron microscope proves that there is a change in the initial composition of phosphate, peaks within the range of  $960-670\text{ cm}^{-1}$ , as well as  $3100-2970\text{ cm}^{-1}$  are formed in the IR spectrum of corrosion deposition. Proceeding from the fact that the magnitudes of the peaks of the spectrogram of corrosion deposits do not coincide with the literature data, the compound formed on the surface of the plate is not sodium diphosphate. This means that another compound has formed, which forms a protective film.

**Funding:** The research was carried out with the financial support of the Republic of Kazakhstan for fundamental research on the topic "Development of scientific foundations for obtaining corrosion inhibitors based on modified phosphates».

**Acknowledgements:** The authors express their gratitude to the reviewers for their recommendations when publishing the article.

**Conflict of Interest:** In the process of scientific research and solving the tasks set, all legal and ethical standards were observed, including ethical management procedures, which are maintaining high standards of intellectual honesty and preventing fabrication and falsification of scientific data, plagiarism and false co-authorship. Individual participants in collective research are not allowed to use the data and conclusions obtained in the research, without agreement with other participants, as well as for personal purposes.

### Information about authors:

Niyazbekova A.B. – Cand. of chemical sciences, Associate Professor; e-mail: abnyazbekova@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9388-9715>

Shakirov T.A. – magister of engineering and technology, senior lecturer; shakirov\_1985@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-2504-1357>

Urinbaeva G.N.– master's student of the Higher School of oil, gas and chemical engineering; e-mail: zhaskairatova97@list.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1048-2210>

### References

1. Vagapov R.K. About inhibitory protection of equipment of producing oil wells. *Korroziya: materialy, zashchita*, **2007**, 1, 9-13. (In Russ.).
2. Kuznetsov Yu.I., Vagapov R.K., Getmansky M.D. The possibilities of corrosion inhibition of pipeline equipment in the oil and gas industry. *Corrosion: materials, protection*, **2007**, 23, 9-13. (In Russ.).
3. Kichenko S.B., Kichenko A.B. The use of the NIAC MR 01-75 standard for assessing the corrosion activity of acidic media from the point of view of their possible influence on the cracking of carbon and low-alloy steels. *Anticorrosive protection practices*, **2011**, 2(62), 48-58. (In Russ.).
4. Wharf R.A., Kichenko A.B. Assessment of the corrosion activity of Salym oil field media from the point of view of the possibility of causing sulfide cracking of field pipelines and equipment. *Practice of anticorrosive protection*, **2012**, 3(63), 42-49.
5. Gonik A.A. Prevention of corrosion deposits of iron sulfide in submersible electric pumps of oil wells / A. A. Gonik // *Protection of metals*, **2002**, 2, 212-219. (In Russ.).
6. Gafarov N. A. Analysis of failures of equipment and pipelines of the Orenburg oil and gas condensate field / N. A. Gafarov, A. A. Goncharov, V. M. Kushnarenko, D. N. Shchepinov, Yu. A. Chirkov // *Protection of metals*, **2003**, 3, 328-331. (In Russ.).
7. Kichenko S.B. Methods of well treatment with corrosion inhibitors and their features / S. B. Kichenko, A. B. Kichenko // *Practice of anticorrosive protection*, **2012**, 2(64), 26-37. (In Russ.).

### Түйіндеме

## КӨМІРҚЫШҚЫЛ ОРТАСЫНДА КОРРОЗИЯНЫҢ ӘРТҮРЛІ ФОСФАТ ИНГИБИТОРЛАРЫН ЗЕРТТЕУ

**А.Б. Ниязбекова, Т.А. Шакиров, Г.Н. Уринбаева**

«БҚАТУ им. Жәңгір хан», Орал, Қазақстан

E-mail: abnyazbekova@mail.ru

Коррозия жыл сайын үлкен шығындарға алып келеді және бұл мәселені шешу маңызды міндет болып табылады. Мұнай өндірісіндегі жабдықтар мен құбырларды

коррозияға қарсы қорғаудың тиімді әдістерінің бірі коррозия ингибиторларын қолдану болып табылады. Ингибиторлық қорғаныс - бұл мұнай кәсіпшілігі жабдықтарының коррозиясымен күресудің ең технологиялық және тиімді әдісі. Мақалада көмірқышқыл ортасында күрделі әсер ететін коррозияның фосфат ингибиторлары қарастырылады. Коррозиялық сынау әдістемесі жалпы қабылданған. Коррозиялық процестердің сандық көрсеткіштері формулалар бойынша есептелді, өлшеулердің белгісіздігін бағалау алгоритм бойынша, 0.95 сенімділік ықтималдығымен Стьюдент коэффициентін қолдана отырып жүргізілді. Жұмысты орындау барысында біріктірілген шыны электрод пен иономерді қолдана отырып, коррозиялық ортаның рН-ын потенциометриялық анықтау және калий роданидімен темірдің (III) құрамын фотоколориметриялық анықтау, сондай-ақ инфрақызыл спектроскопия және электронды микроскопия әдістері жүргізілді.

**Түйін сөздер:** металл коррозиясы, коррозия ингибиторлары, көмірқышқыл газы, мұнай-газ кен орындары.

#### Резюме

### ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФОСФАТНЫХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ В УГЛЕКИСЛОЙ СРЕДЕ

*А.Б. Ниязбекова, Т.А. Шакиров, Г.Н. Уринбаева*  
НАО «ЗКАТУ им. Жангир Хана», Уральск, Казахстан  
E-mail: abnyazbekova@mail.ru

Коррозия приводит ежегодно к огромным убыткам, и решение этой проблемы является важной задачей. Одним из эффективных способов антикоррозионной защиты оборудования и трубопроводов в нефтедобывающей промышленности является применение ингибиторов коррозии. Ингибиторная защита является наиболее технологичным и эффективным способом борьбы с коррозией нефтепромыслового оборудования. В статье рассматриваются фосфатные ингибиторы коррозии комплексного действия в углекислой среде. Методика коррозионных испытаний общепринятая. Количественные показатели коррозионных процессов рассчитывались по формулам, оценка неопределенности измерений проводилась по алгоритму, с использованием коэффициента Стьюдента при доверительной вероятности 0.95. В ходе выполнения работы проводились потенциометрические определения рН коррозионных сред с применением комбинированного стеклянного электрода и иономерами фотоколориметрическое определение содержания железа (III) с роданидом калия, а также методы инфракрасной спектроскопии и электронной микроскопии.

**Ключевые слова:** коррозия металлов, ингибиторы коррозии, углекислая среда, нефтегазовые месторождения.



**Chemical Journal of Kazakhstan**ISSN 1813-1107, eISSN 2710-1185 <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.33>

Volume 2, Number 74 (2021), 113 – 123

УДК 661.666.2

**ТЕРМОСОҚҚЫ КӨМЕГІМЕН КОМПОЗИТТИ  
МАТЕРИАЛДАР АЛУ ЖӘНЕ ҚАСИЕТТЕРІ*****Н.А. Орынбай\*, К.К. Кудайбергенов, Е.О. Досжанов, З.А. Мансуров****«Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті» АҚ, Алматы, Қазақстан**Жану проблемалар институты, Алматы, Қазақстан**E-mail: 98nurgul@mail.ru*

**Түйіндеме:** Термиялық өңдеу әдісі арқылы графит пен тұздар қоспасынан пенографит алынды және оның тиімдіалу жағдайлары анықталды. Ресей кен орнының ГЛ-1 маркалы табиғи графитінің құрамы анықталды. Зерттеу бойынша графит құрамындағы негізгі элемент көміртек және өзге элементтер қоспасы аз екендігін көрсетеді. Энергодисперсионды талдау арқылы графит құрамындағы өзге де элементтердің мөлшері көрсетілді. Элементтік анализ арқылы алынған пенографиттің құрамындағы Zn мөлшері анықталды. Сонымен қатар, термоөңделген графиттің физика-химиялық қасиеттері зерттелді. ИК-спектроскопиясының көмегімен пенографит бетінде әр түрлі топтардың болатыны анықталды. Пенографиттің КШ-спектрлерінің анализдері графиттің және пенографиттің құрылымын анықтауға мүмкіндік берді. Жүргізілген зерттеулер, пенографит спектр формаларына байланысты өзгешеленетінін, кристалдық тордың жетілу дәрежесін сандық бағалауға және әртүрлі ақауларды анықтауға мүмкіндік беретін спектральды сипаттамалар жиынтығын көрсетті. Раман спектроскопия анализ нәтижелерін толық түсіну үшін, пенографиттің қабат құрылымына сканирлеуші электронды микроскопия (СЭМ) зерттеулері жүргізілді. Микроанализ нәтижесі, термоөңдеу табиғи графиттің құрамы мен құрылымын өзгерткенін көрсетеді. Жоғары температуралы термиялық әсер ету қоспаның сандық құрамын айтарлықтай өзгертеді және әртүрлі элементтердің құрамы термосоққы температурасына тәуелді екені анықталды. Термоөңделген графиттің EDAX спектрлері көрсетілді.

**Түйін сөздер:** графит, пенографит, кристаллогидрат.

**1. Кіріспе**

Қазіргі уақытта графитті композитті материалдарды алу және зерттеу әдістерін әзірлеуге көп көңіл бөлінуде. Кең қолданыс тапқан материалдарға

---

**Citation:** Orynbay N.A., Kudaibergenov K.K., Doszhanov E.O., Mansurov Z.A.. Obtaining of composite materials by thermal shock and their properties. *Chem. J. Kaz.*, 2021, 2(74), 113–123. (In Kaz.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.33>

интеркалриленген графит және пенографит жатады [1-3]. Олардың әрқайсысы бірқатар бірегей қасиеттерге ие. Графиттің интеркалриленген қосылыстары графит қабаттары арасында интеркалаттар деп аталатын әртүрлі химиялық бөлшектердің атомдық немесе молекулалық қабаттарын енгізу арқылы түзіледі [4-6]. Графиттің интеркалриленген қосылыстары - бұл жоғары анизотропты құрылым, негізгі графит қабаттарына қарағанда интеркалриленген қабаттағы қабат аралық байланыстардың беріктігі жоғары болады [7].

Пенографит үлкен меншікті бет пен кеуектілікке ие, сондықтан ол тиімді сорбент ретінде қолданылады. Оның негізінде суды мұнай ластануынан тазартуға арналған сүзгілер, газдарды тазартуға арналған сүзгілер жасалады [8-9]. Зерттеу мен қолданудың үлкен саласы батареяларға, соның ішінде аккумуляторларға да қатысты. Мысалы, магний оксидін пенографит ұнтағының аз мөлшерімен араластыру оксид блогының өткізгіштігін арттырады. Бұл энергия тығыздығы мен батарея қуатын жоғарылатуға әкеледі [10-11]. Сонымен қатар пенографиттің графит фольгаларына негізделген тығыздағыш материалдарды өндіру үшін қолдану аясы кең таралған. Олардың басты артықшылығы-серпімділік қасиеті [12-13].

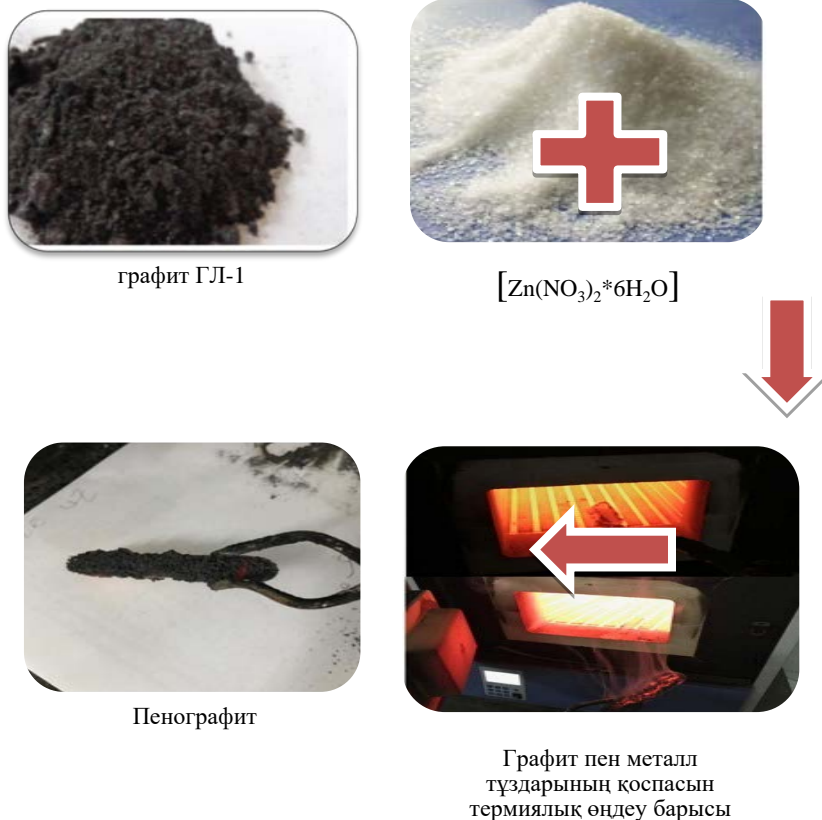
## 2. Зерттеу материалдары мен әдістері

*Пенографитті алу.* Ресей кен орнынан ұнтақталған табиғи графит ГЛ - 1 қолданылды. Пенографитті алу графитті тұздармен араластыру арқылы жүргізілді: графиттің тұздармен араласқан қоспасы массалық қатынаста тұз:графит – 8:2 құрады. Пайдаланылған кристаллогидраттар:  $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ ,  $[FeCl_3 \cdot 6H_2O]$ ,  $[Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ . Кейін алынған  $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ :графит қоспасы алдын ала  $700^0$  С дейін қыздырылған муфель пешінде термиялық өңделінді. Ал  $[FeCl_3 \cdot 6H_2O]$ :графит қоспасы  $650^0$ С және  $[Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ :графит қоспасы  $800^0$ С температурада қыздырылған муфель пешінде термиялық өңделінді.

*Зерттеу әдістері.* Үлгілердің ИК-спектрлері «Mattson» (АҚШ) фирмасының Фурье түрлендіргіші бар UR-20 ИК-спектрометрінде алынды. Сынамалар ұсақталған түйіршік түрінде берілді [14].

Үлгілердің микроқұрылымы мен микроанализі СЭМ Quanta 3D 200i (США) жеделдетілген кернеу 20кВ және қысым 0,003Па жағдайында зерттелінді. Зерттеу кезінде үлгілер мыс ұстағышына клей немесе скотч көмегімен жапсырылды. Арнайы вакуумды құрылғыда, зарядталу эффектісі болмас үшін, үлгілер бетіне қалыңдығы 5-10 нм болатын жұқа алтын қабатын жағады [15].

Раманов спектрлерін зерттеу үшін конфокальды раманов спектрі INTEGRA Spectra қолданылды. Құрылғы келесі параметрлерге ие: лазерлік шағылудың толқын ұзындығы  $\lambda = 473$  нм, аралық  $1-3$   $см^{-1}$ , кеңістіктегі аралық 1 мкм. Тек 500-3500  $см^{-1}$  толындық сандар аралығындағы стокстік компоненттер шашырауы 28 өлшенді. Барлық өлшеулер лазердің тұрақты қуатында жүргізілді. Үлгі лабораториялық шыныға себіліп, спектрометр камерасына енгізілді [14].



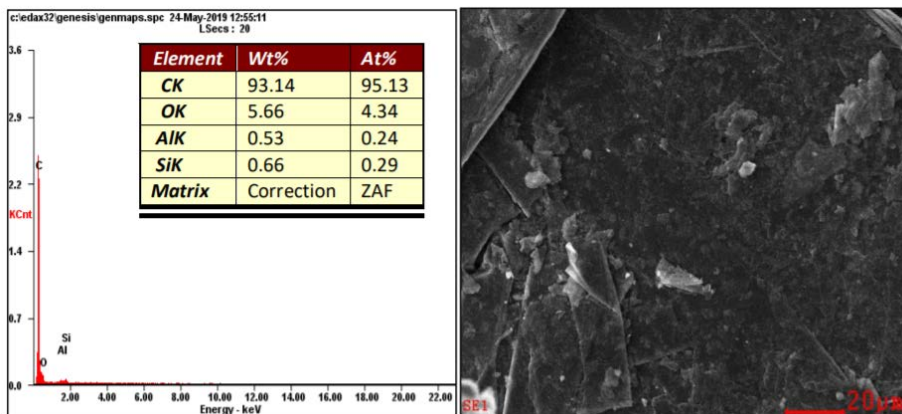
**1-сурет** – Табиғи графиттен пенографит алудың сызбанұсқасы.

### 3. Зерттеу нәтижелері және оларды талдау

Ресей кен орнының ГЛ-1 маркалы табиғи графитінің құрамы анықталды. 1-кестеде ГЛ-1 маркалы графитінің негізгі көрсеткіштері көрсетілген. Кестеде көрсетілгендей көміртек мөлшері 93,14% құрайды. Бұл көрсеткіште графит құрамындағы негізгі элемент көміртек және өзге элементтер қоспасы аз екендігін көрсетеді. Сонымен қатар, энергодисперсионды талдау арқылы графит құрамындағы өзге де элементтердің мөлшері көрсетілген. Жалпы өзге элементтер 6,85% құрайды. Көп бөлігі оттектен тұрады. Оның мөлшері 5,66% құрайды. Сондай ақ, өзге де металл элементтер аз мөлшерде кездеседі.

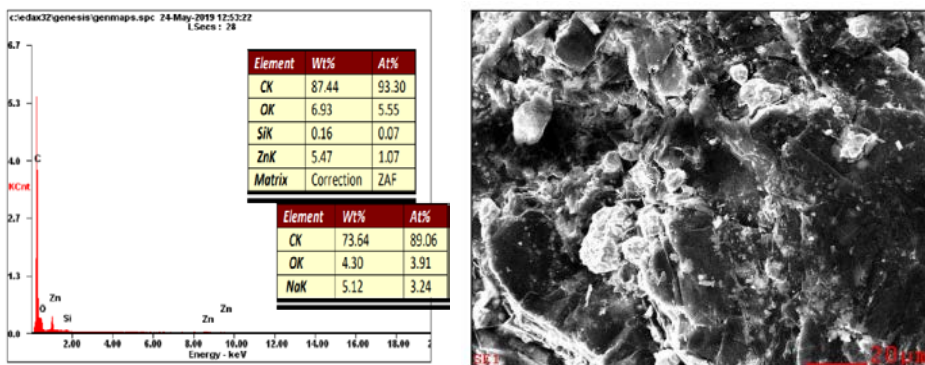
**1-кесте** – ГЛ-1 маркалы графиттің негізгі сипаттамалары

Графит, маркасы	Көміртек мөлшері, %	Меншікті беті, м <sup>2</sup> /г	Бөлшектер өлшемі, мкм	Күлділігі, %	Ылғал мөлшері, %
ГЛ-1	93.14	0.528	0.5-4	10	0.5



2-сурет – ГЛ-1 табиғи графитінің элементтік құрамы және көрінісі.

Табиғи графит және пенографиттің сапалық анализі берілген. 2-суретте көрініп тұрғандай, интенсивті көміртек шыңы байқалады. Бұл, графиттің құрамындағы негізгі элемент көміртек екендігін түсіндіреді. Бұл суреттерде Zn-қа сәйкес келетін шыңдардың пайда болғанын көреміз. Микроанализ нәтижесі, термоөңдеу табиғи графиттің құрамы мен құрылымын өзгерткенін көрсетеді. Жоғары температуралы термиялық әсер ету қоспаның сандық құрамын айтарлықтай өзгертеді және әртүрлі элементтердің құрамы термосоққы температурасына тәуелді. 3-сурет термоөңделген графиттің, яғни пенографиттің EDAX спектрлері көрсетілген.

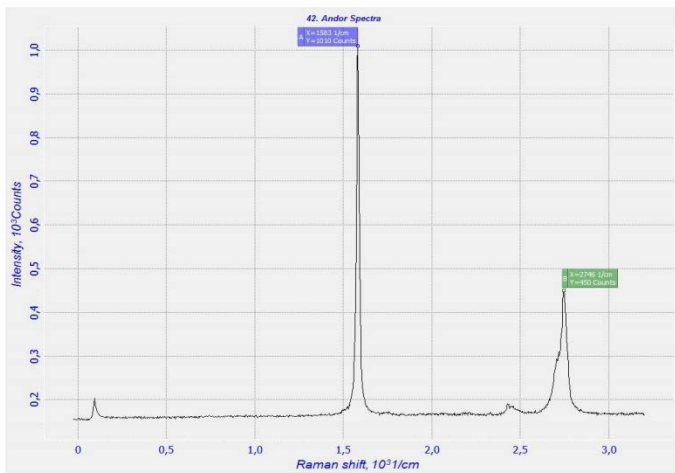


3-сурет – «Графит-  $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ » қоспасынан алынған пенографиттің элементтік құрамы.

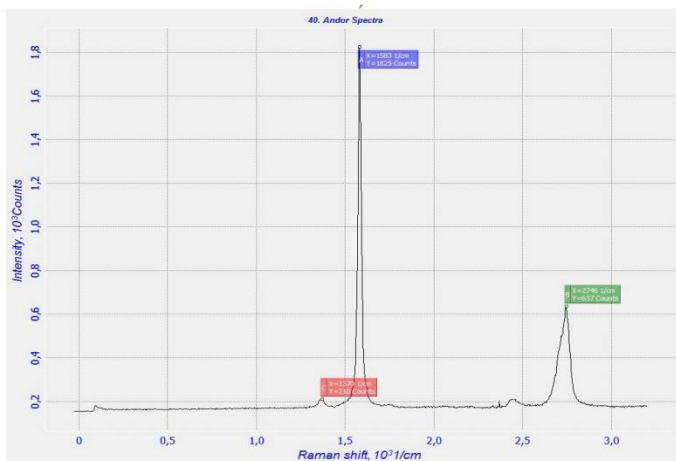
Құрылымы мен морфологиясын зерттеу үшін сканирлеуші электронды микроскопия (СЭМ) әдісі қолданылды. Электронды – микроскопиялық зерттеу нәтижелері графит-  $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$  қоспасынан алынған пенографиттің қалыңдығы 0.1 – 0.2 мкм жұқа қабаттардан тұратын

және 250 нм-ден 5 мкм дейінгі аралықтағы бөлшектер мөлшеріндегі құрылымды сипаттайды. 2-суретте жоғары температурада тұздармен өңделген пенографитте белгілі бір өлшемдері бар айқын бөлшек көріністері байқалып тұр.

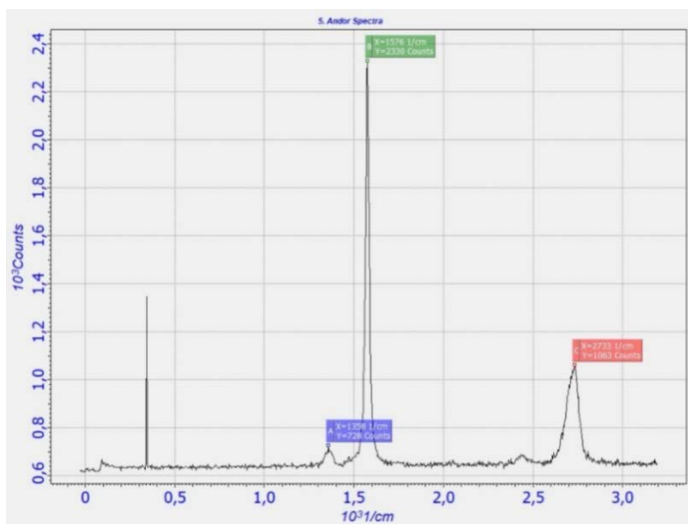
Пенографиттің КШ спектрлерінің анализі арқылы бастапқы графит пен пенографиттің құрылымы анықталды. 1-КШ спектрде  $\sim 1583 \text{ см}^{-1}$  аймағында интенсивті жіңішке G жолағы және екінші ретте күрт асимметриялы, ыдыраған кезде 2D1 мен 2D2 шыңдарына бөлінетін, 2D ( $\sim 2746 \text{ см}^{-1}$ ) жолағы байқалады.



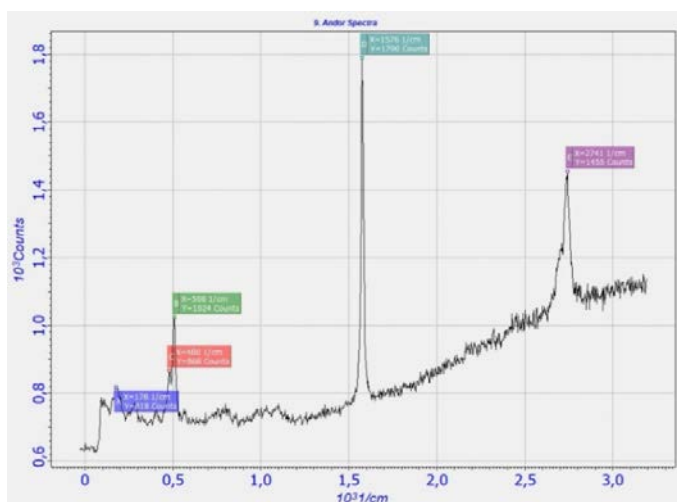
a)



б)



в)



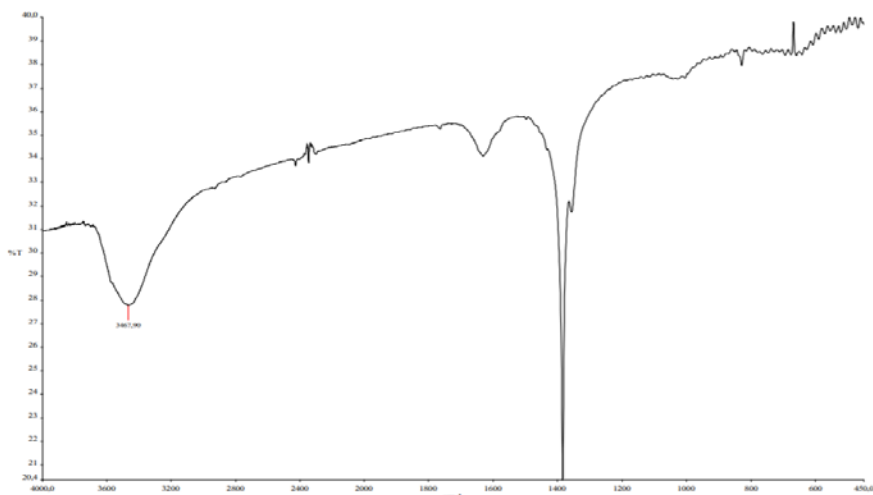
с)

**4-сурет** – Табиғи графит (а) және термиялық өңделген пенографиттің (б)  $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ , (в)  $[FeCl_3 \cdot 6H_2O]$ , (с)  $[Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$  КШ-спектрлері.

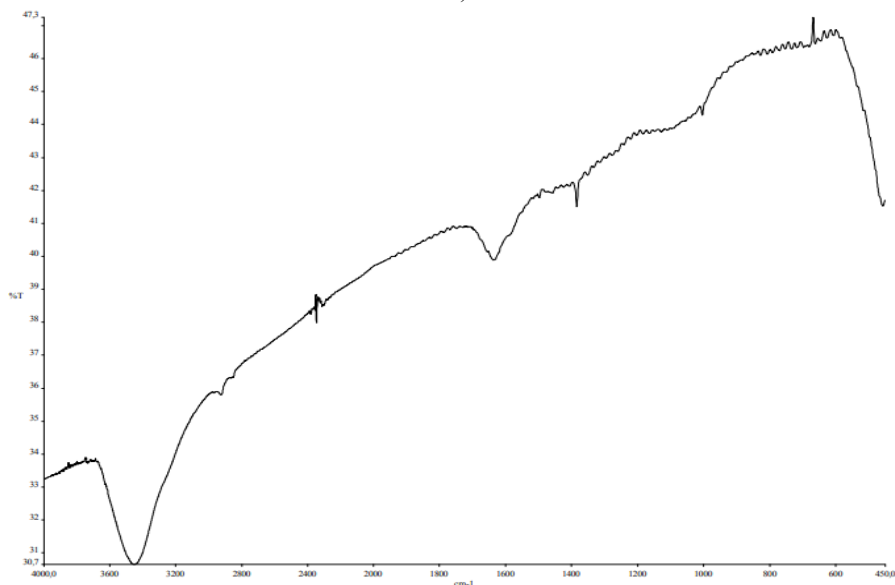
Ақаулар кездесетін графит спектрлерінде немесе кристалл өлшемдері ұсақ болған кезде қосымша сызықтар кездеседі:  $1370\text{ см}^{-1}$  – D1,  $2490\text{ см}^{-1}$  аймағында – D2, сонымен қатар  $1400\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  – D3 және  $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  – D4 аймағындағы әлсіз сызықтар. Пенографиттің ретсіздігі D спектрінде және оның интенсивті өсуінен көрінеді, D сызығының интенсивтілігі артқан сайын, G сызығы кеңейеді. Бірақ D сызығының интенсивтілігі графитте әрдайым G сызығынан төмен.

Жүргізілген зерттеулер, пенографит спектр формаларына байланысты өзгешеленетінін, кристалдық тордың жетілу дәрежесін сандық бағалауға және әртүрлі ақауларды анықтауға мүмкіндік беретін спектральды сипаттамалар жиынтығын көрсетті.

5-сурет табиғи графитпен термиялық өңделген графиттің ИК-спектрлері берілген.



а)



б)

**5-сурет** – (а) табиғи графит және (б) пенографит  $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$  ИК-спектрінің көрінісі.

Бірінші ИК-спектрде  $C = C$  ( $1633 \text{ см}^{-1}$ ) тобы көрсетілген. Интенсивтілігі төмен  $1385 \text{ см}^{-1}$  шыңының болуы  $C(CH_3)_2$  тобының бар екендігін көрсетеді. Ал  $3468 \text{ см}^{-1}$  шыңы О-Н тобының ішкі және молекулааралық орталықтарда Н- тобының валенттік тербелісінің әсерінен мәні осыған тең болатын шың көрсетіліп тұр.

Термиялық өңделген пенографиттің ИК-спектрінде  $3446 \text{ см}^{-1}$  шыңы көрсетілген. О-Н және валенттік тербелістен өзгерген R-H топтарының мәнінен мардымсыз өзгешелігі бар. Және  $1586 \text{ см}^{-1}$  шыңы  $C=C$  тобының бар екенін көрсетіп тұр.

#### 4. Қорытынды

Графит пен тұздар қоспасынан термиялық өңдеу әдісі арқылы пенографит алынды. ИҚ және Раман спектроскопиялары мен сканирлеуші электронды микроскопия ( $CЭМ$ ) әдістерімен бастапқы графит пен пенографиттің құрылымы зерттелді. Электронды – микроскопиялық зерттеу нәтижелері графит -  $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$  қоспасынан алынған пенографиттің қалыңдығы  $0.1 - 0.2 \text{ мкм}$  жұқа қабаттардан тұратын және  $250 \text{ нм}$  ден  $5 \text{ мкм}$  дейінгі аралықтағы бөлшектер мөлшеріндегі құрылымды сипаттады. ИК-спектроскопиясының көмегімен графит бетінде, термиялық өңдеу барысында графиттің көлемінің ісінуіне әсер ететін,  $C=C$ ,  $C(CH_3)_2$ ,  $NO_2$  және тағы басқа топтардың болатыны анықталынды. Пенографиттің КІШ спектрлерінің анализі арқылы бастапқы графит пен пенографиттің құрылымы зерттелді. Элементтік анализ арқылы алынған пенографиттің құрамындағы Zn мөлшері  $5.47\%$  болатындығы дәлелденді. Термиялық өңдеу әдісі арқылы графит +  $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$  композитті материал алынды.

#### Information about authors:

Orynbay N.A. – Master's student; e-mail: 98nurgul@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6286-2384>

Kudaibergenov K.K. – Senior Lecturer, Doctor PhD; e-mail: kenes\_85\_85@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5444-0314>

Doszhanov Ye. O. – Doctor PhD, acting professor of the UNESCO Department of sustainable development; e-mail: doszhanov\_yerlan@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3454-8889>

Mansurov Z.A. – Dr. of Chemical Sciences, Professor, General director of RSE «Institute of combustion problems», e-mail: mansurov@kaznu.kz; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8956-216X>

#### Әдебиеттер тізімі

1. Нысанбаева Г.Р., Тұрсынбек С., Әбдіразақ А., Құдайжбергенев Қ.К., Оңғарбаев Е.К., Мансұров З.А., Любчик С.Б. Су бетіндегі мұнайды бейтараптандыру және өмірдің жаңа тиімді реагентті орналастыру табуы. *Каз. Хим Журн.*, **2016**, 3(55), 40-45.

2. Нысанбаева Г.Р., Тұрсынбек С., Кудайбергенев К.К., Оңғарбаев Э.К., Турешова Г.О., Мансұров З.А., Любчик С. Создание нового эффективного реагента для нейтрализации последних результатов развития. *Промышленность Казахстана*, **2016**, 1 (94), 61-63.



3. Ubbelohde A.R., Lewis F.H. Graphite and its crystal compounds. *Oxford, Clarendon Press*, **1960**, 230.
4. Enoki T., Suzuki M., Endo M. Graphite intercalation compounds and applications. *Oxford, University Press*, **1930**, 433.
5. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энцикл, **1988**, 1, 623.
6. Celzard A., Mareche J.F., Furdin G. Modelling of exfoliated graphite. *Progress in Materials Science*, **2005**, 50, 93-179.
7. Parvez K., Wu Z.S., Li R., Liu X., Graf R., Feng X., Müllen K. Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 6083–6091.
8. Sridhar V., Jeon J., Oh I. Synthesis of graphene nano-sheets using eco-friendly chemicals and microwave radiation. *Carbon*, **2010**, 48(10), 1007-1009.
9. Falcao E.H., Blair R.G., Mack J.J., Viculis I.M., Kwon C., Bendicov M. Microwave exfoliation of a graphite intercalation compounds. *Carbon*, **2007**, 45(6), 1367-1369.
10. Ebert L.B. Intercalation compounds of graphite. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **1976**, 6, 181-211.
11. Herold A., Furdin G., Guerard D., Nachim L., Nadi N.E., Vangelisti R. Some aspects of graphite intercalation compounds. *Annales de Physique*, **1986**, 11.
12. Сорокина Н.Е., Авдеев В.В., Тихомиров А.С., Лутфуллин М.А., Сайдаминов М.И. Композиционные наноматериалы на основе интеркалированного графита. Москва, **2010**. 50.
13. Киреев А.А. Разработка способа получения расширенного графита. Челябинск, ЮУрГУ, ЕТ, **2017**, 52.
14. Hongmei Zhao, Xiuyan Pang, Zhixiao Zhai. Preparation and Antiflame Performance of Expandable Graphite Modified with Sodium Hexametaphosphate. *Journal of Polymers*, **2015**. Article ID 821297. DOI: <https://doi.org/10.1155/2015/821297>
15. Мухамадеева А.А. Исследования в области получения расширенного графита, Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-243м, **2017**, 92 с.

### Резюме

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ТЕРМОУДАРА И ИХ СВОЙСТВА

**Н.А. Орынбай, К.К. Кудайбергенов, Е.О. Досжанов, З.А. Мансуров**

*АО «Казахский национальный университет им. аль-Фараби», Алматы, Казахстан,*

*Институт проблем горения, Алматы, Казахстан*

*E-mail: 98nurgul@mail.ru*

Методом термической обработки из смеси графита и солей был получен пенографит и определены условия его эффективного получения. Определен состав природного графита марки ГЛ-1 российского месторождения. Исследование показывает, что основным элементом в графите является смесь углерода и других элементов. Анализом энергодисперсионным было показано содержание других элементов в графите. Установлено содержание Zn в пенографите, полученном с помощью элементного анализа. Кроме того, исследованы физико-химические свойства термообработанного графита. С помощью ИК-спектроскопии было установлено, что на поверхности пенографита находятся различные группы. Анализ КШ-спектров пенографита позволил определить структуру графита и пенографита. Проведенные исследования показали, что пенографит отличается в зависимости от форм спектра, набор спектральных характеристик, позволяющих количественно оценить степень зрелости кристаллической решетки и выявить различные дефекты. Раман спектроскопия для полного понимания результатов анализа были проведены исследования сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на слоистую структуру пеногра-

фита. Результат микроанализа, термообработки показывает, что природный графит изменил состав и структуру. Установлено, что высокотемпературное термическое воздействие существенно изменяет количественный состав смеси и содержание различных элементов зависит от температуры термоудара. Показаны спектры EDAX термообработанного графита.

**Ключевые слова:** графит, пенографит, кристаллогидрат.

### Abstract

## OBTAINING OF COMPOSITE MATERIALS BY THERMAL SHOCK AND THEIR PROPERTIES

*N.A. Orynbay, K.K. Kudaibergenov, E.O. Doszhanov, Z.A. Mansurov*

*JSC «Al-Farabi Kazakh National University», Almaty, Kazakhstan,*

*Institute of Burning Problems, Almaty, Kazakhstan*

*E-mail: 98nurgul@mail.ru*

By the method of heat treatment, a mixture of graphite and salts was obtained from the foam graphite and the conditions for its effective production were determined. The composition of natural graphite of the GL-1 grade of the Russian deposit was determined. The study shows that the main element in graphite is a mixture of carbon and other elements. The analysis of energy dispersions showed the content of other elements in graphite. The content of Zn in the penografite obtained by elemental analysis was determined. In addition, the physicochemical properties of heat-treated graphite were investigated. Using IR spectroscopy, it was found that there are different groups on the surface of the penografite. Analysis of the CS-spectra of penografite allowed us to determine the structure of graphite and penografite. The conducted studies have shown that penografite differs depending on the forms of the spectrum, a set of spectral characteristics that allow us to quantify the degree of maturity of the crystal lattice and identify various defects. Raman spectroscopy for a full understanding of the results of the analysis, studies were carried out scanning electron microscopy (SEM) on a layered structure of penografita. The result of microanalysis and heat treatment shows that natural graphite has changed its composition and structure. It is established that the high-temperature thermal effect significantly changes the quantitative composition of the mixture and the content of various elements depends on the temperature of the thermal cover. The EDAX spectra of heat-treated graphite are shown.

**Keywords:** graphite, expanded graphite, crystal hydrate.

### References

1. Nysanbaeva G.R., Tursynbek S., Abdirazak A., Kudajbergenov K.K., Ongarbaev E.K., Mansurov Z.A., Ljubchik S.B. Su betindegi munajdy bejtaraptandyru yshin zhana tiimdi reagentti ojlap tabu. *Chem. J. Kaz.*, **2016**, 3(55), 40-45. (In Kaz.).
2. Nysanbaeva G.R., Tursynbek S., Kudajbergenov K.K., Ongarbaev E.K., Tureshova G.O., Mansurov Z.A., Ljubchik S. Sozdanie novogo jeffektivnogo reagenta dlja nejtralizacii posledstvij avarij, svjazannyh s razlivami nefi na poverhnosti vody. *Promyshlennost' Kazahstana*, **2016**, 1(94), 61-63. (In Russ.).

3. Ubbelohde A.R., Lewis F.H. Graphite and its crystal compounds. *Oxford, Clarendon Press, 1960*, 230.
4. Enoki T., Suzuki M., Endo M. Graphite intercalation compounds and applications. *Oxford, University Press, 1930*, 433.
5. Himicheskaja jenciklopedija. M.: Sov. jencikl, **1988**, *1*, 623. (In Russ.).
6. Celzard A., Mareche J.F., Furdin G. Modelling of exfoliated graphite. *Progress in Materials Science, 2005*, *50*, 93-179.
7. Parvez K., Wu Z.S., Li R., Liu X., Graf R., Feng X., Müllen K. Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts. *J. Am. Chem. Soc., 2014*, *136*, 6083–91.
8. Sridhar V., Jeon J., OhI. Synthesis of graphene nano-sheets using eco-friendly chemicals and microwave radiation. *Carbon, 2010*, *48(10)*, 1007–1009.
9. Falcao E.H., Blair R.G., Mack J.J., Viculis I.M., Kwon C., Bendicov M. Microwave exfoliation of a graphite intercalation compounds. *Carbon, 2007*, *45(6)*, 1367–1369.
10. Ebert L.B. Intercalation compounds of graphite. *Ann. Rev. Mater. Sci., 1976*, *6*, 181-211.
11. Herold A., Furdin G., Guerard D., Hachim L., Nadi N.E., Vangelisti R. Some aspects of graphite intercalation compounds. *Annales de Physique, 1986*, 11.
12. Sorokina N.E., Avdeev V.V., Tihomirov A.S., Lutfullin M.A., Saidaminov M.I. Kompozicionnye nanomaterialy na osnove interkalirovannogo grafita. Moskva, **2010**, 50. (In Russ.).
13. Kireev A.A. Razrabotka sposoba poluchenija rasshirennogo grafita. Cheljabinsk, JuUrGU, ET, **2017**, 52. (In Russ.).
14. Hongmei Zhao, Xiuyan Pang, Zhixiao Zhai. Preparation and Antiflame Performance of Expandable Graphite Modified with Sodium Hexametaphosphate. *Journal of Polymers, 2015*. Article ID 821297. DOI: <https://doi.org/10.1155/2015/821297>
15. Mukhamadeeva A.A. Issledovanija v oblasti poluchenija rasshirennogo grafita Chelyabinsk: YURGU, ET-243m, **2017**, 92 p. (In Russ.).

## СИНТЕЗ ПОЛИИМИДОВ АРИЛАЛИЦИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

*А.В. Дружинина*<sup>1,\*</sup>, *М.Ш. Сулейменова*<sup>1</sup>, *О.А. Алмабеков*<sup>1</sup>, *А.К.Кусаинова*<sup>2</sup>

<sup>1</sup>АО «Алматинский Технологический Университет», Алматы, Казахстан,  
<sup>2</sup>АО «Казахский Национальный Медицинский Университет им С. Д. Асфендиярова»,  
Алматы, Казахстан

\*E-mail: [nasta4330@gmail.com](mailto:nasta4330@gmail.com)

**Резюме:** В статье приведены способы получения полимерных материалов на основе диангидридов тетракарбоновых кислот, полученных при фотохимическом или солнечном облучении из фурана и малеинового ангидрида. Подробно изучена методика синтеза ариналицических полиимидов на основе ангидрид 7-оксобицикло (2,2,1)-гептен-2,3-дикарбоновой кислоты (МАФ) и диаминов: диаминодифенилоксида (ДАДФО) и диокситрифенилдиамина (ДОТФДА) в полярных апротонных растворителях амидного типа в присутствии катализатора основного типа: триметиламина. Природа и реакционная способность исходных мономеров оказывают влияние на процесс получения полиимидов. Найденны оптимальные условия получения полиимидов со значениями характеристической вязкости 1.30-1.64 дл/г. Исследованы физико-химические, электрические и термические свойства синтезированных полиимидов. Установлено, что они обладают повышенной эластичностью, высокой прочностью на разрыв. Удлинение при разрыве полиимидных пленок достигает 30-43%, прочность на разрыв составляет 130-180 МПа. По электрическим свойствам данные полиимиды относятся к разряду среднечастотных диэлектриков. Кроме того, они отличаются термопластичностью в интервале от 210 °С до 250 °С, обладают термостойкостью и не разлагаются при нагревании на воздухе до температур 335-390 °С, а наличие оксидных групп в структуре полимеров способствует повышению растворимости полиимидов.

**Ключевые слова:** полиимиды, диангидриды, малеиновый ангидрид, полимерные материалы, фуран.

### 1. Введение

Создание современных полимерных материалов, обладающих ценными физико-химическими, термопластичными и растворимыми свойствами, является одной из актуальных задач. В этом направлении особый интерес представляют полиимиды ариналицического строения [1,2].

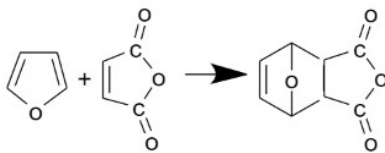
**Citation:** Druzhinina A.V., Suleimenova M.Sh., Almabekov O.A., Kusainova A.K.. Synthesis of polyimides of aryl acyclic structure. *Chem. J. Kaz.*, **2021**, 2(74), 124–132. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.34>

В настоящей работе авторами предложен синтез алициклических и циклоалифатических полиимидов, что позволяет получать высокомолекулярные растворимые полимеры с комплексом ценных свойств. Наличие в полиимидной структуре алициклических и алифатических фрагментов придает полимерам плавкость, растворимость, текучесть, что является важным преимуществом при технологической переработке пластмасс. В качестве исходного соединения для синтеза мономеров рассматриваются фуран и дихлормалеиновый ангидрид. Алициклические диангидриды тетракарбоновых кислот синтезировали фотохимическим способом и солнечным облучением [5]. В Казахстане отсутствует собственное производство исходных мономеров для получения полимеров на основе диангидридов тетракарбоновых кислот. Авторами разработаны условия их получения с использованием возобновляемого энергоресурса – солнечной энергии.

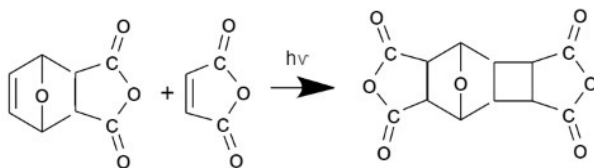
## 2. Экспериментальная часть

Схемы получения диангидридов представлены ниже:

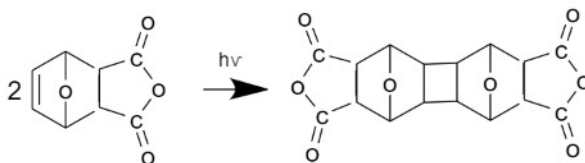
1. Ангидрид 7-оксобикало (2,2,1)-гептен -2,3-дикарбоновой кислоты (МАФ);



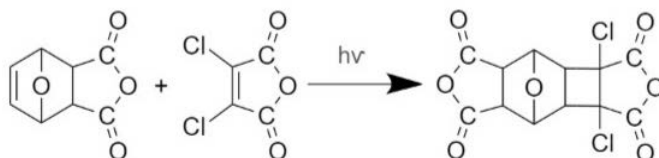
2. Диангидрид 9-оксотрицикло -(4,2,1<sup>1,6</sup>,0<sup>2,5</sup>) -нонан-3,4,7,8-тетракарбоновой кислоты (АФ);



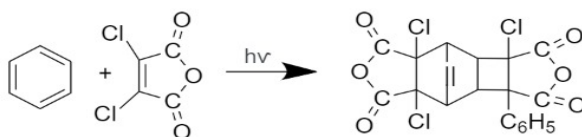
3. Диангидрид 9,14-диоксопентанцикло-(8,2,1<sup>1,11</sup>,1<sup>4,7</sup>,0<sup>2,10</sup>,0<sup>3,8</sup>)-тетрадекан-5,6,12,13-тетракарбоновой кислоты (ДОБГ);



4. Диангидрид 3,4-дихлор-9-оксотрицикло-(4,2,1<sup>1,6</sup>,0<sup>2,5</sup>)-нонан-3,4,7,8-тетракарбоновой кислоты (АФДХ);



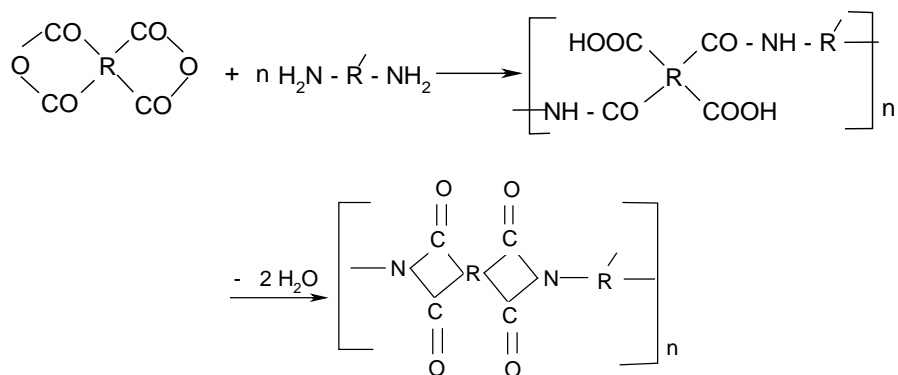
5. Диангидрид 3,7,8-трихлор-4-фенил-трицикло-(4,2,2<sup>1,6</sup>,0<sup>2,5</sup>)-дец-9-ен-3,4,7,8-тетракарбоновой кислоты (АБДХ);



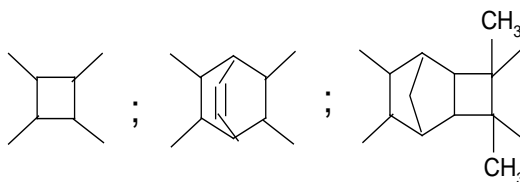
При выполнении экспериментальных работ использовали полный солнечный спектр. Ультрафиолетовая граница спектра дневного света находится около 290 нм, для осуществления процесса применялись также и гелиореакторы, изготовленные из кварцевого или пирексового стекла, пропускающие свет выше 280 нм и обеспечивающие соблюдение необходимого для фотохимической реакции режима. Выходы фотоаддуктов при естественном солнечном облучении составляют 50-70%, что значительно ниже облучения в гелиореакторах (выход составлял 80-90%). Сравнительно небольшой выход объясняется несколькими факторами: закономерностями спектрального распределения солнечной энергии, ее зависимости от высоты подъема солнца в течение светового времени и концентрационной неравномерностью реакционного раствора (в связи с этим были применены магнитные мешалки, а также барботирование инертным газом). Подобраны оптимальные условия синтеза фотоаддукта на основе фурана и дихлормалеинового ангидрида.

Установлено, что на образование фотоаддуктов влияют природа и концентрация сенсibilизатора (бензофенона), продолжительность облучения, среднесуточная температура. Оптимальными являются следующие условия: мольное соотношение фуран: дихлормалеиновый ангидрид равное 1:10, концентрация сенсibilизатора 0.75 моля, продолжительность облучения 6 сут при среднесуточной температуре 22-25°C. Исследования проводились в г. Алматы и ее окрестностях.

На основе синтезированных диангидридов и различных ароматических диаминов получены полиамидокислоты, которые синтезировали двухстадийным способом в среде апротонных полярных растворителей по следующей схеме:



где R -



R<sup>1</sup> – ароматические диамины типа:

-Ar- X- Ar-, -Ar- X-Ar -X-, -Ar -X-, где X = -O-, -CH<sub>2</sub>-, -S- .

Для полиамидокислот найдены оптимальные условия их синтеза. Полиамидокислоты (ПАК) получали в мягких условиях. В процессе выполнения экспериментальных исследований было найдено, что полиимиды с наибольшими значениями приведенной вязкости образуются при концентрации мономеров 25 масс. %, температуре 30 °С за 2 ч. Для реакции полиацилирования в качестве диаминных компонентов были использованы диаминодифенилоксид (ДАДФО) и диокситрифенилдиамин (ДОТФДА). В качестве ацилирующего компонента использовали ангидрид 7-оксобицикло(2,2,1)-гептен-2,3-дикарбоновой кислоты (МАФ). В оптимальных условиях синтезированы полиимиды (ПИ) со значениями вязкости 1.30 – 1.64 дл/г.

### 3. Результаты и их обсуждение

Особенности строения исходных мономеров, способ синтеза и некоторые другие факторы определяют термические, химические, физико-механические и электрические свойства конечных полимеров.

На основании анализа термографических кривых была дана оценка термической устойчивости синтезированных полиимидов. Установлено, что полиимиды устойчивы на воздухе в интервале температур от 335 до 390 °С. Исследование термомеханических свойств показало, что синтезированные нами полиимиды являются термопластичными, их температуры размягчения находятся в интервале температур 250-280 °С, а температуры разложения в районе 395 °С. При изучении физико-механических свойств

полиимидов установлено, что они обладают повышенной эластичностью, высокой прочностью на разрыв. Удлинение при разрыве полиимидных пленок достигает 30-43%, прочность на разрыв составляет 130-180 МПа. Более эластичными являются полиимиды, синтезированные с использованием диокситрифенилдиамин (ДОТФДА), что может быть обусловлено большой гибкостью макромолекул.

Наличие в полиимидной структуре алициклических и алифатических фрагментов придает полимерам плавкость, растворимость, текучесть, что является важным преимуществом при технологической переработке пластмасс.

В процессе выполнения экспериментальных исследований было найдено, что полиимиды с наибольшими значениями приведенной вязкости образуются при концентрации мономеров 25 масс.%, температуре 110 °С за 3 ч. В оптимальных условиях синтезированы ПИ со значениями вязкости 1.30 – 1.64 дл/г.

С целью количественной оценки каталитического влияния на процесс образования полиимидов были проведены кинетические исследования с привлечением методов УФ- и ИК-спектроскопии. Реакция ацилирования подчиняется закономерностям реакций второго порядка, как в отсутствие, так и в присутствии катализатора - триметиламина [3,4].

Константы скорости реакции ацилирования при температуре 110 °С для реакции ангидрид 7-оксобицикло (2,2,1)-гептен -2,3-дикарбоновой кислоты (МАФ) с ДАДФО и ДОТФДА в присутствии третичных аминов приведены в таблице 1.

**Таблица 1** – Константы скорости ацилирования ДАФБ и ДОТФДА диангидридом МАФ в присутствии 15 масс.% ТМА при температуре 110 °С

Диамин	$K \cdot 10^3, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	
	Без катализатора	Катализатор ТМА
ДАДФО	6.8	12.4
ДОТФДА	8.6	16.6

Полученные результаты позволяют констатировать, что природа и реакционная способность исходных мономеров оказывает влияние на процесс получения полиимидов при одностадийном синтезе. Проведенные нами исследования показали, что третичные амины оказывают каталитическое влияние на реакции превращения О-карбоксамидных фрагментов в имидные циклы. Анализ данных показывает, что в присутствии аминов скорость каталитического превращения полиамидокислотных звеньев в имидные увеличивается (при температуре 110 °С  $K \cdot 10^3 = 12.4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $E_a = 29.2 \text{ кДж/моль}$ , тогда как без катализатора  $K \cdot 10^3 = 6.8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $E_a = 40.2 \text{ кДж/моль}$ . Уменьшение  $E_a$  и увеличение константы скорости в триметиламине объясняется его высокой каталитической активностью.



Особенности строения исходных мономеров, способ синтеза и некоторые другие факторы определяют термические, химические, физико-механические и электрические свойства конечных полимеров.

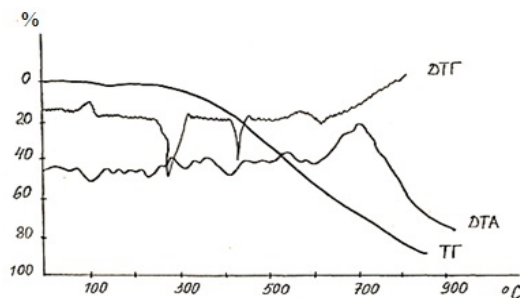
На основании анализа термографических кривых (таблица 2, рисунки 1 и 2) была дана оценка термической устойчивости синтезированных полиимидов. Установлено, что полиимиды устойчивы на воздухе в интервале температур от 335 °С до 390 °С.

**Таблица 2** – Результаты термоустойчивости полиимидов

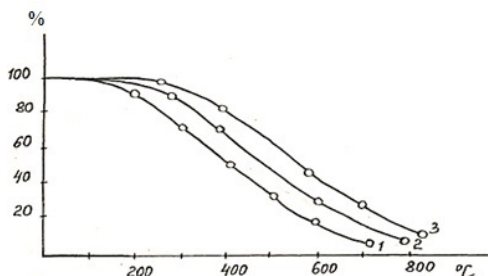
Потери массы при тах, %	Температура максимума	
	МАФ+ДАДФО	МАФ+ДОТФДА
1	95	90
2	260	160
3	475	455

Как видно, термостабильность полимеров в окислительной среде убывает в ряду МАФ+ДАДФО –МАФ+ДОТФДА (260°С –160°С).

Из результатов исследования видно, что природа полиимида оказывает существенное влияние прежде всего на температуру начала термодеструкции.



**Рисунок 1** – Зависимость потери массы (%) ЭДИДФОАБ от температуры (°С).



**Рисунок 2** – Зависимость потери массы(%) эпоксидных смол от температуры(°С):  
1 – ЭДИДФОАИПБ, 2 – ЭДИДФОАХБ, 3 – ЭДИДФОАБ.

Полиимиды отличаются хорошей растворимостью. Более растворимыми являются полиимиды, полученные одностадийным методом: растворимость в ДМАА (диметилацетамид) достигает 40%. Хорошая растворимость полиимидов, полученных из указанных мономеров, объясняется их аморфной структурой.

По электрическим свойствам синтезированные полиимиды относятся к разряду среднечастотных диэлектриков, что позволяет рекомендовать их в качестве электроизоляционных материалов. Наиболее перспективные термоогнестойкие полимерные материалы получают на основе этих полиимидов (термостойкие лаки, эмали, пленки, покрытия и различные пластики конструкционного назначения).

#### 4. Заключение

1. Изучен метод синтеза арилалициклических полиимидов на основе ангидрид 7-оксобицикло (2,2,1)-гептен-2,3-дикарбоновой кислоты (МАФ) и диаминов диаминодифенилоксида (ДАДФО) и диокситрифенилдиамина (ДОТФДА) в полярных апротонных растворителях амидного типа в присутствии катализатора основного типа: триметиламина.

2. Найдены оптимальные условия получения полиимидов со значениями характеристической вязкости 1.30 – 1.64 дл/г.

3. Исследованы физико-химические, электрические и термические свойства синтезированных полиимидов. Показано, что эти полиимиды отличаются термопластичностью в интервале от 210 °С до 250 °С, обладают термостойкостью и не разлагаются при нагревании на воздухе до температур 335-390 °С, а наличие оксидных групп в структуре полимеров способствует повышению растворимости полиимидов.

#### Information about authors:

Druzhinina A.V. – Undergraduate; e-mail: nasta4330@gmail.com; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-6928-4633>

Suleimanova M.Sh – Cand. of Chemical Sciences, Head of the Department of Chemistry, Chemical Technology and Ecology, Associate Professor; e-mail: s.mariyash@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5455-6475>

Almabekov O.A. – Dr. of Chemical Sciences, Professor, Associate Professor; e-mail: almabekov1942; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4777-8691>

Kusainova A.K.. – Cand. of Chemical Sciences, Associate Professor; e-mail: almabekov1942; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4777-8691>

#### Список литературы

1. Жубанов Б.А., Алмабеков О.А., Шпильман Н.Ю. Синтез и исследование мономеров иполимеров, **1983**, 59-72.

2. Баймаханов Г.А., Маймаков Т.П., Шайхутдинов Е.М., Алмабеков О.А. Одностадийный синтез полиимидов на основе диэфиров трициклодеценкарбоновых кислот. *Вестник КазНУ им. аль-Фараби, Сер. Хим.* **2002**, 32(26), 131-135.

3. Жубанов Б.А., Алмабекова А.А., Нурсултанов М., Алмабеков О.А., Шпильман Н.Ю., Кусаинова А.К. Одностадийный синтез гибкоцепных арилатициклических полиимидов, Материалы Международного симпозиума «Современные проблемы высшего образования и науки в области химии и химической инженерии», *Materialy Mezhdunarodnogo simpoziuma «Sovremennye problemy vysshego obrazovaniya i nauki v oblasti himii i himicheskoy inzhenerii»* [Materials of the Int. Symp. "Modern problems of higher education and science in the field of chemistry and chemical engineering"]. Алматы, **2013**, 74-76.

4. Жубанов Б.А., Алмабекова А.А., Нурсултанов М., Алмабеков О.А., Ибрашева Р.К., Кусаинова А.К. Закономерности синтеза полиимидов на основе диангидридов бутантетракарбоновых кислот. Материалы Международного симпозиума «Современные проблемы высшего образования и науки в области химии и химической инженерии», *Materialy Mezhdunarodnogosimpoziuma «Sovremennye problemy vysshego obrazovaniya i nauki v oblasti himii i himicheskoy inzhenerii»*, Алматы, **2013**, 72-74.

### Түйіндеме

### АРИЛАЛИЦИКЛДІ ҚҰРЫЛЫМДЫ ПОЛИИМИДТЕР СИНТЕЗІ

**А.В. Дружинина<sup>1,\*</sup>, М.Ш. Сулейменова<sup>1</sup>, О.А. Алмабеков<sup>1</sup>, А.К. Кусаинова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>АО «Алматы технологиялық университеті», Алматы қ., Қазақстан Республикасы,

<sup>2</sup>«С. Д. Асфендияров атындағы Қазақ ұлттық медициналық университеті» АҚ, Алматы, Қазақстан Республикасы

\*E-mail: nasta4330@gmail.com

Мақалада фуран мен малеин ангидридінен фотохимиялық немесе күн сәулесімен алынған тетракарбон қышқылдарының диангидридтері негізінде полимерлі материалдарды алу әдістері келтірілген. Ангидрид 7-оксобицикло (2,2,1)-гептен - 2,3-дикарбоновой кислоты (МАФ) және диамин диаминодифенилоксид (ДАДФО) және диокситрифенилдиамин (ДОТФДА) негізінде арил-алициклді полиимидтерді амидті типті полярлы апротонды еріткіштерде негізгі типті катализатор:триметил-аминнің қатысуымен синтездеу әдістемесі егжейтегжейлі зерттелген. Бастапқы мономерлердің табиғаты мен реактивтілігі полиимидтерді алу процесіне әсеретеді.

1.30-1.64 дЛ/г сипаттамалық тұтқырлық мәні бар полиимидтерді өндірудің оңтайлы шарттары табылды. Синтезделген полиимидтердің физика-химиялық, электрлік және термиялық қасиеттері зерттелді. Олардың жоғары эластикалық және үзілуге жоғары беріктілігі анықталды.

Полиимидті қабықшаларды жырту кезінде ұзару 30-43% жетеді, созылу күші 130-180 МПа құрайды. Электрлік қасиеттері бойынша бұл полиимидтер орташа жиілікті диэлектриктер санатына жатады. Сонымен қатар, олар 210 °С-тан 250 °С-қа дейінгі аралықта термопластикалық қасиеттерімен ерекшеленеді, ыстыққа төзімді және ауада 335-390 °С температураға дейін қызған кезде ыдырамайды, полимерлер құрылымында оксидтік топтардың болуы полиимидтердің ерігіштігін арттыруға көмектеседі.

**Түйінді сөздер:** полиимидтер, ангидридтер, малеин ангидриді, полимерлі материалдар, фуран.

## Abstract

## SYNTHESIS OF POLYIMIDES OF ARILACYCLIC STRUCTURE

A.V. Druzhinina<sup>1,\*</sup>, M.Sh. Suleimenova<sup>1</sup>, O.A. Almabekov<sup>1</sup>, A.K. Kusainova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>AO «Almaty Technological University», Almaty, Kazakhstan,

<sup>2</sup>JSC «S.D. Asfendiyarov Kazakh National Medical University», Almaty, Kazakhstan

\*E-mail: nasta4330@gmail.com

The article describes methods for producing polymeric materials based on tetracarboxylic acid dianhydrides obtained by photochemical or solar irradiation from furan and maleic anhydride. The procedure of synthesis of aryl-alicyclic polyimides based on 7-oxodicyclo (2,2,1)-hepten -2,3- dicarboxylic acid(MAF) and diaminodiphenyl oxide diamines (DADFO) and dioxytriphenyldiamine (DOTFDA) in polar aprotic amide-type solvents has been studied in detail in the presence of a basic catalyst type: trimethylamine. The nature and reactivity of starting monomers affect the process of obtaining polyimides. The optimal conditions for obtaining polyimides with intrinsic viscosity values of 1.30-1.64 dl/g have been found. Physicochemical, electrical and thermal properties of the synthesized polyimides have been investigated. It was found that they have increased elasticity, high tensile strength. Elongation at break of polyimide films reaches 30-43%, tensile strength is 130-180 MPa. According to their electrical properties, these polyimides are classified as medium-frequency dielectrics. In addition, they differ in thermoplasticity in the range from 210 °C to 250 °C, have thermal stability and do not decompose at heating in air to temperatures of 335-390 °C, and the presence of oxide groups in the structure of polymers increases the solubility of polyimides.

**Keywords:** polyimides, dianhydrides, maleic anhydride, polymeric materials.

## References

1. Zhubanov B.A., Almabekov O.A., Shpil'man N.Yu. *Synthesis and research of monomers and polymers*, Almaty, **1983**, 59-72. (In Russ.).
2. Bajmahanov G.A., Majmakov T.P., Shajhutdinov E.M., Almabekov O.A. One-step synthesis of polyimides based on diesters of tricyclodecene carboxylic acids, *Vestnik KazNU im. al'-Farabi, Ser. Him.* **2002**, 32 (26), 131-135. (In Russ.).
3. Zhubanov B.A., Almabekova A.A., Nursultanov M., Almabekov O.A., Shpil'man N.Yu., Kusainova A.K. One-step synthesis of flexible-chain aryl-alicyclic polyimides, *Materialy Mezhdunarodnogo simpoziuma «Sovremennye problem vysshego obrazovaniya i nauki v oblasti himii i himicheskoy inzhenerii»* [Materials of the Int. Symp. "Modern problems of higher education and science in the field of chemistry and chemical engineering"]. Almaty, **2013**, 74-76. (In Russ.).
4. Zhubanov B.A., Almabekova A.A., Nursultanov M., Almabekov O.A., Ibrasheva R.K., Kusainova A.K. Regularities of the synthesis of polyimides based on dianhydrides of butane tetracarboxylic acids, *Materialy Mezhdunarodnogo simpoziuma «Sovremennye problemy vysshego obrazovaniya i nauki v oblasti himii i himicheskoy inzhenerii»* [Materials of the Int. Symp. "Modern problems of higher education and science in the field of chemistry and chemical engineering"]. Almaty, **2013**, 72-74. (In Russ.).

## МАЗМҰНЫ – СОДЕРЖАНИЕ – CONTENTS

<i>Мұқанова Г.А., Тілеужанова М.А., Садықов Қ.А.</i> Алақол су алабы геожүйелерінің экологиялық жағдайы.....	5
<i>Imangazy A.M.</i> Obtaining of mesophase pitches from coal tar.....	14
<i>Кайукова Л.А., Байтурсынова Г.Р., Yergaliyeva E.M., Zhaksylyk B.A., Yelibayeva N.S., Kurmangaliyeva A.B.</i> Arylsulphonates of spiropyrazolines and O-tosilate- $\beta$ -(benzimidazol-1-yl)propioamidoxime as the products of $\beta$ -aminopropioamidoximes tosylation.....	21
<i>Soboleva E.A., Visurkhanova Ya.A., Ivanova N.M., Beisenbekova M.E., Kenzhetaeva S.O.</i> Ultrafinecopper and nickel powders in the electro-catalytic hydrogenation of organic compounds.....	32
<i>Мылтықбаева Ж.К., Ешова Ж.Т., Сейсембекова А.Б., Смайыл М.Б.</i> "Солтүстік Бозашы" мұнай-газ ауданы мұнайынан экстракция әдісімен ванадилпорфирин кешендерін бөлу және концентрациясын анықтау.....	8
<i>Tarbanov A.O., Khabiev A.T., Ayapbergenov Ye.O.</i> Prevention of inorganic scale formation in the Uzen and Zhetybai fields by using of salt deposition inhibitors.....	60
<i>Smailov B.M., Beisenbayev O.K., Tleuov A.S., Zakirov B.S., Taspolatova A.M., Tasybetova A.Zh., Esirkepova M.M., Kantureeva G.O.</i> Kinetic research on the obtaining of potassium humate from brown coal of the Lenger deposit.....	72
<i>Базарбаева Т.А., Рахышова Б.Д., Ошақбай А.А.</i> Іле алабы геожүйелерінің экологиялық жағдайы.....	79
<i>Sabitov A.N., Turganbay S., Dzhumagazieva A.</i> Structure and properties of the di-((2S)-2-amino-3-(1H-indol-3-yl) propionate)dihydrotetraiodide.....	87
<i>Niyazbekova A.B., Shakirov T.A., Urinbaeva G.N.</i> Investigation of various phosphate corrosion inhibitors in carbon dioxide.....	104
<i>Орынбай Н.А., Қудайбергенов К.К., Досжанов Е.О., Мансуров З.А.</i> Термосоққы көмегімен композитті материалдар алу және қасиеттері.....	113
<i>Дружинина А.В., Сулейменова М.Ш., Алмабеков О.А., Қусаинова А.К.</i> Синтез полиимидов арил-алицического строения.....	124

Правила оформления статей в журнале  
«ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА»

## 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Журнал «Химический журнал Казахстана» (ISSN 1813-1107, eISSN 2710-1185) выпускается ордена Трудового Красного Знамени АО «Институтом химических наук им. А.Б. Бектурова» 4 раза в год и публикует работы по широкому кругу фундаментальных, прикладных и инновационных исследований в области химии и химической технологии.

Языки публикации: казахский, русский, английский. Журнал индексируется Казахстанской библиометрической системой и включен в Перечень изданий, рекомендуемых Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан для публикации основных результатов научной деятельности.

**Издание имеет следующие рубрики:**

1. Обзорные статьи до 20 печатных страниц;
2. Оригинальные статьи (до 8–10 печатных страниц);
3. Реферативные сообщения (до 7–8 печатных страниц).

## 2. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ СТАТЕЙ

Редакция принимает статьи от казахстанских и зарубежных авторов. В целях популяризации Журнала, редакционной коллегией приветствуется прием статей на английском языке.

**Для регистрации и публикации статьи** материал статьи представляется в редакцию через систему электронной подачи статьи на сайте Журнала (<http://www.chemjournal.kz/ru/>) в комплекте со следующими документами:

1. Электронная версия статьи в форматах Word и PDF со встроенными в текст таблицами, схемами, рисунками (файл должен быть назван по фамилии первого автора на английском языке).

2. Сопроводительное письмо, адресованное в Редакцию Химического журнала Казахстана от организации, в которой данное исследование выполнено, с утверждением, что материал рукописи нигде не публиковался, не находится на рассмотрении для опубликования в других журналах и в материалах статьи отсутствуют секретные данные. В сопроводительном письме указываются сведения об авторе для корреспонденции: Фамилия, имя и отчество автора, служебный адрес с указанием почтового индекса, адрес электронной почты, телефон и ORCID ID.

3. Все статьи, опубликованные в Химическом журнале Казахстана (ISSN 1813-1107, eISSN 2710-1185) публикуются в открытом доступе. Чтобы обеспечить свободный доступ читателям и покрыть расходы на экспертную оценку, редактирование, поддержание сайта журнала, долгосрочное архивирование и ведение журнала, взимается плата за обработку статьи. Правила оплаты за опубликование принятой к печати статьи находятся в отдельном документе на сайте Журнала «Оплата за опубликование».

4. Статье присваивается регистрационный номер, который сообщается авторам в течение недели после получения указанного перечня документов; на этот номер необходимо ссылаться при переписке.

5. Принятым к печати статьям присваивается цифровой идентификатор (DigitalObjectIdentifier – DOI).

6. Учитывая невозможность проводить статьи на казахском языке через систему антиплагиат, авторы, присылающие статьи на казахском языке, должны представлять текст и на русском языке.

7. Статьи должны быть оформлены согласно шаблону, который можно скачать в разделе «Отправка материалов» на сайте Химического Журнала Казахстана.

### 3. СТРУКТУРА ПУБЛИКАЦИЙ

3.1. В начале статьи на первой строке указывается номер по Универсальной десятичной классификации (УДК или UDC), соответствующий заявленной теме. Дается прописными буквами в верхнем левом углу. Также на первой строке справа прописными буквами полужирным шрифтом № 14 указывается название журнала **ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА**, год, номер.

3.2. Далее через строку приводится международный стандартный сериальный номер журнала (ISSN 1813-1107, eISSN 2710-1185) и на следующей строке слева приводится DOI: который будет иметь значение после принятия статьи к печати.

3.3. Далее, после отступа строки указывается **заглавие статьи** прописными буквами, шрифт № 14 – полужирный, выравнивание текста по центру. Название должно максимально полно и точно описывать содержание статьи, включать ключевые слова, отражающие направление и/или основной результат исследования, но в то же время быть коротким и ясным и не содержать сокращений.

3.4. Далее, после отступа строки, указываются **инициалы и фамилии автора(-ов)** строчными буквами, шрифт № 12 полужирный, курсив, выравнивание текста по центру. Фамилия автора, с которым следует вести переписку, должна быть отмечена звездочкой (\*): *С.С. Сатаева\**, *А.М. Джубаналиева*.

3.5. Через строку шрифтом № 12, строчными буквами, курсивом с выравниванием текста по центру следуют наименование(я) организации(й) с указанием части названия организации, которая относится к понятию юридического лица (в английском тексте необходимо указывать официально принятый перевод названия), город, страна. В английском варианте адресные сведения должны быть представлены на английском языке, в т.ч. город и страна.

Строки с фамилиями авторов и названиями организаций содержат надстрочные индексы (после фамилии и перед названием организации), указывающие на место работы авторов.

На следующей строке курсивным начертанием, шрифт № 12, с выравниванием текста по центру указывается **электронный адрес** для переписки.

3.6. **Резюме (Abstract, Түйіндеме)** состоит из краткого текста (не менее 150–250 слов, шрифт № 12) на языке статьи. Английский **Abstract** публикуется в международных базах, данных в отрыве от основного текста. Резюме должно быть автономным, все вводимые обозначения и сокращения необходимо расшифровать здесь же.

Приветствуется структурированное резюме, повторяющее структуру статьи и включающее: *введение, цели и задачи, методы, результаты и обсуждение, заключение (выводы)*. В то же время, цели и задачи описываются, если они не ясны из заглавия статьи, методы следует описывать, если они отличаются новизной. В резюме включаются новые результаты, имеющие долгосрочное значение, важные

открытия, опровергающие существующие теории, а также данные, имеющие практическое значение. Следует использовать техническую (специальную) терминологию вашей дисциплины.

Резюме дается без абзацного отступа строчными буквами; оно не должно содержать номера соединений, экспериментальные данные и ссылки на литературу.

**Резюме** только одно – в начале текста.

3.7. Далее на языке статьи без абзацного отступа строчными буквами шрифтом № 12, выравнивание текста по левому краю, через строку приводятся **ключевые слова** (от 5 до 10 шт.), обеспечивающие наиболее полное раскрытие содержания статьи.

3.8. Статья начинается с **введения**, в котором формулируется цель и необходимость проведения исследования, кратко освещается состояние вопроса со ссылками на наиболее значимые публикации с избеганием ссылок на устаревшие результаты. Излагаются открытия, сделанные в ходе данного исследования. Указывается структура статьи.

3.9. Затем в разделе **Результаты и обсуждение**, который является наиболее важным, следует обсудить и объяснить полученные в работе **результаты**, проанализировать особенности синтеза, продемонстрировать и обсудить возможные ограничения. Провести сравнение ваших результатов с опубликованными ранее. Все новые соединения должны быть полностью охарактеризованы соответствующими спектроскопическими данными. В тексте обобщаются и разъясняются только те спектральные данные, которые используются для подтверждения структуры полученных соединений. Перечисление одних и тех же данных в тексте, таблицах и на рисунках не допускается. Для новых методов синтеза желательно обсудить механизм реакции. Для обобщения данных необходимо использовать понятные рисунки и таблицы. Иллюстрации крайне важны, потому что рисунки и таблицы – часто наиболее эффективный способ представления результатов. Представленные данные должны подаваться интерпретации.

При обсуждении результатов следует придерживаться официальной терминологии IUPAC.

Результаты рекомендуется излагать в прошедшем времени.

**Обсуждение** не должно повторять описание результатов исследования. В тексте должны быть использованы общепринятые в научной литературе сокращения. Нестандартные сокращения должны быть расшифрованы после первого появления в тексте. Единицы измерений должны быть указаны в Международной системе СИ. В конце раздела рекомендуется сформулировать **заключение**, в котором указать основные достижения, представленные в статье, и основной вывод, содержащий ответ на вопрос, поставленный во вводной части статьи, а также возможность использования материала статьи в фундаментальных или прикладных исследованиях.

3.10. **Экспериментальная часть** содержит описание хода и результатов эксперимента, характеристику полученных соединений. В начале экспериментальной части приводятся названия приборов, на которых зарегистрированы физико-химические характеристики веществ и указываются условия измерения; также указываются либо источники использованных нетривиальных реагентов (например, «коммерческие препараты, название фирмы»), либо даются ссылки на методики их получения.

Каждый параграф экспериментальной части, описывающий получение конкретного соединения, должен содержать его полное наименование по номенклатуре



ИЮПАК и его порядковый номер в статье. В методиках обязательно указывать количества реагентов в мольных и массовых единицах (для катализаторов – массу и мольные проценты), объемы растворителей. Методика эксперимента излагается в *прошедшем* времени.

Для известных веществ, синтезированных опубликованным ранее методом, необходимо привести ссылку на литературные данные. Для известных веществ, полученных новыми или модифицированными методами, должны быть представлены их физические и спектральные характеристики, использованные для подтверждения идентичности структуры, метод синтеза и ссылка на литературные данные.

Для всех впервые синтезированных соединений необходимо привести доказательства приписываемого им строения и данные, позволяющие судить об их индивидуальности и степени чистоты. В частности, должны быть представлены данные элементного анализа или масс-спектры высокого разрешения, ИК-спектры и спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

Данные рентгеноструктурного анализа представляются в виде **рисунков** и **таблиц**. Все **новые соединения**, данные PCA которых приводятся в статье, должны быть **зарегистрированы в Кембриджской базе структурных данных** и иметь соответствующие **CCDC-номера**.

Если, по мнению рецензента или редактора, новые соединения не были удовлетворительно охарактеризованы, статья не будет принята к печати.

**Пример методики:** *3-(2-Amino-6-methylpyridino)-3-carbonyl-3,4-dihydrocoumarin (12)*. To the alcoholic solution of 2.18 g (0.01 mol) of 3-carbethoxycoumarin, 1.08 g (0.01 mol) of 2-amino-6-methylpyridine was added with stirring. The mixture was boiled for 10 h. The reaction was monitored by TLC, solution was cooled, the precipitate was filtered. Then it was washed with cold EtOH. After the drying and recrystallization of the residue from *i*-PrOH yield of the product **12** was 2.05 g (63%), mp 226–228 °C,  $R_f$  0.82 (1/2, EtOAc/hexane as eluent). Spectroscopic data. Found, %: C 68.41; H 4.22; N 9.83.  $M^+$  280.  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ . Calculated, %: C 68.56; H 4.32; N 9.99.  $M^+$  280.08.

3.11. После указываются **Источники финансирования**, выражается **Благодарность**, делается заявление о наличии или отсутствии **Конфликта интересов** между авторами.

3.12. **Информация об авторах** на английском языке завершает основной текст статьи. В ней указываются: ученая степень, звание, должность, e-mail, ORCID.

3.13. Статья, подаваемая на русском или казахском языке, заканчивается **списком литературы** со ссылками на языке оригинала. Ссылки на литературные источники в тексте приводятся порядковыми арабскими цифрами в квадратных скобках по мере упоминания. Каждая ссылка должна содержать только одну литературную цитату. Список литературы должен быть представлен наиболее свежими и актуальными источниками без излишнего самоцитирования. Для статей желателен список из не менее 10 ссылок.

Список цитируемой литературы оформляется в соответствии с нижеприведенными образцами библиографических описаний (4.8.).

3.14. В конце статьи после списка литературы приводится перевод **Резюме** на казахский (**Түйіндеме**) и на английский языки (**Abstract**). **Abstract** вместе с **References** представляет собой английский блок для статей, поданных на русском или казахском языке. Слово **Резюме (Abstract, Түйіндеме)** дается по центру. На следующей строке с выравниванием по левому краю прописными буквами полужирным шрифтом № 12 приводится название статьи. Через строку без абзацного

отступа курсивом, полужирным шрифтом № 11 даются инициалы и фамилии авторов. На следующей строке без абзацного отступа курсивом, строчными буквами, шрифтом № 11 приводятся места работы авторов с надстрочными индексами (после фамилии и перед названием организации), указывающие на место работы авторов. Затем на следующей строке без абзацного отступа курсивом указывается E-mail для переписки.

Далее через строку с абзацного отступа с выравниванием текста по ширине идет текст резюме, набранный строчным шрифтом № 12.

Следом через строку с абзацным отступом строчными буквами шрифтом № 12, с выравниванием текста по ширине приводятся **ключевые слова** (от 5 до 10 шт.), обеспечивающие наиболее полное раскрытие содержания статьи.

3.15. Для статей, подаваемых на языке, отличном от английского, в конце статьи находится английский блок (**Abstract** и **References**).

3.16. Все страницы рукописи следует пронумеровать.

#### 4. ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ РУКОПИСЕЙ

4.1. Объем статьи, включая аннотацию и список литературы: до 8–10 страниц. Обзорные статьи могут быть до 20 страниц. Статья должна быть напечатана на одной стороне листа А4 шрифтом Times New Roman, размер кегля 14 пт; межстрочный интервал – одинарный и полями: верхнее – 2.0 см, нижнее – 2.0 см, левое – 3.0 см, правое – 1.5 см; расстановка переносов не допускается; абзацный отступ – 1.0 см; форматирование – по ширине. Должен быть использован текстовый редактор *Microsoft Word for Windows*, в виде *doc*-файла, версия 7.0 и более поздние.

Для краткости и наглядности обсуждения соединения, упоминаемые более одного раза, следует нумеровать **арабскими** цифрами в сочетании со строчными **латинскими** буквами (для обозначения соединений с переменным заместителем). При упоминании полного названия соединения шифр дается в скобках.

Стереохимические символы и приставки, характеризующие структурные особенности или положение заместителя в молекуле, следует набирать курсивом (*italic*): (*R*)-энантиомер, *трет*-бутил, *пара*-ксилол. Вместо громоздких названий неорганических и часто употребляемых органических соединений следует давать их формулы: NaBr, TsOH вместо бромид натрия и толуолсульфоновая кислота. При использовании терминов и обозначений, не имеющих широкого применения в литературе, их значения поясняются в тексте при первом употреблении: например, полиэтилентерефталат (ПЭТФ).

Для изображения структурных формул химических соединений необходимо использовать редактор химических формул **ChemDrawUltra**. Все надписи на схемах приводятся на английском языке. В схеме необходимо указывать все условия реакций: над стрелкой – реагенты, катализаторы, растворители, под стрелкой – температура, время, выход. Если условия реакций сильно загружают схему, их можно перенести в конец схемы, расшифровывая буквенными индексами, например, *i*: HCl, H<sub>2</sub>O, 80 °C, 5h. Такой же буквенный индекс должен быть указан над стрелкой соответствующей реакции.

4.2. Уравнения, схемы, таблицы, рисунки и ссылки на литературу нумеруются в порядке их упоминания в тексте и *должны быть вставлены в текст статьи* после первого упоминания. Таблицы и рисунки должны сопровождаться подписью; заголовки к схемам даются при необходимости.

4.3. По возможности следует готовить **рисунки** с помощью компьютера. Однотипные кривые должны быть выполнены в одинаковом масштабе на одном рисунке. Кривые на рисунках нумеруются арабскими цифрами, которые расшифровываются в подписях к рисункам. Для всех **рисунков** необходимо представить графические файлы в формате *jpg* с минимальным разрешением 300 dpi. Надписи на рисунках должны быть на английском языке и по возможности заменены цифрами, расшифровка которых дается в подписи к рисунку.

Одиночные прямые, как правило, не приводят, а заменяют уравнением линии регрессии. Пересечение осей координат следует располагать в левом углу рисунка, стрелки на концах осей не ставятся, линии, ограничивающие поле рисунка не приводятся, масштабная сетка не наносится. Малоинформативные рисунки, не обсуждаемые в статье спектры, вольтамперограммы и другие зависимости не публикуются. **Рисунки необходимых спектров не должны быть выполнены от руки.** Все рисунки должны иметь нумерацию арабскими цифрами (если рисунок не один). Слово «Рисунок» и наименование помещают после пояснительных данных и располагают по центру следующим образом: Рисунок 1 – Детали прибора.

4.4. Каждая **таблица** должна иметь тематический заголовок и порядковый арабский номер (без знака №), на который дается ссылка в тексте (таблица 1). Название таблицы располагается над таблицей слева без абзацного отступа в одну строку с ее номером через тире без точки после названия. Графы в таблице должны иметь краткие заголовки, отражающие параметры, численные значения которых приведены в таблице; они пишутся в именительном падеже единственного числа с прописной буквы и через запятую сопровождаются соответствующими единицами измерения (в сокращенной форме). Рисунки или структурные формулы в графах таблиц не допускаются. Пропуски в графах при отсутствии данных обозначают тремя точками, при отсутствии явления – знаком «тире».

Примечания к таблицам индексируются арабскими цифрами и помещаются в границах таблицы под материалом таблицы. Слово «Примечание» следует печатать с прописной буквы с абзаца. Если примечание одно, то после слова «Примечание» ставится тире и примечание печатается с прописной буквы. Несколько примечаний нумеруют по порядку арабскими цифрами без проставления точки и печатают с абзаца. В таблицах используют тот же шрифт, что и в тексте статьи; допускается уменьшенный (не менее № 10 шрифт TimesNewRoman).

4.5. При выборе единиц измерения рекомендуется придерживаться системы СИ: г, мг, м, см, мкм (микрометр, микрон); нм (нанометр, миллимикрон); пм (пикометр); Å (ангстрем); с (секунда); мин, ч (час), Гц (герц); МГц (мегагерц); Э (эрстед); Гс (гаусс); В (вольт); эВ (электронвольт); А (ампер); Ом, Па (паскаль); МПа (мегапаскаль); гПа (гектопаскаль); Дж (джоуль); К (кельвин), °С (градус Цельсия); Д (Дебай).

**В десятичных дробях целая часть отделяется от дробной не запятой, а точкой.**

Используются следующие сокращения: т.кип. и т.пл. (точки кипения и плавления) – перед цифрами; конц. (концентрированный перед формулой соединения); М – молекулярная масса); моль, гат, гэкв, кал, ккал, н. (нормальный), М. (молярный); концентрация растворов обозначается (г/см<sup>3</sup>, г/л, моль/л).

**Для всех впервые синтезированных соединений обязательны данные элементного анализа либо масс-спектры высокого разрешения.**

В *брутто-формулах* элементы располагаются в следующем порядке: С, Н и далее согласно латинскому алфавиту. Формулы молекулярных соединений и ониевых солей даются через точку (например,  $C_5H_5N \cdot HCl$ ). Пример записи констант и данных элементного анализа: т.кип.  $78^\circ C$  (100 мм рт. ст.), т.пл.  $50^\circ C$  (EtOH),  $d_4^{20}$  0.9809,  $n_D^{20}$  1.5256; *MRD* 50.68, *MRD* 50.68, выч. 51.07. Спектроскопические характеристики. Найдено, %: С 59.06; Н 7.05; I 21.00; N 8.01;  $N_{акт}$  1.51.  $M^+$  145.  $C_aH_bI_cN_dO_e$ . Вычислено, %: С 59.02; Н 7.01; I 21.20; N 8.22;  $N_{акт}$  1.36.  $M^+$  144.88.

**ИК- и УФ-спектры.** В экспериментальной части для ИК- и УФ-спектров должны быть указаны характеристические частоты полос, длины волн максимумов поглощения, коэффициенты экстинкции (или их логарифмы) и условия, при которых записан спектр.

**Примеры записи:**

ИК-спектр (тонкий слой),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1650 (C=N), 3200–3440 (O–H). УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{max}$ , нм ( $lg\epsilon$ ): 242 (4.55), 380 (4.22).

**Спектры ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$ .** Должны быть указаны рабочая частота прибора, использованный стандарт и растворитель. Протоны в составе сложных групп, к которым относится сигнал, следует подчеркнуть снизу – 3.17–3.55 (4H, м,  $N(\underline{CH_2}CH_3)_2$ ); для положения заместителей использовать обозначения 3- $CH_3$ ; для обозначения положения атомов – С-3, N-4 и т.д. Если какой-нибудь сигнал в спектре описывается как дублет, триплет или дублет дублетов и т.п. (а не синглет или мультиплет), необходимо привести соответствующие КССВ. Если проведены дополнительные исследования для установления строения или пространственных взаимодействий атомов, должны быть указаны использованные двумерные методы. В описании спектров ЯМР  $^{13}C$  отнесение конкретного сигнала к конкретному атому углерода приводится только тогда, когда определение проведено на основе двумерных экспериментов.

**Примеры записи:**

Спектр ЯМР $^1H$  (400 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.97 (3H, т,  $J = 7.0$ ,  $CH_3$ ); 3.91 (2H, к,  $J = 7.0$ ,  $COOCH_2$ ); 4.46 (2H, д,  $J = 6.1$ ,  $NCH_2$ ); 7.10–7.55 (6H, м, H-6,7,8,  $N\underline{H}CH_2C_6\underline{H}_5$ ); 7.80 (1H, с, HAr); 7.97 (1H, с, H-5'); 8.13 (1H, д,  $J = 8.2$ ,  $J = 2.3$ , H-5); 11.13 (1H, с, NH).

Спектр ЯМР $^{13}C$  (100 МГц,  $DMCO-d_6$ ),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 36.3 ( $CH_2CH_3$ ); 48.5 (C-5); 62.3 ( $\underline{CH_2}CH_3$ ); 123.0(CAr); 125.8 (д,  $^2J_{CF} = 26.1$ , C-3',5' Ar); 128.9 (CPh); 134.4 (C-5a); 168.3 (C=O).

**Масс-спектры** приводятся в виде числовых значений  $m/z$  и относительных значений ионного тока. Необходимо указывать метод и энергию ионизации, массовые числа характеристических ионов, их интенсивность по отношению к основному иону и по возможности их генезис. В случае химической ионизации при описании прибора необходимо указать газ-реагент. В масс-спектрах высокого разрешения найденные и вычисленные значения  $m/z$  приводятся с четырьмя десятичными знаками; если найденное значение  $m/z$  соответствует не молекулярному иону, брутто-формула и вычисленное значение  $m/z$  также приводится для того же иона.

**Пример записи данных масс-спектра:**

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 386  $[M]^+$  (36), 368  $[M-H_2O]^+$  (100), 353  $[M-H_2O-CH_3]^+$  (23).

Масс-спектр (ХИ, 200 эВ),  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 387  $[M+H]^+$  (100), 369  $[M+H-H_2O]^+$  (23).

**Пример записи данных масс-спектра высокого разрешения:**

Найдено,  $m/z$ : 282.1819  $[M+Na]^+$ .  $C_{17}H_{25}NNaO$ .

Вычислено,  $m/z$ : 282.1828.

4.6. **Данные рентгеноструктурного исследования** следует предоставлять в виде рисунка молекулы с пронумерованными атомами, например, C(1), N(3) (по возможности в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний). Полные кристаллографические данные, таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов, температурные факторы в журнале не публикуются, а депонируются в Кембриджском банке структурных данных (в статье указывается регистрационный номер депонента).

4.7. По требованиям международных баз данных Scopus, Clarivate Analytics, Springer Nature при оценке публикаций на языках, отличных от английского, библиографические списки должны даваться не только на языке оригинала, но и на латинице (романским алфавитом). Поэтому авторы статей, подаваемых на русском и казахском языке, должны предоставлять список литературы в двух вариантах: *один на языке оригинала (Список литературы), а другой — в романском алфавите (References)*. Последний список входит в английский блок, который расположен в конце статьи.

Если в списке есть ссылки на иностранные публикации, они полностью повторяются в списке References. При цитировании русскоязычного журнала, переводимого за рубежом, в русскоязычной версии Списка литературы необходимо привести полную ссылку на русскоязычную версию, а в References – на международную.

Список источников в References должен быть написан только на романском алфавите-латинице (при этом он должен оставаться полным аналогом Списка литературы, в котором источники были представлены на оригинальном языке опубликования).

Для написания ссылок на русскоязычные источники (и источники на иных, не использующих романский алфавит, языках) следует использовать ОФИЦИАЛЬНЫЙ ПЕРЕВОД и ТРАНСЛИТЕРАЦИЮ (см. Требования к переводу и транслитерации).

В **References** требуется следующая структура библиографической ссылки из русскоязычных источников: авторы (транслитерация), перевод названия статьи или книги на английский язык, название источника (транслитерация – для тех изданий, которые не имеют установленного редакцией английского названия), выходные данные в цифровом формате, указание на язык статьи в скобках (In Russ. или In Kaz.).

Транслитерацию можно выполнить на сайте <http://www.translit.ru>.

Условные сокращения названий русскоязычных журналов и справочников приводятся в соответствии с сокращениями, принятыми в «Реферативном журнале Химия»: <http://russchembull.ru>; англоязычных и других иностранных журналов – в соответствии с сокращениями, рекомендуемыми издательством «Springer and Business Media»: <http://chemister.ru/Chemie/journal-abbreviations.htm>. Для статей на русском и казахском языках название журнала «Химический Журнал Казахстана» следует сокращать: «Хим. Журн. Каз.» и «Қаз. Хим. Журн.» соответственно, а для статей на английском языке: «Chem. J. Kaz.».

Приводятся фамилии и инициалы **всех авторов** (сокращения и *dp.* и *et al.* не допускаются).

В Списке литературы и в References все работы перечисляются **В ПОРЯДКЕ ЦИТИРОВАНИЯ**, а **НЕ** в алфавитном порядке.

**DOI.** Во всех случаях, когда у цитируемого материала есть цифровой идентификатор, его необходимо указывать в самом конце описания источника.

Проверять наличие doi у источника следует на сайте <http://search.crossref.org> или <https://www.citethisforme.com>.

Для формирования списка литературы (всех без исключения ссылок) в Журнале принят библиографический стандарт, близкий к **Harvard** без использования разделителя «//»:

Author A.A., Author B.B., Author C.C. Title of article. *Title of Journal*, **2005**, 10, No. 2, 49–53.

Для русскоязычного источника:

Author A.A., Author B.B., Author C.C. Title of article. *Title of Journal*, **2005**, 10, No. 2, 49–53. (In Russ.).

Ниже приведены образцы оформления различных видов документов, которых необходимо придерживаться авторам при оформлении романского списка References.

**Описание статьи из журналов:**

Zagurenko A.G., Korotovskikh V.A., Kolesnikov A.A., Timinov A.V., Kardymov D.V. Technical and economical optimization of hydrofracturing design. *Neftyanoe khozyaistvo. Oil Industry*, **2008**, No. 11, 54–57. (In Russ.).

**Описание статьи с DOI:**

Zhang Z., Zhu D. Experimental Research on the localized electrochemical micromachining. *Russian Journal of Electrochemistry*, **2008**, 44, No. 8, 926–930. DOI: 10.1134/S1023193508080077.

**Описание Интернет-ресурса:**

Kondrat'ev V.B. *Global'naya farmatsevticheskaya promyshlennost'* [The global pharmaceutical industry]. Available at: [http://perspektivy.info/rus/ekob/globalnaja\\_farmacevticheskaja\\_promyshlennost\\_2011-07-18.html](http://perspektivy.info/rus/ekob/globalnaja_farmacevticheskaja_promyshlennost_2011-07-18.html) (Accessed 23.06.2013).

**или**

*APA Style* (2011). Available at: <http://www.apastyle.org/apa-style-help.aspx> (accessed 5 February 2011).

**или**

*Pravila Tsitirovaniya Istochnikov* (Rules for the Citing of Sources) Available at: <http://www.scribd.com/doc/1034528/> (Accessed 7 February 2011).

**Описание статьи из электронного журнала:**

Swaminatan V., Lepkoswka-White E., Pao B.P. Browsers or buyers in cyberspace? An investigation of electronic factors influencing electronic exchange. *Journal of Computer-Mediated Communication*, **1999**, 5, No. 2. Available at: <http://www.ascusc.org/jcmc/vol.5/issue2/> (Accessed 24 April 2011).

**Описание статьи из продолжающегося издания (сборника трудов)**

Astakhov M.V., Tagantsev T.V. Eksperimental'noe issledovanie prochnost soedinenii «stal'-kompozit» [Experimental study of the strength of joints «steel-composite»]. *Trudy MGTU «Matematicheskoe modelirovanie slozhnykh tekhnicheskikh sistem»* [Proc. Of the Bauman MSTU «Mathematic Modeling of the Complex Technical Systems»], **2006**, No. 593, 125–130.

**Описание материалов конференций:**

Usmanov T.S., Gusmanov A.A., Mullagalin I.Z., Muhametshina R.Ju., Chervyakova A.N., Svешnikov A.V. Features of the design of the field development with the use of hydraulic fracturing. *Trudy 6 Mezhdunarodnogo Simpoziuma «Novye resurso sberegayushchie tekhnologii nedropol'zovaniya i povysheniya neftegazootdachi»* [Proc. 6<sup>th</sup> Int. Symp. «New energy saving subsoil technologies and the increasing of the oil and gas impact»]. Moscow, **2007**, 267–272. (In Russ.)

Нежелательно оставлять одно переводное название конференции (в случае если нет переведенного на английский язык названия конференции), так как оно при попытке кем-либо найти эти материалы, идентифицируется с большим трудом.

**Описание книги (монографии, сборника):**

Nenashev M.F. *Poslednee pravitel'stvo SSSR* [Last government of the USSR]. Moscow, Krom Publ., **1993**, 221 p.

**Описание переводной книги:**

Timoshenko S.P., Young D.H., Weaver W. *Vibration problems in engineering*. 4<sup>th</sup> ed. New York, Wiley, 1974. 521 p. (Russ. ed.: Timoshenko S.P., Iang D.Kh., Uiver U. *Kolebaniia v inzhenernom dele*. Moscow, Mashinostroenie Publ., **1985**. 472 p.).

Brooking A., Jones P., Cox F. *Expert systems. Principles and cases studies*. Chapman and Hall, 1984. 231 p. (Russ. ed.: Bruking A., Dzhons P., Koks F. *Ekspertnye sistemy. Printsipy raboty i primery*. Moscow, Radioisviaz' Publ., **1987**. 224 p.).

**Описание диссертации или автореферата диссертации:**

Grigor'ev Iu.A. *Razrabotka nauchnykh osnov proektirovaniia arkhitektury raspredelennykh sistem obrabotki dannykh. Diss. Dokt. Tekhn. Nauk* [Development of scientific bases of architectural design of distributed data processing systems. Dr. tech. sci. diss.]. Moscow, Bauman MSTU Publ., **1996**. 243 p.

**Описание ГОСТа:**

*GOST 8.596.5–2005. Metodika vypolneniia izmerenii. Izmerenie raskhoda I kolichestva zhidkosti I gazov s pomoshch'iu standartnykh suzhaiushchikh ustroistv* [State Standard 8.586.5 – 2005. Method of measurement. Measurement of flow rate and volume of liquids and gases by means of orifice devices]. Moscow, Standartinform Publ., **2007**. 10 p.

**или**

State Standard 8.586.5 – 2005. Method of measurement. Measurement of flow rate and volume of liquids and gases by means of orifice devices. Moscow, Standartinform Publ., **2007**. 10 p. (In Russ.).

**Описание патента:**

Palkin M.V., Ivanov N.M., Gusev B.B., Petrov R.H. *Sposob orientirovaniia po krenu letatel'nogo apparata s opticheskoi golovkoi samonavedeniia* [The way to orient on the roll of aircraft with optical homing head]. Patent RF, No. 228590, **2006**.

**4.9. Пример англоязычного блока для представления статьи, написанной на языке, отличном от английского:**

**Abstract**

**DETERMINATION OF THE HAZARD CLASS OF OIL-CONTAMINATED AND NEUTRALIZED SOIL**

*Zhusipbekov U.Zh.<sup>1</sup>, Nurgaliyeva G.O.<sup>1\*</sup>, Baiakhmetova Z.K.<sup>1</sup>, Aizvert L.G.<sup>2</sup>*

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

<sup>2</sup>Scientific and practical center of sanitary-epidemiological examination and monitoring of the Ministry of Health of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan

E-mail: n\_gulzipa@mail.ru

*Introduction.* Pollution by oil has a negative effect on chemical, physical, agro-physical, agrochemical and biological properties of soils. Sorption methods of cleaning the soil with the help of humic preparations from oil pollution are of great importance. *The purpose* of this work is to study the composition and properties of the contaminated and neutralized soil, the determination of the toxicity indexes of all components of oil waste, the calculation of the hazard class of waste according to their toxic-ecological parameters. *Methodology.* Samples of the contaminated and neutralized soil were treated with the use of humate-based energy-accumulating substances. The metal content in the contaminated soil was determined by spectrometry using an AA 240 instrument using the method of decomposing the sample with a mixture of nitric, hydrofluoric and perchloric acids until the sample was completely opened. *Results and discussion.* Fractional composition of oil products of all samples is stable: the content of complex acetylene hydrocarbons is ~ 70.0% of the total mass of oil products, the content of resins and paraffin-naphthenic group of hydrocarbons is 27.3%, the content of bitumens is 2.6%. In the neutralized soil, paraffin-naphthenic fractions, resins, bitumens and asphaltenes were mainly found; complex acetylene hydrocarbons are not present. *Conclusion.* It has been established that the contaminated soil belongs to the substances of the 3rd hazard class. Neutralized soil became less toxic and according to the total toxicity index, it was classified as hazard class 4 (low hazard). Neutralized soil can be used as construction and road materials, at the improvement of boreholes and at land reclamation.

**Key words:** oil, contaminated soil, neutralized soil, humate-based energy storage substance, toxicity, radioactivity, hazard class.

**References**

1. Jafarinejad S. *Petroleum waste treatment and pollution control*. Elsevier Inc., 2016. – 378 p. DOI: <https://www.elsevier.com/books/petroleum-waste-treatment-and-pollution-control/jafarinejad/978-0-12-809243-9> (accessed on 2 April 2021).
2. Evdokimova G.A., Gershenkop A.Sh., Mozgova N.P., Myazin V.A., Fokina N.V. Soils and waste water purification from oil products using combined methods under the North conditions. *J. Environ. Sci.*, **2012**, *47*, No. 12, 1733–1738. DOI: [doi.org/10.1080/10934529.2012.689188](https://doi.org/10.1080/10934529.2012.689188)
3. Badrul I. Petroleum sludge, its treatment and disposal: a review. *Int. J. Chem. Sci.*, **2015**, *13*, No. 4, 1584–1602. <https://www.tsijournals.com/articles/petroleum-sludge-its-treatment-and-disposal--a-review.pdf> (accessed on 2 April 2021).



4. Krzhizh L., Reznik D. Technology of cleaning the geological environment from oil pollution. *Jekologija proizvodstva*, **2007**, No. 10, 54. (In Russ.). [https://www.ripublication.com/ijaer18/ijaerv13n7\\_44.pdf](https://www.ripublication.com/ijaer18/ijaerv13n7_44.pdf) (accessed on 2 April 2021).
5. Nocentini M., Pinelli D., Fava F. Bioremediation of soil contaminated by hydrocarbon mixtures: the residual concentration problem. *Chemosphere*, **2000**, No. 41, 1115–1123. DOI: doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00057-6
6. Cerqueira V.S., Peralba M.C.R., Camargo F.A.O., Bento F.M. Comparison of bioremediation strategies for soil impacted with petrochemical oily sludge. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2014**, 95, 338–345. DOI: doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.08.015
7. Zemnuhova L.A., Shkorina E.D., Filippova I.A. The study of the sorption properties of rice husk and buckwheat in relation to petroleum products. *Himija rastitel'nogo syr'ja*, **2005**, No. 2, 51–54. (In Russ.). <http://journal.asu.ru/cw/article/view/1659> (accessed on 2 April 2021).
8. Mokrousova M.A., Glushankova I.S. Remediation of drill cuttings and oil-contaminated soils using humic preparations. *Transport. Transportnye Sooruzhenija. Jekologija*, **2015**, No. 2, 57–72. (In Russ.). <https://www.dissercat.com/content/razrabotkanauchnykh-osnov-primeneniya-guminovykh-veshchestv-dlya-likvidatsii-posledstvii> (accessed on 2 April 2021).
9. Teas Ch., Kalligeros S., Zankos F., Stournas S. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spill clean up. *Desalination*, **2001**, No. 140, 259–264. DOI: <http://www.desline.com/proceedings/140.shtml> (accessed on 2 April 2021).
10. Ivanov A.A., Judina N.V., Mal'ceva E. V., Matis E.Ja. Investigation of the biostimulating and detoxifying properties of humic acids of different origin under conditions of oil-contaminated soil. *Himija rastitel'nogo syr'ja*, **2007**, No. 1, 99–103. (In Russ.). <http://journal.asu.ru/cw/issue/view/6> (accessed on 2 April 2021).
11. Perminova I., Hatfield K. Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice. Luxembourg, *Springer*, **2005**, 3–36. <https://www.springer.com/gp/book/9781402032509> (accessed on 2 April 2021).
12. Dzhusipbekov U.Zh., Nurgalieva G.O., Kuttumbetov M.A., Zhumasil E., Dujsenbaj D., Sulejmenova O.Ja. Pilot-industrial tests of the processing of oil-contaminated soil. *Chem. J. of Kaz.* **2015**, No. 3, 234–240. <http://www.chemjournal.kz/images/pdf/2019/01/2019-1-2.pdf> (accessed on 2 April 2021).
13. Kumi V.V. *Sposob obezvrezhivaniya neftezagrjaznennyh gruntov, sposob obezvrezhivaniya otrabotannyh burovnyh shlamov* [The method of disposal of oil-contaminated soils, the method of disposal of waste drill cuttings]. Patent RF, No. 2486166, **2013**. <http://www.freepatent.ru/patents/2491266> (accessed on 2 April 2021).
14. Kozlova, E.N., Stepanov, A.L. & Lysak, L.V. The influence of bacterial-humus preparations on the biological activity of soils polluted with oil products and heavy metals. *Eurasian Soil Sci.* **2015**, 48, 400–409. DOI: doi.org/10.1134/S1064229315020052

### **Ғылыми жарияланымдардың этикасы**

Редакциялық алқа және "Қазақстанның химия журналы" ғылыми журналының (бұдан әрі – Журнал) бас редакторы "Жарияланымдар жөніндегі этика комитеті" ([Committee on Publication Ethics – COPE](http://publicationethics.org/about)) (<http://publicationethics.org/about>), "Еуропалық ғылыми редакторлар қауымдас­тығы" (European Association of Science Editors – EASE) (<http://www.ease.org.uk>) және "Ғылыми жарияланымдар әдебі жөніндегі комитеттің" (<http://publicet.org/code/>) қабылданған халықаралық стандарттарды ұстанады.

Баспа қызметіндегі әділетсіз тәжірибені болдырмау мақсатында (плагиат, жалған ақпаратты ұсыну және т.б.) және ғылыми жарияланымдардың жоғары сапасын қамтамасыз ету, автордың алған ғылыми нәтижелерін жұртшылықпен тану мақсатында редакциялық кеңестің әрбір мүшесі, автор, рецензент, сондай-ақ баспа процесіне қатысатын мекемелер этикалық стандарттарды, нормалар мен ережелерді сақтауға және олардың бұзылуын болдырмау үшін барлық шараларды қабылдауға міндетті. Осы процеске қатысушылардың барлығының ғылыми жарияланым этикасы ережелерін сақтауы авторлардың зияткерлік меншік құқықтарын қамтамасыз етуге, басылым сапасын арттыруға және авторлық материалдарды жеке тұлғалардың мүддесі үшін заңсыз пайдалану мүмкіндігін болдырмауға ықпал етеді.

Редакцияға келіп түскен барлық ғылыми мақалалар міндетті түрде екі жақты шолудан өтеді. Журнал редакциясы мақаланың журнал профиліне, ресімдеу талаптарына сәйкестігін белгілейді және оны қолжазбаның ғылыми құндылығын айқындайтын және мақала тақырыбына неғұрлым жақын ғылыми мамандандырулары бар екі тәуелсіз рецензент – мамандарды тағайындайтын журналдың жауапты хатшысының бірінші қарауына жібереді. Мақалаларды рецензиялауды редакциялық кеңес және редакциялық алқа мүшелері, сондай-ақ басқа елдердің шақырылған рецензенттері жүзеге асырады. Мақалаға сараптама жүргізу үшін белгілі бір рецензентті таңдау туралы шешімді Бас редактор қабылдайды. Рецензиялау мерзімі 2-4 аптаны құрайды, бірақ рецензенттің өтініші бойынша ол ұзартылуы мүмкін.

**Редакция мен рецензент** қарауға жіберілген жарияланбаған материалдардың құпиялылығын сақтауға кепілдік береді. Жариялау туралы шешімді журналдың редакциялық алқасы рецензиялаудан кейін қабылдайды. Қажет болған жағдайда қолжазба авторларға рецензенттер мен редакторлардың ескертулері бойынша пысықтауға жіберіледі, содан кейін ол қайта рецензияланады. Редакция этика ережелерін бұзған жағдайда мақаланы жариялаудан бас тартуға құқылы. Егер ақпаратты плагиат деп санауға жеткілікті негіз болса, жауапты редактор жариялауға жол бермеуі керек.

**Авторлар** редакцияға ұсынылған материалдардың жаңа, бұрын жарияланбаған және түпнұсқа екендігіне кепілдік береді. Авторлар ғылыми нәтижелердің сенімділігі мен маңыздылығына, сондай-ақ ғылыми этика қағидаттарын сақтауға, атап айтқанда, ғылыми этиканы бұзу фактілеріне жол бермеуге (ғылыми деректерді тұжырымдау, зерттеу деректерін бұрмалауға әкелетін бұрмалау, плагиат және жалған тең авторлық, қайталау, басқа адамдардың нәтижелерін иемдену және т. б.) жауапты болады.

Мақаланы редакцияға жіберу авторлардың мақаланы (түпнұсқада немесе басқа тілдерге немесе басқа тілдерге аударылған) басқа журналға(журналдарға) берме-

генін және бұл материал бұрын жарияланбағанын білдіреді. Әйтпесе, мақала авторларға авторлық құқықты бұзғаны үшін мақаланы қабылдамау туралы ұсыныспен дереу қайтарылады. Басқа автор жұмысының 10 пайызынан астамын оның авторлығын және дереккөзге сілтемесіз сөзбе-сөз көшіруге жол берілмейді. Алынған фрагменттер немесе мәлімдемелер автор мен бастапқы көзді міндетті түрде көрсете отырып жасалуы керек. Шамадан тыс көшіру, сондай-ақ кез-келген нысандағы плагиат, оның ішінде рәсімделмеген дәйексөздер, өзгерту немесе басқа адамдардың зерттеулерінің нәтижелеріне құқықтар иемдену этикалық емес және қолайсыз. Зерттеу барысына қандай да бір түрде әсер еткен барлық адамдардың үлесін мойындау қажет, атап айтқанда, мақалада зерттеу жүргізу кезінде маңызды болған жұмыстарға сілтемелер ұсынылуы керек. Қосалқы авторлардың арасында зерттеуге қатыспаған адамдарды көрсету болмайды.

Егер жұмыста қате табылса, редакторға тез арада хабарлау керек және бірге түзету туралы шешім қабылдау керек.

Қолжазбаны жариялаудан бас тарту туралы шешім рецензенттердің ұсынымдарына сәйкес редакциялық алқа отырысында қабылданады. Редакциялық алқаның шешімімен жариялауға ұсынылмаған мақала қайта қарауға қабылданбайды. Жариялаудан бас тарту туралы хабарлама авторға электрондық пошта арқылы жіберіледі.

Редакциялық алқа мақаланы жариялауға жіберу туралы шешім қабылдағаннан кейін редакция бұл туралы авторға хабарлайды және жариялау мерзімін көрсетеді. Рецензиялардың түпнұсқалары журналдың редакциясында 3 жыл бойы сақталады.

### *Этика научных публикаций*

Редакционная коллегия и главный редактор научного журнала «Химический журнал Казахстана» (далее – Журнал) придерживаются принятых международных стандартов «Комитета этики по публикациям» (*Committee on Publication Ethics – COPE*) (<http://publicationethics.org/about>), «Европейской ассоциации научных редакторов» (*European Association of Science Editors – EASE*) (<http://www.ease.org.uk>) и «Комитета по этике научных публикаций» (<http://publicet.org/code/>).

Во избежание недобросовестной практики в публикационной деятельности (плагиат, изложение недостоверных сведений и др.) и в целях обеспечения высокого качества научных публикаций, признания общественностью, полученных автором научных результатов, каждый член редакционного совета, автор, рецензент, а также учреждения, участвующие в издательском процессе, обязаны соблюдать этические стандарты, нормы и правила и принимать все меры для предотвращения их нарушений. Соблюдение правил этики научных публикаций всеми участниками этого процесса способствует обеспечению прав авторов на интеллектуальную собственность, повышению качества издания и исключению возможности неправомерного использования авторских материалов в интересах отдельных лиц.

Все научные статьи, поступившие в редакцию, подлежат обязательному двойному слепому рецензированию. Редакция Журнала устанавливает соответствие статьи профилю Журнала, требованиям к оформлению и направляет ее на первое рассмотрение ответственному секретарю Журнала, который определяет научную ценность рукописи и назначает двух независимых рецензентов – специалистов, имеющих наиболее близкие к теме статьи научные специализации. Рецензирование статей осуществляется членами редакционного совета и редакционной коллегии, а также приглашенными рецензентами других стран. Решение о выборе того или иного рецензента для проведения экспертизы статьи принимает главный редактор. Срок рецензирования составляет 2-4 недели, но по просьбе рецензента он может быть продлен.

**Редакция и рецензент** гарантируют сохранение конфиденциальности неопубликованных материалов присланных на рассмотрение работ. Решение о публикации принимается редакционной коллегией Журнала после рецензирования. В случае необходимости рукопись направляется авторам на доработку по замечаниям рецензентов и редакторов, после чего она повторно рецензируется. Редакция оставляет за собой право отклонить публикацию статьи в случае нарушения правил этики. Ответственный редактор не должен допускать к публикации информацию, если имеется достаточно оснований полагать, что она является плагиатом.

**Авторы** гарантируют, что представленные в редакцию материалы являются новыми, ранее неопубликованными и оригинальными. Авторы несут ответственность за достоверность и значимость научных результатов, а также соблюдение принципов научной этики, в частности, недопущение фактов нарушения научной этики (фабрикация научных данных, фальсификация, ведущая к искажению исследовательских данных, плагиат и ложное соавторство, дублирование, присвоение чужих результатов и др.)

Направление статьи в редакцию означает, что авторы не передавали статью (в оригинале или в переводе на другие языки или с других языков) в другой журнал(ы)

и что этот материал не был ранее опубликован. В противном случае статья немедленно возвращается авторам с рекомендацией отклонить статью за нарушение авторских прав. Не допускается дословное копирование более 10 процентов работы другого автора без указания его авторства и ссылок на источник. Заимствованные фрагменты или утверждения должны быть оформлены с обязательным указанием автора и первоисточника. Чрезмерные заимствования, а также плагиат в любых формах, включая неоформленные цитаты, перефразирование или присвоение прав на результаты чужих исследований, неэтичны и неприемлемы. Необходимо признавать вклад всех лиц, так или иначе повлиявших на ход исследования, в частности, в статье должны быть представлены ссылки на работы, которые имели значение при проведении исследования. Среди соавторов недопустимо указывать лиц, не участвовавших в исследовании.

Если обнаружена ошибка в работе, необходимо срочно уведомить редактора и вместе принять решение об исправлении.

Решение об отказе в публикации рукописи принимается на заседании редакционной коллегии в соответствии с рекомендациями рецензентов. Статья, не рекомендованная решением редакционной коллегии к публикации, к повторному рассмотрению не принимается. Сообщение об отказе в публикации направляется автору по электронной почте.

После принятия редколлегией Журнала решения о допуске статьи к публикации редакция информирует об этом автора и указывает сроки публикации. Оригиналы рецензий хранятся в редакции Журнала в течение 3 лет.

### *Ethics of scientific publications*

**The editorial board and editor-in-chief of the scientific journal “Chemical Journal of Kazakhstan” (hereinafter - the Journal) adhere to the accepted international standards of “the Committee on Publication Ethics” (COPE) (<http://publicationethics.org/about>), “European Association of Science Editors – EASE” (<http://www.ease.org.uk>) and “Committee on the Ethics of Scientific Publications” (<http://publicet.org/code/>).**

Public recognition of the scientific results obtained by the author, each member of the editorial board, author, reviewer, as well as institutions involved in the publishing process is obliged to comply with ethical standards, norms, and rules and take all measures to prevent violations thereof. This is needed to avoid unfair practice in publishing activities (plagiarism, presentation of false information, etc.) and to ensure the high quality of scientific publications. Compliance with the rules of ethics of scientific publications by all participants in this process contributes to ensuring the rights of authors to intellectual property, improving the quality of the publication, and excluding the possibility of illegal use of copyright materials in the interests of individuals.

All scientific articles submitted to the editorial office are subject to mandatory double-blind review. The editorial board of the Journal establishes the correspondence of the article to the profile of the Journal, the requirements for registration and sends it for the first consideration to the executive secretary of the Journal, who determines the scientific value of the manuscript and appoints two independent reviewers - specialists who have scientific specializations closest to the topic of the article. Reviewing of articles is carried out by members of the editorial board and editorial board, as well as invited reviewers from other countries. The decision on choosing a reviewer for the examination of the article is made by the editor-in-chief. The review period is 2-4 weeks, but it can be extended at the request of the reviewer.

**The editorial board and the reviewer** guarantee the confidentiality of unpublished materials sent for consideration. The decision on publication is made by the editorial board of the Journal after reviewing. The manuscript is sent to the authors for revision based on the comments of reviewers and editors if necessary. After which, it is re-reviewed. The editors reserve the right to reject the publication of an article in case of a violation of the rules of ethics. The executive editor should not allow information to be published if there are sufficient grounds to believe that it is plagiarism.

**The authors** guarantee that the submitted materials to the editorial office are new, previously unpublished, and original. Authors are responsible for the reliability and significance of scientific results, as well as adherence to the principles of scientific ethics, in particular, the prevention of violations of scientific ethics (fabrication of scientific data, falsification leading to distortion of research data, plagiarism, and false co-authorship, duplication, appropriation of other people's results, etc.).

The submission of an article to the Editorial Board means that the authors did not transmit the article (in original or translation into other languages or from other languages) to another journal (s), and this material has not been previously published. Otherwise, the article is immediately returned to the authors with a recommendation to reject the article for copyright infringement. Verbatim copying of more than 10 percent of another author's work is not allowed without indicating his authorship and links to the source. Borrowed fragments or statements must be made with the obligatory indication of

---

---

the author and the source. Excessive borrowing as well as plagiarism in any form, including unofficial quotations, paraphrasing, or appropriation of rights to the results of other people's research, is unethical and unacceptable. It is necessary to recognize the contribution of all persons, who in one way or another influenced the course of the research in particular the article, should contain references to works that were of importance in the conduct of the research. Among the co-authors, it is inadmissible to indicate persons who did not participate in the study.

If an error is found in work, it is necessary to notify the editor and together make a decision on the correction.

The decision to refuse publication of the manuscript is made at a meeting of the editorial board by the recommendations of the reviewers. An article not recommended for publication by the decision of the editorial board is not accepted for reconsideration. The refusal to publish is sent to the author by e-mail.

After the editorial board of the Journal decides on the admission of the article for publication, the editorial board informs the author about it and indicates the terms of publication. The originals of the reviews are kept in the editorial office for three years.

Технический секретарь *К. Д. Мустафинов*

Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 25.06.2021.  
Формат 70x100<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. 9,5 п.л. Бумага офсетная. Тираж 500.

---

Типография ТОО «LuxeMediaGroup»  
г. Алматы, ул. Станиславского, 43