

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»

3 (75)

ИЮЛЬ – СЕНТЯБРЬ 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. Абсадыков, 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); **К.Д. Мустафинов** (бас ғылыми хатшысы).

«Қазақстанның химия журналы»

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

Құрылтайшы: Еңбек Қызыл Ту орденді Ә.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

© АҚ «Ә.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 Ph.D, **А.Е. Малмакова**, доктор Ph.D (Республика Казахстан); **К.Д. Мустафинов** (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

© 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); **K.D. Mustafinov** (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

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

Chemical Journal of Kazakhstan

ISSN 1813-1107, eISSN 2710-1185

<https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.35>

Volume 3, Number 75 (2021), 5 – 18

ӘОЖ 631.872+547.992

**ҚҰРАМЫНДА ГУМАТЫ БАР
ЖАҢА КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ ӨНІМДЕРДІ АЛУ****Ө.Ж. Жүсіпбеков^{1*}, Г.О. Нұрғалиева¹,
З.К. Баяхметова¹, А.Қ. Шакирова¹**

¹«Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан
E-mail: zamirabkz@mail.ru

Түйіндеме: «Натрий гуматы-фосфор және азот қышқылдарының қоспасы» және «фосфорит-қышқылдардың қоспасы-натрий гуматы» жүйелеріндегі өзара әрекеттесу үдерісіне әр түрлі факторлардың әсері зерттелген. Бастапқы компоненттердің арақатынасының, енгізілген натрий гуматының мөлшерінің, қышқылды реагенттердің мөлшерінің, температура мен уақыттың зерттелетін жүйелердегі әрекеттесу үдерісіне әсері зерттеліп, үрдістің оңтайлы шарттары анықталды. Химиялық және физика-химиялық талдау әдістері арқылы зерттелген гетерогенді жүйелерде әрекеттесу нәтижесінде аммоний гуматы, натрийдің қышқылды фосфаттары, сондай-ақ натрий мен аммоний нитраттарының түзілетіндігі анықталды. Жүргізілген зерттеулер негізінде натрий гуматын енгізу фосфат шикізатының ыдырауының және P_2O_5 ретроградациясын тежейтіндігі анықталды, яғни натрий гуматының әсерінен бастапқы компоненттердің әрекеттесуі нәтижесінде түзілетін нашар еритін кальций фосфаты тез еритін дигидрофосфатқа айналады. Құрамында гуматы бар композициялық өнімдердің жаңа түрлерін алудың негізгі технологиялық сызбасы әзірленді. Құрамында гуматы бар өнімнің жаңа түрлерін алудың негізгі технологиялық сызбасы жасалды, бұл өнімнің екі түрін алуға мүмкіндік береді: тыңайтқыштар мен композициялар. Натрий гуматы қышқылды реагентпен әрекеттескенде дайын өнім гуматты композиция, ал егер жүйеге фосфорит қосылса гумат-фосфатты тыңайтқыш болады. Алынған өнімдердегі P_2O_5 , азот және гуминді қосылыстардың шығымы жоғары.

Түйінді сөздер: натрий гуматы, фосфорит, фосфорқышқылы, азот қышқылы, гуматты композиция, гумат-фосфатты тыңайтқыш.

Citation: *Dzhusipbekov U.Zh., Nurgalieva G.O., Bayakhmetova Z.K., Shakirova A.K.* Obtaining humate-containing new composite products. *Chem. J. Kaz.*, **2021**, 3(75), 5-18 (In Kaz.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.35>

1. Кіріспе

Қазіргі кезде халық санының өсуіне, егістікке жарамды жерлердің қысқаруына және топырақтың тұздануына, ауа райының өзгеруі мен экологиялық жағдайдың нашарлануына байланысты халықты азық-түлікпен қамтамасыз ету өзекті мәселелердің біріне айналды. Алайда соңғы кездері Республикамызда ауыл шаруашалық саласының құлдырауы байқалуда. Ал өнімділігі мен сапасы жоғары ауыл шаруашылық өнімдерін химиялық құралдарды және жаңа технологияларды қолдану арқылы ғана алуға болады.

Әдетте ауыл шаруашылығында тек қана минералды (аммофос, суперфосфат, селитра және т.б.) және органикалық (көң, құстың саңрығы және т.б.) тыңайтқыштар қолданады. Оларды жеке-жеке қолдану тиімді емес, өйткені өсімдіктердің өсіп-дамуы үшін қоректі элементтерді кешенді түрде пайдалану қажет. Сондай-ақ, минералды тыңайтқыштардың пайдалы әсер коэффициенті төмен ($N - 30-45\%$, $P_2O_5 - 10-15\%$), мәселен азотты тыңайтқыштар сумен шайылып кететін болса, фосфор тыңайтқыштары топырақта өсімдік сіңіре алмайтын түрге ауысады. Сонымен бірге, топырақ қоры деградацияға ұшырап, ондағы гумустың мөлшері азайды, яғни топырақтың құнарлығы төмендеп кетті. Ал гумустың мөлшерінің 1.0% -ға кемуі, ауыл шаруашылық дақылдарының өнімділігін $5.0-6.0\%$ төмендетеді. Жалпы жыл сайын $2.5-2.8$ млн. т қоректі заттар жоғалады. Осы және өзге де факторлар егістік және суармалы жерлердің көлемінің азаюына, ауыл шаруашылық дақылдарының өнімділігінің төмендеуіне алып келді. Сонымен бірге, қолданылып жүрген тыңайтқыштардың асортименті, тиімділігі төмен және топырақтың құнарлығына әсер етпейді. Сондықтан мол және сапалы өнім алу үшін құрамында гуматы бар орғано-минералды тыңайтқыштарды қолдану керек, сондай-ақ бұл тыңайтқыштардың құрамында гуминді қосылыстар болғандықтан өсімдіктердің тез өсіп жетілуіне, алынатын өнімдердің сапасына әсер етеді және экологиялық таза өнім болып табылады.

Патенттік әдебиеттер талдауы орғано-минералды тыңайтқыштарды алудың әртүрлі тәсілдері бар екенін көрсетті. Гуминді тыңайтқыштар өсімдіктердің белсенді өсуіне және дамуына ықпал етеді. Олар өсімдіктердің тамыр жүйесінің дамуын жақсартады, топырақтың құнарлылығын, ауа-райының (жауын-шашын, жел) қолайсыз жағдайларының әсерінен болатын эрозиялық үрдістерге төзімділігін арттырады [1]. Тамыр жүйесінің дамуы өсімдіктің ылғалды және оттегін жұтуына, сонымен қатар топырақта сіңуіне байланысты. Гуминді тыңайтқышты пайдалану нәтижесінде тамыр жүйесінде аминқышқылдары, кант, дәрумендер және органикалық қышқылдар синтезі белсендіріледі, сондай-ақ тамырлар мен топырақ арасындағы зат алмасу жоғарылайды. Тамырдан бөлінген органикалық қышқылдар топыраққа белсенді әсерін тигізеді және ондағы микро-элементтер мен қоректі заттарды арттырады [2].

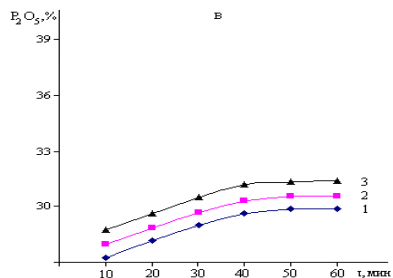
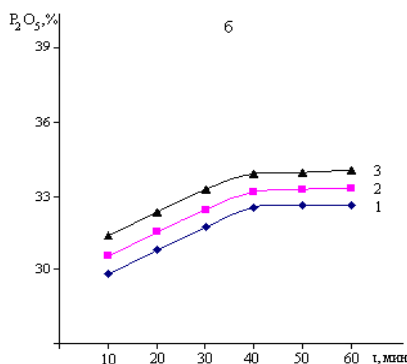
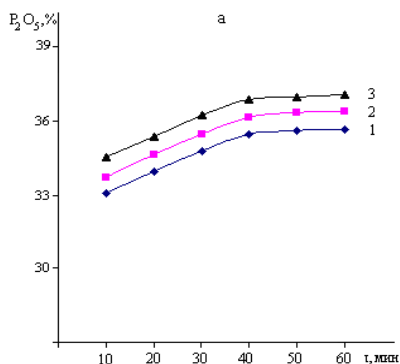
Мысалы, органо-минералды тыңайтқыштарды шымтезек немесе тотыққан қоңыр көмірді минералды тұздармен араластыру жолымен алған. Минералды тұздар ретінде карбоаммофос, диаммофос, мочеви́на фосфаты, аммоний немесе калий полифосфаты және калий метафосфаты қолданылған. Тыңайтқыш алудың тағы бір тәсілінде [3] қоңыр көмір немесе лигнинді бейорганикалық тыңайтқыштармен құрғақ араластырады, одан кейін алынған қоспаға сілтілі немесе қышқылды реагенттер қосады. Тыңайтқышты қоспа ретінде суперфосфат, кальций фосфаттары, сүйек ұны, карбамид, аммоний сульфаты немесе нитраты, калий хлориді пайдаланылды. Мұндағы қоректі заттар жиынтығы 48% құрайды. Орта Азия аймағындағы ауыл шаруашылық өнеркәсібінің шешілмей отырған күрделі мәселелерінің бірі топырақтағы гумус мөлшерінің аздығы және топырақтың сортаңдығы. Осы мәселелерді шешудің бір жолы – қоңыр көмірден алынған органо-минералды тыңайтқыштарды қолдану болып есептеледі. Бірақ, кез-келген көмірді тыңайтқыш алу үшін пайдалануға болмайды. Оған тек табиғи жағдайда тотыққан, жел қаққан көмірді ғана қолдануға болады. Мұндай көмірде 40%-дан 84%-ға дейін гуминді қышқылдар, 0.7-2.5% жалпы азот және 1-4% күкірт бар. Одан басқа темір, магний, кальций, фосфор және микроэлементтер: марганец, кобальт, мыс, молибден, никель (0.01-ден 0.1% дейін) бар. Осы бағытта жасаған жұмыстарының негізінде [4-6], қоңыр көмірді азот қышқылымен тотықтыру арқылы көміргуминді және органо-минералды тыңайтқыштар алудың ірі тоннажды өнеркәсібі құрылды. Мысалы, «Гумофос» органо-минералды тыңайтқышын алу үрдісі бойынша 1 тонна құрғақ көмірді 50-100 л аммиакты сумен және 50-100 кг суперфосфатпен араластырады [4]. Бұл тыңайтқыштар топырақтағы гумус мөлшерін жоғарлатады, сортаң топырақтың сапасын жақсартады. Гуминді көмірмен лигниннен басқа, мочеви́на және қос суперфосфаттан дайындалған органо-минералды кешенді тыңайтқыштар сынақтан өткізілді. Осы тыңайтқыштарды пайдалану нәтижесінде фосфордың топырақта қалу үрдісі бәсеңдеп, ондағы жылжымалы фосфат түрлерінің мөлшері артады, яғни пайдаланылатын фосфор тыңайтқыштарының мөлшерін 25-40% дейін азайтуға болады [5]. Ал [7] жұмыс авторлары зерттеулерінде гуминді қосылыстардың өсімдіктердің тіршілік әрекетіне әсер етуі ионодисперсті күйде болғанда байқалады деген. Сондықтан құрамында гумат бар органо-минералды тыңайтқыштардың басқа тыңайтқыштардан айырмашылығы оңай еритін гумат тұздарының жылжымалы болатындығында. Гуминді қосылыстардың еру дәрежесінің жоғарылауынан тыңайтқыштардың тиімділігі артады.

Сонымен, құрамында гуматы бар органо-минералды тыңайтқыштар әсерінен әртүрлі ауыл шаруашылық өнімдерінің түсімі мен сапасы (ақуыз, қант, май және тағы да басқа) жақсарады, сондай-ақ қоршаған ортаның алуан түрлі уландырғыш заттарына өсімдіктердің шыдамдылығы артады, қоректі компоненттер алмасуы реттеледі. Минералды тыңайтқыштарға қара-

ғанда гуминді органо-минералды тыңайтқыштарды қолдану ең лайықты, экономикалық тұрғысынан тиімді болып табылады.

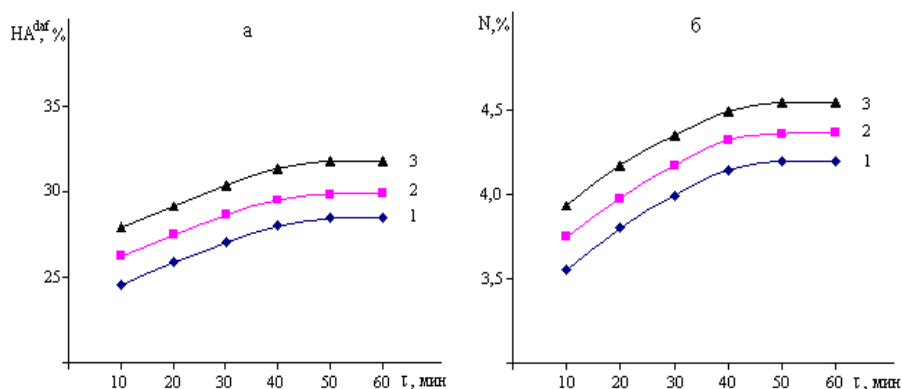
2. Нәтижелер және оларды талдау

Жүргізілген зерттеу нәтижелері үдерістің температурасы жоғарылаған сайын фосфордың (1-сурет) және азоттың, гуминді қосылыстардың мөлшерінің (2-сурет) артатындығын көрсетті. Мысалы, 1-суреттен көрініп тұрғандай, 20 °С температурада Қ:С = 1:3 қатынасында натрий гуматы фосфор және азот қышқылдарының қоспасымен 60 мин әрекеттескеннен кейін алынған өнімнің құрамындағы жалпы P_2O_5 мөлшері 33,65% болса, P_2O_5 сіңірімділік түрінің мөлшері – 32,66% және P_2O_5 суда ерігіштік түрінің мөлшері – 29,89%, осы жағдайда 40 °С температурада сәйкесінше – 36,39%, 33,34% және 30,53%, ал 60 °С температурада сәйкесінше – 38,51%, 36,83% және 32,89% құрайды. Ал азоттың мөлшері 36,39%-дан 33,34%-ға дейін, гуминді қосылыстардың шығымы 36,39%-дан 33,34%-ға дейін өзгеретіндігі анықталды (2-сурет). Бұл температура өскен сайын ерітіндінің тұтқырлығының азайып, реагенттер диффузиясының жылдамдығының артаындағына байланысты. 1-ші және 2-суреттерде берілген нәтижелер 40 және 60 °С температурадағы көрсеткіштердің мәндерінің жуық екендігін көрсетті, сондықтан үрдісті 40 °С жүргізуге болады.



1-сурет –

Өртүрлі температурада натрий гуматының фосфор және азот қышқылдары қоспасымен әрекеттескен кезде алынған өнімнің құрамындағы P_2O_5 мөлшерінің уақытқа байланысты өзгеруі (Қ:С = 1:3);
 1 – 20 °С, 2 – 40 °С, 3 – 60 °С,
 а – жалпы P_2O_5 ; б – сіңірімді P_2O_5 ;
 в – суда еритін P_2O_5 .



2-сурет – Әртүрлі температурада уақытқа байланысты гуминді қосылыстар мен азот мөлшерінің өзгеруі (Қ:С = 1:3); 1 – 20 °С, 2 – 40 °С, 3 – 60 °С, а – гуминді қосылыс мөлшері; б – азот мөлшері.

Тәжірибе нәтижелері (1-кесте) Қ:С қатынасы мен үдерістің жүру уақыты артқан сайын фосфордың барлық түрінің және азоттың мөлшері жоғарылайтындығын көрсетті. Мысалы, Қ:С = 1:2 қатынасында әрекеттесу үдерісі 10 минуттан кейін алынған өнімнің құрамындағы жалпы фосфор мен азот мөлшері 31.83% және 3.15% құрайды, ал 60 мин кейін сәйкесінше – 35.25% және 3.83% болады. Ал осы уақыт аралығында Қ:С қатынасы 1:4 дейін өскенде жалпы фосфор мөлшері 35.65%-дан 38.04%-ға және азот мөлшері 3.95-тен 4.51% дейін артады. Бұл бастапқы компоненттердің әрекеттесу жылдамдығының өсуіне және суспензияның сұйылуына байланысты болады.

Осы жоғарыда аталған жүйеге уақыттың (10-60 мин) әсерін зерттеген кезде температура мен Қ:С қатынасының әртүрлі мәндерінде гуминді қосылыстар мөлшерінің өсетіндігі айқындалды. Мәселен, жүйедегі температура 40 °С, ал Қ:С = 1:4 болғанда (1-кесте) 10 мин әрекеттесуден кейін гуминді қосылыстардың мөлшері 27.45% болса, осы жағдайда 60 мин соң 31.05% дейін артады. Алынған нәтижелер (1-кесте) натрий гуматының қышқылдар қоспасымен әрекеттесу үдерісі бастапқы 40 мин жоғары жылдамдықпен жүретіндігін көрсетті, уақытты одан әрі арттыру гуминді қосылыстардың, фосфордың және азоттың мөлшеріне әсер етпейді.

Сонымен, «натрий гуматы – қышқылдар қоспасы» жүйесіндегі әрекеттесу 40 мин уақыт аралығында 40 °С температурада Қ:С = 1:4 қатынасында бастапқы компоненттердің әрекеттесу жылдамдығының артуымен және реагенттердің диффузия жағдайының жақсаруымен сипатталады.

«Фосфорит – қышқылдар қоспасы – натрий гуматы» күрделі гетерогенді жүйесіндегі әрекеттесу үдерісіне қышқылдар қоспасы мен натрий гуматының мөлшері, температураның әсері зерттелді. Алынған тәжірибелік нәтижелер 2-кестеде көрсетілген.

1-кесте – Натрий гуматы фосфор және азот қышқылдары қоспасымен әрекеттескен кезде алынған өнімдерге уақыт пен Қ:С қатынасының әсері (40 °С)

Уақыт, мин	P ₂ O ₅ мөлшері, мас. %			К _{сiңiр.} сал. %		N _{жалп.} , мас. %	HA ^{daf} , мас. %
	жалпы	сiңiр.	суда ер.	сiңiр.	суда ер.		
Қ:С = 1:2							
10	31.83	29.07	25.83	91.32	81.15	3.15	27.45
20	33.06	30.14	26.85	91.17	81.21	3.37	28.69
30	34.18	31.18	28.00	91.23	81.91	3.59	29.84
40	34.97	31.89	29.00	91.19	82.93	3.78	30.77
50	35.29	32.05	29.33	90.81	83.11	3.82	31.04
60	35.25	32.05	29.37	90.92	83.31	3.83	31.05
Қ:С = 1:3							
10	33.70	30.55	27.95	90.65	82.94	3.74	26.16
20	34.62	31.51	28.83	91.02	83.28	3.97	27.46
30	35.47	32.46	29.68	91.51	83.67	4.16	28.58
40	36.17	33.18	30.32	91.73	83.83	4.31	29.44
50	36.35	33.30	30.53	91.61	83.98	4.35	29.81
60	36.39	33.34	30.53	91.62	83.89	4.36	29.88
Қ:С = 1:4							
10	35.65	33.14	29.64	92.95	83.14	3.95	24.41
20	36.50	33.99	30.57	93.12	83.75	4.12	25.77
30	37.27	34.89	31.28	93.61	83.92	4.30	27.03
40	37.82	35.64	31.94	94.23	84.45	4.46	27.98
50	38.01	35.85	32.09	94.32	84.42	4.51	28.37
60	38.04	35.88	32.12	94.32	84.44	4.51	28.43

2-кесте – «Фосфорит –қышқылдар қоспасы – натрий гуматы» жүйесіндегі әрекеттескен кезде алынған өнімнің көрсеткіштеріне натрий гуматы мөлшерінің әсері (T = 40 °С)

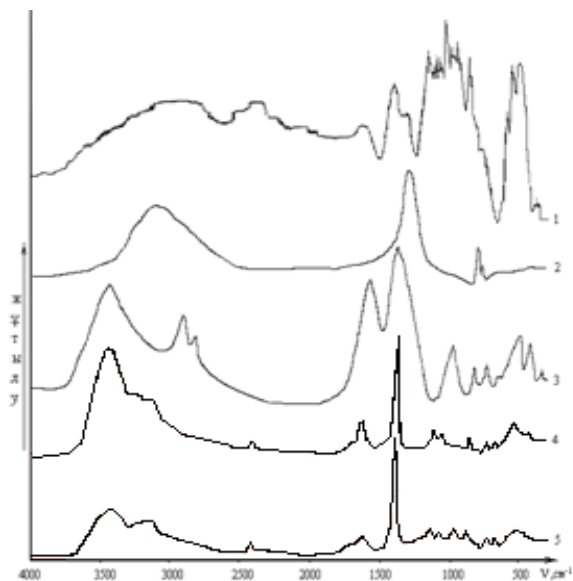
Қышқ мөлш., мас. %	Натрий гумат. мөлш., г.	P ₂ O ₅ мөлшері, мас. %			К _{сiңiр.} , мас. %		N _{жалп.ы} мас. %	HA ^{da} , мас. %	Қоректі заттар жиынт. мас. %
		жалп.	сiңiр.	суда ер.	сiңiр.	суда ер.			
80	100	32.64	29.64	23.59	90.81	72.27	1.45	22.15	56.24
	120	32.49	29.57	23.50	91.01	72.42	1.58	24.45	58.52
	130	31.17	28.60	22.81	91.75	73.17	1.67	26.05	58.89
	140	28.93	26.62	21.22	92.01	73.35	1.88	27.18	57.99
	150	27.73	25.56	20.54	92.17	74.07	2.11	28.14	57.98
90	100	36.09	33.26	27.22	92.16	75.42	1.41	17.73	55.23
	120	35.27	32.58	27.01	92.37	76.58	1.49	20.50	57.26
	130	34.29	31.86	26.33	92.91	76.79	1.60	21.80	57.69
	140	33.07	30.82	25.66	93.19	77.59	1.74	22.93	57.74
	150	32.40	30.31	25.28	93.55	78.02	1.99	23.89	58.28
110	100	38.06	35.14	30.02	92.32	78.87	1.33	13.91	53.30
	120	36.63	34.01	28.91	92.85	78.92	1.40	16.42	54.45
	130	35.18	33.04	27.81	93.92	79.05	1.51	17.64	54.33
	140	34.27	32.32	27.11	94.31	79.11	1.69	18.94	54.90
	150	33.38	31.50	26.51	94.37	79.42	1.82	20.00	55.20

2-кестеден байқайтынымыз, қышқылдың стехиометрия бойынша мөлшері 80%-дан 110%-ға артқанда фосфордың барлық түрлерінің мөлшері біраз жоғарлайды. Мәселен, натрий гуматының мөлшері 100 г болғанда жалпы P_2O_5 -тің мөлшері 32.64%-дан 38.06%-ға, суда еритін P_2O_5 – 23.59%-дан 30.02%-ға, ал сіңірімді P_2O_5 – 29.64%-дан 35.14%-ға артады. Бұл қоспаға азот қышқылын енгізген кезде фосфориттің ыдырау коэффициентінің артуына және қоспадағы фосфор қышқылының мөлшерінің жоғары болуына байланысты. Осы аталған жағдайларда азоттың мөлшері 1.45%-дан 1.33%-ға дейін, ал гуминді қосылыстардың мөлшері 22.15%-дан 13.91%-ға дейін кемиді. Өйткені, қышқылдың мөлшерін арттыру кальций гуматының түзілу үдерісіне кедергі келтіреді. Сондықтан қышқылдар қоспасының стехиометриялық мөлшерін 90%-дан асыру тиімсіз болып есептеледі.

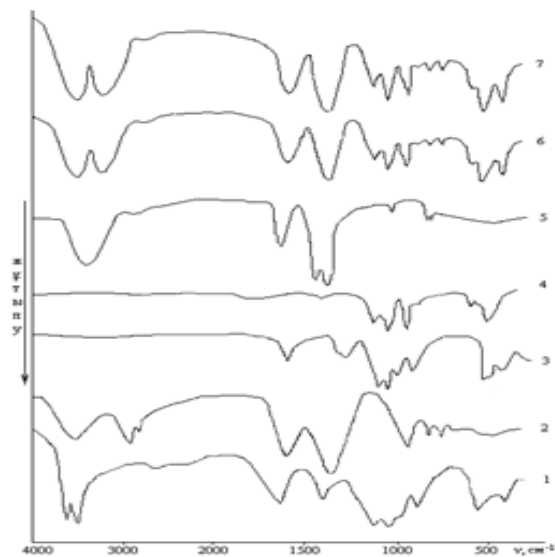
Алынған нәтижелер (2-кесте) натрий гуматының мөлшерін 100 грамнан 150 грамға жоғарлатқанда, қышқылдар қоспасының стехиометриялық мөлшері 110% болғанда жалпы P_2O_5 -тің мөлшері 38.06%-дан 33.38%-ға, суда еритін P_2O_5 – 30.02%-дан 26.51%-ға, ал сіңірімді P_2O_5 – 35.14%-дан 31.50%-ға кемиді. Алайда, кальций гуматының түзілуі P_2O_5 -тің ретроградация үрдісіне кедергі келтіретіндіктен, оның сіңірімділік коэффициенттері жоғарлайды. Натрий гуматының мөлшерін арттырған кезде азоттың да мөлшері жоғарылайды, мысалы, жоғарыда аталған жағдайларда 1,45%-дан 2.11%-ға дейін артады. Бұл гуматтың құрамындағы азоттың үдеріске қатысатындығын көрсетеді. Сонымен бірге, тәжірибе нәтижелері натрий гуматының мөлшерін 130 грамнан артық жоғарлату, алынатын өнімнің сапасына айтарлықтай әсер етпейтіндігін көрсетті.

«Натрий гуматы – қышқылдар қоспасы» жүйесіндегі әрекеттесу кезінде алынған үлгілердің ИҚ-спектрлерін (3-сурет, 4 және 5-қисықтар) таза тұздар спектрлерімен (3-сурет, 1, 2 және 3-қисықтар) салыстыру, олардың спектрлерінде айырмашылықтар бар екенін көрсетті. Бұл натрий гуматының фосфор және азот қышқылдары қоспасымен әрекеттесу кезінде аммоний гуматының, натрий дигидрофосфатының және аммоний нитратының түзілетінін көрсетеді [8-10]. ИҚ-спектр талдауы бойынша (3-сурет, 4 және 5-қисықтар) алынған өнімнің құрамынан аммоний гуматын сипаттайтын жұтылу жолақтары табылды. Бұл 1630 және 1384 cm^{-1} аймағындағы карбоксилат иондарына сәйкес жолақтар, 2427 cm^{-1} – карбоксил тобындағы ОН-тың валенттік ауытқулары және сутектік байланыс түзетін ОН-топтарының 3435 – 4320 cm^{-1} аймағындағы үлкен және кең жолақтары. Сонымен қатар, үлгіден 1134 – 1128 cm^{-1} және 957 – 947 cm^{-1} аймағында жұтылу жолақтары бар NaH_2PO_4 пен 838 – 836 cm^{-1} , сондай-ақ 3150 cm^{-1} аймағында әлсіз жолақтармен сипатталатын NH_4NO_3 табылды.

Қаратау фосфориті мен натрий гуматын қышқылдар қоспасымен ыдырату кезінде алынған өнімдердің ИҚ-спектрлері (4-сурет) құрамында кальций гуматы (жұтылу жолақтары – 3580 – 3560 , 2980 – 2900 , 1620 – 1600 , 1390 – 1300 , 800 және 730 cm^{-1} аймағында) және кальций дигидрофосфаты



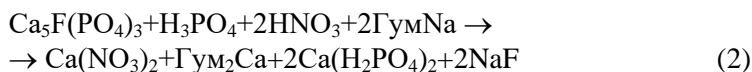
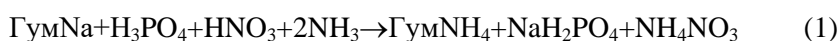
3-сурет – Үлгілердің ИҚ-спектрі: 1 – натрий дигидрофосфаты, 2 – аммоний нитраты, 3 – натрий гуматы, 4 – Қ:С = 1:4; Т = 60 °С алынған өнім, 5 – Қ:С = 1:4; Т = 40 °С алынған өнім.



4-сурет – Қаратау фосфориті мен натрий гуматын фосфор және азот қышқылдары қоспасымен ыдырату кезінде алынған өнімнің ИҚ-спектрлері: 1 – Қаратау фосфориті, 2 – натрий гуматы, 3 – CaHPO_4 , 4 – $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, 5 – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, алынған өнім: 6 – 100 г натрий гуматын қосқанда, 7 – 150 г натрий гуматын қосқанда.

(жұтылу жолақтары – 1130, 1090, 910, 490 және 400 см⁻¹ аймағында) бар екендігін көрсетті, ал HPO_4^{2-} – (1620 және 1300 см⁻¹) және NO_3^- – иондарына (1620 және 1400 см⁻¹) сәйкес келетін жұтылу жолақтары кальций гуматына тән жолақтармен қабаттасуына байланысты, осы көрсетілген аймақтардағы жұтылу жолақтары кеңейеді [8-10]. Сонымен бірге, жүйедегі натрий гуматының мөлшерін арттырғанда кальций гуматының құрамындағы CH_2- , CH_3- және $(\text{CH}_2)_4-$ топтарына және H_2PO_4^- – тобына сәйкес жұтылу жолақтары 10-20 см⁻¹ төмен жиіліктегі аймаққа жылжиды.

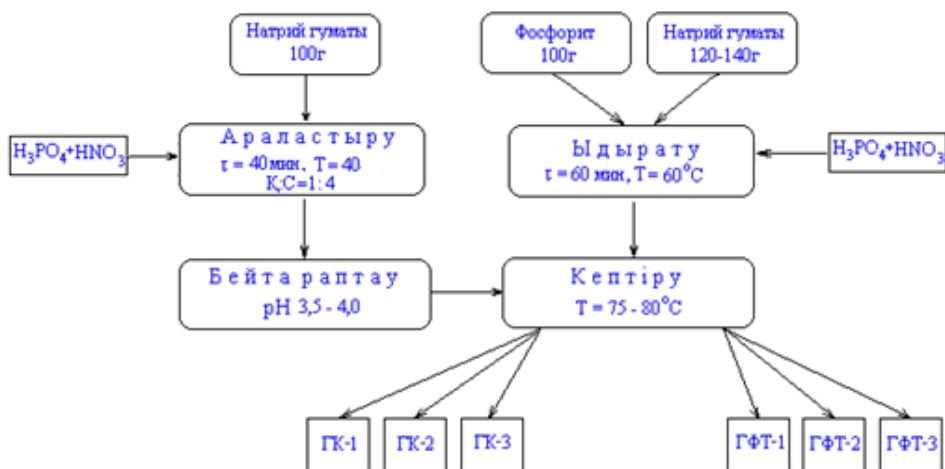
Гуминді қосылыстар жоғарымолекулалы, көпфункционалды қосылыстарға жатады, құрамында оттегі, азот және күкірт бар функционалды топтары бар [11, 12]. Гуминді қосылыстардың функционалды топтарының әртүрлілігіне және химиялық құрамының күрделілігіне байланысты жүйедегі әрекеттесу үдерісінің химизмін сипаттау өте қиын. Үдеріске ароматикалық ядролар мен алифаттық тізбектерде әр түрлі функционалды топтардың болуы және осы функционалды топтардың гуминді қосылыстардың құрылымындағы орны, гуминді қосылыстардың макромолекулалық құрамының құрылымдық ерекшеліктері үлкен әсер етеді. Сонымен бірге фосфорит көпкомпоненттілігімен және құрамының күрделілігімен сипатталады. Алайда, химиялық және физикалық-химиялық зерттеулердің нәтижелеріне сүйене отырып натрий гуматы қышқылдар қоспасымен және қышқылды ортада фосфоритпен әрекеттесу нәтижесінде аммоний және кальций гуматтары, натрийдің қышқылды фосфаттары, сондай-ақ натрий мен аммоний нитраттарының түзілетіндігі анықталды. Яғни, «натрий гуматы– қышқылдар қоспасы» және «фосфорит – қышқылдар қоспасы – натрий гуматы» жүйесіндегі әрекеттесу үдерісінің ықтималды химизмін келесі теңдеулермен сипаттауға болады (1 және 2-ші теңдеулер):



Сонымен, фосфат-қышқылды қойыртпаға натрий гуматын қосу фосфордың сіңірімді түрінің ретроградация үрдісін тежейді, яғни суда нашар еритін (CaHPO_4) және ерімейтін ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) фосфаттар түзілмейді. Ал реакция нәтижесінде түзілген кальций гуматы органикалық компонент болып табылады және ол қоректі заттардың жиынтығын көбейтеді, өнімнің физика-химиялық қасиетін де жақсартады.

Жүргізілген зерттеулер негізінде құрамында гуматы бар жаңа өнімдерді алудың принципіалды технологиялық үлгісі ұсынылды (5-сурет). Бұл үлгі араластыру, бейтараптау және кептіру сатыларынан тұрады.

5-суретте көрсетілген үлгі бойынша технологиялық жағдай мен параметрлерді өзгерте отырып, екі түрлі өнім, яғни гуматты композиция мен гумат-фосфатты тыңайтқыш алуға болады. Бұл ұсынылған технологиялық



5-сурет – Құрамында гуматы бар жаңа композициялық өнімдерді алудың принципіалды технологиялық үлгісі.

үлгінің ерекшелігі, әдеттегі тыңайтқыштарды алу технологиясындағы бейтараптау және артық кальций иондарын әртүрлі әдістермен бөліп алу сияқты сатыларды қысқартуға мүмкіндік береді. Қышқылды реагенттің стехиометриядан төмен мөлшерін (5-10%) қолдана отырып, сіңірімді және суда еритін фосфаттардың мөлшері жоғары, қоректі заттардың қатынасын реттеуге болатын, физика-химиялық және тыңайтқыштық қасиеттері жақсы өнімдер алынды.

Ескерте кететін жай, бұл ұсынылып отырған құрамында гуматы бар жаңа өнімдерді алудың технологиясы икемді, әрі қалдықсыз технология. Өйткені, сапасы әртүрлі минералды және көмірсутекті шикізат пен қымбат, әрі тапшы емес реагенттерді қолдануға, бастапқы компоненттердің қатынасын реттеуге мүмкіндік береді, құрамы әртүрлі және қасиеттерін болжауға, реттеуге болатын өнімдер алынады. Құрамында гуматы бар жаңа композициялық өнімдерді алудың технологиясын жүзеге асыру үшін арнайы жағдай (жоғары температура, қысым, қымбат, әрі зиянды заттар, т.б.) мен қымбат қондырғылар қажет емес. Бұл технологияны минералды тыңайтқыштарды (қос суперфосфат, аммофос) шығаратын өндірістер мен кез-келген басқа химиялық өнеркәсіптерде жүзеге асыруға болады.

3. Қорытынды

Сонымен, жүргізілген зерттеулер негізінде «натрий гуматы – қышқыл» және «фосфорит – қышқыл – натрий гуматы» жүйесіндегі әрекеттесу үдерісінің заңдылықтары мен ерекшеліктері, үдерісті жүргізудің оңтайлы жағдайлары анықталды. Үдеріске бастапқы заттардың қатынасының, натрий гуматының мөлшері, температура мен уақыттың әсер ететіндігі айқындалды. «Натрий гуматы – қышқыл» гетерогенді жүйесіндегі әрекеттесу

кезінде суда жақсы еритін аммоний гуматы, натрий дигидрофосфаты, сондай-ақ натрий және аммоний нитраттарының түзілетіндігі айқындалды. Жүйеге натрий гуматын қосу P_2O_5 -тің ретроградация үдерісін тежейтіндігі және бос қышқылдықты бейтараптайтындығы анықталды. Тәжірибе нәтижелері фосфорит пен натрий гуматы фосфор және азот қышқылдарының қоспасымен әрекеттескен кезде кальций гуматы мен дигидрофосфаты, аздаған мөлшерде кальцийдің гидрофосфаты мен нитраты түзілетіндігін көрсетті. Жүргізілген зерттеулер негізінде құрамында гуматы бар жана композициялық өнімдерді алудың технологиясы ұсынылды.

4. Тәжірибелік бөлім

Тәжірибе барысында натрий гуматының фосфор және азот қышқылдарының қоспасымен әрекеттесу үдерісіне әртүрлі факторлардың әсерлері және Қаратау фосфориті мен натрий гуматының қоспасын минералды қышқылдармен әртүрлі жағдайда ыдырату үдерісі және «фосфорит – қышқылдар қоспасы – натрий гуматы» жүйесіндегі әрекеттесу үдерісінің заңдылықтары зерттелді. Қышқылдық реагенттер ретінде концентрациясы P_2O_5 бойынша 20% болатын фосфор қышқылы, 30% азот қышқылы алынды (фосфор қышқылының бір бөлігі азот қышқылының 20 мас. бөлігіне ауыстырылған).

Гуминді қосылыстардың фосфор және азот қышқылдары қоспасымен әрекеттесу үдерісіне бастапқы компоненттер қатынасының ($K:C = 1:2\div 4$), үдерістің жүргізілу уақыты (10-60 мин) мен температураның (20-60 °C) әсері зерттелді. Қойыртпаның қалған қышқылдығы 5% аммиактың сулы ерітіндісімен рН 3.5-4.0 дейін бейтарапталды. Одан кейін алынған қойыртпа 75-80 °C температурада салмағы бірқалыпты болғанға дейін кептірілді. Алынған гуматты композицияның (ГК) құрамындағы P_2O_5 -тің барлық түрлері, жалпы азоттың және гуминді қосылыстардың мөлшерлері анықталды [13, 14].

Қышқылдардың қоспасының Қаратау фосфоритімен әрекеттесуі термостатты ыдыста 20-60 °C температурада 30 мин жүргізілді. Алынған қышқылдардың қоспасының мөлшері стехиометрия бойынша 80, 90 және 110% өзгертілді. Содан кейін фосфат-қышқылды қойыртпаға натрий гуматы қосылып, тағы да 30 мин араластырылды, осы қойыртпа 75-80 °C температурада тұрақты салмаққа дейін кептірілді. Алынған дайын өнімнің құрамындағы P_2O_5 жалпы, суда ерігіштік және сіңірімділік түрлерінің, сондай-ақ жалпы азот пен гуминді қосылыстардың мөлшері анықталды [8,9].

Қаржыландыру: Зерттеу жұмысы Қазақстан Республикасы білім және ғылым Министрлігі ғылым Комитеті бағдарламалық нысаналы қаржыландыру ЖТН BR10965255 «Табиғи шикізат пен өндірістік қалдықтарға негізделген инновациялық көпфункционалды материалдар» бойынша орындалды.

Авторлар туралы ақпарат:

Жүсіпбеков Өмірзақ Жұмасілұлы – ҚР ҰҒА корр.-мүшесі, т.ғ.д., профессор; e-mail: jussipbekov@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2354-9878>

Нұрғалиева Гүлзипа Орынтайқызы – х.ғ.д.; e-mail: N_gulzipa@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2659-3361>

Баяхметова Замира Кеңесбекқызы – х.ғ.к., жетекші ғылыми қызметкер; e-mail: zamirabkz@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7261-2215>

Шакирова Айнұр Қызырбекқызы – х.ғ.к., жетекші ғылыми қызметкер; e-mail: Sh_ainura2910@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1371-470>

Әдебиеттер тізімі

1. Денисюк Е.А., Кузнецова И.А., Митрофанов Р.А. Технологии получения гуминовых веществ. *Вестник НГИЭИ*, **2014**, 2(33), 66-79.

2. Мотовилова Л.В. Гуматы – экологически чистые стимуляторы роста и развития растений. М.: Колос, **2001**. 105 с.

3. Ниязбердиева М.Б., Одаева С.К. Улучшение свойств минеральных удобрений. *Тезисы докл. 14 Всес. научно-техн. конф. по технологии неорган. веществ и минеральныхудобр.* Львов, **2002**, 194 с.

4. Усанбаев Н., Якубов Р.Я., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Органо-минеральные удобрения на основе бурьх углей. *Хим. пром-ть*, **2005**, 9, 421-432.

5. Умаров Т.Ж., Закиров Б.С. Активация природных фосфатов с помощью нитрогуминового препарата. *Узбекский Хим. Журн.*, **2003**, 1, 76-78.

6. Пат. 2219147 Россия. Способ получения комплексного органоминерального удобрения / Ковалев К.Е., Папаянаки В.В.; опубл. **20.12.2003**, Бюл. № 11. 2 с: ил.

7. Синяевский И.В., Уфимцева Л.В. Влияние систематического внесения минеральных удобрений на обогащенность гуминовых кислот азотом. *Вестник Челябинск. агроинж. ун-та*, **2002**, 5, 117-118.

8. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, **1971**, 264 с.

9. Лизогуб А.П. Спектральный анализ в органической химии. Киев: Техника, 1964, 232 с.

10. Печковский В.В., Мельникова Р.Я. и др. Атлас ИК-спектроскопии фосфатов, ортофосфатов. М.: Наука, **1981**, 248 с.

11. Anuradha V., Nair S., Kumar N. Humic acids from the sediments of three ecologically different estuarine systemsa comparison. *Int. J. of Environmental sciences*. **2011**, 2(1), 174-184.

12. Ли С.П., Прохоренко В.А., Серикова Л.В. Получение и характеристика гуминовых препаратов детоксицирующего назначения. *Universum: химия и биология*, **2016**, 4(22), 25-29.

13. Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошерович Р.Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. М.: Наука, **1963**, 360 с.

14. ГОСТ 9517-76 (СТ СЭВ 4787-84). Угли бурые и каменные. Методы определения выхода гуминовых кислот. Введ. 1977-01-07. М.: Госстандарт СССР: Изд-во стандартов, **1987**, 5 с.

Резюме

ПОЛУЧЕНИЕ ГУМАТСОДЕРЖАЩИХ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПРОДУКТОВ

У.Ж. Джусипбеков^{1}, Г.О. Нурғалиева¹, З.К. Баяхметова¹, А.К. Шакирова¹*

¹АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

*E-mail: zamirabkz@mail.ru

Исследовано влияние различных факторов на процесс взаимодействия в системах «гумат натрия-смесь фосфорной и азотной кислот» и «фосфорит-смесь кислот-гумат натрия». Изучено влияние соотношений исходных компонентов, количества вводимого гумата натрия, нормы кислотного реагента, температуры и продолжительности реакции на процесс взаимодействия в исследуемых системах и определены оптимальные условия процесса. Методами химического и физико-химического анализа выявлено, что в результате взаимодействия в исследуемых гетерогенных системах образуются гумат аммония, кислые фосфаты натрия, а также нитраты натрия и аммония. На основании проведенных исследований установлено, что введение гумата натрия препятствует торможению процесса разложения фосфатного сырья и ретроградации P_2O_5 , т.е. образовавшийся в результате взаимодействия исходных компонентов труднорастворимый гидрофосфат кальция под влиянием гумата натрия переходит в хорошо растворимый дигидрофосфат. Разработана принципиальная технологическая схема получения новых видов гуматсодержащих композиционных продуктов. Разработана принципиальная технологическая схема получения новых видов гуматсодержащих продуктов, которая позволяет получать два вида продуктов: удобрений и композиции. При взаимодействии гумата натрия с кислотным реагентом готовым продуктом является гуматная композиция, а в случае добавления в систему фосфорита – гуматно-фосфатное удобрение. Полученные продукты имеют высокое содержание P_2O_5 , азота и гуминовых веществ.

Ключевые слова: гуматы натрия, фосфорит, фосфорная кислота, азотная кислота, гуматная композиция, гуматно-фосфатное удобрение

Abstract

OBTAINING OF HUMATE-CONTAINING NEW COMPOSITE PRODUCTS

U.Zh. Dzhusipbekov^{1}, G.O. Nurgalieva¹, Z.K. Bayakhmetova¹, A.K. Shakirova¹*

¹JSC «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Almaty, Kazakhstan

*E-mail: zamirabkz@mail.ru

The influence of various factors on the process of interaction in the systems "sodium humate-mixture of phosphoric and nitric acids" and "phosphorite-mixture of acids-sodium humate" has been investigated. The influence of the ratios of the initial components, the amount of sodium humate introduced, the rate of the acid reagent, the temperature and duration of the reaction on the interaction process in the systems under study was studied, and the optimal process conditions were determined. The methods of chemical and physicochemical analysis revealed that as a result of interaction in the studied heterogeneous systems, ammonium humate, sodium acid phosphates, as well as sodium and

ammonium nitrates are formed. Based on the studies carried out, it was found that the introduction of sodium humate prevents the inhibition of the decomposition of phosphate raw materials and the retrogradation of P_2O_5 , i.e. the sparingly soluble calcium hydrogen phosphate formed as a result of the interaction of the initial components under the influence of sodium humate transforms into a readily soluble dihydrogen phosphate. A basic technological scheme for obtaining new types of humate-containing composite products has been developed. A basic technological scheme for obtaining new types of humate-containing products has been developed, which allows obtaining two types of products: fertilizers and compositions. When sodium humate interacts with an acidic reagent, the finished product is a humate composition, and if phosphorite is added to the system, a humate-phosphate fertilizer. The resulting products have a high content of P_2O_5 , nitrogen and humic substances.

Keywords: sodium humates, phosphorite, phosphoric acid, nitric acid, humate composition, humate-phosphate fertilizer.

References

1. Denisyuk E.A., Kuznetsova I.A., Mitrofanov R.A. Technologies for obtaining humic substances. *Vestnik NGIEI*, **2014**, 2(33), 66-79. (In Russ.).
2. Motovilova L.V. Humates – environmentally friendly stimulants of plant growth and development. M.: Kolos, **2001**, 105 p. (In Russ.).
3. Niyazberdieva M.B., Odaeva S.K. Improving the properties of mineral fertilizers. *Abstracts. 14 All. scientific and technical conference on the technology of inorganic. substances and mineral fertilizers*. Lvov, **2002**, 194 p. (In Russ.).
4. Usanbaev N., Yakubov R.Ya., Namazov Sh.S., Beglov B.M. Organo-mineral fertilizers based on brown coal. *Chem. prom-th*, **2005**, 9, 421-432. (In Russ.).
5. Umarov T.Zh., Zakirov B.S. Activation of natural phosphates using a nitrogumic preparation. *Uzbek chem. J.*, **2003**, 1, 76-78. (In Russ.).
6. Pat. 2219147 Russia. Method of obtaining complex organomineral fertilizer / Kovalev K.E., Papayanaki V.V.; publ. **20.12.2003**, Bul. No. 11. 2 p: ill. (In Russ.).
7. Sinyavsky I.V., Ufimtseva L.V. Influence of systematic application of mineral fertilizers on the enrichment of humic acids with nitrogen. *Vestnik Chelyabinsk. agroengineering. un-tha*, Chelyabinsk, **2002**, 5, 117-118. (In Russ.).
8. Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. Application of UV-, IR- and NMR-spectroscopy in organic chemistry. M.: Higher school, **1971**, 264 p. (In Russ.).
9. Lizogub A.P. Spectral analysis in organic chemistry. Kiev: Technique, **1964**, 232 p. (In Russ.).
10. Pechkovsky V.V., Melnikova R.Ya. and other. Atlas of IR spectroscopy of phosphates, orthophosphates. M.: Nauka, **1981**, 248 p. (In Russ.).
11. Anuradha V., Nair S., Kumar N. Humic acids from the sediments of three ecologically different estuarine systemsa comparison. *Int. J. of Environmental sciences*, **2011**, 2(1), 174-184.
12. Li S.P., Prokhorenko V.A., Serikova L.V. Obtaining and characterization of humic preparations for detoxifying purposes. *Universum: chemistry and biology*, **2016**, 4(22), 25-29. (In Russ.).
13. Kelman F.N., Brutskus E.B., Osherovich R.Kh. Methods of analysis for controlling the production of sulfuric acid and phosphorus fertilizers. M.: Nauka, **1963**, 360 p. (In Russ.).
14. GOST 9517 - 76 (ST SEV 4787-84). Brown and stone coals. Methods for determining the yield of humic acids. Enter. 1977-01-07. M.: Gosstandart USSR: Publishing house of standards, **1987**, 5 p. (In Russ.).

УДК 541.6+678.021.16

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ РАЗЛИЧНЫМИ ДОБАВКАМИ
АРИЛАЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОПОЛИИМИДЫ И
КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПЛЕНКИ НА ИХ ОСНОВЕ****М.Б. Умерзакова*, Р.Б. Сариева, В.Д. Кравцова***АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан
E-mail: umerzak@mail.ru*

Резюме: Приведен краткий обзор проведенных авторами данного сообщения исследований по созданию ариналициклических сополиимидов на основе алициклического диангирида, ароматических диангидридов бензофенон- и дифенилоксидтетракарбоновой кислот с 4,4'-диаминодифенилоксидом при различных соотношениях алициклического и ароматического диангидридов, а также различных композиций на основе данных сополимеров с низко- или другими высокомолекулярными соединениями, способствующими повышению характеристик полимерной матрицы. Из растворов полученных полимерных смесей сформованы композиционные пленки, изучены их свойства. Отмечено, что при оптимальном соотношении компонентов пленки обладают улучшенными термическими, прочностными свойствами и др., превышающими аналогичные свойства исходного ариналициклического сополимера, при этом эластичность имеет допустимые для подобного материала значения. Лучшими характеристиками обладают композиционные пленки, сформованные из тройной композиции сополиимид-полиэтиленгликоль-алкилированный монтмориллонит. Металлсодержащие композиционные пленки наряду с более высокой термической устойчивостью по сравнению с немодифицированным сополиимидом обладают стойкостью к воздействию агрессивных реагентов, меньшими значениями удельного объемного и поверхностного сопротивлений, более высокими значениями вязкости, а также различной окраской в зависимости от природы соли. Введением в раствор сополиимида кремнийсодержащего соединения получены новые полимерные системы, из которых можно формировать пористые пленки.

Ключевые слова: ариналициклический сополиимид, модификатор, полимерная смесь, композиционная пленка, термостойкость, прочность на разрыв, эластичность.

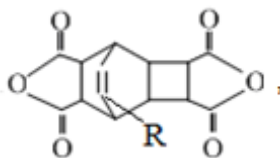
Citation: Umerzakova M.B., Sariyeva R.B., Kravtsova V.D. Modified with various additives arylalicyclic copolyimides and composite films based on their basis. *Chem. J. Kaz.*, 2021, 3(75), 19–35. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.36>

1. Введение

В настоящее время при создании современных термостойких имид-содержащих полимерных композиций наиболее широко применяются ароматические полиимиды (ПИ), обладающие широким спектром практически полезных свойств [1]. При этом немаловажную роль вносит возможность получения изделий сложной конфигурации методом прессования в пресс-формах, в результате этого значительно снижаются затраты на механическую обработку получаемых изделий. Однако в ряде случаев ароматические полиимиды не устраивают потребителей из-за недостаточно высоких показателей химической и гидролитической устойчивости, стабильности при длительном хранении и некоторых других, по которым они уступают карбоцепным полимерам, что ограничивает переработку данных полиимидов. Поэтому с целью улучшения их эксплуатационных характеристик проводятся работы по модификации полиимидов и материалов на их основе [2-7].

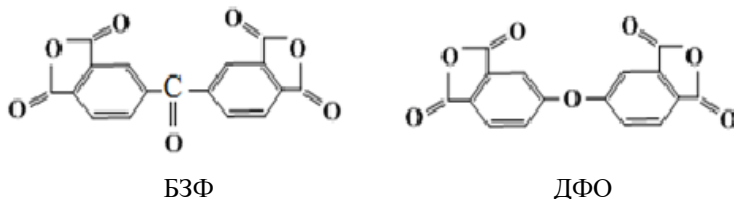
В последние годы модификация полимеров стала самостоятельным и интенсивно развивающимся направлением, позволяющим конструировать новые материалы. При этом наряду с расширением ассортимента и повышением качества изделий из полимерных материалов одновременно решаются задачи увеличения их работоспособности. К приоритетным направлениям в этой области относится создание новых полимерных систем и композиций на основе как близких по структуре компонентов, так и систем этих полимеров с другими соединениями, иногда с прямо противоположными свойствами.

Известно, что одним из эффективных путей модификации полигетероциклов является синтез сополимеров. В этот процесс наряду с хорошо известными и наиболее изученными ароматическими мономерами все более успешно вовлекаются алифатические [8,9], кардовые [10-12], адамантан-содержащие [5,13-15], что позволяет получать полигетероциклы с новыми свойствами, расширяющими области применения создаваемых на их основе материалов и изделий. Проведенными авторами настоящего сообщения исследованиями показано, что полимерные композиции с высоким уровнем технических характеристик могут быть получены в результате применения ПИ, алициклического строения, получаемых в АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» на основе различных диаминов и диангидридов трициклодецететракарбоновых кислот [16-18]:



где R: H (АБ), F (АФБ), Cl (АХБ), CH₃ (АТ) и др.

а также сополиимидов (СПИ) на основе этих диангидридов с ароматическими диангидридами бензофенон- (БЗФ) и дифенилоксид- (ДФО) тетракарбоновой кислоты [19,20]:



К этому времени накоплены многочисленные данные по модификации данных полиимидов алициклического строения и их сополимеров с ароматическими диангидридами – арилалициклических сополиимидов. Актуальность проведения исследований в указанном направлении обусловлена необходимостью улучшения их ряда свойств.

В настоящей работе приведен краткий обзор результатов исследований по созданию арилалициклических сополиимидов на основе алициклических диангидридов (АБ и др.) и БЗФ или ДФО с 4,4'-диаминодифенилоксидом (ДАДФО) при различных соотношениях алициклического и ароматического диангидридов, их разных модифицированных форм, а также композиционных материалов на основе модифицированных и указанных сополимеров.

2. Краткий обзор результатов исследований

Сополиимиды получали двумя способами: одностадийной поликонденсацией в полярных апротонных растворителях амидного типа в присутствии каталитических количеств трифенилового эфира ортофосфорной кислоты (ТФФ) или пиридина, а также смешиванием растворов полиимидов с растворами полиамидокислот из БЗФ или ДФО с 4,4'-диаминодифенилоксидом.

Проведенными исследованиями выявлено, что при одностадийной поликонденсации оптимальным соотношением диангидридов АФБ и АБ с БЗФ для процесса синтеза СПИ в растворе N,N'-димилацетамиде (ДМАА) в присутствии ТФФ является 80:20 мол. %, АТ:БЗФ = 70:30 %. Последнее обусловлено присутствием в алициклическом диангидриде алкильного заместителя, приводящего, вероятно, к большей взаимной растворимости разных по природе диангидридов. При этом образуются сополимеры с приведенной вязкостью 0.75–1.3 дл/г. Осуществлены также работы по получению СПИ на основе АБ с ДФО (80:20 и 90:10/85:15), соответственно, в растворах ДМАА в присутствии ТФФ и N-метилпирролидона в присутствии пиридина в качестве катализатора. В этом случае сополимеры получены с вязкостью 1.6–1.7 и 1.60–1.80 дл/г, соответственно [21-23].

Из арилалициклических сополиимидов получены пленки разной толщиной. В таблице 1 приведены данные по механическим свойствам пленок

Таблица 1 – Механические свойства пленок из сополиимидов и исходных полиимидов, полученных одностадийной поликонденсацией в ДМАА [24]

Полимеры на основе	Прочность на разрыв, МПа	Удлинение, %
АФБ+БЗФ	170	38–40
АБ+БЗФ	165	36–38
АБ+ДФО	170	35–37
АТ+БЗФ	140	34–36
АФБ	170	32–34
АБ	160	28–32
АТ	120	30–35
БЗФ	150	32–37
ДФО	155	40–45

толщиной 45 ± 5 мкм. Для пленок ≈ 25 прочность на разрыв и удлинение составляют 125–130 МПа и 25–40 %, толщиной 12–15 мкм соответственно 90–100 МПа и 32–34 %.

Из анализа приведенных данных следует, что при уменьшении толщины пленочные образцы сохраняют достаточно высокие механические свойства.

Второй способ формирования сополиимидных систем заключался в смешивании готовых растворов полиимидов на основе алициклических диангидридов с полиамидокислотами на основе БЗФ или ДФО и 4,4'-ОДА. Алициклические ПИ представляли собой растворы концентрацией 25 % в ДМАА, полиамидокислоты из БЗФ и ОДА – 20 % в этом же растворителе. Количество ПАК_{БЗФ} или ПАК_{ДФО} в пересчете на сухое вещество варьировалось от 1 до 15 мас. %. О качестве получаемых композиций судили по значениям $\eta_{пр}$ 0.5% раствора СПИ и механическим свойствам пленок. Некоторые свойства пленок из разных смесей ПИ_{АФБ} и ПАК_{БЗФ} приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Свойства пленок, полученных из композиций ПИ_{АФБ} с различным содержанием ПАК_{БЗФ} [24]

ПАК _{БЗФ} , мас. %	$\eta_{пр}$, 0.5% раствора, H ₂ SO ₄ , 25 °С	Прочность на разрыв, МПа	Удлинение, %
0	1.60	150	32–37
1	1.64	160	38–40
2	1.70	165	39–41
3	1.74	165	40–42
5	1.80	170	40–42
7	1.70	170	38–40
10	1.62	155	32–34
15	1.63	155	30–32

Приведенные в таблице данные по вязкости пленок, измеренных в H_2SO_4 , обусловлены тем, что после завершения стадии термообработки образцы из сополиимидов не растворяются в амидных растворителях, но они растворимы в концентрированной серной кислоте. В большей мере это относится к сополиимидам на основе алициклического диангидрида с БЗФ, что может быть обусловлено вероятностью образования сшитых структур, поскольку считается, что полиимиды на основе этого диангидрида более всего склонным к их образованию при высоких температурах [25].

Пленки из СПИ с ДФО также характеризуются более высоким значением прочности (175–180 МПа) и удлинения (до 45 %) в сравнении с исходным ПИ_{ДФО}. Для обоих видов СПИ с более высокими прочностными характеристиками и значениями вязкости пленки были получены из полимерных смесей с добавками 5 мас. % ПАК_{БЗФ} или ПАК_{ДФО}.

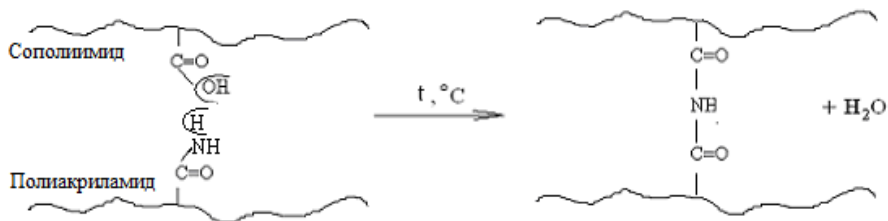
Была определена термическая устойчивость полученных СПИ. Выявлено, что сополиимиды характеризуются более высокими значениями температуры разложения по сравнению с исходным алициклическим полиимидом, но они ниже, чем у исходных ароматических полиимидов [22,24].

В связи с тем, что модификация алициклического полиимида введением в их структуру ароматических диангидридов к желаемому улучшению термических свойств композиционных материалов на основе арилалициклических сополиимидов не привел, был использован другой путь модификации полимеров: введение в данный сополиимид низко- или других высокомолекулярных соединений, способствующих повышению характеристик полимерной матрицы. Исходя из этого, были изучены особенности получения новых композиций на основе арилалициклических сополиимидов с полиэтиленгликолем (ПЭГ), полиакриламидом (ПАА), монтмориллонитом, кремнийсодержащими соединениями, солями металлов и свойства материалов на основе полученных композиций.

Выбор в качестве модификаторов сополиимидов неионогенных поверхностно-активных веществ ПЭГ и ПАА связан с тем, что использование в качестве модификаторов небольших количеств поверхностно активных и полифункциональных полимеров приводит к проявлению в композиции их пластифицирующего действия, в частности изменению эластичных свойств. Кроме того, как показано нашими исследованиями [19,26], амидные (ПАА), полиоксипропиленовые блоки и конечные гидроксильные группы (ПЭГ) этих добавок, могут образовывать Н-комплексы с оставшимися в алициклическом полиимиде незащелоченными в имидный цикл амидокислотными группами. Благодаря этому, в композиционной смеси проявляется совместимость компонентов, определяющая в последствии прочностные свойства конечного материала.

Получение композиционной смеси полимеров обычно осуществляют двумя способами: методами реакционного или механического смешения компонентов. Выбор одного из данных способов смешения связан с природой модификатора. Добавление ПАА и ПЭГ в процессе реакции сополи-

конденсации приводит к образованию пространственных полимеров, предотвращающему получение пленок. Поэтому данные высокомолекулярные соединения в исходный сополиимид (матрицу) вводят тогда, когда реакция сополиконденсации уже завершена, и содержание амидокислотных групп в нем не превышает ~10–15%, что осуществимо при механическом смешении полученных сополимеров с ПАА и ПЭГ, при котором макромолекулярные реакции между полифункциональными полимерами практически исключены [27,28]. Для этого получены растворы различных концентраций полиакриламида в метилпирролидоне, которые обеспечивают при смешении растворов модификаторов с конечным реакционным раствором сополиимида-1 (АБ:ДФО = 90:10 моль%) и сополиимида-2 (85:15 моль%), содержащими остаточные полиамидокислотные группы, и последующей термообработке пленки на основе композиций СПИ+ПЭГ/СПИ+ПАА образование частичных сшивок по функциональным группам. В случае полиакриламида предположено образование следующей пространственной структуры [27]:



Композиционные пленки СПИ+ПАА с различным содержанием компонентов проявили прочностные свойства (прочность на разрыв, $\sigma_{рз.}$, 155–178 МПа) превышающие аналогичные значения исходных сополимеров сополиимид-1/сополиимид-2 (150/162 МПа). Выявлено увеличение прочности материала с ростом содержания полиакриламида в полимерной смеси сополиимид-1/сополиимид-2 + ПАА, обусловленного ростом частичных сшивок в композиционных пленках, подвергнутых термообработке. Однако эластичность композиционных пленок (относительное удлинение l) несколько уменьшается, но находится в пределах допустимого для такого рода композиционных материалов. Лучшими термическими (416°C) и прочностными характеристиками (176 и 178 МПа) обладают пленки, полученные при следующих соотношениях полимеров: сополиимид-1 + 3 мас% ПАА и сополиимид-2 + 2 мас% ПАА [27]. Аналогичные результаты получены при исследовании композиционных пленок СПИ+ПЭГ [26]. В данном случае при увеличении содержания ПЭГ в смеси с СПИ1/СПИ2 от 0,5 до 0,75 мас.% наблюдается увеличение значений термических свойств в сравнении с таковыми сополимеров до 414–417°C и прочности на разрыв до 160–181 МПа, увеличение концентрации ПЭГ до 2 мас.% в смеси приводит к некоторому снижению этих значений. Оптимальное содержание ПЭГ

составляет 0.75 мас.%, при котором пленки обладают улучшенными термическими и прочностными свойствами, превышающими аналогичные свойства исходного сополимера на основе АБ, ДФО и ДАДФО.

В последние десятилетия большое внимание исследователей уделяется различным композиционным материалам, полученным путем введения частиц монтмориллонита в полимерные матрицы. Одной из основных задач при этом является совместимость наполнителя с полимером.

При проведении работ по получению композиций исследуемых сополиимидов нами экспериментально установлено, что исходный монтмориллонит, а также его алкилированная форма не растворяются в органических растворителях, в том числе N-метилпирролидоне, и не проявляют совместимость к арилалициклическому сополимеру (СПИ1, СПИ2). Ранее [28] для улучшения совместимости в композициях, полученных на основе алициклического ПИ и алкилированного монтмориллонита методом реакционного смешения, наполнитель использовали в модифицированной 3-аминопропил-3-метоксисиланом форме, который способствовал сохранению частиц глины в реакционном растворе в процессе поликонденсации с образованием полиимида.

Как показано в [29], для создания условий для совместимости минерала с матрицей, в частности проникновения (интеркалирование) макромолекул в пространства между силикатными слоями глины, его предварительно модифицируют, используя поверхностно-активные вещества (ПАВ). Они позволяют сблизить природу наполнителя с полимерной средой, улучшить смачивание частиц наполнителя и распределение их в полимере [30]. Выше отмечено, что неионогенное поверхностно-активное соединение ПЭГ в качестве модифицирующей добавки к сополиимидной матрице проявляет хорошую совместимость в композиционном материале на их основе.

Поэтому проведены исследования по созданию композиционных материалов на основе тройной композиции СПИ+АММ+ПЭГ [21,31]. На первом этапе этих исследований были разработаны двойные композиции АММ+ПЭГ. В результате этих экспериментов выявлено, что в присутствии ПЭГ алкилированный монтмориллонит переведен в растворенное состояние, что обусловлено протеканием следующих взаимодействий между данными компонентами: ПЭГ, являющийся поверхностно активным веществом, адсорбируется посредством полярных центров на внутренней и внешней поверхности слоистого силиката, формируя органофильные слои, тем самым способствуя растворению монтмориллонита и, в конечном итоге, его совместимости с полимером [21]. Далее разработанные двойные композиции ПЭГ+АММ были добавлены в раствор СПИ1/СПИ2 (43% раствор в МП), при пересчете на 100 мас% СПИ соотношение которых в полученных тройных композициях составляют: ПЭГ:АММ = 7:7; 7:3.5; 7:2; 7:1.4 мас% (СПИ1) и ПЭГ:АММ = 2–3:0.2–1мас% (СПИ2). Из растворов тройных композиций были сформованные композиционные пленки и изучены их свойства. Показано, что они характеризуются улучшенными на 4–25°C

термическими и на 5–31 МПа прочностными свойствами по сравнению с исходными сополиимидами, при этом эластичность материала имеет практически приемлемые значения. Лучшими показателями данных свойств обладают пленки, сформованные из растворов композиций СПИ1+7АММ+7ПЭГ/СПИ2+1АММ+2ПЭГ: термические 430/417°C и механические 168/150 МПа, соответственно [31]. Повышение термической устойчивости пленок из данной тройной композиции, по-видимому, можно объяснить не только протекающей при воздействии температуры на образец сшивкой по амидокислотным группам сополиимидов с концевыми гидроксильными группами ПЭГ, но и введением в полимер частиц монтмориллонита, приводящих к улучшению механических свойств и, температуры начала разложения [31].

Как известно [32,33], к числу наполнителей, применяющихся для создания композиций с тепло-, электропроводящими, магнитными и другими свойствами относятся металлы, их соединения – соли, оксиды, сульфиды, металлические волокна и др. В настоящем сообщении приведены результаты исследований по созданию новых пленкообразующих металлосодержащих полимерных композиций на основе сополиимидов ариналициклического строения, синтезируемых из диангидридов трициклодецен-, дифенилоксид-, бензофенонтетракабоновой кислот и диаминодифенилоксида в присутствии солей кобальта, никеля, железа, меди, и изучения их основных свойств. Эти работы были начаты как с целью установления закономерностей получения новых полимерных композиций, так и создания материалов для получения микроэлектронных устройств с усовершенствованным способом формирования на их поверхности диэлектрических или электропроводящих слоев, разработки регулируемого процесса металлизации и образования на поверхности пленок слоев металла с более высокой адгезией к органической поверхности. Разработанные ранее металлизированные алициклические полиимиды характеризуются недостаточно высокой адгезией металлического слоя к поверхности полимерной матрицы. Это сдерживает применение таких материалов в микроэлектронике при получении интегральных схем, солнечных батарей и других изделий.

Проведены исследования по разработке новых полимерных металлосодержащих композиций из сополиимидов ариналициклического строения СПИ_{ДФО} и СПИ_{БЗФ}. Металлосодержащие композиции получали поликонденсационным методом при проведении синтеза сополиимидов в МП и ДМАА в присутствии FeCl₃, CoCl₂ и NiCl₂. Установлено, что с более высокими значениями приведенной вязкости (1.56 дл/г) СПИ_{ДФО} образуется в растворе МП в присутствии 2.0 мас. % хлорида железа и соотношении АБ:ДФО = 90:10 мас. %. Продолжительность процесса при этом сокращается на 1.5 ч в сравнении с процессом в отсутствие FeCl₃. Соли кобальта и никеля оказывают менее выраженное каталитическое влияние. Найдено, что по влиянию на процесс образования сополиимида используемые соли металлов можно расположить в следующий ряд: FeCl₃ > CoCl₂ ≈ NiCl₂. Аналогичные

результаты получены и для СПИ_{БЗФ}, максимальное значение приведенной вязкости которого в присутствии соли железа достигает 1.32 дл/г.

Были изучены физико-механические и электрические свойства металлсодержащих сополимеров. Прочность пленок на разрыв толщиной 40 ± 5 мкм, сформированных из СПИ_{ДФО}, составляет 130–140 МПа, удлинение 18–22 %. Из электрических параметров металлсодержащих полиимидов в большей степени меняется значение диэлектрической проницаемости. Для металлсодержащих сополимеров она равна 6.0–7.2. Тангенс угла диэлектрических потерь для пленок составляет 0.008–0.010 (при частоте 1 кГц), среднее значение пробивного напряжения равно 130–150 кВ/мм. Значения удельного объемного и поверхностного сопротивлений составляют $2.6 \cdot 10^{13}$ Ом·см и $0.5 \cdot 10^{12}$ Ом соответственно, т.е. они характеризуются меньшими значениями удельного объемного и поверхностного сопротивлений в сравнении с исходными сополимерами. Также установлено, что в результате модификации синтезированных сополиимидов солями железа, кобальта, никеля получены новые полимерные композиции с термической устойчивостью, не уступающей исходным сополиимидам, а также различной окраской в зависимости от природы соли [22,34].

Проведены исследования по выяснению возможности применения модифицированных алициклических полиимидных пленок для изготовления интегральных схем методом магнетронного напыления. Эта часть исследований проводилась совместно с Московским институтом электронных технологий (г. Зеленоград, Москва). При проведении работ установлено, что арилалициклические сополиимиды, после обработки хромпиком подвергаются короблению в меньшей степени в сравнении с полиимидом алициклического строения, сохраняя при этом первоначальные размеры без смещения реперных точек. Это свидетельствует о повышении устойчивости арилалициклических СПИ-пленок к воздействию сильного агрессивного реагента. Также установлено, что после обработки хромпиком напыленный слой металла (металлический рисунок) имеет более высокую адгезию к поверхности СПИ-пленки, чем к пленке из алициклического полиимида [22].

В последнее время растет интерес к пористым полимерным материалам. Это в первую очередь связано с возможностью их применения во многих отраслях промышленности, для решения целого ряда научных и практических задач. Несмотря на то, что такие объекты разрабатываются давно, исследования по созданию новых пористых материалов с комплексом специальных свойств и поиску областей их применения активно проводятся и в настоящее время. Среди большого количества получаемых и исследуемых пористых систем, содержащих поры от нано- до макроскопических величин, полимерные пленки являются наиболее перспективными материалами. Они находят широкое применение благодаря высоким физико-механическим свойствам и малой толщине по сравнению с пористыми системами из неорганических веществ. Для получения пористых пленок

используют различные полимеры, в частности полиолефины, полиамиды, полиуретаны, полиэтилентерефталат, поликарбонат, полиимиды и другие.

При разработке пористых композиционных материалов на основе арилатициклических сополимидов в качестве модифицирующей добавки было использовано кремнийсодержащее соединение полидиметилсилоксан (ПДМС) в количестве 1–5 мас.% от массы полимера. Проведенными исследованиями по изучению топографии поверхности образцов полученных пленок СПИ_{БЗФ} (АБ:БЗФ = 80:20) и СПИ_{БЗФ} с 5 мас.% ПДМС методом АСМ установлено, что количество пор и их размеры в сравнении с СПИ_{БЗФ} (рисунок 1) увеличились [23]. На размер пор и их расположение, как известно, оказывает также влияние природа растворителя. Найдено, что при получении сополиимида в ДМАА образуется пористая пленка с большим количеством пор, а в МП – формируется структура с их более редким расположением. Поры в полиимидной пленке могут быть заполнены каким-либо другим полимером, органическим или неорганическим соединениями, что, может привести к получению новых материалов с отличными от исходных свойствами. Так, на рисунке 2 приведены АСМ снимки поверхности пористой СПИ-пленки, обработанной раствором полианилина. Из данного рисунка следует, что поверхность пленки на участках с тонкими слоями полианилина (на рисунке они выделены ограничительными линиями) практически ровная, на других участках видны образования полианилина (ПАНи) большей толщины (до 300–400 нм) [23]. Такая пленка проявляет электропроводящие свойства [35].

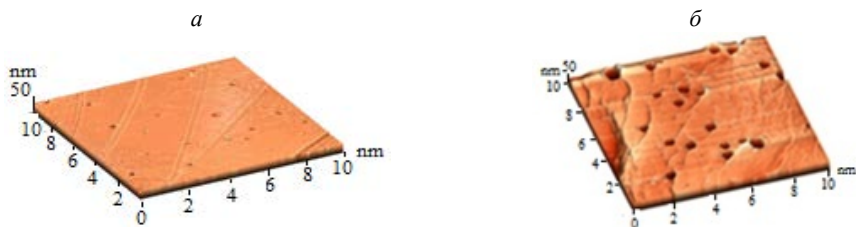


Рисунок 1 – АСМ изображения участков поверхности пленок СПИ_{БЗФ} (а) и СПИ_{БЗФ} (б) с 5 мас.% ПДМС.



Рисунок 2 – АСМ изображения участков поверхности композиционной пленки ПИ:ПАНи.

Исследование физико-механических свойств модифицированных ПДМС сополиимидов показало, что они становятся более прочными и эластичными по сравнению с СПИ, не содержащими модификатор. Например, прочность на разрыв и удлинение пленок СПИ (АБ:БЗФ = 80:20) с 5 мас.% полидиметилсилоксана, составляют 170 МПа и 45% соответственно, в то время как для пленок из немодифицированного сополимера эти значения определены на уровне 150 МПа и 32–34% [23]. Изучением термических свойств композиционных пленок с ПМДС выявлено, что введение в сополиимид кремнийорганического соединения в количестве до 5 мас.% не приводит к снижению его термической устойчивости: температуры начала разложения на воздухе нового композиционного материала составляют 370–380 °С.

3. Заключение

В результате проведения исследований по разработке композиций арилалициклических сополиимидов с различными добавками (полиэтиленгликоль, полиакриламид, алкилированный монтмориллонит, полидиметилсилоксан, соли металлов) созданы новые композиционные пленки на их основе. Показано, что при оптимальном соотношении компонентов пленки обладают улучшенными термическими, прочностными свойствами и др., превышающими аналогичные свойства исходного арилалициклического сополимера, при этом эластичность имеет допустимые для подобного материала значения. Лучшими характеристиками обладают композиционные пленки, сформованные из тройной композиции СПИ+ПЭГ+АММ, которую получают введением в полимерную матрицу модифицированного полиэтиленгликолем алкилированного монтмориллонита. Каждая из составляющих вводимой в сополиимид двойной полимерной смеси способствует улучшению как механических, так и термических свойств материала. Металлсодержащие композиционные пленки наряду с более высокой термической устойчивостью по сравнению с немодифицированным СПИ обладают стойкостью к воздействию агрессивных реагентов, меньшими значениями удельного объемного и поверхностного сопротивлений, более высокими значениями вязкости, а также различной окраской в зависимости от природы соли. Введение в исходный сополиимид кремнийсодержащего соединения позволило получить новые полимерные системы, из которых можно формировать пористые пленки. В свою очередь, их поры могут быть заполнены другими соединениями, что, может привести к получению новых материалов с отличными от исходных полимеров свойствами. Также найдено, что модифицированный полидиметилсилоксаном сополиимид не приводит к изменению его термической устойчивости.

Статья оформлена по материалу в рамках научной конференции «Тонкий органический синтез-2021», посвященной 80-летию академика НАН РК Пралиева К.Д.

Финансирование: Работа выполнена в Институте химических наук им. А.Б. Бектурова по программе целевого финансирования научных исследований на 2021-2023 годы, осуществляемого Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан, по проектам BR10965255.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов между авторами, требующего раскрытия в данной статье.

Information about authors:

Umerzakova M.B. – Dr. of Chemical Sciences, Professor, chief scientific employee; e-mail: umerzak@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9392-4637>

Sarieva R.B. – Cand. of Chemical Sciences, Senior Researcher; e-mail: sarieva.rahima@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1566-4611>

[Kravtsova V.D.] – Dr. of Chemical Sciences, assistant professor; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0234-6729>

Литература

1. Михайлин Ю.А. Термостойкие полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, **2006**, 624 с.
2. Васнев В.А., Виноградова С.В. Новые направления в поликонденсации. *Высокомолек. соед.*, **2000**, 42Б, 3, 565-572.
3. Мартыненко А.А. Синтез и свойства полиимидов с силоксановыми блоками в основной цепи. Автореф. дисс. канд. хим. наук. СПб., **2001**, 22 с.
4. Русакова О.Ю. Влияние термообработки полиимидов с гидроксильными группами на их структуру и свойства. Автореф. дисс. канд. хим. наук. М., **2012**, 22 с.
5. Батуашвили М.Р. Формирование микроструктуры цепи при синтезе сополиимидов высокотемпературной поликонденсацией в расплаве бензойной кислоты. Автореф. дисс. канд. хим. наук. М., **2015**, 24 с.
6. Krutko E.T. Prospective Procuction ways of new heat-resisting materials based on Polyimides. *Вестник Волгоградск. Гос. ун-та. Сер. 10. Инновац. деят.*, **2014**, 3(12), 35-39.
7. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р., Глоба А.И. Химическая модификация полипиромеллитимида. *Полимерные материалы и технологии*, **2017**, 3, 1, 33-46.
8. Бузин П.В. Синтез линейных и сверхразветвленных полиимидов на основе мономеров АВ и АВ2 типа. Автореф. дисс. канд. хим. наук. М., **2005**, 24 с.
9. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. Перспективные пути создания новых термостойких материалов на основе полиимидов. *Труды Белорус. гос. технол. ун-та. Сер. Химия и технол. орг. веществ, материалов и изделий*, **2013**, 4, 145-149. doi:<http://dx.doi.org/10.15688/jvolsu10.2014.3.4>.
10. Кориков А.П., Выгодский Я.С., Ямпольский Ю.П. Транспортные свойства кардовых полиимидов: гомо- и сополимеров. *Высокомолек. соед.*, **2001**, 43, 6, 1025-1034.
11. Сапожников Д.А., Выгодский Я.С. Успехи в области поликонденсации и конденсационных полимеров. *Высокомолек. соед.*, **2015**, 57 Б, 1, 231-248.
12. Семенов С.Л., Сапожников Д.А., Ерин Д.Ю., Забегаева О.Н., Куштаккина И.А., Нищев К.Н., Выгодский Я.С., Дианов Е.М. Высокотемпературное полиимидное покрытие для волоконных световодов. *Квантовая электроника*, **2015**, 45, 4, 330-332.
13. Novakov I.A., Orlinson B.S., Zaikov G.E., Zaikov V.G. Chemical Modification of aromatic polyimides by adamantane-containing diamines and properties of resulted polymers. *J. Balkan Tribological Association*, **2002**, 8, 2, 116-131.

14. Новаков И.А., Орлинсон Б.С. Полимеры на основе производных адамантана: синтез, свойства, направление практического использования. *Высокомолек. соед.*, **2005**, 47 С, 7, 1302-1331.
15. Потаенкова Е.А. Синтез и исследование свойств полиимидов и сополиимидов на основе [(2-амино)- или (2-аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилинов. Автореф. дисс. канд. хим. наук. Волгоград, **2010**, 22 с.
16. Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Алмабеков О.А., Бекмагамбетова К.Х. Галогенсодержащие полиимиды. Алматы: Эверо, **2004**, 220 с.
17. Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Мухамедова Р.Ф., Бекмагамбетова К.Х., Ахметтаев Д.Д. Новые алициклические полиимиды. *Наука и техника Казахстана*, **2003**, 1, 52-59.
18. Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Коробова Н.Е., Сариева Р.Б., Сейфуллин Б.Е. Технология производства полимерного лака для изготовления термостойких электроизоляционных материалов. *Хим. журн. Каз.*, **2017**, 2, 60-74.
19. Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kratsova V.D., Iskakov R.M., Sarieva R.B. Polymeric composites based on alicyclic polyimide and Poly(ethylene glycol). *Russ. J. Appl. Chem.*, **2013**, 86, 10, 1605-1609. doi: <https://doi.org/10.1134/S1070427213100212>
20. Kravtsova V., Umerzakova M., Iskakov R., Korobova N. Electrical properties of fluoro-containing alicyclic polyimides. *J. Chem. and Chem. Eng.*, **2015**, 9, 1, 31-37.
21. Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б. Композиции на основе алициклического сополиимиды и алкилированного монтмориллонита. *Хим. журн. Каз.*, **2020**, 2, 198-206.
22. Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Korobova N.Ye., Sarieva R.B. Obtaining and investigation of new metal-containing polymer compositions based on acyclic polyimide. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2017**, 90, 11, 1833-1839. doi: <https://doi.org/10.1134/S1070427217110167>
23. Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Исаков Р.М., Сариева Р.Б. Получение и исследование пористых полиимидных пленок алициклической и ариалициклической структуры. *Фундаментальные исследования*, **2017**, 7, 39-43.
24. Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Сариева Р.Б. Модифицированные алициклические полиимиды. Алматы, **2019**, 222 с.
25. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, **1983**, 132 с.
26. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sarieva R.B., Kainarbayeva Zh.N. Composite materials based on arylalicyclic copolyimide with additives of polyethylene glycol. *Chem. J. Kaz.*, **2018**, 2, 165-171.
27. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sarieva R.B. Composites based on alicyclic polyimide and polyacrylamide. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2020**, 93, 11, 1674-1679. doi: <https://doi.org/10.1134/S1070427220110075>
28. Sarieva R.B., Iskakov R.M., Umerzakova M.B., Batyrbekov E.O., Zhubanov B.A. Composite films based on an alicyclic polyimide and a natural mineral montmorillonite. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2011**, 84, 9, 1591-1595. doi: <https://doi.org/10.1134/S1070427211090229>
29. Герасин В.А., Бахов Ф.Н., Мерекалова Н.Д., Королев Ю.М., Зубова Т.Л., Антипов Е.М. Влияние структуры слоя модификатора на совместимость полимеров с модифицированным монтмориллонитом. *Инженерно-физический журнал*, **2005**, 78, 5, 50-55.
30. Ширяева Е.А., Веролайнен Н.В., Кареева В.М., Ворончихина Л.И. Роль поверхностно-активных веществ в получении композиционного материала. *Современные наукоемкие технологии*, **2005**, 4, 65-66. URL: <http://www.top-technologies.ru/ru/article/view?id=22709> (дата обращения 01.04.2021).
31. Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б. Изучение свойств композиций на основе сополиимидов с добавками алкилированного монтмориллонита. *Хим. журн. Каз.* **2020**, 3, 107-115.
32. Yudin V.E., Bugrov A.N., Didenko A.L. Composite softmultiblock (segmented) aliphatic poly(ester imide) with zirconia nanoparticles: Synthesis, mechanical properties, and pervaporation behavior. *Polym. Sci.*, **2014**, 56B, 6, 576-583. doi: <https://doi.org/10.1134/S1560090414060165>.

33. Krutko E. T., Procopchuk N. R. Prospective production ways of new heat-resisting materials based on polyimide. Progress in polymer, composite and Monomer chemistry and physics. *Several steps ahead of the Institute for Engineering of Polymer Materials and Dyes* (Ed. Zaikov G.E., Ktodzinska E., Stoyanov O.V.). Torun, Poland, **2014**, 143-149.

34. Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б. Арилатициклические сополиимиды и металлосодержащие композиции на их основе. *Хим. журн. Каз.*, **2019**, 1, 102-112.

35. Zhubanov B.A., Matnishyan A.A., Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Iskakov R.M. Composites Based on Doped Polyaniline and Polyimide with Tricyclodecene Structures in the Backbone. *Rus. J. of Appl. Chem.*, **2011**, 84, 11, 1931-1935.

Abstract

MODIFIED WITH VARIOUS ADDITIVES ARYLALICYCLIC COPOLYIMIDES AND COMPOSITE FILMS BASED ON THEIR BASIS

*M.B. Umerzakova**, *R.B. Sarieva*, *V.D. Kravtsova*

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

E-mail: umerzak@mail.ru

A brief review of the conducted research by the authors of this report on the development of arylalicyclic copolyimides based on alicyclic dianhydride, aromatic dianhydrides of benzophenone- and diphenyloxidetetra-carboxylic acids with 4,4'-diaminodiphenyl oxide at various ratios of alicyclic and aromatic dianhydrides, as well as various compositions based on these copolymers with low- or other high-molecular compounds that enhance the characteristics of the polymer matrix. Composite films were formed from solutions of the obtained polymer mixtures, and their properties were studied. It was noted that at optimal ratio of components, the films have improved thermal and strength properties, etc., exceeding the analogous properties of the initial arylalicyclic copolymer, while the elasticity has acceptable values for such material. The best characteristics had the composite films formed from a ternary composition of copolyimide-polyethylene glycol-alkylated montmorillonite. Metal-containing composite films, along with higher thermal stability compared to unmodified copolyimide, were resistant to aggressive reagents, lower values of specific volume and surface resistance, higher viscosity values, and different colors depending on the nature of the salt. By introducing a silicon-containing compound into the copolyimide solution, the new polymer systems have been obtained, and the porous films could be formed.

Key words: arylalicyclic copolyimide, modifier, polymer mixture, composite film, heat resistance, tensile strength, elasticity

References

1. Mikhayilin Yu.A. Termostoykie polimery i polimernye materialy. [Heat-resistant polymers and polymer materials]. St.Petersburg: Professiya Publ., **2006**, 624 p. (in Russ.).
2. Vasnev V.A., Binogradova S.V. New directions in polycondensation. *Vysokomolek. soed. Polym. Sci.*, **2000**, 42B, 3, 565-572. (in Russ.).
3. Martynenkov A.A. Sintez i svoystva poliimidov s siloksanovymi blokami v osnovnoy tsepi. Avtoref.diss. kand. khim. nauk. [Synthesis and properties of polyimides with siloxane blocks in the main chain. Authoref.diss.cand.chem.sci]. St.Petersburg, **2001**, 22 p. (in Russ.).
4. Rusakova O.Yu. Vliyaniye termoobrabotki poliimidov s gidroksilnymi gruppami na ikh strukturu i svoystva. Avtoref. diss. kand. khim. nauk. [Effect of heat treatment of polyimides with

hydroxyl groups on their structure and properties. Authoref.diss.cand.chem.sci]. Moscow, **2012**, 22 p. (in Russ.).

5. Batuashvili M.R. Formirovanie mikrostruktury tsepi pri sinteze sopoliimidov vysokotemperaturnoyi polikondensatsieyi v rasplave benzoynoyi kisloty. Avtoref.diss. kand. khim. nauk. [Formation of the chain microstructure during the synthesis of copolyimides by high-temperature polycondensation in a benzoic acid melt. Authoref.diss.cand.chem.sci]. Moscow, **2015**, 24 p. (in Russ.).

6. Krutko E.T. Prospective Procuction ways of new heat-resisting materials based on Polyimides. Vestnik Volgogradsk. Gos. Univers. Ser. 10. Innovats. deyatel. *Bulletin of Volgograd University. Series 10. Innovation*, **2014**, 3(12), 35-39.

7. Krutko E.T., Prokopchuk N.R., Globa A.I. Chemical modification of polypyromellitimide. Polimernye materialy i tekhnologii. *Polymer materials and technologies*, **2017**, 3, 1, 33-46. (in Russ.).

8. Buzin P.V. Sintez lineynykh i sverkhrazvetvlennykh poliimidov na osnove monomeroov AB i AB2 tipa. Avtoref. diss. kand. khim. nauk. [Synthesis of linear and hyperbranched polyimides based on AB and AB2 monomers. Authoref.diss.cand.chem.sci]. Moscow, **2005**, 24 p. (in Russ.).

9. Krut'ko E.T., Prokopchuk N.R. Promising ways of creating new heat-resistant materials based on polyimides. *Proc. Belarusian State Technol. University. Ser. Chemistry and technol. org. substances, materials and products*, **2013**, 4, 145-149. doi: <http://dx.doi.org/10.15688/jvolsu10.2014.3.4>. (in Russ.).

10. Korikov A.P., Vygodskiy Ya.S., Yampolskiy Yu.P. Transport properties of carded polyimides: homo- and copolymers. *Vysokomolek. soed. Polym. Sci.*, **2001**, 43, 6, 1025-1034. (in Russ.).

11. Sapozhnikov D.A., Vygodskiy Ya.S. Advances in Polycondensation and Condensation Polymers. *Vysokomolek. soed. Polym. Sci.*, **2015**, 57B, 1, 231-248. (in Russ.).

12. Semenov S.L., Sapozhnikov D.A., Erin D.Yu., Zabegaeva O.N., Kushtavkina I.A., Nishzhev K.N., Vygodskiy Ya.S., Dianov E.M. High temperature polyimide coating for optical fibers. *Kvantovaya elektronika. Quantum electronics*, **2015**, 45, 4, 330-332. (in Russ.).

13. Novakov I.A., Orlinson B.S., Zaikov G.E., Zaikov V.G. Chemical Modification of aromatic polyimides by adamantane-containing diamines and properties of resulted polymers. *J. Balkan Tribological Association*, **2002**, 8, 2, 116-131.

14. Novakov I.A., Orlinson B.S. Polymers based on adamantane derivatives: synthesis, properties, direction of practical use. *Vysokomolek. soed. Polym. Sci.*, **2005**, 47C, 7, 1302-1331. (in Russ.).

15. Potaenkova E.A. Sintez i issledovanie svoystv poliimidov i sopoliimidov na osnove [(2-amino)- ili (2-aminometil)bitsiklo[2.2.1]hept-3-il)]anilinov. Avtoref. diss. kand. khim. nauk. [Synthesis and study of the properties of polyimides and copolyimides based on [(2-amino)- or (2-aminomethyl)bicyclo[2.2.1]hept-3-yl)]anilines. Authoref.diss.cand.chem.sci]. Volgograd, **2010**, 22 p. (in Russ.).

16. Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Almabekov O.A., Bekmagambetova K.Kh. Galogensoderzhashchie poliimidy. [Halogenated polyimides]. Almaty: Evero Publ., **2004**, 220 p. (in Russ.).

17. Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Mukhamedova R.F., Bekmagambetova K.Kh., Akhmet-taev D.D. New alicyclic polyimides. Nauka i tekhnika Kazakhstana. *Science and technology of Kazakhstan*, **2003**, 1, 52-59. (in Russ.).

18. Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Korobova N.E., Sarieva R.B., Seyifullin B.E. Polymer varnish production technology for the manufacture of heat-resistant electrical insulating materials. *Chem. J. Kaz.*, **2017**, 2, 60-74. (in Russ.).

19. Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kratsova V.D., Iskakov R.M., Sarieva R.B. Polymeric composites based on alicyclic polyimide and Poly(ethylene glycol). *Russ. J. Appl. Chem.*, **2013**, 86, 10, 1605-1609. doi: <https://doi.org/10.1134/S1070427213100212>.

20. Kravtsova V., Umerzakova M., Iskakov R., Korobova N. Electrical properties of fluoro-containing alicyclic polyimides. *J. Chem. and Chem. Eng.*, **2015**, 9, 1, 31-37.

21. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sarieva R.B. Compositions based on alicyclic copolyimide and alkylated montmorillonite. *Chem. J. Kaz.*, **2020**, *2*, 198-206. (in Russ.).
22. Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Korobova N.Ye., Sarieva R.B. Obtaining and investigation of new metal-containing polymer compositions based on acyclic polyimide. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2017**, *90*, *11*, 1833-1839. doi: <https://doi.org/10.1134/S1070427217110167>.
23. Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Iskakov R.M., Sarieva R.B. Preparation and investigation of porous polyimide films of alicyclic and aryl alicyclic structures. Fundamentalnye issledovaniya. *Basic research*, **2017**, *7*, 39-43. (in Russ.).
24. Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Sarieva R.B. Modifitsirovannye alitsiklicheskie poliimidy. [Modified alicyclic polyimides]. Almaty, **2019**, 222 p. (in Russ.).
25. Bessonov M.I., Koton M.M., Kudryavtsev V.V., Layius L.A. Poliimidy – novyy klass termostoyikikh polimerov. [Polyimides are a class of heat-resistant polymers]. Leningrad: Nauka Publ., **1983**, 132 p. (in Russ.).
26. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sarieva R.B., Kainarbayeva Zh.N. Composite materials based on arylalicyclic copolyimide with additives of polyethylene glycol. *Chem. J. Kaz.*, **2018**, *2*, 165-171.
27. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sarieva R.B. Composites based on alicyclic polyimide and polyacrylamide. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2020**, *93*, *11*, 1674-1679. doi: <https://doi.org/10.1134/S1070427220110075>.
28. Sarieva R.B., Iskakov R.M., Umerzakova M.B., Batyrbekov E.O., Zhubanov B.A. Composite films based on an alicyclic polyimide and a natural mineral montmorillonite. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2011**, *84*, *9*, 1591-1595. doi: <https://doi.org/10.1134/S1070427211090229>.
29. Gerasin V.A., Bakhov F.N., Merekalova N.D., Korolev Yu.M., Zubova T.L., Antipov E.M. Influence of the structure of the modifier layer on the compatibility of polymers with modified montmorillonite. *Inzhenerno-fizicheskiy zhurn. Engineering Physics J.*, **2005**, *78*, *5*, 50-55. (in Russ.).
30. Shiryayeva E.A., Verolayinen N.V., Kareeva V.M., Voronchikhina L.I. The role of surfactants in the production of a composite material. *Sovremennyye naukoemkie tekhnologii. Modern high technologies*, **2005**, *4*, 65-66. Available at: <http://www.top-technologies.ru/ru/article/view?id=22709> (Accessed 01.04.2021). (in Russ.).
31. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sarieva R.B. Study of the properties of compositions based on copolyimides with additives of alkylated montmorillonite. *Chem. J. Kaz.*, **2020**, *3*, 107-115. (in Russ.).
32. Yudin V.E., Bugrov A.N., Didenko A.L. Composites of multiblock (segmented) aliphatic poly(ester imide) with zirconia nanoparticles: Synthesis, mechanical properties, and pervaporation behavior. *Polym. Sci.*, **2014**, *56B*, *6*, 576-583. doi: <https://doi.org/10.1134/S1560090414060165>.
33. Krutko E. T., Procopchuk N. R. Prospective production ways of new heat-resisting materials based on polyimide. Progress in polymer, composite and Monomer chemistry and physics. Several steps ahead Institute for Engineering of Polymer Materials and Dyes (Ed. Zaikov G.E., Ktodzinska E., Stoyanov O.V.), Torun, Poland, **2014**, 143-149.
34. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sarieva R.B. Arylalicyclic copolyimides and metal-containing compositions based on them. *Chem. J. Kaz.*, **2019**, *1*, 102-112. (in Russ.).
35. Zhubanov B.A., Matnishyan A.A., Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Iskakov R.M. Composites Based on Doped Polyaniline and Polyimide with Tricyclodecene Structures in the Backbone. *Rus. J. of Appl. Chem.*, **2011**, *84*, *11*, 1931-1935.

Түйіндеме

ӘРТҮРЛІ ҚОСПАЛАРМЕН ӨЗГЕРТІЛГЕН АРИЛАЛИЦИКЛДІ СОПОЛИИМИДТЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ НЕГІЗІНДЕ АЛЫНҒАН КОМПОЗИТТІК ПЛЕНКАЛАР**М.Б. Өмірзақова, Р.Б. Сариева, В.Д. Кравцова***«Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан
E-mail: umerzak@mail.ru*

Бұл мақалада алициклді және ароматты диангидттердің әр түрлі қатынасында алициклді диангидридтер, ароматты бензофенон- және дифенилоксидететракарбон қышқылдарының диангидттері мен 4,4'-диаминодифенил оксид негізіндегі арил-алициклді сополиимидтер, сонымен қатар полимерлік матрицаның сипаттамаларын жақсартатын төмен немесе басқада жоғары молекулалық қосылыстары бар әр түрлі сополимерлер негізіндегі компопозициялар алу бойынша зерттеулердің қысқаша шолуы берілген. Алынған полимерлі қоспалардың ерітінділерінен композитті пленкалар түзіліп, олардың қасиеттері зерттелді. Компоненттердің оңтайлы қатынасында пленкалардың жылулық, беріктік және т.б. қасиеттері жақсаратындығы байқалады және бұл бастапқы арилалициклдік сополимердің ұқсас қасиеттерінен асып түседі, ал серпімділік мұндай материал үшін қолайлы мәндерге ие. Ең жақсы қасиеттер сополиимид-полиэтиленгликоль-алкилирленген монтмориллонит үштік құрамынан құралған композитті пленкаларға ие. Құрамында металл бар композитті пленкалар өзгертілмеген сополиимидпен салыстырғанда жоғары жылу тұрақтылығымен қатар агрессивті реагенттерге тұрақты, меншікті көлемдік беттік кедергінің төмен мәндеріне, тұтқырлықтың жоғары мәндеріне ие, сондай-ақ тұздың табиғатына байланысты әр түрлі түстерге төзімді. Сополиимид ерітіндісіне құрамында кремний бар қосылысты енгізу арқылы жаңа полимерлік жүйелер алынды, олардан кеуекті қабықшалар түзілуі мүмкін.

Түйінді сөздер: арилалициклді сополиимид, түрлендіруші, полимерлі қоспа, композитті пленка, ыстыққа төзімділік, созылу беріктігі, серпімділік.

УДК 549.67 + 661.634

ШАНҚАНАЙ ЦЕОЛИТІНІҢ СОРБЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ МОДИФИКАТОРЛАР ТАБИҒАТЫНЫҢ ӘСЕРІ

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

*АҚ «Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты», Алматы, Қазақстан
E-mail: raushan_1972@mail.ru*

Түйіндеме: Шанқанай кен орны цеолит негізінде тұз қышқылымен және хитозанмен модификацияланған сорбенттер алынды, кептіру температурасының сорбенттердің сорбциялық қасиеттеріне әсері зерттелді. Қышқылмен модификацияланған цеолит алудың оңтайлы температурасы 25°C екені анықталды. Жақсы сорбциялық сипаттамалары бар хитозанмен модификацияланған сорбентті 25°C температурада катионалмасу қасиеттерімен мен (САС 68.05 мг-экв/г) және 70°C аниониталмасу қабілетті (САС 70.16 мг-экв/г) қасиеттерімен алуға болады.

Модифицирленген цеолиттердің физико-химиялық талдауы қышқылмен модифицирленген цеолит бетіндегі бос орындар мен каналдар көлемінің ұлғаюын, ал хитозанмен модификациялағанда соңғысы табиғи цеолит бетімен тігілетінін көрсетті.

Түйінді сөздер: табиғи цеолит, модификация, сорбциялық сипаттамалар, тұз қышқылы, хитозан.

1. Кіріспе

Қазіргі кезде қоршаған ортаның ауыр металдармен ластануы негізгі экологиялық проблемалардың бірі болып табылады. Ауыр металл катиондары жиналып, содан кейін өсімдіктер мен адам ағзасына ене алады. Бұл қышқылдық және сілтілік ортаны, суды және басқа заттарды тазалауды қажет етеді. Ауыр металл катиондарынан ластанған ортаны тазартудың тиімді әдістерінің бірі – табиғи алюмосиликаттарды, атап айтқанда цеолиттерді қолдану арқылы сорбция әдісі болып табылады.

Табиғи цеолиттер алмасу қабілеті бойынша синтетикалық алюмосиликаттардан төмен, бұл олардың қолданылуын шектеуге әкеледі. Табиғи

Citation: *Kaiynbayeva R.A., Kojabekova N.N., Sultanbayeva G.Sh., Agatayeva A.A., Chernyakova R.M., Jussipbekov U.Zh.* Influence of the nature of the modifier on the sorption properties of shankanai zeolite. *Chem. J. Kaz.*, **2021**, 3(75), 36-46 (In Kaz.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.37>

цеолиттердің сорбциялық қабілеттілігінің жоғарылауына олардың модификациясы арқылы қол жеткізіледі. Табиғи цеолиттерді модификациялаудың әртүрлі әдістері бар: механикалық, термиялық, химиялық модификация, оның құрамына қышқылдық және сілтілік активация, бейорганикалық және органикалық қосылыстармен модификациялау, шартты түрде «қатты» және «жұмсақ» модификацияға бөлінген аралас модификация әдістері кіреді [1].

«Қатты» модификация алюмосиликатты күшті бейорганикалық қышқылдардың ерітінділерімен өңдеу арқылы жүргізіледі. Цеолит қышқылмен байланысқан кезде цеолиттің алмастырылатын катиондары жойылады және бос орындарды сутегі иондары алады, нәтижесінде каналдан шығатын терезелердің өлшемдері мен арналардың пішіні өзгереді. Бұл микропоралардың тиімді мөлшерінің ұлғаюына және цеолиттің алмасу қабілетінің артуына әкеледі [2].

«Жұмсақ» модификация процестеріне минералды бейорганикалық және органикалық катиондар, кремнийорганикалық қосылыстар, азот, фосфор бар қосылыстар және басқа заттармен модификациялау кіреді [3].

Қазіргі уақытта перспективалы модификаторларға сорбциялық процестерде белсенді функционалды гидроксил мен амин топтары бар табиғи және улы емес органикалық қосылыстар кіреді [4]. Соңғы жылдары хитинді (поли-2-ацетамидо-2-дезоксид-0-глюкан) деацилизациялау нәтижесінде алынған табиғи полисахарид-хитозанға (поли-2-амино-2-дезоксид-0-глюкан) көп көңіл бөлінуде), оның құрамында функционалды гидроксил мен амин топтарының ($C_6H_{11}O_4N$) көп болуына байланысты адсорбциялық потенциалы жоғары [5]. Хитозан молекуласында көптеген бос амин топтарының болуы оған сутегі иондарын байланыстыруға және артық оң заряд алуға мүмкіндік береді. Нәтижесінде хитозан катион алмастырғыш қасиеттерін көрсетеді. Хитозан химиялық төзімділігімен, жоғары реактивтілігімен, ауыр металл иондарына селективтілігімен сипатталады.

Силанол топтарының диссоциациялануына байланысты цеолиттің беті әлсіз қышқылды болатыны белгілі [5]. Табиғи цеолиттің қышқыл бетін хитозанмен модификациялау (жабу) қос беттік сипатқа ие органоминералды сорбент шығаруға әкеледі, осылайша бастапқы цеолит бойынша сорбция дәрежесінен айтарлықтай асып түседі [6]. Цеолиттің хитозанмен модификациясы катиондарды ғана емес, сонымен қатар аниондарды, атап айтқанда нитрат аниондарын сорбциялауға мүмкіндік береді [6].

Осылайша, модификацияланған цеолит пен модификатордың оң қасиеттерін біріктіреді деп күтуге болады.

2. Нәтижелер мен талқылау

Алынған сорбенттердің сорбциялық қасиеттеріне кептіру температурасының әсері зерттелді. Қышқылмен өзгертілген цеолиттің кептіру температурасының $25^{\circ}C$ жоғары көтерілуі оның барлық сорбциялық сипаттамаларын нашарлататыны анықталды. Оңтайлы температурада

(25°C) сорбент катиондық және аниондық алмастырғыштар үшін сорбциялық сыйымдылықтың ұқсас мәндері бар катионды және анионды алмасу қасиеттерін көрсетеді және МК үшін адсорбциялау қабілеттілігімен сипатталады (кесте).

25°C-та кептірілген хитозан-модифицирленген цеолитте катион алмастырғыштың сорбциялық алмасу қабілеті анионалмасу сорбциялық сыйымдылығынан 1,89 есе жоғары (1-кесте). Сорбенттің кептіру температурасының 70°C дейін жоғарылауы анион алмасу қасиеттерінің жоғарылауына әкеледі. Хитозанмен модификацияланған цеолиттің анион алмастырғышқа қатысты көрсетілген температурадағы сорбциялық сыйымдылығы оның катион алмастырғышқа қатысты сорбциялық сыйымдылығынан 1.43 есе жоғары. Бұл жағдайда жалпы алмасу сыйымдылығы 25°C-та кептірілген үлгіге қарағанда 2 есе артады. Алынған нәтижелерге қарағанда, қышқылмен модификацияланған цеолит 25°C температурада алынуы керек.

Хитозанмен модификацияланған үлгіге келетін болсақ, жақсы сорбциялық қасиеттері бар сорбентті 25 және 70°C температурада алуға болады. Бұл жағдайда 25°C-та кептірілген сынамада катион алмасу қасиеттері басым, ал 70°C-та анион алмасу қасиеттері басым болады (1-кесте).

1-кесте – Оңтайлы үлгілердің сорбциялық қасиеттері

Модификатор	Кептіру, T°C	Кеуектердің жиынтық көлемі, г/см ³	Жалпы алмасу сыйымдылығы, мг-экв/г	Катиониттің САС, мг-экв/г	Аниониттің САС, мг-экв/г	МК бойынша сору қабілеттілігі, мг/г
НСІ (15%)	25	1.686	75.97	57.22	52.34	173.30
Сіркеқышқылды хитозан (3,5%)	25	2.184	61.81	68.05	36.28	161.05
	70	2.955	121.77	49.07	70.16	166.90

Қышқыл-модификацияланған және хитозан-модифицирленген цеолиттердің сорбциялық сипаттамаларын салыстыру көрсеткендей, хитозанмен модификацияланған және 25 және 75°C-та кептірілген цеолитте кеуектің жалпы көлемі сәйкесінше қышқылмен модификацияланған сорбентпен салыстырғанда 0.5 және 1.269 г/см³ жоғары болады.

Жалпы алмасу қабілеті хитозанмен модифицирленген 25°C температурада өңделген цеолиттен 1.22 есе аз, ал 75°C температурада қышқылмен модифицирленген цеолиттен 1,6 есе жоғары.

25 және 70°C температурада құрғатылған хитозан-модификацияланған цеолит катион алмастырғышының сорбциялық сыйымдылығы қышқылмен модифицирленген цеолитке қарағанда 10.83 мг-экв/г артық және 8.15 мг-экв/г құрайды. Бұл кезде хитозанмен модификацияланған және 25°C-та кептірілген цеолиттің анион алмасу қабілеті, керісінше, 16.06 мг-экв/г аз, ал 70°C-та кептірілген хитозанмен модификацияланған цеолит қышқыл-модифицирленген цеолитпен салыстырғанда 17.82 мг-экв/г жоғары.

Хитозанмен модификацияланған цеолит МК үшін адсорбциялық қабілеті қышқылмен модификацияланған үлгіге жақын. Бұл жағдайда хитозанмен модификацияланған цеолиттің термиялық өңдеу температурасының жоғарылауымен қышқылдық модификацияланған үлгінің адсорбциялық қабілеті артады және жақындайды.

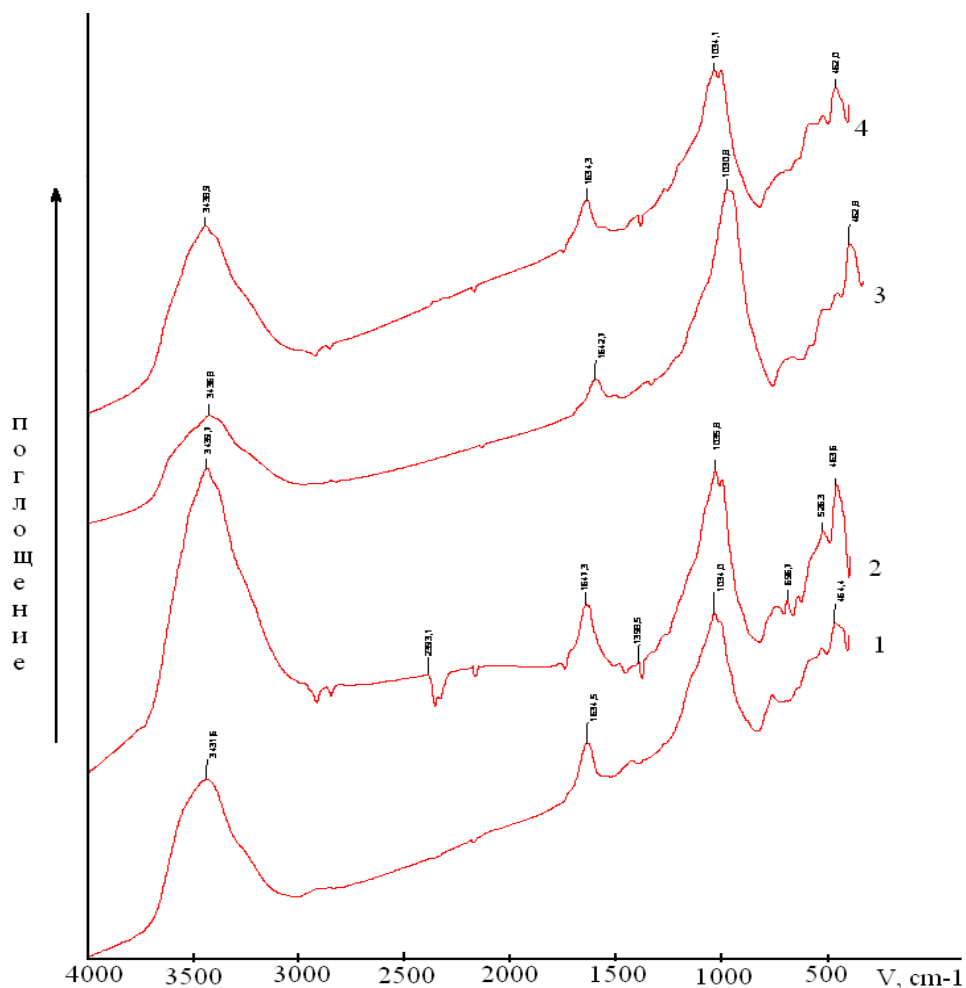
Алынған нәтижелерге сүйене отырып, Шанқанай цеолитінің хитозанмен модификациясы оның термиялық өңдеу температурасына байланысты сорбциялық сипаттамалары жоғары сорбенттерді алуға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, хитозан-модифицирленген цеолиттің кептіру температурасын таңдау арқылы сорбенттің катионды немесе анионды алмасу қасиеттерін жақсартуға болады. Бұл тазартылатын ортаға қойылатын талаптарға байланысты хитозан-модифицирленген цеолитті катион немесе анионалмастырғыш ретінде пайдалануға мүмкіндік береді.

Қышқыл түрлендірілген цеолит, хитозан-модификацияланған формада айырмашылығы, катион алмастырғыштың САС (57.22 мг-экв/г) іс жүзінде анион алмастырғыштың САС (52.34 мг-экв/г) тең. Яғни, оны қолдану тазартылатын ортадан катиондар мен аниондардың бір мезгілде сорбциялауды жокқа шығармайды, бұл оның ластаушы катиондарға қатысты сорбциялық қабілетіне теріс әсер етуі мүмкін, сонымен қатар тазартылған ерітіндінің, атап айтқанда минералды қышқылдардың сапасын төмендетуі мүмкін. Мысалы, фосфор және күкірт қышқылын тазарту кезінде фосфаттардың (P_2O_5) және моногидраттың (H_2SO_4) массалық үлесі қатаң сақталады. Сондықтан маңызды фактор – қышқылдардағы олардың мөлшерін бастапқы құндылық деңгейінде немесе сәйкес МЕСТ талаптары шегінде сақталуы керек.

Осыдан соң шанқанай цеолитінің негізінде алынған модификацияланған сорбенттерге физика -химиялық талдау жасалды.

Тұз қышқылымен модификацияланған цеолиттің ИҚ спектрінде (1-сурет, 2-қисық) судың валентті және деформациялық тербеліс жиілігінің қарқындылығы табиғи цеолитпен салыстырғанда артады (1-сурет, 1-қисық). Бұл жағдайда қышқылдың модифицирленген цеолитіндегі судың деформациялық тербелісінің жиілігі кеңейіп, ұзын толқын ұзындығына $1634.5\text{ см}^{-1} \rightarrow 1647.3\text{ см}^{-1}$ ауысады.

ИҚ спектроскопиялық талдау көрсеткендей, тұз қышқылымен модификацияланған цеолит спектрінде (1-сурет, 2-қисық) судың валентті жиілігі (ν) мен деформация (δ) тербелісінің қарқындылығы табиғи цеолитпен салыстырғанда артады (1-сурет, 1-қисық). Судың созылу және деформациялық тербеліс аймағында тетраэдр ұшында орналасқан ОН топтарының деформациялану тербелісіне сәйкес келетін 2393.1 см^{-1} , 398.5 см^{-1} , 647.3 см^{-1} , 1398.8 см^{-1} қосымша сызықтар пайда болады [15]. Судың δ және тербеліс аймағындағы қышқылмен өңделген цеолиттің ИҚ спектрінде байқалған өзгерістер $Al_3(OH)$ тетраэдрінде алюминиймен байланысқан H^+ және ОН топтарының қышқылдық орталықтарының сорбентінде қосымша түзілуді көрсетеді.



1-сурет – Цеолиттердің ИҚ спектрлері.

Цеолиттер: 1 – табиғи, 2 – қышқыл-модификацияланған,

3 – хитозан-модификацияланған (25°C), 4 – хитозан-модификацияланған (70°C).

Судың деформациялық тербелісінің интенсивтілігінің артуы цеолиттің кальций мен алюминий катиондары мен қышқыл протондарының алмасу реакциясына байланысты қосымша ОН байланыстарының пайда болуымен байланысты болуы мүмкін. Табиғи цеолиттің инфрақызыл спектріндегі 1034 см^{-1} жұтылу диапазоны Si(Al)-O байланыстарының тетраэдрлік ν тербелістеріне сәйкес келеді, қышқыл-модификацияланған үлгі спектрінде кеңейеді, оның қарқындылығы мен жиілігі өзі 1035.8 және 1000 см^{-1} максимумдары бар дублетке бөлінеді.

Бұл алюминийдің тетракоординирленген позициядан айырбастау позициясына шығуына байланысты жаңа Si-O-Si пайда болуына байланысты.

Қышқыл түрлендірілген цеолит спектрлерін талдаудан қосымша жиіліктердің пайда болуы катиондардың миграциясына сәйкес келетіні және цеолит құрылымындағы 6 мүшелі сақинаның өзгеруіне әкелетіні туындайды [16]. Оның I) спектріндегі анықталған өзгерістер тұз қышқылының әсерінен тетраэдрдегі Al-O-байланыстарының алюминийдің ерітіндіге ауысуымен үзілуіне және цеолитте аморфты силикат фазасының пайда болуына байланысты.

Мүмкін, дәл осы процестер қышқыл-модифицирленген цеолиттің іс жүзінде бірдей катиондық және аниондық алмасу мүмкіндіктерін анықтайды.

Хитозанмен модификацияланған цеолиттер спектрінде (1-сурет, 3, 4-қисықтар) $462 \dots 1030.8 \dots 1034.1 \text{ см}^{-1}$ аймағындағы цеолит қаңқасының деформациялану тербелісінің тән жиіліктері байқалады [17]. Хитозанмен модификацияланған цеолиттердің екі үлгісінің спектрлерінде OH^- және NH^- байланыстарының ν тербелістеріне жататын $3436.8 \dots 3438.9 \text{ см}^{-1}$ диапазонында кең сіңіру жолағы бар. Максимумы 1642.7 және 1634.3 см^{-1} жиіліктер NH_3^+ тобының антисимметриялы тербелістеріне жатады [18]. Жоғарыда аталған аймақтарда қарастырылатын жиіліктердің қарқындылығы 70°C температурада кептірілген үлгіде аздап жоғарылайды, бұл NH -байланысының күшеюін жанама растайды.

Хитозанмодифицирленген цеолит ИҚ- спектріндегі $1030.8 \dots 1001.9 \text{ см}^{-1}$ диапазонындағы ең қарқынды жиілік ұқсас жолақпен салыстырғанда осы жиіліктің интенсивтілігінің артуы байқалады (1-сурет, 1-қисық). Бұл цеолит тетраэдрінің Si(Al)-O байланыстарының ішкі тетраэдрлік созылу тербелістерінің және хитозан молекуласы омыртқасының C-O, C-N, C-C байланыстарының суперпозициясына байланысты болса керек [19, 20].

Цеолит құрылымындағы Si(Al)-O байланыстарының тетраэдрлік созылу тербелістерін сипаттайтын 755 см^{-1} жиілігі (1-сурет, 1-қисық), цеолиттің ИҚ спектрінде хитозанмен өзгертілген және 25°C кептірілген үлгіде (3-қисық), 740 см^{-1} дейін кеңістікті және төмен толқын ұзындығына ауысады, бұл C-O байланыстарының тербелістерінің суперпозициясын көрсетеді. 70°C -та кептірілген хитозан-модификацияланған цеолит спектрінде бұл жиілік тіркелмейді (4-қисық).

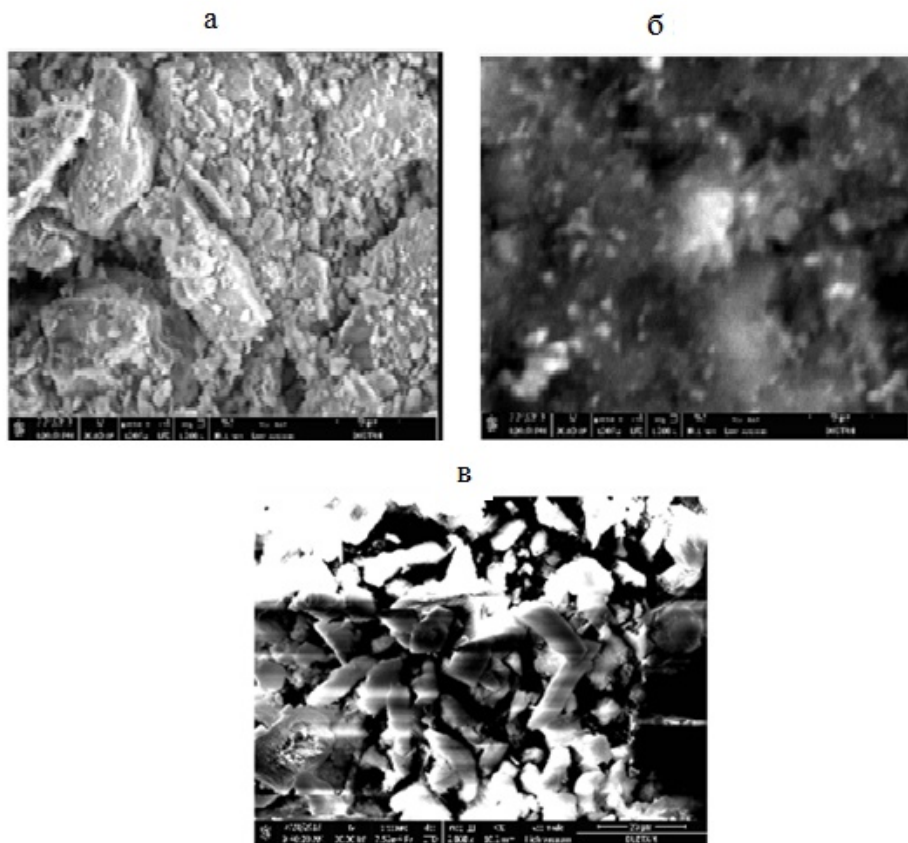
Хитозанмен модификацияланған цеолиттердің ИҚ спектрлерінде төменгі жиілікті $525 \dots 545 \text{ см}^{-1}$ аймақта алынған сорбенттерде байқалады.

Хитозанмен модификацияланған цеолиттердің ИҚ спектрлеріндегі анықталған өзгерістер хитозанның цеолит бетімен қапталуын растайды. Әр түрлі температурада кептірілген сорбенттер спектрлерінің табылған айырмашылығы олардың сорбциялық сипаттамалардағы айырмашылығын растайды.

Электронды микроскопиялық талдау табиғи цеолиттің беті сфера тәрізді қуыстары мен қуыстары біркелкі таралған микроторлы құрылым екенін көрсетті. Өңделмеген цеолиттің микрографында цеолиттегі қуыстар

мен қуыстарға сәйкес келетін кішігірім жарық дақтардың болуы көрсетілген (2а-сурет).

Микрографтарға қарағанда, тұз қышқылының әсерінен цеолиттің кеуектілігі айтарлықтай өзгереді. Қышқылмен модификацияланған цеолит құрылымында тесіктердің, каналдар мен қуыстардың саны мен көлемі артады (2б-сурет). Бұл сорбциялық процестерде көптеген бос және белсенді орталықтардың түзілуіне ықпал етеді және нәтижесінде қышқылмен модифицирленген цеолиттің адсорбция, катион және анион алмасу қабілетінің жоғарылауына ықпал етеді.



2-сурет – Цеолиттердің микрофотографиясы.
Цеолиттер: а – табиғи, б – қышқылмен модифицирленген,
в – хитозанмен модификацияланған.

Цеолитті хитозанмен модификациялағаннан кейін сорбент бетінің морфологиясы да өзгереді. Микрофотографияда үлгісі ерікті пішінді бөлшектер екенін көрсетеді, онда беті дамыған, оның үстінде жарықтар мен жарықтар бар (2в-сурет).

3. Қорытынды

1. Шанқанай цеолитін тұз қышқылымен модификациялау процесінде сорбциялық процестерде бос және белсенді орталықтардың түзілуіне ықпал ететін қуыстар мен каналдар мөлшері ұлғаятыны анықталды, нәтижесінде қышқылдың сіңіру қабілеті өңделген цеолитте көбейеді.

2. Хитозанды модификациялау процесінде табиғи цеолиттің беті хитозанмен байланыс өзгертілетіні (тігіледі) көрсетілді. Нәтижесінде хитозанмен модификацияланған цеолиттің кеуектілігі өзгереді және оның сорбциялық сипаттамасы табиғи цеолитпен салыстырғанда жақсарады.

4. Тәжірибелік бөлім

Шанқанай кен орнынан алынған цеолит модификацияланған сорбенттерді алу үшін пайдаланылды. Цеолит жоғары кремнийлі минералдарға жатады ($Si/Al = 5,75$), геландит-клиноптилолит тобына жатады, сорбциялық қасиеттерге ие ($E = 3.67$ мг-экв/г, катион алмастырғыштың $CAC = 0.997$ мг-экв/г) және бірқатар жеке катиондарға минералды қышқыларда жақсы сіңіруге қабілеті [5].

Модификатор ретінде біз 15% тұз қышқылын (HCl) және химиялық таза сортты хитозанды – талшықты және қабықшалы түзілу, ион алмасу және комплекстеу қабілеті бар табиғи шығу тегі полиаминосахарид, биополимер қолдандық.

Табиғи цеолиттің қышқыл модификациясы 1:5-ке тең «цеолит: HCl» қатынасында 1 сағат бойы бөлме температурасында араластырып, үлгіні 30°C температурада тұрақты салмаққа дейін кептірумен (1 сағат) жүргізілді.

Табиғи цеолитті сілтілік металл тұздарының ерітінділерімен өңдеу цеолит бетіне хитозанның бекітілуіне де ықпал ететіні белгілі [12]. Бұл жағдайда натрий хлориді мен карбонаттары ең белсенді сорбциялық орталықтар санының көбеюіне және суда сорбенттің жақсы дисперсті Na-түрінің жартылай түзілуіне ықпал етеді [13]. Шанқанай кен орнының цеолитінің хитозанмен модификациясы [14] әдісі бойынша аралық өнім - натрий цеолитін дайындау арқылы жүргізілді. Нәтижесінде цеолиттің Na - формасы, 50°C температурада 1 сағат кептірілген, 3.5% сірке қышқылының хитозан ерітіндісімен 1: 5.6 қатынасында 164 сағат бойы өңделді, ал сорбент 25 және 70°C температурада тұрақты салмаққа дейін кептірілді.

Үлгілердің ИҚ спектрлері Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR спектрометрінде, АҚШ-та алынды. Үлгілердің ИҚ спектрін түсіндіру мен сәйкестендіру [7] сәйкес жүргізілді.

Алынған үлгілердің микроқұрылымы «JXA-8230» электронды зонд микроанализаторында (JEOL, Жапония) 25 кВ үдеткіш кернеуде және 100 нА дейінгі электронды сәулелік токта және «QUANTA 250 FEG» (Нидерланды). бойынша зерттелді. Электрондық режимде РЭМ контрастының басты ерекшелігі – бұл жалпы фонды құрайтын бөлшектермен салыстырғанда атомдық саны жоғары бөлшектердің айқын контрастының белгілі фактісін көрсетеді [8].

Сорбенттердің сорбциялық сипаттамалары: жалпы кеуек көлемі V , жалпы кеукетілік, жалпы сорбциялық сыйымдылық, статистикалық алмасу қабілетін анықтау әдістерге сәйкес жүргізілді [9].

Адсорбциялық белсенділік метилен көк (МК) көмегімен анықталды [11].

Қаржыландыру: Зерттеу жұмысы Қазақстан Республикасы білім және ғылым Министрлігі ғылым Комитеті бағдарламалық нысаналы қаржыландыру ЖТН BR10965255 «Табиғи шикізат пен өндірістік қалдықтарға негізделген инновациялық көпфункционалды материалдар» бойынша орындалды.

Әдебиеттер тізімі

1. Александрова В.С., Зыкова О.П., Марков Э.Я. и др. *Журн. прикл. химии*. **2004**. 1. С. 32.
2. Брек Д. Целиковые молекулярные сита. М.: Мир, **1976**. 37 с.
3. Ергожин Е.Е., Акимбаева А.М. Успехи в области модифицирования Казахских цеолитов. *Вестник КНУ*. **2004**. Сер. 3. Вып. 1. С. 51-57.
4. Liu Y.L., Hsu C.Y., Su Y.H., et al. *Biomacromolecules*. **2005**. Vol. 6, 1. P. 368.
5. Черенов Л.Г., Ворожбитова Л.Н. Методы исследования пористой структуры высокодисперсных тел. Л.: Химия, **1984**. 248 с.
6. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Наука, **1966**. 411 с.
7. Сильверстейн Р., Басслер Г., Меррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Наука, **1977**. 308 с.
8. Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. М.: Техносфера, **2008**. 232 с.
9. Вячеславов А.С., Ефремова М. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов. Методическая разработка, факультет наук о материалах. М.: Из-во МГУ им. М.В. Ломоносова, **2012**. 65 с.
10. Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. Адсорбция растворённых веществ. Киев, **1977**. 250 с.
11. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. М.: Из-во стандартов. **1993**. 21 с.
12. Природные цеолиты. Тбилиси: Мецниереба, **1976**. 90 с.
13. Liu Y.L., Hsu C.Y., Su Y.H., et al. *Biomacromolecules*. **2005**. Vol. 6, 1. P. 368.
14. Król M., Mozgawa W., Jastrzębski W., Barczyk K. *Micro. and Mes. Mater.* **2012**. Vol. 156. 2. P. 181.
15. Челищев Н.Ф., Челищев Р.В. *Вест. с.-х. науки*. **1978**. 2. С. 126.
16. Barrer R.M., Coughlan V. *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry, London, **1986**. P. 141.
17. Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н. и др. Колебательные спектры неорганических соединений. Новосибирск: Наука, **1981**. 140 с.
18. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, **1963**. 593 с.
19. Наканаси Е. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, **1965**. 220 с.
20. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: Из-во Моск. ун-та, **2012**. 55 с.

Information about authors:

Kaiynbayeva R.A. – Cand. of Technical sciences; e-mail: raushan_1972@mail.ru; ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-2385-0839>

Kojabekova N.N. – Cand. of chemical sciences; e-mail: kojabekova@mail.ru;
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7657-140>

Sultanbayeva G.Sh. – Cand. of Technical sciences; e-mail: sultanbaeva@mail.ru;
ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-1413-7986>

Agatayeva A.A. – Dr. Of Phylosophy; e-mail: aktolkynabduali@gmail.com;
ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-6920-4795>

Chernyakova R.M. – Dr. of Technical sciences, Professor; e-mail: chernyakova1947@mail.ru; ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-1243-3527>

Jussipbekov U.Zh. – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Dr. of Technical sciences, Professor; e-mail: Jussipbekov@mail.ru; ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-2354-9878>.

Резюме

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МОДИФИКАТОРА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ШАНКАНАЙСКОГО ЦЕОЛИТА

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

*АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», Алматы, Казахстан,
E-mail: raushan_1972@mail.ru*

Получены модифицированные соляной кислотой и хитозаном сорбенты на основе цеолита мосторождения Шанканай и изучено влияние температуры сушки на сорбционные свойства сорбентов. Выявлено, что 25 °С является оптимальной температурой получения кислотомодифицированного цеолита. Хитозанмодифицированный сорбент с хорошими сорбционными характеристиками можно получать при 25 °С с катионообменными (СОЕ 68.05 мг-экв/г) и 70 °С с анионообменными (СОЕ 70.16 мг-экв/г) свойствами.

Физико-химический анализ модифицированных цеолитов показал увеличение размера пустот и каналов на поверхности кислотомодифицированного цеолита, а при модификации хитозаном, последний сшивается с поверхностью природного цеолита.

Ключевые слова: природный цеолит, модификация, сорбционные характеристики, соляная кислота, хитозан

Abstract

INFLUENCE OF THE NATURE OF THE MODIFIER ON THE SORPTION PROPERTIES OF SHANKANAI ZEOLITE

*R.A. Kaiynbayeva, N.N. Kojabekova, G.Sh. Sultanbayeva, A.A. Agatayeva,
R.M. Chernyakova, U.Zh. Jussipbekov*

*JSC "Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturova, Almaty, Kazakhstan,
E-mail: raushan_1972@mail.ru*

Sorbents modified with hydrochloric acid and chitosan based on the Shankanai bridge formation zeolite were obtained, and the effect of drying temperature on the

sorption properties of sorbents was studied. It was found that 25 °C is the optimal temperature for obtaining acid-modified zeolite. A chitosan-modified sorbent with good sorption characteristics can be obtained at 25 °C with cation-exchange (COE 68.05 mg-eq/g) and 70°C with anion-exchange (SEC 70.16 mg-eq/g) properties.

Physicochemical analysis of modified zeolites showed an increase in the size of voids and channels on the surface of acid-modified zeolite, and when modified with chitosan, the latter is crosslinked with the surface of natural zeolite.

Key words: natural zeolite, modification, sorption characteristics, hydrochloric acid, chitosan.

References

1. Alexandrova V.S., Zykova O.P., Markov E.Ya. et al. *Zh. app. chemistry*. **2004**. 1. P. 32. (in Russ.).
2. Breck D. Celite molecular sieves. M.: Mir, **1976**. 37 p. (in Russ.).
3. Ergozhin EE., Akimbaeva A.M. Successes in the field of modification of Kazakhstani zeolites. *Vestnik KNU*, **2004**. Ser. 3. Issue. 1. 51-57. (in Russ.).
4. Liu Y.L., Hsu C.Y., Su Y.H., et al. *Biomacromolecules*. **2005**. Vol. 6, 1. P. 368.
5. Cherenov L.G., Vorozhbitova L.N. Methods for studying the porous structure of highly dispersed bodies. L.: Chemistry, **1984**. 248 p. (in Russ.).
6. Nakamoto K. Infrared spectra of inorganic and coordination compounds: M.: Nauka, **1966**. 411 p. (in Russ.).
7. Silverstein R., Bassler G., Merrill T. Spectrometric identification of organic compounds. M.: Nauka, **1977**. 308 p. (in Russ.).
8. Reed S.J.B. Electron probe microanalysis and scanning electron microscopy in geology. M.: Technosphere, **2008**. 232 p. (in Russ.).
9. Vyacheslavov A.S., Efremova M. Determination of surface area and porosity of materials by gas sorption method. Methodical development, Faculty of Materials Science. M.: Iz-in Moscow State University. M.V. Lomonosov, **2012**. 65 p. (in Russ.).
10. Koganovsky A.M., Levchenko T.M., Kirichenko V.A. Adsorption of dissolved substances. Kiev, **1977**. 250 p. (in Russ.).
11. GOST 4453-74. Powdered active clarifying charcoal. Technical conditions. M.: Because of standards. **1993**. 21 p. (in Russ.).
12. Natural zeolites. Tbilisi: Metzinereba, **1976**. 90 p. (in Russ.).
13. Liu Y.L., Hsu C.Y., Su Y.H., et al. *Biomacromolecules*. **2005**. Vol. 6, 1. P. 368.
14. Król M., Mozgawa W., Jastrzębski W., Barczyk K. *Micro. and Mes. Mater.* **2012**. Vol. 156, 2. P. 181.
15. Chelishchev N.F., Chelishchev R.V. *West. agricultural science*. **1978**. 2. P. 126. (in Russ.)
16. Barrer R.M., Coughlan B. Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, **1986**. P. 141.
17. Yurchenko E.N., Kustova G.N. and other Vibrational spectra of inorganic compounds. Novosibirsk: Nauka, **1981**, 140 p. (in Russ.).
18. Bellamy L. Infrared spectra of complex molecules. M.: IL, **1963**. 593 p.
19. Nakanashi E. Infrared spectra and structure of organic compounds. M.: Mir. **1965**. 220 p. (in Russ.).
20. Tarasevich B.N. IR spectra of the main classes of organic compounds. M.: from Moscow. un-that. **2012**. 55 p.

ӘОЖ 661.183.1

НЕГІЗДІГІ ТӨМЕН АНИОНИТТЕРДЕГІ МЫС ЖӘНЕ НИКЕЛЬ ИОНДАРЫ СОРБЦИЯСЫНЫҢ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

М.Қ. Құрманалиев, Ш. Женисбек*

Алматы технологиялық университеті, Алматы, Қазақстан

**E-mail: mkk@mail.ru*

Түйіндемe: Бұл жұмыста координациялық екінші топтары бар негіздігі төмен аниониттермен модельдік ерітінділерден мыс пен никель иондарының сорбциясы процесінің заңдылықтары зерттелген. Негіздігі төмен сорбенттің лигандты топтарымен мыс және никель иондарының кешенді түзілу процесінің негізгі кинетикалық, концентрациялық үйлестіру сипаттамалары анықталды.

Потенциометриялық титрлеу аниониттің құрамында $pK = 7.2$ -ке тең негіздігі төмен функционалды топтар бар екенін көрсетеді.

Мыс иондарын төмен негізді макрокеуекті анионитпен сіңіру процесі жоғары бастапқы жылдамдықпен және тез тепе-теңдікке қол жеткізумен сипатталатыны анықталды, бұл мыс иондарын сіңірудің алғашқы 10-15 минутында тепе-теңдік мәндерінің 70%-ға жуығын қамтамасыз етеді.

Сорбция процесінің басты параметрлері анықталды. Ленгмюр теңдеуінің координаттарында сорбция изотермасының аналитикалық сипаттамасы жүргізілді. Жоғары жылдамдықтардың арқасында тепе-теңдік жағдайында 10-15 ммоль/л концентрациясы бар ерітінділерден бөліп алу дәрежесі 99.6-98.3%-ға жететіні көрсетілген.

Сорбция процесін динамикалық режимде зерттеу ауыр металл иондарын сулы ерітінділерден жаңа негіздігі төмен аниониттерде бөлу мүмкіндігін көрсетті.

Түйінді сөздер: анионит, сорбция, алмасу сыйымдылығы, динамикалық алмасу сыйымдылығы, ауыр металл иондары.

1. Кіріспе

Қазіргі уақытта табиғи сулардың өнеркәсіптік ағындармен ластануы елеулі проблема болып табылады, бұл экологиялық жағдайды нашарлатады [1]. Ағынды сулар, әдетте, ерітілген, коллоидты және ерімейтін күйде болатын бейорганикалық және органикалық заттардан тұратын күрделі гетерогенді жүйелер. Ластануға негізгі үлесті гальваникалық және өндеу

Citation: Kurmanaliev M.K., Jenisbek J. Special features of copper and nickel sorption on low-base anionites. *Chem. J. Kaz.*, 2021, 3(75), 47–57. (In Kaz.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.38>

өндірістері қосады. Осыған байланысты түсті және ауыр металдардан ағынды суларды тазартудың тиімді және экологиялық ұтымды әдістерін іздеу жүргізілуде. Сорбциялық тазарту ағынды сулардан ауыр металдарды бөлудің тиімді әдістерінің бірі болып табылады. Бұл әдістің артықшылығы – әртүрлі сипаттағы ластануды жою мүмкіндігі, қайталама ластанудың болмауы және процесі басқару [2-4]. Ластағыштың төмен концентрациясы кезінде сорбциялық тазалауды қолданған дұрыс. Сорбция процесін зерттеу тепе-теңдікке қол жеткізу жылдамдығын, ерітіндінің белгілі бір құрамы мен берілген температура үшін иониттің максималды алмасу сыйымдылығын, күрделі түзілу кезінде иондардың ионитпен әрекеттесу механизмін анықтауға, масса тасымалының диффузия коэффициенттерін есептеуге мүмкіндік береді [5]. Практикалық тұрғыдан алғанда, аниониттермен ауыр металл катиондары бірге болған кезде селективті сорбцияны зерттеу сөзсіз қызығушылық тудырады.

Жұмыстың мақсаты төмен концентрацияланған сулы ерітінділерден Purolite A170 және Purolite A172 (бұдан әрі A170 және A172 деп белгіленген) жаңа аниониттерімен мыс (II) және никель иондарының сорбция заңдылықтарын зерттеу, сондай-ақ Cu (II) және Ni-ден гальваникалық өндірістердің сарқынды суларын толық тазарту үшін оларды қолдану тиімділігін бағалау болып табылады.

2. Эксперименттік бөлім

Зерттеу нысаны жаңа аниониттер болды. Бұл аниониттерде бірдей функционалды топтар бар – қайталама амин топтары, бірақ матрицаның морфологиясында ерекшеленеді. A172 анионитінде ол гель, ал A170 анионитінде стирол мен дивинилбензолдың макрокеуекті сополимерлері бар.

Алынған жаңа аниониттердің қышқылдық-негіздік қасиеттері потенциометриялық титрлеу әдісімен зерттелді. Статикалық алмасу сыйымдылығы (СОЕ) белгілі әдістермен анықталды [6,7]. Мыс (II) катиондары мен ОН формасындағы комплекс түзгіштің кинетикалық параметрлерін зерттеу статистикалық әдіспен жүргізілді. Модельдік ерітінді ретінде 0,05 м CuSO_4 сулы ерітіндісі таңдалды. Тұрақты иондық күш ($\mu = 0,1$) 0,1 н NaCl енгізу арқылы жасалды; ерітінді көлемінің ионит массасына қатынасы – 200:1, анионит түйіршіктерінің мөлшері – 0,3 мм. [6].

Динамикалық режимдегі тәжірибелер 20 °С температурада жүргізілді. Бөлшектерінің мөлшері 2.5-3.5 мм болатын сорбенттердің бөлігі қолданылды. Жұмысқа кіріспес бұрын зерттелген сорбенттердің өлшенген бөліктері тазартылған суда 10-нан 14 сағатқа дейін сақталды. Мыс (II) катиондарының динамикалық алмасу қабілеттілігін анықтау мыс концентрациясы 10 мг/л болатын мыс сульфатының ерітіндісін аниониттің әртүрлі формаларымен толтырылған бағандар арқылы өткізу арқылы жүзеге асырдық: баған биіктігі 60 см; ішкі диаметрі 1 см; бағандағы сорбенттің массасы 10 г; сорбент қабатының биіктігі 18 см; 20 см сорбенттің үстіндегі сұйық қабат; ерітіндінің шығыны 1.5 см³/мин. Бағаннан шығатын фильтрат

белгіленген уақыт аралығында 30 мл бөлек бөліктерде жиналды, фильтраттағы мыс (II) құрамы сандық түрде комплексометриялық әдіспен бақыланды. Фильтраттағы мыс (II) концентрациясы бастапқы сұйықтығының концентрациясына тең болған кезде сорбция процесі аяқталды деп саналды. Элюаттағы мыс (II) иондарының концентрациясының сорбция жүктемесінің жұмыс уақытына тәуелділігін көрсететін динамикалық сорбция режимінің шығыс қисықтары алынды. Фильтратта Cu^{2+} иондары пайда болғанға дейінгі динамикалық алмасу қабілеті (DAC) формула бойынша анықталды [6]

$$\text{DAC} = \frac{C_0 \cdot V}{g},$$

мұндағы C_0 - бастапқы ерітіндідегі Cu^{2+} концентрациясы, мг/л; V – Cu^{2+} пайда болғанға дейін сорбент арқылы өткен ерітіндінің көлемі фильтрат, л; g - құрғақ сорбенттің салмағы, g.

Жалпы динамикалық алмасу қабілеті (ТДАС) мг/г-да формула бойынша есептелді:

$$\text{ТДАС} = \frac{(V \cdot C_0 - \sum V_{\text{II}} \cdot C_{\text{II}})}{g},$$

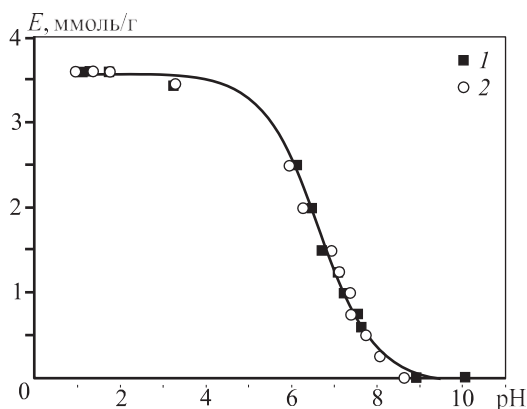
мұндағы C_0 - бастапқы ерітіндідегі Cu^{2+} концентрациясы, мг/л; V – теңестіруге дейінгі сорбент арқылы өткен ерітіндінің көлемі фильтраттағы және бастапқы ерітіндідегі Cu^{2+} үшін концентрация, л; V_{II} – Cu^{2+} иондары пайда болғаннан кейін фильтраттың бір бөлігінің көлемі (серпінділіктен кейін), л; C_{II} - серпіндіден кейін фильтраттың бір бөлігіндегі Cu^{2+} концентрациясы, мг/л; g - құрғақ сорбенттің салмағы, g.

Никель, қорғасын және мырыш иондары бойынша зерттеулер осы келтірілген әдістеме бойынша жіргізілді.

3. Нәтижелер және оларды талқылау

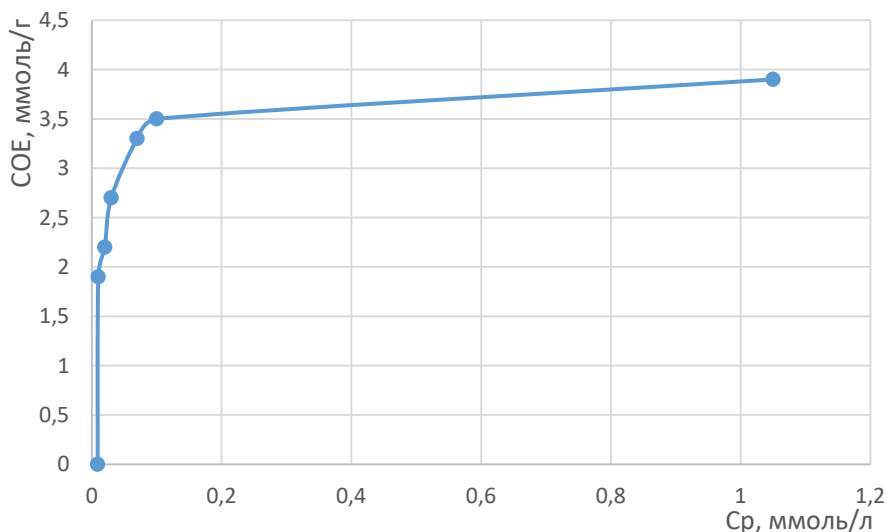
A170 және A172 аниониттерінің қасиеттерін макромолекулалық негіздер ретінде толығырақ сипаттау қажет болды. Осы мақсатта аниониттердің тұз қышқылымен потенциометриялық титрлеу қисықтары алынды (1-сурет).

Суретте келтірілген мәліметтерден A170 және A172 аниониттері әлсіз негіз класына жататындығына сүйене отырып, олардың анион алмасу сыйымдылығы ерітінділердің қышқылдығына байланысты және рН төмендеген кезде жоғарылайды, рН ~ 2 кезінде толық анион алмасу сыйымдылығына тең максималды мәнге жетеді. Екі аниониттің потенциометриялық титрлеу қисықтары іс жүзінде бірдей, бұл табиғи, өйткені олар бірдей функционалды топтарды қамтиды. Олардың функционалды топтарының тиімді диссоциация тұрақтыларының логарифмдері ~ 7.2 болды. Олардың толық анион алмасу сыйымдылығының мәні 3.8 ммоль/г тең болды.



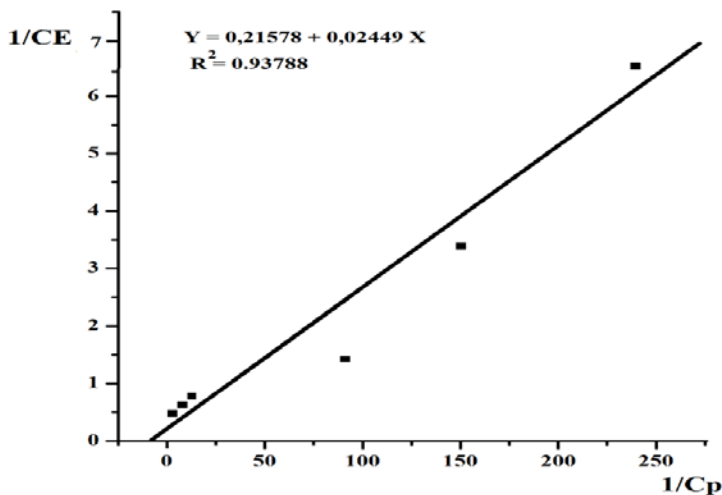
1-сурет – Аниониттердің потенциометриялық титрлеу қисықтары.
0.1 м NaCl фонында А170 (1) және А172 (2) 0.1 м тұз қышқылының ерітіндісімен.

Зерттелетін сорбенттің мыс иондарына ынтықтығын бағалау үшін $COE = f(Cp)$ координаттарындағы ауыспалы концентрациялар әдісімен сорбция изотермасы құрылды (2-сурет), бастапқы учаскенің сызықтық сипаты (Генри учаскесі) ерітіндідегі аз концентрация кезінде іс жүзінде сандық сорбция болатындығын көрсетеді. Ерітіндідегі комплекстүзгіш металл иондарының көбеюіне байланысты изотерманың біртіндеп қанығуына мүмкіндік беретін полимердің бос функционалды белсенді топтарын осы процеске қосымша тарту арқылы тепе-теңдік комплекстің пайда болу жағына ауысады.



2-сурет – Мыс иондарын А170 анионитімен сорбциялау изотермасы.

Ленгмюр теңдеуінің изотермасы кері координаттарында түзу сызықты екені табылды (3-сурет). Ол төмен негізді аниониттің барлық белсенді орталықтары тең энергияға және сорбция энтальпиясына ие екендігін куәландырады, соның нәтижесінде сорбент бетінде мономолекулалық сорбциялық қабат пайда болады.

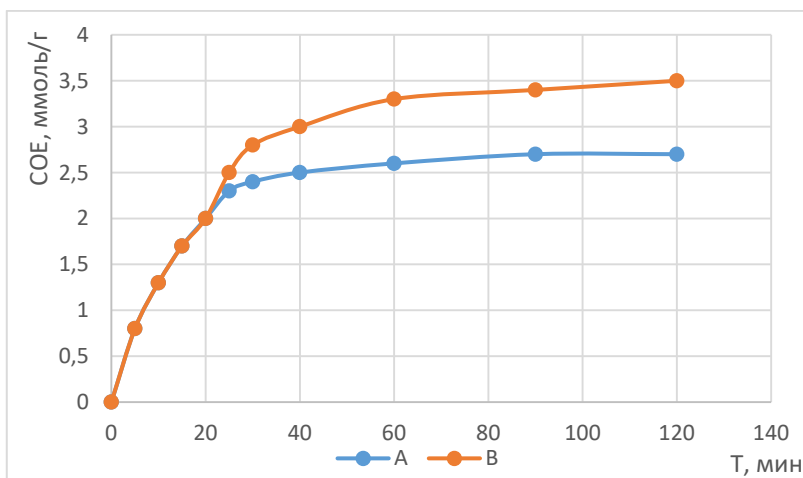


3-сурет – Ленгмюр координаты арқылы мыс иондарын сорбциялау изотермасының графикалық бейнесі.

САС-тың ерітіндідегі мыс ионының бастапқы концентрациясына тәуелділігін зерттеу нәтижелері (2-сурет) сорбенттің мыс иондарына қатысты селективтілігін көрсетеді, бұл бастапқы Cu^{2+} концентрациясы төмендеген кезде бөлу коэффициентінің ұлғаюымен расталады. 0.005 м-ден төмен концентрацияның төмендеуімен сорбция процесі іс жүзінде толық түрде жүреді. Сонымен қатар мыс иондарын сіңірудің алғашқы 10-15 минутында тепе-теңдік мәндерінің 70%-ға жуығын қамтамасыз етеді.

Комплекстердің қатысуымен сорбциялық процестің оңтайлы жағдайларын таңдау үшін масса тасымалын тежейтін кезеңді анықтау маңызды. Комплекстің ионогенді топтары мен Cu^{2+} иондарының өзара әрекеттесу кинетикасы механизмінің сипатын анықтау процесі сулы ерітінділерде араластыру болған және болмаған кезде жүргізілді.

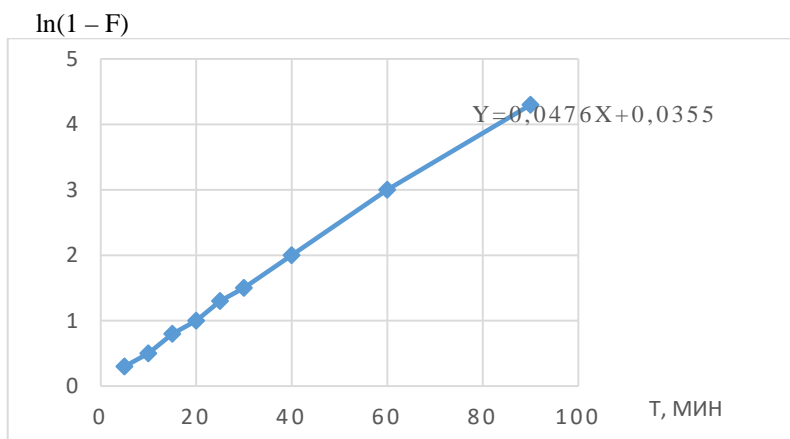
Мыс (II) иондарын кешенді сіңіру процесі өте күрделі механизм бойынша жүзеге асырылатыны анықталды. 4-суретте көрсетілгендей, сорбцияның бастапқы кезеңінде ерітіндіні араластыру мыс иондары бойынша комплекситтің статикалық алмасу сыйымдылығының шамасына әсер етпейді. Бұл факт осы кезеңдегі сорбцияның химиялық сипатын көрсетеді, бұл түйіршіктердің бетінде қарқынды комплекстің пайда болуымен түсіндіріледі. Алайда, беті мыс иондарымен толтырылған кезде, процесс диффузиялық сипатқа ие бола бастайды, нәтижесінде иондардың түйір-



4-сурет – Мыс иондары сорбциясының араластыру болғанда (B) және болмағанда (A) уақытқа тәуелділігі.

шіктер ішіне таралуы шектеулі сатыға айналады. Шектеу кезеңінде сорбция дәрежесі мыс иондарының комплексит түйіршіктеріне жеткізілу жылдамдығына және комплекситтің Доннан потенциалына байланысты, бұл иондардың полимер фазасына енуіне жол бермейді [8,9].

Реакция ерітіндісін араластыру иондардың сорбция жылдамдығына әсер ету сипаты процесс кинетикасы механизмінің сыртқы диффузиялық түрге жататындығын көрсетеді [8]. Мұндай болжам $\ln(1 - F)$ -тің τ -ға тәуелділіктің түзу сызықты сипатымен расталады (5-сурет). Ол пленкалық механизм бойынша жүзеге асырылатын диффузия процесінің көрінісі болып табылады.



5-сурет – Мыс иондарының сорбция процесінде $\ln(1 - F)$ -тің τ -ға тәуелділігі.

Сондықтан процестің табылған эксперименттік кинетикалық параметрлерін кинетика теңдеуін басшылыққа ала отырып талдауға болады:

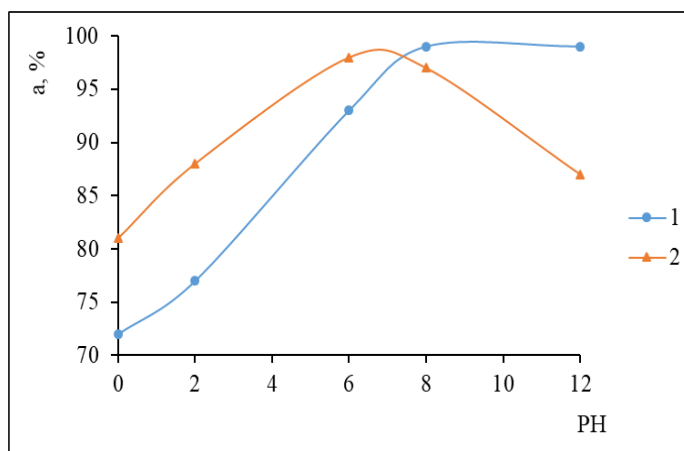
$$F(\tau) = Q/Q_{\infty} = 1 - \exp(-K \tau),$$

$$\ln(1 - F) = -K \tau,$$

мұндағы: $F(\tau)$ – мүмкін болатын ең жоғары (тепе-теңдік) мәннен сорбцияланған ионның салыстырмалы үлесі, Q -уақыт бойынша сіңірілген ионның мөлшері τ , Q_{∞} – тепе-теңдік кезіндегі сіңірілген ионның мөлшері, K – теңдеудің тұрақтысы; D – диффузия коэффициенті, $\text{см}^2/\text{с}$; r – анионит дәнінің орташа радиусы, см ; τ – уақыт, с ; n – натурал қатардың сандары.

Соңғы теңдеу негізінде есептелген диффузия мәні $7.70 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{см}$ құрайды, оның жоғары мәні ионит түйірлеріндегі иондар ағынына аз диффузиялық қарсылықты қамтамасыз ететін ионит құрылымының жоғары кеуектілігімен түсіндіріледі, әсіресе бастапқы сәтте.

Ерітіндінің рН жоғарылауы САС-тың металл иондары бойынша жоғарылауына әкеледі. Жаңа сорбент пен Cu^{2+} арасындағы комплекстің түзілу бастапқы ерітіндінің рН-на өте тәуелді екендігі анықталды (6-сурет). Ерітіндінің рН жоғарылауы САС-тың металл иондары бойынша жоғарылауына әкеледі, тіпті күшті қышқыл ортада да бұл мән 0.1 н HCl ($\text{C}_{\text{AC}} = 2.89 \text{ ммоль/л}$) қатысты қанағаттанарлық мәнге ие, бұл түзілген комплекстің айтарлықтай беріктігімен түсіндіріледі.



6-сурет – Мыс иондарын А 170 аниониті арқылы бөлу дәрежесінің ортанын рН-на тәуелділігі. 1 – $C_0(\text{Cu}^{2+}) = 100 \text{ мг/л}$, 2- $C_0(\text{Cu}^{2+}) = 100 \text{ мг/л}$, $C(\text{Cl}) = 10 \text{ г/л}$.

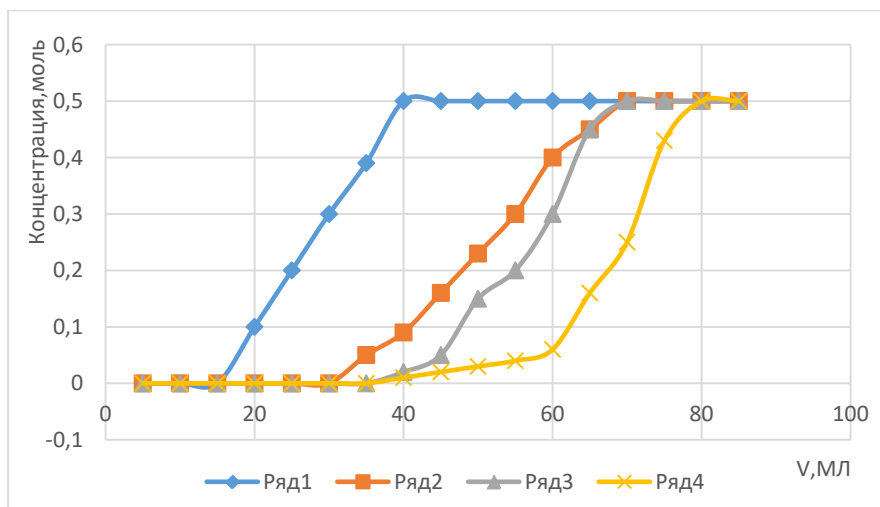
Ерітінділердің рН-нің мыс иондарының осы сорбенттің екіншілік амин топтарымен координациялық өзара әрекеттесу процесіне әсері көрсетілген. Оңтайлы жағдайлар рН 5-6 кезінде жасалады, өйткені ерітіндінің қышқылдығының жоғарылауымен депротондалған амин топтарының мөлшері азаяды, нәтижесінде аниониттің сорбциялық сыйымдылығы төмендейді, ал

сілтілі ортада сорбция процесі мыс гидрокомплекті аниондарының пайда болуымен мүмкін болады.

Сорбция процесін динамикалық режимде зерттеу мақсатында модельдік ерітінділер ретінде бастапқы концентрациясы 10 мг/дм³ Pb²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ және Ni²⁺ катиондарының ерітінділері қолданылды. Дайындалған баған арқылы секундына 1-2 тамшы жылдамдықпен зерттелетін катиондар ерітіндісін өткізеді, бұл шамамен 10 м/сағ құрайды және 25 см³ тең фильтраттың фракцияларын жинады, олардан түскен иондарды талдау үшін сынама алынды.

Адсорбцияның алынған тәжірибелік шығу тәуелділігінің сыртқы түрі 7-суретте көрсетілген.

Әртүрлі металдар тұздарының мысалында адсорбция динамикасын зерттеу ТДАС көрсеткіші төменде келтірілген қатарда ұлғаятынын көрсетті:



7-сурет – Динамикалық режимдегі шығыс қисығы:
1 – Pb²⁺; 2 – Zn²⁺; 3 – Ni²⁺; 4 – Cu²⁺.

Сорбенттерді динамикалық жағдайда зерттеу практикадағы сорбциялық процесті толығымен көрсетеді және ДАС пен ТДАС анықтауға мүмкіндік береді. ДАС мәндері Pb²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ және Cu²⁺ иондары бойынша 5.6; 6.5; 7.4; 8.8 ммоль сәйкесінше болды. Демек, осы аниониттер арқылы ауыр металл иондарын динамикалық режимде бір-бірінен бөлуге болады. Мыс иондарын бөлу дәрежесі 99%-ға жуық.

Осылайша, негіздігі төмен анионитте динамикалық режимде жұмыс істеген кезде сорбцияның ең жақсы көрсеткіштері зерттелген үлгі үшін алынғаны анықталды.

4. Қорытынды

1. Зерттелген жаңа А170 және А172 негіздігі төмен аниониттерді суды ауыр металл иондарынан сорбциялық тазарту үшін қолдануға болады.

2. рН = 5-6 аралығында әлсіз негізді аниониттер А 170 және А 172 мыс бойынша жоғары алмасу сыйымдылығына ие екендігі көрсетілді (4 ммоль/г)

3. Алынған нәтижелер, аниониттер сулы ерітінділерден мыс иондарын тазарту дәрежесі 99%-ке дейін бөліп алуда тиімді болатынын көрсетті.

Information about authors:

Kurmanaliev Musrepbek – Doctor of Chemical Sciences, Professor; e-mail: mkk@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8561-4332>

Zhenisbek Shuak – masters, e-mail: Zhenisbek_shuak@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8741-6941>

Әдебиеттер тізімі

1. Исидоров В.А. Введение в химическую экотоксикологию. СПб.: Химиздат, **1999**. 144 с.

2. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.

3. Климов Е.С., Бузова М.В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. Ульяновск: УлГТУ, **2011**. 201 с.

4. Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В. Синтетические и природные иониты для сорбционных технологий. Алматы, **2018**. 440 с.

5. Zagorodni AA. Ion exchange materials: properties and application. Amsterdam, Elsevier. **2006**.

6. Ергожин Е.Е., Курманалиев М.К. Основы ионного обмена. Алматы: Альманах, **2020**. 274 с.

7. Harland C.E. Ion exchange: theory and practice. Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**. 286 p.

8. Котова А.Д., Крысанова Т.А., Крысанова В.А. Кинетика ионного обмена. Воронеж: ИПЦ Научная книга, **2012**. 75 с.

9. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена. Л.: Химия, **1986**. 280 с.

Резюме

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ И НИКЕЛЯ НА НИЗКООСНОВНЫХ АНИОНИТАХ

М.К. Курманалиев^{}, Ш. Женисбек*

Алматинский технологический университет, Алматы, Казахстан

**E-mail: mkk@mail.ru*

В работе исследованы закономерности процесса сорбции ионов меди и никеля из модельных растворов низкоосновными анионитами, содержащими координационные вторичные группы. Определены основные кинетические, концентрационные координационные характеристики процесса комплексообразования ионов меди и никеля с лигандными группами низкоосновного сорбента.

Потенциометрическим титрованием показано, что анионит содержит в своем составе низкоосновные функциональные группы, рК которого равна 7.2.

Установлено, что процес сорбции ионов меди низкоосновным макропористым анионитом характеризуется высокой начальной скоростью и быстрым достижением равновесия, что обеспечивает за первые 10-15 минут поглощения ионов меди порядка 70% от равновесных значений.

Определены основные параметры процесса сорбции. Проведено аналитическое описание изотермы сорбции в координатах уравнения Ленгмюра. Показано, что вследствие высоких скоростей степень извлечения из растворов концентрацией 10-15 ммоль/л в условиях равновесия достигает 99.6-98.3%.

Исследования процесса сорбции в динамическом режиме показали возможность разделения ионов тяжелых металлов из водных растворов на новых низкоосновных анионитах.

Ключевые слова: анионит, сорбция, обменная емкость, динамическая обменная емкость, ионы тяжелых металлов.

Summary

SPECIAL FEATURES OF COPPER AND NICKEL SORPTION ON LOW-BASE ANIONITES

M.K. Kurmanaliev, J. Jenisbek*

Almaty technological university, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: mkk@mail.ru

In the work, the regularities of the process of sorption of copper and nickel ions from model solutions by low-base anionites containing coordination secondary groups are investigated. The main kinetic and concentration coordination characteristics of the process of complexation of copper and nickel ions with ligand groups of a low-base sorbent are determined.

Potentiometric titration shows that anionite contains low-base functional groups, the pK of which is equal to 7.2.

It is established that the process of sorption of copper ions by low-base macroporous anionite is characterized by a high initial rate and rapid achievement of equilibrium, which ensures absorption of copper ions about 70% of the equilibrium values in the first 10-15 minutes.

The main parameters of the sorption process are determined. Analytical description of sorption isotherm in coordinates of Langmuir equation is carried out. It was shown that due to high rates, the degree of extraction from solutions with a concentration of 10-15 mmol/l under equilibrium conditions reaches 99.6-98.3%.

Studies of the sorption process in a dynamic mode showed the possibility of separating heavy metal ions from aqueous solutions on new low-base anionites.

Key words: anionite, sorption, exchange capacity, dynamic exchange capacity, heavy metal ions.

References

1. Isidorov V.A. Introduction to chemical ecotoxicology. SPb.: Himizdat, **1999**. 144 p. (In Russ.).
2. Smirnov A.D. Sorption water purification. L.: Chemistry, **1982**. 168 p. (In Russ.).
3. Klimov E.S., Buzova M.V. Natural sorbents and complexons in wastewater treatment. Ulyanovsk: UISTU, **2011**. 201 p. (In Russ.).
4. Ergozhin E.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V. Synthetic and natural ionites for sorption technologies. Almaty, **2018**. 440 p. (In Russ.).
5. Zagorodni A.A. Ion exchange materials: properties and application. Amsterdam, Elsevier, **2006**.
6. Ergozhin E.E., Kurmanaliev M.K. Fundamentals of ion exchange. Almaty: Almanach, **2020**. 274 p. (In Russ.).
7. Harland C.E. Ion exchange: theory and practice. Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**. 286 p.
8. Kotova A.D., Krysanova T.A., Krysanova V.A. Ion exchange kinetics. Voronezh: CPI Scientific Book, **2012**. 75 p. (In Russ.).
9. Kokotov Yu.A., Zolotarev P.P., Elkin G.E. Theoretical foundations of ion exchange. L.: Chemistry, **1986**. 280 p. (In Russ.).

UDC 54.057,547.5

**CONVENTIONAL AND NONCONVENTIONAL METHODS
OF SYNTHESIS AND GROWTH-STIMULATING ACTIVITY
OF 3-CHLORO-N,N-DIETHYL-N-(2-(MESITYLAMINO)-2-
OXOETHYL)PROPAN-1-AMINIUM IODIDE**

**A.A. Dauletbakov^{1,2*}, E.O. Belyankova¹, S.Y. Tursynbek¹,
B.B. Anapiyayev², D.S. Zolotareva^{1,2}, A.Yu. Ten¹, A.G. Zazybin^{1,2}**

¹Kazakh-British Technical University, Department of Chemical Engineering, Almaty, Kazakhstan

²School of Chemical & Biochemical Engineering, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

³JCS «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences» Almaty, Kazakhstan

E-mail: dayletbakovanuar@gmail.com

Abstract: Synthesis of 3-chloro-N,N-diethyl-N-(2-(mesitylamino)-2-oxoethyl)propan-1-aminium iodide (**1**) was performed by via N-alkylation in conventional conditions and using microwave irradiation and ultrasound activation. The synthesized ionic compound was characterized using IR, ¹H and ¹³C NMR, growth-stimulating activity had been tested for ten varieties and hybrids of sweet sorghum seeds.

Key words: trimecaine, ionic compound, microwave irradiation, ultrasound activation, sweet sorghum, germination.

1. Introduction

The conventional methods (CM) of synthesis which heat the reactions mixture with traditional equipment, like are heater, sand baths, oil baths and heating mantles, are not optimal in terms of the yield of reaction, but due to the hot surface on the reaction vessel result in decomposition of reactants, products and solvents over time [1]. One of the efficient synthetic tools which is getting more useful nowadays is microwaves (MW) irradiation [2]. The first publication about using microwave promotion in organic chemistry was reported by Gedye et al. [3]. The using of ultrasonic (US) activation [3] can decrease the reaction times, that gives high yields, raised selectivity, and pure products in various synthetic

Citation: Dauletbakov A.A., Belyankova E.O., Tursynbek S.Y., Anapiyayev B.B., Zolotareva D.S., Ten A.Yu., Zazybin A.G. Conventional and nonconventional methods of synthesis and growth-stimulating activity of 3-chloro-n,n-diethyl-n-(2-(mesitylamino)-2-oxoethyl)propan-1-aminium iodide. *Chem. J. Kaz.*, **2021**, 3(75), 58–66. DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.39>

organic chemistry applications [4,5]. US has been used to speed up are many types of synthetically valuable organic reactions [6,7].

Sorghum (*Sorghum bicolor* (L.)) is the very important in the global like a food and feed crop. Sorghum - is the 5th most important grain crop, after maize, wheat, rice, and barley in the World [8]. Sorghum and sweet sorghum are becoming increasingly useful in the production of biofuels, many types of food, sugar, etc. [9], but will require increased land use to make the low cost of biomass production cost-effective, and will largely depend on the use of perennial plants to ensure resistance [10]. To use the high level of germination control of perennial sorghum plants [11] and early progress in the functional genomics of perennial plants [12] make it promise as a crop to production of biofuels, sugar and et al. Sweet sorghum with a high sugar content may be especially promising.

To stimulate germination and increase the productivity of sorghum different growth regulators as gibberellic acid, ethephon and chlormequat are used [13]. Recently it was found that some of the compounds exhibiting mielostimulating activity [14,15] also show growth stimulating activity [16], moreover, most of these ionic compounds were found to be non-toxic towards *A. Fischeri* which make them promising sustainable and environmentally friendly growth stimulants. Herein we report about the synthesis and growth regulating activity of new ionic compound obtained via N-alkylation of trimecaine.

2. Results and discussion

Compared with the conventional method, the using of MW and US is a convenient method in organic synthesis, the appreciation has increased significantly in recent years in a trying to understand the mechanism of action. A lot of applications in organic synthesis has made MW and US attractive to many researchers, and they are increasingly being used in organic synthesis. These nonconventional methods have proven to be a good tool for obtaining high yields and decreasing reaction time. The results of the alkylation reaction carried out in this work under various reaction conditions confirmed the trends in the literature, and the results obtained with mean yield were collected and presented in table 1.

Table 1 – The parameters of reaction

Synthesis/reaction conditions	Time/min	Yield, %
Conventional method	720-760	18.6
US activation	180-200	16.2
MW activation	60-80	26.5

The highest isolated yield is formed under MW irradiation in the shortest time, while in CM the reaction time was twelve times greater with a lower yield. US activation showed almost the same results, but the reaction rate was faster. To study the effect of synthesized ionic compound to germination energy and germination capacity of sweet sorghum seeds, experiments were carried out with

1 solution (concentration 10^{-3} and 10^{-2} %). The mean value of the results of **1** on the effect of germination energy and capacity of sweet sorghum seeds with control (water), including standard deviation (SD) is presented in Table 2.

Table 2 – The results of **1** effect on germination energy and capacity of sweet sorghum seeds (concentration of solutions are 10^{-2} and 10^{-3} %; root length and shoot length in cm)

№	Genotype	Germination energy, % 4 th day			Germination capacity, % 9 th day		
		Length of root (SD ± 0.02)	Length of shoot (SD ± 0.01)	% (SD ± 3.2)	Length of root (SD ± 0.3)	Length of shoot (SD ± 0.2)	% (SD ± 2.5)
Control (water)							
1	Kiz-9 2015	0.1	0.1	10	3.5	2.5	20
2	Kiz-9 2013	0.3	0.2	50	2.1	2.3	50
3	Kiz-8 2014 (19.5 cm)	0.2	0.1	30	2.1	3.2	40
4	Kiz-9 2014 (18.5 cm)	1.2	0.4	35	3.2	3.5	35
5	Victoria-4 2017 (28.5 cm)	-	-	-	-	-	-
6	Kaz-16 2013	1.0	1.0	80	1.7	2.1	80
7	Kaz-20 2013	-	-	-	-	-	-
8	Victoria-4 2014 (20 cm)	1.5	1.0	55	3.2	4.5	55
9	Black top 2015	0.1	0.1	10	1.3	4.7	55
10	Hybrid 1 2015	0.7	1.0	40	5.0	4.5	45
Tr.CH₂I-CH₂-CH₂Cl (0.01%)							
1	Kiz-9 2015	0.2	0.2	15	3.2	4.7	40
2	Kiz-9 2013	1.2	0.7	65	3.0	2.7	70
3	Kiz-8 2014 (19.5 cm)	0.3	0.4	35	3.2	3.7	45
4	Kiz-9 2014 (18.5 cm)	1.4	0.5	55	3.7	3.6	60
5	Victoria-4 2017 (28.5 cm)	-	-	-	-	-	-
6	Kaz-16 2013	0.7	0.7	80	6.0	3.2	85
7	Kaz-20 2013	-	-	-	-	-	-
8	Victoria-4 2014 (20 cm)	2.0	1.6	95	4.7	3.2	95
9	Black top 2015	0.7	0.6	30	2.0	5.0	80
10	Hybrid 1 2015	0.7	0.4	40	5.5	5.7	50
Tr.CH₂I-CH₂-CH₂Cl (0.001%)							
1	Kiz-9 2015	0.7	0.5	35	5.2	5.0	50
2	Kiz-9 2013	0.9	0.7	80	2.5	2.1	80
3	Kiz-8 2014 (19.5 cm)	0.9	0.4	45	6.7	6.7	60
4	Kiz-9 2014 (18.5 cm)	1.1	0.5	55	6.1	4.2	60
5	Victoria-4 2017 (28.5 cm)	-	-	-	-	-	-
6	Kaz-16 2013	0.7	0.7	80	4.5	6.0	90
7	Kaz-20 2013	-	-	-	-	-	-
8	Victoria-4 2014 (20 cm)	2.2	1.2	100	4.5	4.1	100
9	Black top 2015	0.2	0.1	30	5.5	4.1	75
10	Hybrid 1 2015	0.6	0.5	30	2.5	7.4	40

The germination energy in control (water) was 10 % while in ionic compound solution (10^{-2}) 15 % and solution with lower concentration (10^{-3}) 35 % in genotype of *Kiz-9 2015*. The research has shown that a solution of ionic compound affects not only seed germination, but also the germination energy, enhancing the processes of gemmogenesis (the process of shoot growing) and the intensity of rhizogenesis (the process of root system formation). Both solutions with different concentrations of ionic compound showed a high intensity of rhizogenesis in genotypes *Kiz-9 2013* and *Kiz-8 2014* compared to the control. The germination energy and capacity including intensity of rhizogenesis and gemmogenesis was higher with solution of ionic compound in all genotypes compared to the control. The influence of ionic compounds solution on rhizogenesis of *Kiz-9 2015*, *Kiz-9 2013*, *Kiz-8 2014 (19.5 cm)*, *Kiz-9 2014 (18.5 cm)* is shown in Figure 1.

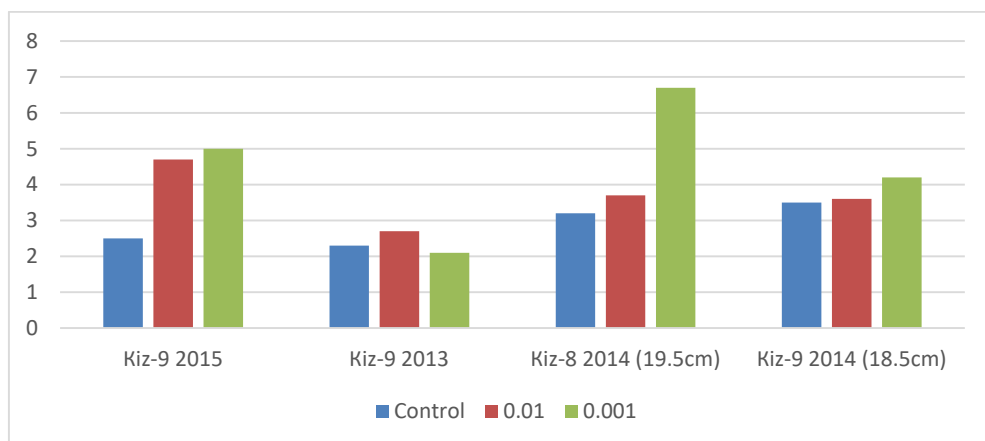


Figure 1 – The effect of growth stimulants to intensity of rhizogenesis.

The germinated sweet sorghum seed of *Kiz-9 2015* had the length of shoot twice greater in synthesized ionic compound solutions than in control, as well as in genotype *Kiz-8 2014 (19.5 cm)* shoot length in control was 3.2 cm when it was 6.7 cm in 10^{-3} % solution. The dilute solution of compound 1 showed the highest intensity to the rhizogenesis of *Kiz-9 2014 (18.5 cm)*.

3. Conclusion

Using the nonconventional methods such as MW and US activation, ionic compound 3-chloro-N,N-diethyl-N-(2-(mesitylamino)-2-oxoethyl)propan-1-amium iodide was synthesized with a higher isolated yield 26.5% in shorter time 60-80 min compared with conventional method. The product with the highest isolated yield is formed under MW irradiation, in a very short time, while in CM the yield was lower and reaction time was twelve times greater. The synthesized ionic compound better affected the germination energy and capacity for all types of sweet sorghum seeds compared with control. The germination energy in

control was 55 % while in ionic compound solution (10^{-2}) it was 95 % and solution with lower concentration (10^{-3}) showed 100 % germination energy for genotype of Victoria-4 2014 (20 cm). The solution of **1** with a lower concentration better stimulated sweet sorghum seeds than concentrated solution and water.

4. Experimental part

1. Materials, methods and instruments. The melting point of ionic compound was measured in open capillary tube on an OptiMelt (Stanford Research System). The ^1H - and ^{13}C -NMR spectra were recorded using a NMReady 60 MHz spectrometer at 25 or 30 °C by using CDCl_3 as a solvent. IR spectra was recorded on a spectrometer «Nicolet 5700 FT-IR» using KBr pellets. The progress of reactions and purity of products were checked using the TLC method on silica gel plates (Sigma Aldrich[®], Germany) with iodine vapors development. The diethylether : ethanol mixtures (4:1 V/V and 5:1V/V) were used as eluents. The TLC spots on the developed plates were observed in UV light ($\lambda = 254 \text{ nm}$). All the reactants and solvents from Sigma Aldrich[®]. An ultrasonic probe from Cole Parmer (50–60Hz, 0–240 W) and a domestic microwave generator (0–800 W) were used for the reaction. The separation and purification of substances was carried out by crystallization from appropriate solvents.

Trimecaine free base - 2-diethylamino-N-(2,4,6-trimethylphenyl)acetamide - was synthesized from commercially available hydrochloride by neutralization, conditions and methods discussed in [17]. The equation of synthesis **1** from trimecaine base is given in Figure 2.

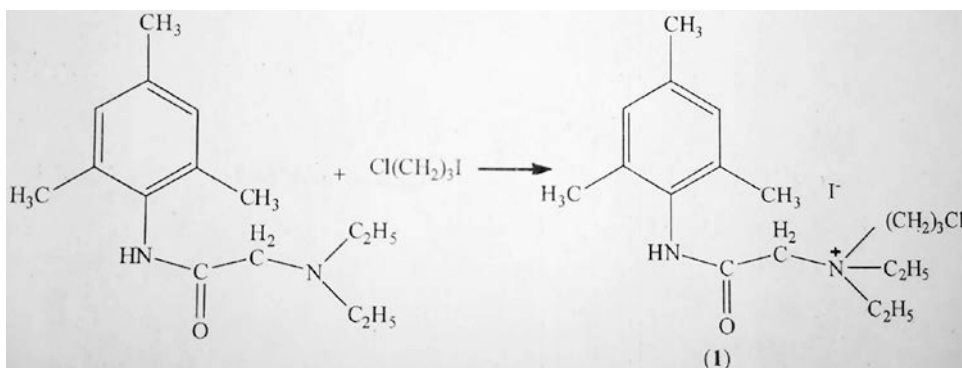


Figure 2 – Synthesis of 3-chloro-N,N-diethyl-N-(2-(mesitylamino)-2-oxoethyl)propan-1-aminium iodide (**1**)

Synthesis of ionic compound was performed in the classical conditions and using microwave, ultrasound activation. The reaction time of trimecaine base with 1-chloro-3-iodopropane in conventional conditions (reflux in acetonitrile) and using ultrasound and microwave activation presented in Table 1 (*Trimecaine: 1-chloro-3-iodopropane mole ratio is 0.01:0.011). After the completion of

the process, the volume of the solution was halved by evaporation and cooled. The resulting isolated product was separated and purified by crystallization, and the purity of the product was checked by TLC using a mixture of diethyl ether and ethanol (5:1) as eluent.

2. Spectral and other data for the 1. Into the 100 ml flask 15 ml of acetonitrile was added and 0.01 mol of trimecaine base was dissolved. Thereafter the solution of 0.011 mol of 3-chloro-1-iodopropane was added and the resulted solution was kept under the reflux in conventional method (78-82 °C). The same mixture of solution were used in nonconventional methods and the reaction mixture was placed in a US reactor and the contents reacted under US conditions characterized by the following parameters: US = 240 W at 30–40 °C, while the same type reaction mixture was placed in a MW reactor and the contents reacted under MW conditions at 80 W.

The **1** was separated as pale-yellow crystals after crystallization process. M.p. 148-150°C. IR (KBr), cm^{-1} : 3183 (N-H) 1691 (C=O amide), 1473 ($\text{C}_{\text{aromatic}}=\text{C}_{\text{aromatic}}$). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 25 °C) δ , ppm: 162.81 (s, C=O); 138.90 (s, CH_3); 134.89 (s, $\text{C}_{\text{aromatic}}-\text{NH}$); 128.09 (s, $\text{C}_{\text{aromatic}}$); 67.2 (s, $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{N}^+$); 52.3 (s, $\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 21.03 (s, $\text{C}_{\text{aromatic}}-\text{CH}_3$); 20.03 (s, $\text{C}_{\text{aromatic}}-\text{CH}_3$); 8.09 (s, $\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 58.56 (s, $\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$); 24.85 (s, $\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$); 46.13 (s, $\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$). ^1H NMR (CDCl_3 , 25 °C) δ , ppm: 13.07 (s, N-H); 6.87 (s, $\text{H}_{\text{aromatic}}$); 3.95 (s, $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{N}^+$); 3.69, 3.47 ($\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 3.65 ($\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$); 2.26 ($\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$); 3.62 ($\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$); 2.51 (s, $\text{C}_{\text{aromatic}}-\text{CH}_3$); 2.39 (s, $\text{C}_{\text{aromatic}}-\text{CH}_3$); 1.54, 1.51 (t, $\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). Calculated for $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{NOCl}$, %: C, 49.25; H, 6.84; N, 3.19; I, 28.96; Cl, 8.08. Found %: C, 50.06; H, 6.93.

The synthesized **1** was tested for germination energy and capacity with ten varieties and hybrids of sweet sorghum seeds, such as *Kiz-9 2015*, *Kiz-9 2013*, *Kiz-8 2014 (19.5cm)*, *Kiz-9 2014 (18.5cm)*, *Victoria-4 2017 (28.5cm)*, *Kaz-16 2013*, *Kaz-20 2013*, *Victoria-4 2014 (20cm)*, *Black top 2015*, *Hybrid 1 2015*. For this goal, 10^{-2} and 10^{-3} % (by mass) solutions were prepared with the synthesized ionic compound. All dishes and other accessories were sterilized and kept in a laboratory oven 120 °C for 40 min. Varieties and hybrids of sweet sorghum seeds were sterilized with 90% ethanol for 6-8 min and washed three times with distilled water. For each assay, 10 Petri dishes were taken for control and 50 dishes (20 seeds per dish) for each ionic compound solution. The seeds were planted immediately after storage at a given temperature. The seeds were placed so that they did not touch each other or the walls. The filter paper under the seeds was moistened with water for control and solutions of ionic compounds for testing. The samples prepared in this way were placed in a light-proof cabinet with a temperature of 22 to 25 °C. The germination energy and germination were evaluated in accordance with the standard. The germinated seeds were counted twice, that is, four and nine days after planting. For each batch of 100 seeds, the normally sprouted seeds are counted, considering the initial and final calculations. If the germination results of individual batches did not exceed the standard

deviation, the batches were considered comparable. The result was the determination of the arithmetic mean with an accuracy of 1%.

Acknowledgements: This Research has been funded by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grants No. AP08857345 and AP08857516).

Conflict of Interest: The authors declare that they have no competing interests.

Information about authors:

Dauletbakov A.A. – PhD student; e-mail: dayletbakovanuar@gmail.com; ORCID ID: 0000-0003-1941-6121

Belyankova Y.O. – PhD student; e-mail: belyankovae@gmail.com; ORCID ID: 0000-0002-7418-0564

Tursynbek S.Y. – MS student; e-mail: erzhanovnass@gmail.com

Anapiyayev B.B. – professor; e-mail: anapiyayev@gmail.com; ORCID ID: 0000-0002-3130-0212

Zolotareva D.S. – scientific researcher; e-mail: zolotareva.2909@mail.ru; ORCID ID: 0000-0002-4809-2616

Ten A.Yu. – scientific researcher; e-mail: ten-assel@mail.ru; ORCID ID: 0000-0003-1815-932X

Zazybin A.G. – professor; e-mail: azazybin@yahoo.com; ORCID ID: 0000-0002-6244-9327

References

1. Shah J.J., Krishnapriya Mohanraj. Comparison of Conventional and Microwave-assisted Synthesis of Benzotriazole Derivatives. *Indian J Pharm Sci.*, **2014**, *76*, 46-53.
2. Adam D. Out of the kitchen. *Nature*, **2003**, *421(6923)*, 571-572. DOI: 10.1038/421571a
3. Gedye R., Smith F., Westaway K. et al., The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. *Tetrahedron Letters*, **1986**, *27(3)*, 279-282. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)83996-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)83996-9)
4. Ghahremanzadeh R., Fereshtehnejad F., Mirzaei P., Bazgir A. Ultrasound-assisted synthesis of 2,2'-(2-oxoindoline-3,3-diyl)bis(1H-indene-1,3(2H)-dione) derivatives. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2011**, *18(1)*, 415-418. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.07.010>
5. Kowsari E., Mallakmohammadi M. Ultrasound promoted synthesis of quinolines using basic ionic liquids in aqueous media as a green procedure. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2011**, *18(1)*, 447-454. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2010.07.020
6. Suslick K.S. Sonochemistry. *Science*, **1990**, *247(4949)*, 1439-1445. DOI: 10.1126/science.247.4949.1439
7. Fillion H., Luche J. L. Synthetic Organic Sonochemistry. *Plenum Press*, New York, NY, USA, **1998**.
8. <http://www.fao.org/in-action/inpho/crop-compendium/cereals-grains/en/>
9. Farrell A.E., Plevin R.J., Turner B.T., Jones A.D., O'Hare M., Kammen D.M. Ethanol can contribute to energy and environmental goals. *Science*, **2006**, *311(5760)*, 506. DOI: 10.1126/science.1121416
10. Wagoner P. Perennial grain development: past efforts and potential for the future. *Critical Reviews in Plant Sciences*, **1990**, *9(5)*, 381. <https://doi.org/10.1080/07352689009382298>
11. Hu F.Y., Tao D.Y., Sacks E. et al. Convergent evolution of perenniality in rice and sorghum. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **2003**, *100(7)*, 4050. DOI: 10.1073/pnas.0630531100

12. Kresovich S., Barbazuk B., Bedell J. A. et al. Toward sequencing the Sorghum genome A U.S. National Science Foundation-sponsored workshop report. *Plant Physiology*, **2005**, *138* (4), 1898. DOI: 10.1104/pp.105.065136
13. Willian Rodrigues Macedo, Diego Kitahara Araújo, Valdinei Moreira Santos, Paulo Roberto de Camargo e Castro, Gisele Machado Fernandes. Plant growth regulators on sweet sorghum: physiological and nutritional value analysis. *Communicata Scientiae*, **2017**, *8*(1), 170-175. DOI: <https://doi.org/10.14295/cs.v8i1.1315>
14. Yu V., Ten A., Baktybayeva L. et al., Synthesis and biological evaluation of 1.3.8-Triazaspiro[4.5]decane-2,4-dione derivatives as myelostimulators. *Journal of Chemistry*, **2018**, *2018*(9). DOI: <https://doi.org/10.1155/2018/7346835>
15. Baktybayeva L., Yu V., Zazybin A., Zolotareva D., Dauletbakov A. Activation of Leukopoiesis in Rat Blood with Trimecaine-Based Ionic Compounds. *BioMed Res. Int.*, **2020**, *2020*, 1-7. DOI: 10.1155/2020/7636290
16. Zazybin A., Yu V., Anapiyayev B. et al. Plant growthstimulator. Patent No. RK 2018/0722.2, **2019**.
17. Dauletbakov A.A., Belyankova E.O., Zolotareva D.S., Yu V.K., Zazybin A.G. Synthesis of ionic compounds based on trimecaine in classical condition and using alternative methods. *Chemical Journal of Kazakhstan*, **2020**, *1*. P. 115-124.

Түйіндеме

3-ХЛОРО-N,N-ДИЭТИЛ-N-(2-(МЕТИЛАМИНО)-2-ОКСОЭТИЛ) ПРОПАН-1-АММОНИЙ ИОДИДІ СИНТЕЗИНІҢ ДӘСТҮРЛІ ЖӘНЕ ДӘСТҮРЛІ ЕМЕС ӘДІСТЕРІ МЕН ӨСУ- СТИМУЛЯТОРЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІ

А.А. Даулетбаков^{1,2}, Е.О. Белянкова¹, С.Ы. Турсынбек¹, Б.Б. Анапияев², Д. С. Золотарева^{1,2}, А.Ю. Тен^{1,3}, А.Г. Зазыбин^{1,2}*

¹АҚ "Қазақстан-Британ техникалық университеті", "Химиялық инженерия" ғылыми-білім беру орталығы, Алматы, Қазақстан

² Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Химиялық және биологиялық технологиялар институты, Алматы, Қазақстан

³АҚ "А.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты", Алматы, Қазақстан

E-mail: dayletbakovanuar@gmail.com

3-хлор-N,N-диэтил-N-(2- (мезитиламино)-2-оксоэтил) пропан-1-аминий иоди- дінің синтезі қалыпты жағдайда N-алкилдеу арқылы және микротолқынды сәуле- лену мен ультрадыбыстық активтендіруді қолдану арқылы жүзеге асырылды. Син- тезделген иондық қосылыс ИҚ, ¹H және ¹³C ЯМР көмегімен сипатталды, өсу-стиму- ляторлық белсенділігі тәтті құмай тұқымдарының он сорттары мен будандарында сыналды. Микротолқынды және ультрадыбыстық активация сияқты дәстүрлі емес әдістерді қолдану арқылы, 3-хлор-N,N-диэтил-N-(2-(мезитиламино)-2-оксоэтил)про- пан-1-аминий иодиді синтезі, әдеттегі әдіске қарағанда қысқа мерзімде жоғары шы- ғымда нәтиже көрсетті. Ең жоғары шығым, өте қысқа уақыт ішінде микротолқынды активтендіруді қолдана отырып алынды, ал классикалық жағдайда шығым төмен, ал реакция уақыты он екі есе көп болды. Синтезделген иондық қосылыс бақылаумен салыстырғанда тәтті құмай тұқымдарының барлық түрлеріне өну және өсу энер- гиясына жақсы әсер етті.

Түйінді сөздер: тримекаин, иондық қосылыстар, микротолқынды және ультра- дыбысты активтендіру, тәтті құмай, өсу белсенділі.

Резюме

ТРАДИЦИОННЫЕ И НЕТРАДИЦИОННЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА И РОСТСТимулирующая АКТИВНОСТЬ 3-ХЛОРО-N,N-ДИЭТИЛ-N-(2-(МЕЗИТИЛАМИНО)-2-ОКСОЭТИЛ) ПРОПАН-1-ИОДИДА АММОНИЯ

А.А. Даулетбаков^{1,2}, Е.О. Белянкова¹, С.Ы. Турсынбек¹, Б.Б. Анапияев²,
Д. С. Золотарева^{1,2}, А.Ю. Тен^{1,3}, А.Г. Зазыбин^{1,2}*

¹АО «Казахстанско-Британский технический университет»

Научно-образовательный центр «Химическая инженерия», Алматы, Казахстан

²Казахский национальный исследовательский технический университет имени К. И. Сатпаева, Институт химических и биологических технологий, Алматы, Казахстан

³АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

E-mail: dayletbakovaniar@gmail.com

Синтез 3-хлор-N,N-диэтил-N-(2-(мезитиламино)-2-оксоэтил)пропан-1-аминия иодида осуществляли путем N-алкилирования в обычных условиях и с использованием микроволнового излучения и ультразвуковой активации. Синтезированное ионное соединение охарактеризовано с помощью ИК, ¹H и ¹³C ЯМР, рост-стимулирующая активность проверена на десяти сортах и гибридах семян сладкого сорго. Используя нетрадиционные методы, такие как микроволновую и ультразвуковую активацию было синтезировано ионное соединение 3-хлор-N,N-диэтил-N-(2-(мезитиламино)-2-оксоэтил)пропан-1-аминий иодид с более высоким выделенным выходом за более короткое время по сравнению с обычным методом. Продукт с наивысшим изолированным выходом был получен с использованием микроволновой активации за очень короткое время, в то время как в классических условиях выход был ниже, а время реакции было в двенадцать раз больше. Синтезированное ионное соединение лучше влияло на энергию прорастания и всхожесть ко всем видам семян сладкого сорго по сравнению с контролем.

Ключевые слова: тримекаин, ионное соединение, микроволновое излучение, активация ультразвуком, сладкое сорго, проращивание.

Chemical Journal of Kazakhstan

ISSN 1813-1107, eISSN 2710-1185

<https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.40>

Volume 3, Number 75 (2021), 67 – 82

UDC547.94:547.99:577.124

HYBRID MOLECULES BASED ON ALKALOIDS

*O.A. Nurkenov¹, S.D. Fazylov^{1,2}, G.K. Mukusheva*²,
Ye.V. Minayeva², I.V. Kulakov³, Zh.S. Nurmaganbetov¹,
A.S. Kishkentaeva¹, A.R. Zhasymbekova²*

¹LLC “Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry”, Karagandy, Kazakhstan

²NLC Karaganda Buketov University, Karagandy, Kazakhstan

³FSAEI of HE “Tyumen State University”, Russia

E-mail: mukusheva1977@list.ru

Abstract: This review has been summarized the data on the synthesis of new hybrid derivatives based on alkaloid molecules. At the same time, there have been analyzed methods for obtaining hybrid structures containing fragments of natural compounds molecules in combination with other biologically active plant metabolites, as leading compounds for the development of new pharmacologically valuable agents, with the aim of creating new original drugs. The combination of pharmacophoric residues in one molecule, namely various aromatic and heterocyclic substituents in the nucleoside position of natural alkaloids, opens up new possibilities for both the subsequent chemical modification of the polyfunctional derivatives obtained and their new diverse biological activity. Effective methods of synthesis have been developed on the basis of directed transformations of these compounds (or their precursors). A wide range of pharmacological properties of combined compounds of these series with a combination of low toxicity is promising. Considering that the preparation of combined derivatives based on alkaloid molecules has been insufficiently studied, the targeted synthesis of new compounds is of interest both in terms of new medicines preparation and the development of new methods of organic synthesis, as well as the molecules stereochemistry determination of a new series of compounds.

Key words: alkaloids, alkaloids derivatives, hybrid molecules, chemical modification, cytosine, anabesine, ephedrine.

1. Introduction

Molecular hybridization is one of the modern widely used approaches in the search for new and improvement of known medicines with a high level of action

Citation: Nurkenov O.A., Fazylov S.D., Mukusheva G.K., Minayeva Ye.V., Kulakov I.V., Nurmaganbetov Zh.S., Kishkentaeva A.S., Zhasymbekova A.R. Hybrid molecules based on alkaloids. *Chem. J. Kaz.*, 2021, 3(75), 67–82. DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.40>

selectivity [1-4]. The combination in one molecule of two non-identical pharmacophores, covalently linked into one molecule, leads to a new compound that has the properties of both components. Hybrid molecules acting simultaneously on the receptor and on the enzyme can lead to powerful synergistic effects. Thus, the design of hybrid compounds and their use as medicines is a promising approach in the treatment of complex physiological disorders of the body.

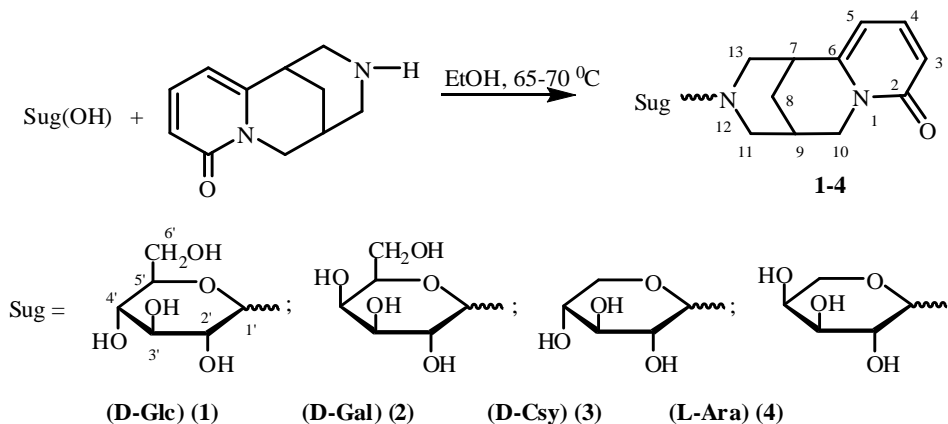
One of the promising directions of this strategy can be, in our opinion, the combination of heterocyclic systems of natural alkaloids and pharmacophore groups of other natural compounds in one structure. The numerous data on the manifestation by alkaloids derivatives of a wide spectrum of bioactivity [5-7] are good prerequisites. Taking into account the valuable biological properties of alkaloids and their derivatives, the search for new ways of chemical modification of alkaloids is undoubtedly relevant, and the attention of researchers is attracted by the obtaining of more and more complexly constructed heterocyclic systems. Therefore, the introduction of alkaloids, fragments with biological activity into the molecules composition, is an urgent task and is of scientific and practical interest.

The methods development for the hybrid synthesis of various combined derivatives of the known alkaloids, namely cytosine, anabasine, lupinine, etc. is poorly studied and promising [7-10]. This approach allows us to expand the possible ways to search for new medicines.

2. Results and discussion

In this article, we present some of the results of many years of research on the chemical modification of quinolizidine and pyridine alkaloids with the participation of carbohydrate molecules, flavonoids, dihydroquercetin, fullerene and their modified derivatives. The combination of two physiological effects in a hybrid molecule is intended to produce a synergistic effect (increased efficacy) in the treatment of a disease or disorder. For example, the introduction of carbohydrate fragments into the structure of physiologically active substances not only increases their water solubility, but also significantly reduces toxicity, which makes it possible to recommend the method of glycosylation of a physiologically active compound at the glycosidic center of sugars as one of the possible ways to obtain low-toxic drugs [10-20]. It is also known that carbohydrates in the form of various derivatives are part of the cells of any living organism, playing here the role of a structural material, a supplier of energy, substrates and regulators of specific and biochemical processes. Carbohydrates, combining with nucleophilic acids, proteins and lipids, constitute high-molecular complexes that underlie subcellular structures and constitute the basis of living matter [19]. They are widely used in the treatment of cardiovascular diseases, used as antitumor, antimicrobial, and anticholinesterase agents [20].

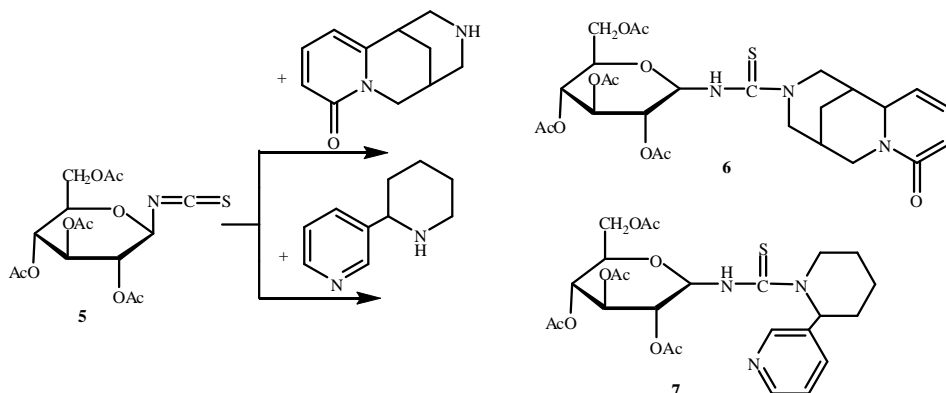
In this regard, it was of interest to obtain N-glycosylamines based on the alkaloid cytisine and some monosaccharides for the subsequent study of their biological properties. The synthesis of N-glycosylamines **1-4** was carried out by the well-known classical method proposed by V. Sorokin in [21]. The condensation of the cytisine molecule with the monosaccharides D-glucose, D-galactose, D-xylose, and L-arabinose was carried out in the medium of absolute ethyl alcohol (without the addition of a catalyst) **1-4**:



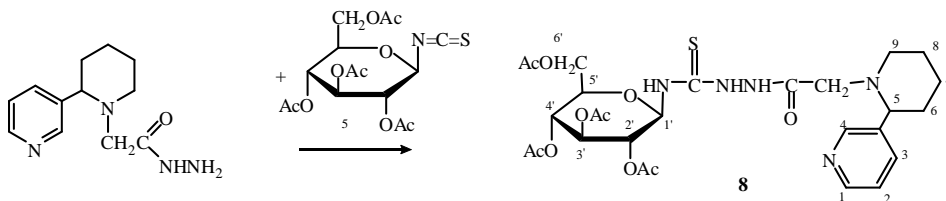
N-glycosylcytisines obtained **1-4** have good solubility in polar solvents and may be of interest as analogs of the respiratory analeptic “cytiton”, remedies for smoking cessation “lobesil”, “tabex”, since, undoubtedly, they will have much lower toxicity and prolongation actions due to their gradual hydrolysis in the body.

As is known, glycosylisothiocyanates are important intermediate synthons in the synthesis of various biologically active compounds [22]. The isothiocyanate method makes it possible to introduce a thioamide group into the structure of amines (alkaloids) and hydrazides with the formation of thioureas and thiosemicarbazides, which not only expands the boundaries of these compounds modification, but can also lead to the emergence of new types of bioactivity. Glycosylthioureas are usually obtained by the Fischer reaction, that is interaction of the corresponding amino compounds with glycosylisothiocyanate [22-24].

We carried out the interaction of 1-isothiocyano-1-deoxy-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranose **5** with cytisine and anabasine [7, 8]. It was found that glycosylisothiocyanate **5** reacts quite easily with the indicated alkaloids in o-xylene solution at room temperature. The compounds synthesized **6, 7** have been obtained in 70-80% yields.

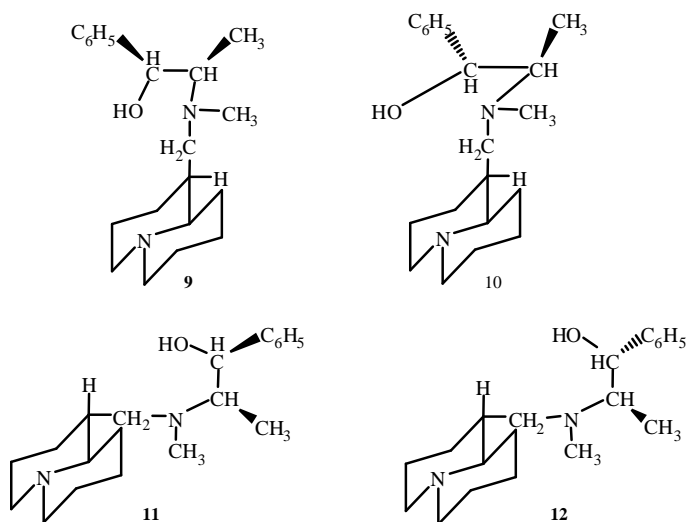


The addition of hydrazides to isothiocyanates is one of the convenient methods for the synthesis of thiosemicarbazides. It is known [25-27] that thiosemicarbazide derivatives have a wide range of biological actions, namely anticonvulsant, glypoglycemic, anti-inflammatory, and antibacterial ones. Therefore, it was of interest to synthesize a new thiosemicarbazide derivative **8** based on N-anabasinylacetic acid hydrazide. Thus, a thiosemicarbazidederivative **8** based on N-anabasinyl-acetic acid hydrazide was synthesized by the condensation of N-anabasinylacetic acid hydrazide with 1-deoxy-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl-iso-thiocyanate **5** in an alcohol solution at an equimolar ratio of the reagents used.

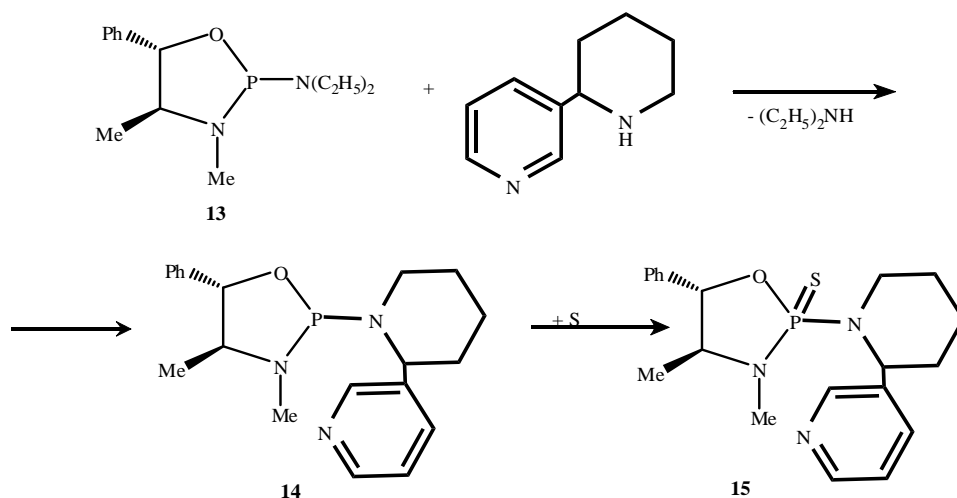


In [28], the results of hybrid synthesis of molecules combining fragments of two alkaloids in the structure are presented. The synthesized hybrid derivatives of *l*-ephedrine and *d*-pseudoephedrine with lupinine and epilupinine are of interest not only for studying their biological properties. They are also interesting as chiral catalysts in the formation of a new carbon-carbon bond in the production of chiral pheromones.

Bromolupinine was used as a synthon for the synthesis of N-lupinan-*l*-ephedrine **9** and N-lupinan-*d*-pseudoephedrine **10**, and epilupinine bromide was used for N-epilupinan-*l*-ephedrine **11** and N-epilupinan-*d*-pseudoephedrine **12** synthesis. The reactions were carried out in a sealed ampoule in a metal container (bomb) filled with glycerol.



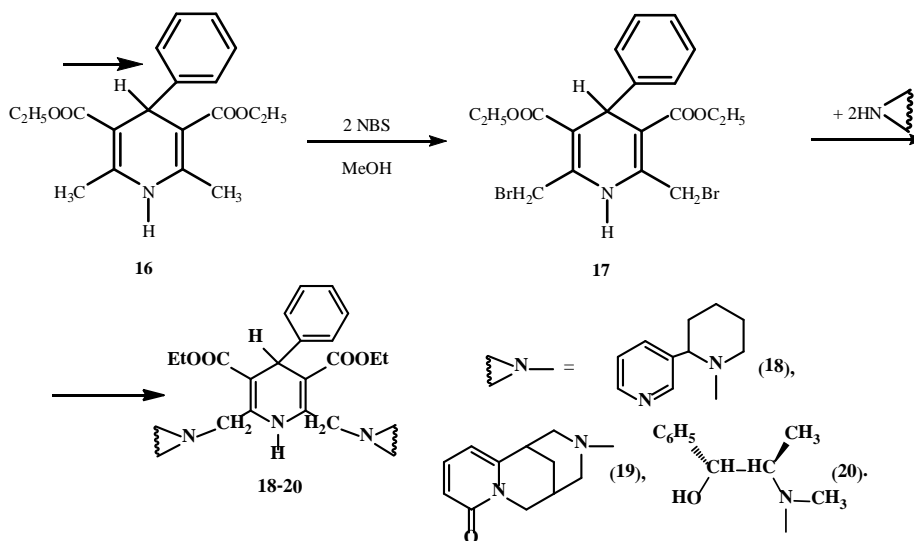
The authors of [29] studied a hybrid reaction of transamidation of d-pseudoephedrine cycloamidophosphite **13** with anabasine alkaloid. It was found that cycloamidophosphite **13** is an effective phosphorylating agent, the use of which makes it possible to introduce the oxazaphospholane cycle into the backbone of the anabasine alkaloid. Further, the cycloamidophosphite **14** obtained was modified by interaction with sulfur into a 2-thione-derivative of amidophosphate **15**.



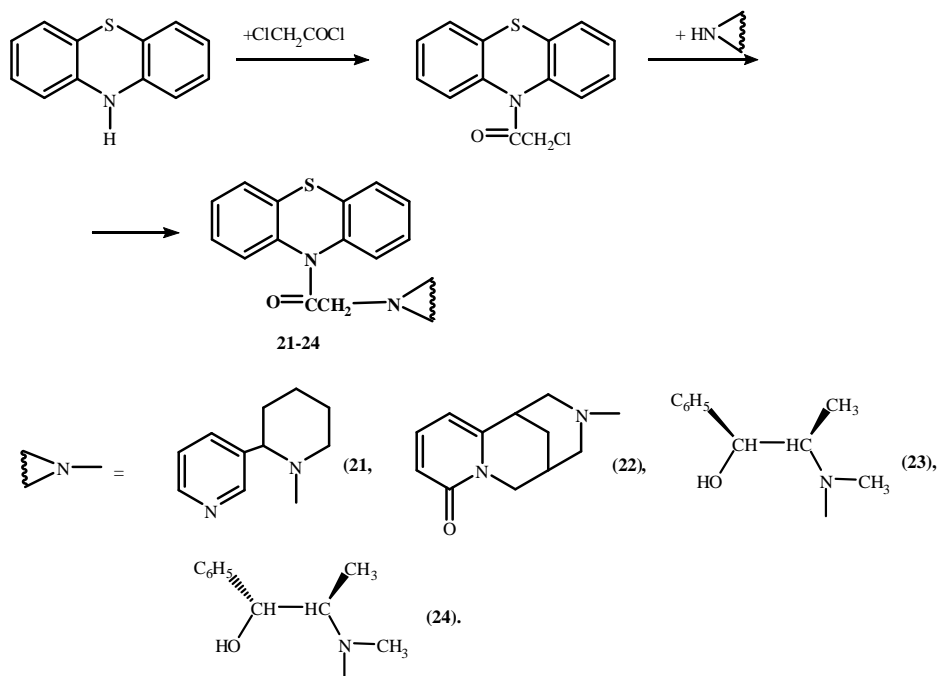
Recently, a new class of heterocyclic compounds with a basic 1,4-dihydropyridine base, possessing high antihypertensive and nootropic activity, has begun to be widely used in medical practice [30].

The Hantzsch method applied for the synthesis of symmetric 1,4-dihydropyridines has a wide variation of used practically available aliphatic, aromatic or heterocyclic aldehydes, various derivatives of acetoacetic ester and ammonia (or primary amines), which makes it very promising for further search for new biologically active compounds and their chemical modification.

In [31], the corresponding diethyl 4-(4-phenyl)-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridino-3,5-dicarboxylate **16**, which was used further for the subsequent reaction of halogenation and substitution, was synthesized by the Hantzsch method, in 60% yield by the three-component condensation of 2 moles of acetoacetic ester, benzaldehyde and 25% aqueous ammonia solution. Bromination of compound **16** was carried out using a mild brominating agent, namely bromosuccinimide, at room temperature in methanol according to the method described in [32]. Using a double excess of bromosuccinimide, the corresponding dibromomethyl derivative was obtained **17**. The resulting dibromomethyl 1,4-dihydropyridine derivative **17** turned out to be quite reactive in the nucleophilic substitution reaction. Thus, the products of alkylation **18-20** were isolated in the interaction of a benzene solution of **14** with a double amount of alkaloids anabasine, cytosine, and *d*-pseudoephedrine. The reactions were carried out in the presence of an excess of triethylamine at room temperature and vigorous stirring during the day.

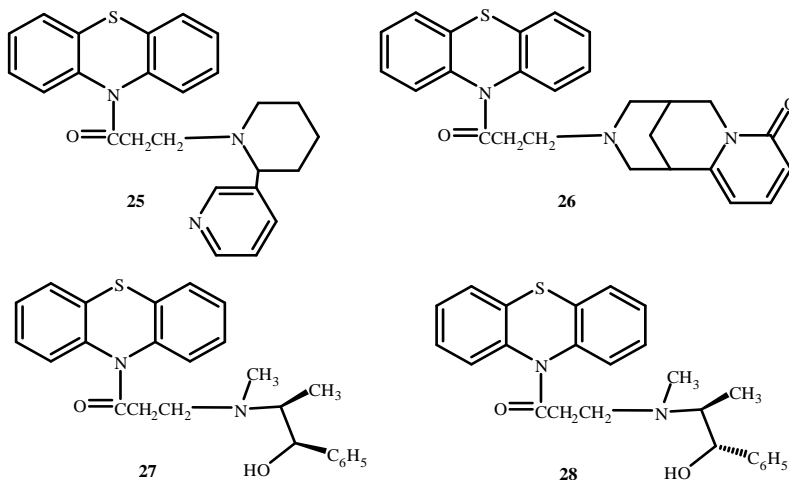


Phenothiazine with a condensed tricyclic system is one of the poorly studied objects in combination synthesis with alkaloids. It is widely studied in the synthesis of insecticidal and antihelminthic drugs [33]. In addition, phenothiazine itself, like many sulfur-containing derivatives, has very low toxicity for warm-blooded animals [34]. In [7,8,35], the authors synthesized previously unknown phenothiazine derivatives of cytosine, anabasine, *l*-ephedrine, and *d*-pseudoephedrine **21-24** alkaloids:

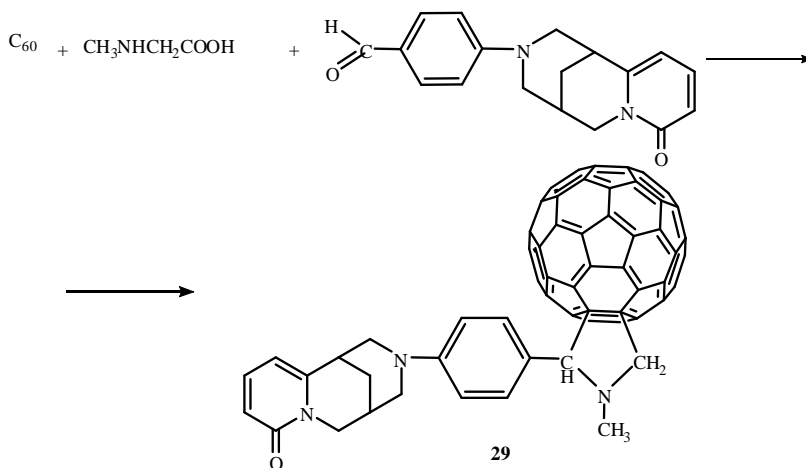


Alkylation of cytisine, anabesine, *l*-ephedrine, and *d*-pseudoephedrine alkaloids with 10-(2-chloroacetyl) phenothiazine was carried out in boiling toluene in the presence of triethylamine. Column chromatography and re-precipitation of hydrochlorides into the base were used to purify the target products.

In order to further study the structure-activity relationship, N-alkaloid-propionyl derivatives of phenothiazine were also obtained **25-28**, since 10-amino-propionyl derivatives of phenothiazine have high cholinergic and adrenergic activity, antianginal and antiarrhythmic action [34].



A very new and interesting direction in the alkaloids hybrid synthesis is their fullerene derivatives. Fullerenes attract the attention of researchers by their potential for practical application in science, biology, and medicine, in semiconductor technology and nanoelectronics [36-38]. The main directions of obtaining new materials and biologically active compounds based on fullerenes are associated with their functionalization using various reagents. Analysis of the literature data shows that the synthesis of organic fullerene C_{60} derivatives containing pharmacophore groups is of the greatest interest [39-43]. Fulleropyrrolidines obtained by the Prato reaction are the most widely studied in the fullerene chemistry. There is very little information in the scientific literature on the chemical modification of natural compounds with the participation of C_{60} fullerene. In [44, 45], we described the synthesis of a new fullerene-containing derivative of the alkaloid cytisine **29**. The synthesis of a new fulleropyrrolidine compound with the participation of fullerene C_{60} was carried out in a three-component medium with sarcosine and 4-cytisinobenzaldehyde in boiling toluene for 4 h according to the following scheme:

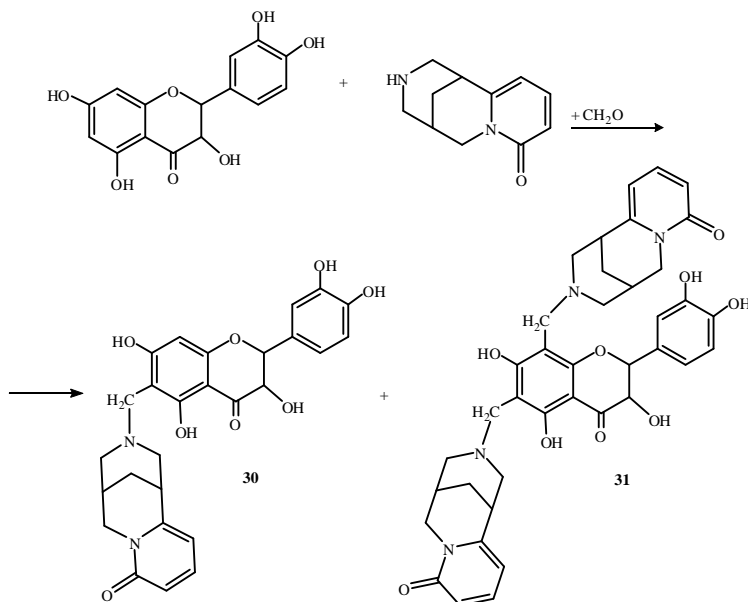


After the reaction, unreacted starting materials and the reaction product **29** were separated by column chromatography on SiO_2 , eluting with toluene and then with pyridine. In this case, the starting unreacted fullerene C_{60} was isolated, and then the target fulleropyrrolidine **29** was isolated with a yield of 38%.

A probable scheme for the formation of fulleropyrrolidine **29** was proposed as a 1,3-dipolar addition to fullerene C_{60} through the intermediate formation of active azomethinylides: condensation of aromatic aldehyde with sarcosine occurs at the first stage of the reaction as a result of nucleophilic addition of the amino group of sarcosine to the carbonyl group of the aldehyde. Further, water is first eliminated in the adduct formed, and then decarboxylation occurs with the formation of azoylide, which nucleophilically attacks the fullerene core at the bond (6-6). As a result of the azoylide addition to the bond (6-6) of the fullerene core, a pyrrolidine ring appears.

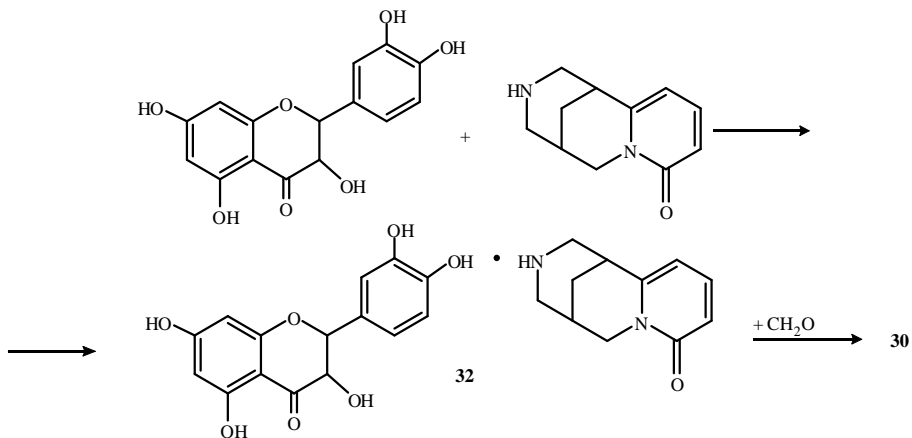
The synthesis of hybrid molecules, including fragments of natural compounds with the participation of flavonoids and alkaloids, can open the way to a wide range of new compounds with potential biological activity. Flavonoids represent a large group of natural compounds, among which dihydroquercetin (DHQ) and quercetin (Q) and their derivatives, possessing powerful antioxidant, hepatoprotective, antitumor, immunomodulating, and other properties, occupy a special place [46]. Interest in dihydroquercetin and quercetin is due to the fact that these flavonoids are actively used in the food industry and medicine. Both flavonoids belong to the group of phenolic compounds with antioxidant effects. In medical practice, dihydroquercetin and quercetin are used to treat radiation sickness, septic endocarditis, to prevent capillary lesions, etc. [47]. In recent years, quercetin has been found to be active against HIV-1 reverse transcriptase and integrase, as well as an inhibitory effect against the herpes virus [48]. The high biological activity and low toxicity of dihydroquercetin compounds make it possible to refer them to the group of leading compounds for chemical transformation in order to synthesize new hybrid polyfunctional pharmacologically active compounds.

N.V. Koshelevoy et al. [49] obtained a mixture of mono- and disubstituted derivatives **30** and **31** in a ratio of 2:1 (according to the HPLC method data), using the example of the interaction of DHQ, cytosine and formaldehyde according to the Mannich reaction in a molar ratio of 1: 1.4: 1.4 by adding a mixture of reagents to the substrate. Authors obtained a mixture of mono- and disubstituted DHQ derivatives in a 2:1 ratio with a two-fold excess of reagents and the reverse addition. It was shown that the formation of the disubstituted derivative **31** is associated with the higher basicity of the alkaloid cytosine.

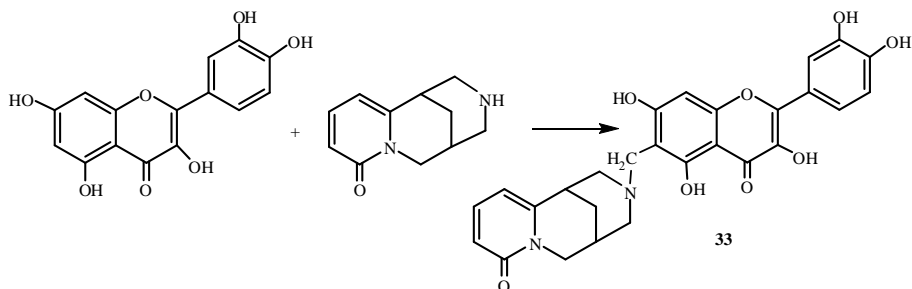


In order to simplify the direction of the reaction studied, we introduced a significant change: dihydroquercetin was replaced by a complex with cytisine. Complex **32** was obtained by short-term contact of equimolar amounts of the starting reagents and it spontaneously separates from the reaction mixture. According to its properties, the adduct is not a salt like ammonia derivatives formed due to the interaction of one of the phenolic hydroxyls of dihydroquercetin with the nitrogen atom of the cytisine alkaloid.

Complex **32** was reacted with formaldehyde at room temperature in 2-propanol. In this case, the expected reaction product was isolated in the form of an individual yellowish powder **30**.

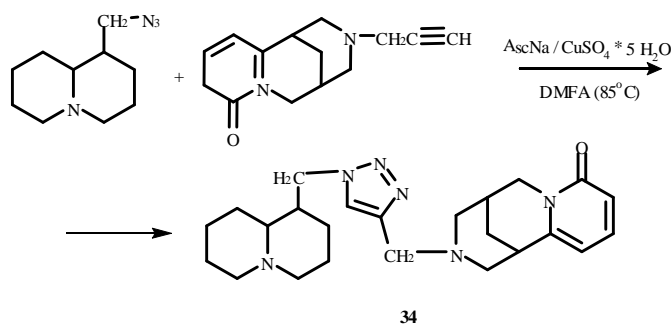


The presence of several hydroxyl groups, two aromatic rings and a pyrone ring in the quercetin molecule allows its chemical modification in order to obtain a number of new biologically active derivatives of interest for medicine. Thus, we were interested in the synthesis of an aminomethyl derivative of quercetin **33** based on the physiologically active alkaloid cytisine. The synthesis was carried out in a dioxane medium by adding an equimolar amount of a mixture of paraform and cytisine in dioxaneto quercetin.



Recently, 1,2,3-triazoles have been actively used as a linker fragment connecting two pharmacophores due to their exceptional pharmacokinetic characteristics: the ability to form hydrogen bonds and increase the solubility of

compounds, stability *in vivo* [50, 51]. The attractiveness of 1,2,3-triazoles is due to the versatility of their reactivity, as well as the practical use of derivatives of 1,2,3-triazoles as drugs, technical reagents and “building blocks” in supramolecular chemistry. It should be noted that the 1,2,3-triazole fragment has established itself as the most significant pharmacophore group; therefore, the modification of alkaloids by introducing such a substituent is one of the priority areas of organic and medicinal chemistry. In this regard, we have synthesized a new biologically active compound **34** containing simultaneously fragments of the alkaloids cytosine, lupinine and pharmacophoric 1,2,3-triazole. We have chosen an effective modern method of azide-alkyne cycloaddition catalyzed by copper compounds. N-propargylcytosine was used as an alkyne component of this cycloaddition reaction. The starting lupinineazide was obtained by the reaction of nucleophilic substitution with the azide ion of the corresponding mesylate of the lupinine derivative. The reaction of lupinineazide with N-propargylcytosine was carried out by heating (85°C) the reagents in DMF in the presence of CuSO₄·5H₂O and sodium ascorbate. The combination of Cu (II) with sodium ascorbate provided regioselective formation of 1,2,3-triazole; in this case, sodium ascorbate acted as a reducing agent, excluding the homocombination product formation.



Thus, the material presented in this article testifies to the feasibility and prospects of searching for new hybrid biologically active compounds based on plant alkaloids.

Hybrid synthesis with the participation of natural alkaloids and fragments of various physiologically active compounds is a new promising scientific direction. Hybrid molecules acting simultaneously on the receptor and on the enzyme can lead to powerful synergistic effects. Hybrid synthesis medicines can be obtained by combining ligands belonging to completely different pharmacophores. Hybrid molecules can be obtained by combining two components with different activity (associative synthesis) or from a compound with a double action. The combination of two non-identical pharmacophores in one molecule leads to a new compound that has the properties of both components.

Funding: The work was carried out within the framework of the project No. AP08855433 on grant financing of the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan.

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

Information about authors:

Nurkenov Oralgazy Aktayevich – Doctor of chemical sciences, Professor; e-mail: nurkenov_oral@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1878-2787>

Mukusheva Gulim Kenesbekovna (corresponding author) – Candidate of chemical sciences, Associated Professor; e-mail: mukusheva1977@list.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6706-4816>

Minayeva Yelena Viktorovna – Candidate of chemical sciences, e-mail: yelenaminayeva@yandex.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9382-5965>

Zhasymbekova Aigerym Rysbekovna – PhD student, e-mail: aigera-93-93@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1272-9096>

References:

1. Decker M. *Design of hybrid molecules for drug development*. Amsterdam: Elsevier, **2017**, 352 p.
2. Sunil R.J., Sarbani P., Jayashree A. Molecular Hybridization - An Emanating Tool in Drug Design. *Med. Chem.(Los Angeles)*, **2019**, 9, 93-95.
3. Berube G. An overview of molecular hybrids in drug discovery. *Expert Opin. Drug Disc.*, **2016**, 11, 281-305. doi: 10.1517/17460441.2016.1135125.
4. Viegas-Junior C., Danuello A., da Silva Bolzani V., Barreiro E.J., Fraga C.A.M. Molecular Hybridization: A Useful Tool in the Design of New Drug Prototypes. *Curr. Med. Chem.*, **2007**, 14, 1829-1852. doi: 10.2174/092986707781058805.
5. Shafran Yu., Glukhareva T., Dehaen W., Bakulev V. Recent Developments in the Chemistry of 1,2,3-Thiadiazoles. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **2018**, 126, 109-172. doi: 10.1016/bs.aihch.2017.12.001.
6. Xu Zh., Zhao Sh.-J., Lv Z.-Sh., Gao F., Wang Y., Zhang F., Bai L., Deng J.-I. Fluoroquinolone-isatin hybrids and their biological activities. *Eur. J. Med. Chem.*, **2019**, 162, 396-406. doi: 10.1016/j.ejmech.2018.11.032.
7. Nurkenov O.A., Kulakov I.V., Fazylov S.D. *Sinteticheskiy transformatsii alkaloida citizina* [Synthetic transformations of cytosine alkaloid]. Karaganda: Glasir, **2012**, 210 p.
8. Nurkenov O.A., Fazylov S.D., Kulakov I.V., Musina L.A. Alkaloid anabazin i ego proizvodnye [The alkaloid anabazine and its derivatives]. Karaganda: Glasir, **2010**, 224 p.
9. Seidakhmetova R.B., Kulakov I.V., Nurkenov O.A., Akhmetova S.B., Zhambekov Z.M. Synthesis, antibacterial and antifungal activity of thiourea derivatives of anabazine alkaloid. *Himiko-farmaceuticheskij zhurnal – Chemical and pharmaceutical journal*, **2011**, 1, 17-20. (In Russ.).
10. Kulakov I.V., Nurkenov O.A., Arinova A.E., Turdybekov D.M., Talipov S.A., Ibragimov B.T. Synthesis of acetylated glycosyl-containing thiourea derivatives based on cytosine and anabazine alkaloids and the spatial structure of N-cytosine-N'-(2,3,4,6-tetra-O-acetyl-D-glucopyranosyl)thiocarbamide. *Himijaprirodnih soedinenij – Chemistry of natural compounds*, **2011**, 5, 682-685. (In Russ.).
11. Kulakov I.V., Nurkenov O.A., Il'in A.I., Kulmanov M.E. *N-aminoglikozidy: metody sinteza, stroenie i biologicheskaja aktivnost'* [N-aminoglycosides: synthesis methods, structure and biological activity]. Karaganda: Glasir, **2010**, 156 p.

12. Nurkenov O.A., Gazalieva M.A., Kulakov I.V., Bessonov D.V., Ainabaev A.A. Chemistry and pharmacology of some monosaccharides and their derivatives. *Bulletin of Karaganda University .Chemistry Series – Vestnik Karagandinskogo universiteta. Ser. chem.*, **2006**, *1*, 48-62. (In Russ.).
13. Stepanenko B.N. *Himija i biohimijauglevodov: Monosaharidy* [Chemistry and Biochemistry of Carbohydrates: Monosaccharides]. M.: Vyssh. shkola, **1977**, 223 p.
14. Théoneste Muhizi, Véronique Coma and Stéphane Grelier. Synthesis and evaluation of *N*-alkyl- β -d-glucosylamines on the growth of two wood fungi. *Coriolusversicolor and Poria placenta. Carbohydrate Research*, **2008**, *343*, 2369-2375.
15. Kallin E. *Neoglycocojugates: Preparation and Applications*; eds. Lee Y.C. Lee R.T., San Diego, Acad. Press, **1994**, P. 199.
16. Wong S.Y.C. Reactions of an acylation *N*-glycosylamines. *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **1995**, *5(7)*, 599.
17. Manger J.D., Rademacher T.W., Dwek R.A. Transformation of glycosylamines into *N*-haloidacetyl glycosylamines. *Biochem.*, **1992**, *31(11)*, 10724.
18. Likhosherstov L.M., Novikova O.S., Zheltova A.O., Shibaev V.N. Improved synthesis of *N*-bromoacetyl- β -glycopyranosylamines, derivatives of mono- and disaccharides. *Izv. AN. Ser. chem. – Proceedings of the Academy of Sciences. Chemistry series*, **2004**, *3*, 676-680. (In Russ.).
19. Likhosherstov L.M., Novikova O.S., Shibaev V.N. Glycoconjugates of amines: alkylation of primary and secondary amines with *N*-chloroacetyl- β -glycopyranosylamines. *Izv. AN. Ser. chem. – Proceedings of the Academy of Sciences. Chemistryseries*, **1998**, *6*, 1244-1247. (In Russ.).
20. Sarymzakova R.K., Abdurashitova Yu.A., Dzhamanbaev Zh.A. Ways to reduce toxicity and increase the selectivity of drugs. *Vestn.MGU.Ser. 2.Himija – Bulletin of the Moscow State University. Ser. 2. Chemistry*, **2006**, *47(3)*, 242-244. (In Russ.).
21. Sorokin W. Synthesis of *N*-glycosylamines by condensation of carbohydrates with amines. *Ber.*, **1887**, *20(8)*, P. 783.
22. Tashpulatov A.A., Rakhmatullaev I., Afanasyev V.A., Ismailov N. Synthesis and some reactions of glycosylisothiocyanates. *Zhurnalorganicheskoihimii – Journal of Organic Chemistry*, **1988**, *24(9)*, 1893-1897. (In Russ.).
23. Fischer E. Das Erhalten neu des *N*-Glykosylharnstoffes. *Ber.*, **1914**, *47(3)*, P. 1377.
24. Cao L., Zhou Ch., Sun Ts., Koroteev A.M. Synthesis of *N*-(glycosylthioureylene)aryl(aryloxy)thiophosphonicacidsamides. *Zhurnalorganicheskoihimii – Journal of Organic Chemistry*, **2003**, *39(11)*, 1678-1682. (In Russ.).
25. Ovsejan T.R., DilanjanJe.R. Obtainingnewbiologicallyactive derivatives ofthioureas. *Himiko-farmaceuticheskijzhurnal – Chemical and pharmaceutical journal*, **1983**, *12*, 124-126. (In Russ.).
26. Avestisjan A.H., Ovsejan T.R. Biological activityof *N*-substitutedthiazoline. *Himiko-farmaceuticheskijzhurnal – Chemical andpharmaceuticaljournal*, **1978**, *12*, 40-42. (In Russ.).
27. Ovsejan T.R., DilanjanJe.R. Synthesis and study of biological properties of substituted thiosemicarbazones and hydrazonothiazolines. *Armjanskijhim. zhurn.– Armenian Chem. Journal*, **1984**, *37(4)*, 249-253. (In Russ.).
28. Abdul Aziz. *Sintez i svojstvannyhproizvodnyhjedrina.Avtoref. Diss. Kand. Him. Nauk* [Synthesis andpropertiesofnewephedrine derivatives. Cand. Chem. Sci. Diss. Abstract]. Tashkent, **1993**. 22 p.
29. Nurkenov O.A. *Sintez, stereohimija i biologicheskajaaktivnost' 1,3,2-oksazafosfolanov na osnovealkaloida d-psevdojedrina.Avtoref. Diss. Kand. Him. Nauk* [Synthesis, stereochemistry and biological activity of 1,3,2-oxazaphospholans based on the d-pseudoephedrinealkaloid. Cand. Chem. Sci. Diss. Abstract]. Alma-Ata, **1990**. 146 p.
30. Pattan S.R., Rasal V.P., Venkatramana N.V., Khade A.B., Butle S.R., Jadhav S.G., Desai B.G., Manvi F.V. Synthesis and evaluation of some 1,4-dihydropyridine and their derivatives as antihypertensive agents. *Ind. Journal of Chem. Sect. B.*, **2007**, *46(4)*, 698-701.

31. Kulakov I.V., Turdybekov D.M. Synthesis and crystal structure of 2,6-bis(N-cytisino-methyl)-4-phenyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylic acid diethyl ester. *Himija geterocikl. soedinenij – Chemistry of heterocyclic compounds*, **2010**, 7, 1039-1043. (In Russ.).
32. Gaveriya H., Desai B., Vora V., Shah A. Synthesis and antitubercular activity studies of some unsymmetrical 1,4-dihydropyridines. *Ind. Journal of Pharm. Sci.*, **2002**, 64, 59-62.
33. Burger A. *Some new derivatives of phenothiazine. Medicinal chemistry*. New York, London: Sydney – Toronto, Wiley-Interscience, **1970**, 835 p.
34. Gritsenko A.N., Ermakova Z.I., Zhuravlev S.V. Adrenolytic activity of some aminoacyl derivatives of phenothiazine. *Himiko-farmaceuticheskij zhurnal – Chemical and pharmaceutical journal*, **1971**, 7, 10-14. (In Russ.).
35. Kulakov I.V. Synthesis and biological activity of aminoacyl derivatives of phenothiazine based on the alkaloids cytosine, anabasine, and d-pseudoephedrine. *Himija prirodnyh soedinenij – Chemistry of natural compounds*, **2010**, 1, 61-63. (In Russ.).
36. Karakulova E.N., Bagriy E.I. Fullerenes: methods of functionalization and prospects for the use of derivatives. *Uspekhi khimii – Advances in chemistry*, **1999**, 68(11), 979-998. (In Russ.).
37. Yamashiro T., Aso Y., Otsubo T., Tang H., Harima Y., Yamashita K. Intramolecular energy transfer of [60] fullerene-linked oligothiophenes. *Chem. Lett.*, **1999**, 5, 443-444.
38. Sidorov L.N., Jurovskaja M.A. *Fullereny [Fullerenes]*. Moscow Izdatel'stvo «Jekzamen», **2005**, 688 p.
39. Yurovskaya M.A., Trushkov I.V. Cycloaddition reactions to Buckminsterfullerene C₆₀: Achievements and Prospects. *Izv. AN. Ser. chem. – Proceedings of the Academy of Sciences. Chemistry series*, **2002**, 3, 343-414. (In Russ.).
40. Bosi S., Da Ros T., Spalluto G., Balzarini J., Prato M. Synthesis and Anti-HIV properties of new water-soluble bis-functionalized[60]fullerene Derivatives. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2003**, 13, 4437-4440.
41. Bianco A., Maggini M., Scorrano G., Toniolo C., Marconi G., Villani C., Prato M. Synthesis, Chiroptical Properties, and Configurational Assignment of Fulleroproline Derivatives and Peptides. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 4072-4080.
42. Kampe K. D., Egger N., Vogel M. Diamino and tetraamino derivatives of buckminsterfullerene C₆₀. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, 32, 1174-1176.
43. Butts C.P., Havenith W.A., Jazdzzyk M., Drewello T., Kotsiris S. The structure and first ¹H NMR spectral assignment of piperazine-C60 adducts. *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 3565-3567.
44. Nurkenov O.A., Fazylov S.D., Arinova A.E., Kulakov I.V. Obtaining 4-(N-cytisinyl) benzaldehyde. *Himija prirodnyh soedinenij – Chemistry of natural compounds*, **2012**, 3, 472-473. (In Russ.).
45. Fazylov S.D., Nurkenov O.A., Arinova A.E., Tuktarov A.R., Khuzin A.A., Turdybekov K.M. Synthesis and structure of N-methyl-1-[phenyl] fullerene-C60 [1,9c]-pyrrolidines based on aminoaldehydes. *Zhurnal obshhej himii – Journal of General Chemistry*, **2014**, 84(10), 1757-1758. (In Russ.).
46. Kolkhir V.K., Tyukavkina N.A., Bykov V.A. I Diquvertin is a new antioxidant and capillary-protective agent. *Himiko-farmaceuticheskij zhurnal – Chemical and pharmaceutical journal*, **1995**, 9, 61-65. (In Russ.).
47. Sokolov S.Ja., Tjukavkina N.A., Kolkhir V.K., Kolesnik Ju.A., Arzamascev A.P., Glazova N.G., Zjuzin V.A., Babkin V.A., Ostrouhova L.A. *Antioksidantnoe, kapillaroprotekturnoe, protivovospalitel'noe i antigistaminnoe sredstvo* [Antioxidant, capillary-protective, anti-inflammatory and antihistamine agent]. Patent RF, No. 2014841, **1992**.
48. Rogovsky V.S., Matyushin A.I., Shimanovsky N.L., Semeykin A.V., Kukhareva T.S., Koroteev A.M., Koroteev M.P., Nifant'ev E.E. Antiproliferative and antioxidant activity of new derivatives of dihydroquercetin. *Jeksperimental'naja i klinicheskaja farmakologija – Experimental and Clinical Pharmacology*, **2010**, 9, 39-42. (In Russ.).

49. Kosheleva N.V., Chernyak E.I., Morozov S.V., Vinogradova V.I., Sagdullaev Sh.Sh., Abdullaev N.D., Grigoriev I.A. Synthesis of the first conjugates of the flavonoid hydroquercetin with the alkaloid cytisine. *Himija prirodnih soedinenij – Chemistry of natural compounds*, **2014**, *3*, 383-385. (In Russ.).

50. Shafran E.A., Bakulev V.A., Rozin Ya.A., Shafran Ya.M. Condensed 1,2,3-triazoles (review). *Chem. Heterocycl. Compd.*, **2008**, *44*, 1040-1069. doi: 10.1007/s10593-008-0155-9.

51. de Carvalho da Silva F., do Carmo Cardoso M.F., Garcia Ferreira V.F. Biological Properties of 1*H*-1,2,3- and 2*H*-1,2,3-Triazoles. *Top. Heterocycl. Chem.*, **2015**, *40*, 117-165. doi: 10.1007/7081_2014_124.

Түйіндеме

АЛКАЛОИДТАРДЫҢ НЕГІЗІНДЕГІ ГИБРИДТІ МОЛЕКУЛАЛАР

О.А. Нүркенов¹, С.Д. Фазылов^{1,2}, Г.К. Мұқышева^{*2}, Е.В. Минаева², И.В. Кулаков³, Ж.С. Нұрмаганбетов¹, А.С. Кішкентаева¹, А.Р. Жасымбекова²

¹"Органикалық синтез және көмір химиясы институты" ЖШС, Қарағанды,

Қазақстан

²«Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті» КЕАҚ, Қарағанды,

Қазақстан

³«Тюмень мемлекеттік университеті» ФМА ЖОО, Ресей

E-mail: mukusheva1977@list.ru

Ұсынылған шолуда алкалоид молекулаларына негізделген жаңа гибридті туындылардың синтезі туралы мәліметтер жинақталған. Бұл ретте жаңа бірегей дәрілік препараттарды жасау мақсатында жаңа фармакологиялық құнды агенттерді әзірлеу үшін көшбасшы қосылыстар ретінде басқа биологиялық белсенді өсімдік метаболиттері мен үйлесімде табиғи қосылыстар молекулаларының фрагменттері бар гибридті құрылымдарды алу әдістері талданған. Табиғи алкалоидтардың нуклеозидті жағдайындағы әр түрлі ароматты және гетероциклді алмастырғыштардың бір молекуладағы үйлесімі алынған полифункционалды туындыларды кейінгі химиялық модификациялаудың жаңа мүмкіндіктерін және олардың жаңа әр түрлі биологиялық белсенділігін ашады. Осы қосылыстардың бағытталған түрлендірулері негізінде синтездің тиімді әдістері әзірленді. Осы қатарда біріктірілген қосылыстарының фармакологиялық қасиеттерінің кең спектрі перспективалы болып табылады. Алкалоид молекулалары негізінде біріктірілген туындыларды алу жеткілікті зерттелмегенін ескере отырып, жаңа қосылыстардың бағытталған синтезі жаңа дәрілік заттарды алу тұрғысынан да, органикалық синтездің жаңа әдістерін жасау, сондай-ақ қосылыстардың жаңа қатарындағы молекулалардың стереохимиясын анықтау тұрғысынан да қызығушылық тудырады.

Түйінді сөздер: алкалоидтар, алкалоидтар туындылары, гибридті молекулалар, химиялық түрлендіру, цитизин, анабазин, эфедрин.

Резюме

ГИБРИДНЫЕ МОЛЕКУЛЫ НА ОСНОВЕ АЛКАЛОИДОВ

О.А. Нуркенов¹, С.Д. Фазылов^{1,2}, Г.К. Мукушева^{,2}, Е.В. Минаева², И.В. Кулаков³,
Ж.С. Нурмаганбетов¹, А.С. Кишкентаева¹, А.Р. Жасымбекова²*

¹«Институт органического синтеза и химии угля», Караганда, Казахстан

²НАО «Карагандинский университет имени Е.А. Букетова», Караганда, Казахстан

³ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», Россия

E-mail: mukusheva1977@list.ru

В представленном обзоре обобщены данные синтеза новых гибридных производных на основе молекул алкалоидов. При этом проанализированы методы получения гибридных структур, содержащих фрагменты молекул природных соединений в сочетании с другими биологически активными растительными метаболитами, в качестве соединений-лидеров для разработки новых фармакологически ценных агентов, с целью создания новых оригинальных лекарственных препаратов. Сочетание в одной молекуле фармакофорных остатков, а именно различных ароматических и гетероциклических заместителей в нуклеозидном положении природных алкалоидов раскрывает новые возможности как последующей химической модификации полученных полифункциональных производных, так и новую разнобразную их биологическую активность. На основе направленных превращений этих соединений (или их предшественников) разработаны эффективные методы синтеза. Перспективным является широкий спектр фармакологических свойств комбинированных соединений данных рядов при сочетании низкой токсичности. Учитывая, что получение комбинированных производных на основе молекул алкалоидов изучено недостаточно, направленный синтез новых соединений представляет интерес как в плане получения новых лекарственных веществ, так и разработки новых методов органического синтеза, а также определения стереохимии молекул нового ряда соединений.

Ключевые слова: алкалоиды, производные алкалоидов, гибридные молекулы, химическая модификация, цитизин, анабазин, эфедрин.

УДК 577.1: 547.91: 547.973: 547.94: 615.281

**РАСТИТЕЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА – ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ИСТОЧНИК
ОРИГИНАЛЬНЫХ АНТИВИРУСНЫХ СРЕДСТВ*****С.М. Адекенов***

*АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия»,
Караганда, Казахстан
E-mail: info@phyto.kz*

Резюме: В настоящей статье обобщены литературные сведения и результаты собственных исследований по поиску противовирусных соединений на основе терпеноидов, флавоноидов, алкалоидов. Синтезированы новые бимолекулярные и кетоамидные производные на основе сесквитерпеновых γ -лактонов арглабина, гроссгемина и α -сантонина с количественными выходами до 80%. Методом молекулярного докинга изучена взаимосвязь «структура–активность» природных соединений и их производных в отношении SARS-Cov-2. Результаты, полученные *in silico*, продемонстрировали, что сесквитерпеновые γ -лактоны и их производные ингибируют спайк-белок и протеазы SARS-Cov-2, а также ангиотензин-превращающий фермент 2. Выявленные молекулы могут рассматриваться как кандидаты для разработки на их основе новых лекарственных веществ с противовирусной активностью.

Ключевые слова: сесквитерпеновые γ -лактоны, флавоноиды, алкалоиды, синтез, бимолекулярные и кетоамидные соединения, молекулярный докинг, SARS-Cov-2, противовирусная активность.

В связи с нынешним широким и быстрым распространением COVID-19 разработка противовирусных препаратов – основная и глобальная задача, особенно на фоне постоянной и быстро формирующей мутации коронавируса (китайский, британский более 192 штаммов, южноафриканский около 21 штамма, индийский).

Основными направлениями поиска противовирусных средств является выделение индивидуальных компонентов или суммы веществ из растительного сырья, синтез молекул с противовирусным действием, молекулярный дизайн и анализ взаимосвязи «структура-активность».

Citation: *Adekenov S.M.* Plant substances as potential source of original anti-virus agents. *Chem. J. Kaz.*, **2021**, 3(75), 83–96. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.41>

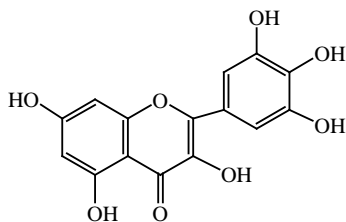
Одной из новых терапевтических стратегий является поиск ингибиторов протеаз вируса COVID-19 и рецептора ACE2 среди природных соединений с целью разработки лекарственных веществ с минимальными побочными эффектами, среди которых терпеноиды, алкалоиды, флавоноиды имеют особое значение из-за структурных особенностей их молекул, сравнительно низкой токсичности, а также количественного содержания в растительном сырье. Рассматриваемые растительные метаболиты являются возобновляемыми источниками для синтеза новых противовирусных веществ.

В АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия» в течение ряда лет проводится химическое изучение 527 видов растений, из которых выделены более 1000 природных соединений, на их основе синтезированы 2000 новых производных. Определена противовоспалительная, антиоксидантная, нейротропная, гепатопротекторная, противопаразитарная активность выделенных и синтезированных соединений [1].

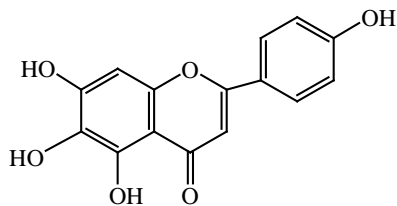
Результаты наших исследований свидетельствуют, что терпеноиды, алкалоиды и флавоноиды являются возобновляемыми материалами для синтеза новых соединений с заданными свойствами, в том числе противовирусного действия. При изучении взаимосвязи строения молекул флавоноидных и терпеноидных соединений с их противовирусными свойствами определено, что введение в структуру их молекул атома хлора, ароматического заместителя, гидроксильной группы приводит к повышению противовирусной активности изучаемых соединений.

Скрининг образцов растительных веществ на противовирусную активность показал выраженный ингибирующий эффект сесквитерпеновых γ -лактонов в отношении репродукции вирусов ВИЧ, геморрагической лихорадки, полиэдроза ядер, а также вируса гриппа А [1-2]. Выявлена высокая противовирусная активность ряда полифенольных соединений, кумаринов, выделенных из растений флоры Казахстана [3].

При изучении *in vitro* ингибирующего эффекта 64 природных соединений в отношении коронавируса обнаружено, что мирисетин **1** и скутеллареин **2** эффективно ингибируют белок геликазы SARS-CoV, влияя на активность АТФазы [4].

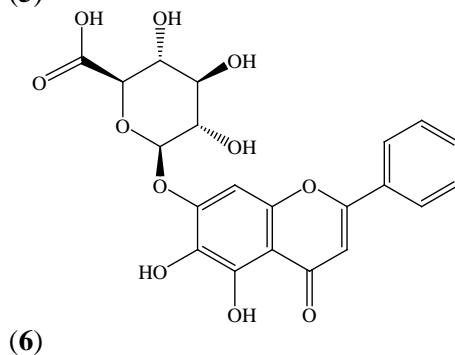
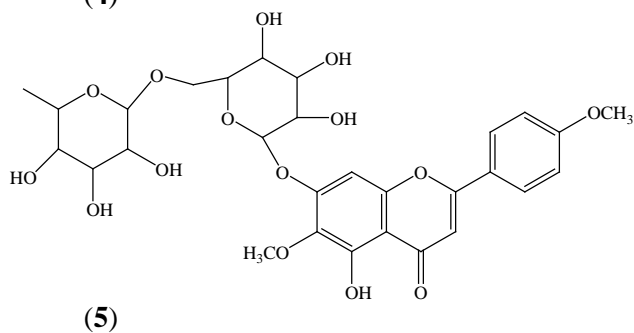
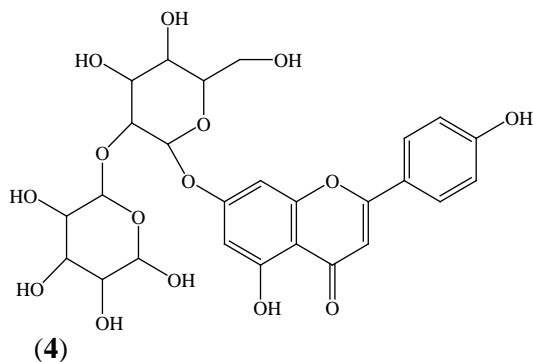
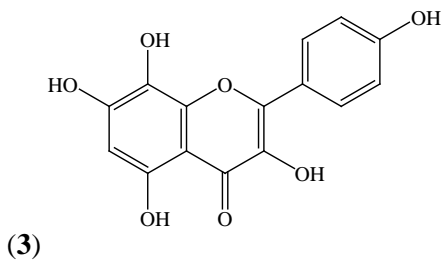


(1)



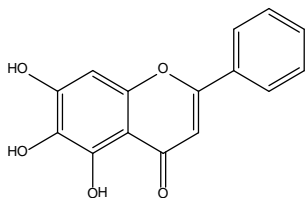
(2)

Противовирусная активность флавоноидов в отношении COVID-19 напрямую вызвана ингибированием Mpro. Обнаружено, что гербацетин **3**, рифолин **4**, пектолинин **5** и байкалин **6** эффективно блокируют ферментативную активность SARS-CoV-2 [5].

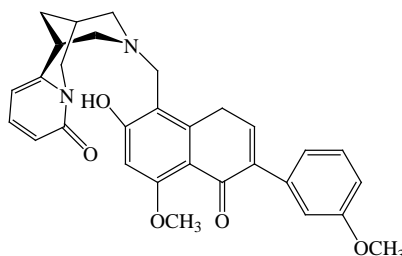


Этанольный экстракт *Scutellaria baicalensis* Georgi и его компонент байкалеин (7), ингибируют активность Mpro и репликацию вируса SARS-CoV-2 *in vitro*. Байкалеин 7 в основном активен на пост-вирусной стадии, а этанольный экстракт ингибирует проникновение вируса в клетки Vero [6].

Сочетание в одной молекуле различных фрагментов природных соединений вызывает интерес к изучению их взаимного влияния на биологическую активность. В результате реакции аминотетирования 7-гидроксиизофлавона с цитизинот получено 8-(цитизин-12-ил)метил-7-гидроксиизофлавонон 8 [7].

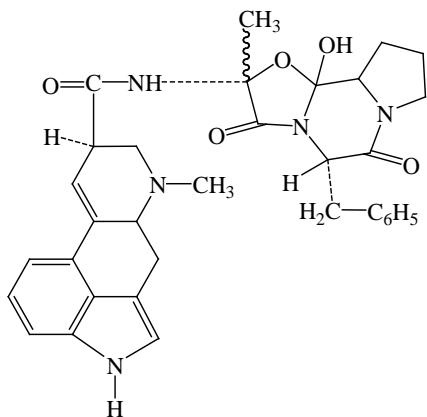


(7)

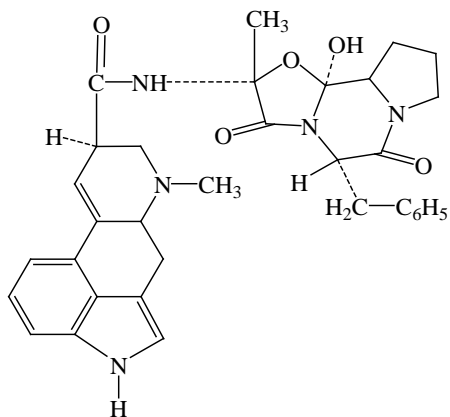


(8)

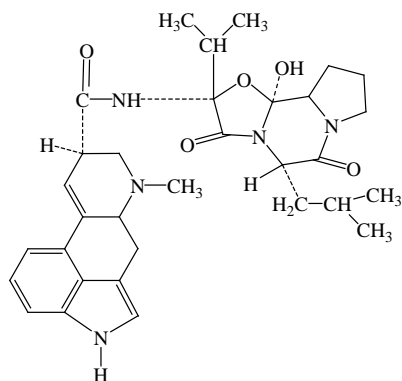
Имеются литературные сведения по антивирусной активности азотсодержащих соединений, обнаруженных при молекулярном докинге [8-10]. Основная и папаин подобная протеазы коронавируса SARS-CoV и SARS-CoV-2 ингибируются соединениями, содержащими в своей структуре атомы азота и альфа-кетоамидную функцию [11]. Алкалоиды, содержащие кетоамидную группу, характерны для растений семейств *Clavicipitaceae*, *Liliales*. Например, эрготамин 9, эрготаминин 10, эргокриптин 11, 2-деметилколхицин С 12, колхицеин 13, колхицин 14, субафиллин 15.



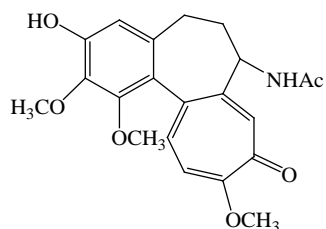
(9)



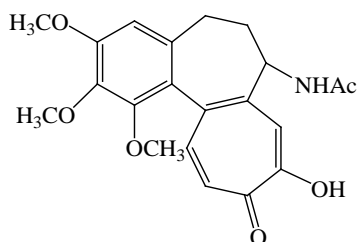
(10)



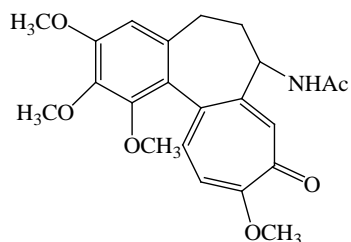
(11)



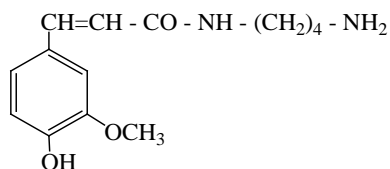
(12)



(13)



(14)



(15)

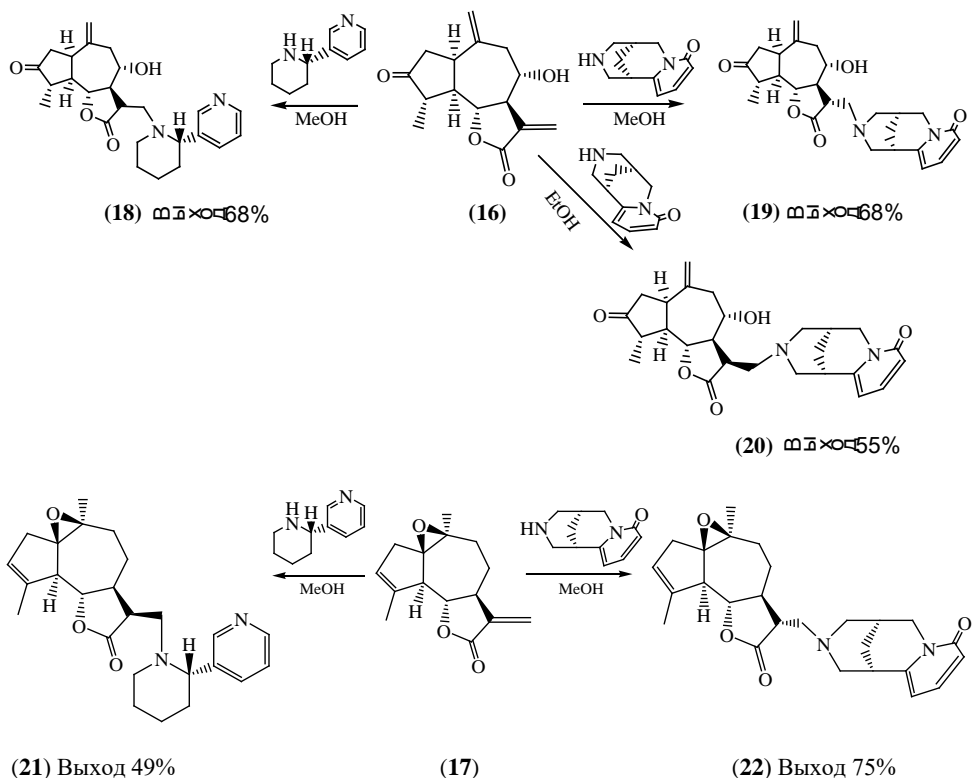
Перспективными источниками сесквитерпеновых γ -лактонов считаются растения рода *Asteraceae*. Из 131 вида растений семейства *Asteraceae* флоры Казахстана нами выделены и установлены строения молекул 66 сесквитерпеновых лактонов. Выделенные соединения являются высокофункциональными, оптически активными растительными метаболитами, содержащие такие фармакофорные группы как α -метилен- γ -лактонный цикл, α,β -ненасыщенную еноновую систему, оксирановую функцию.

Наличие нескольких реакционных центров в молекулах сесквитерпеновых лактонов позволяет проводить регио- и стереоселективные химические модификации, и при этом получить ряд производных, в том числе азотсодержащие и эпоксипроизводные.

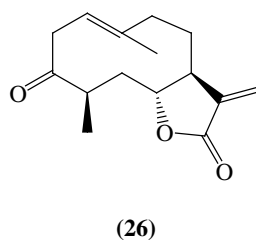
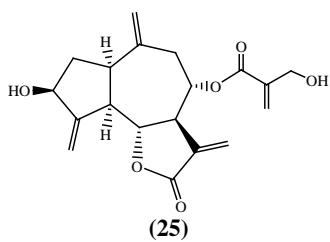
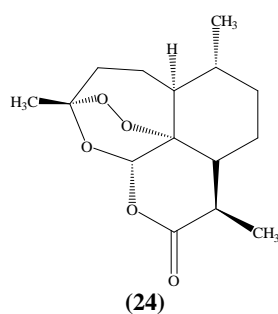
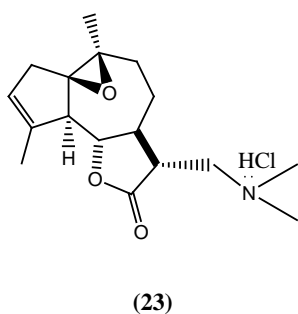
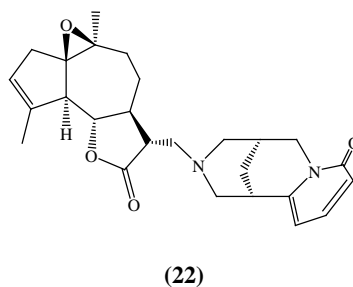
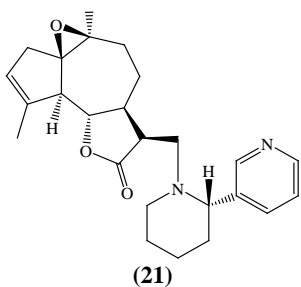
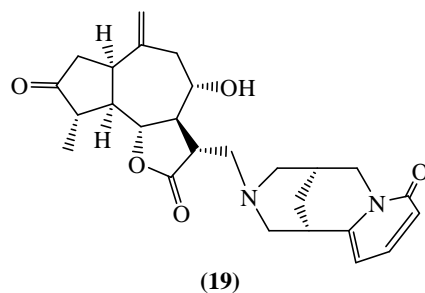
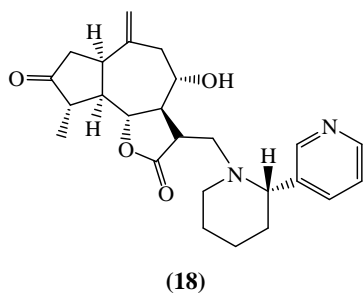
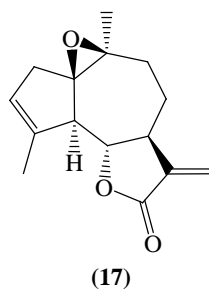
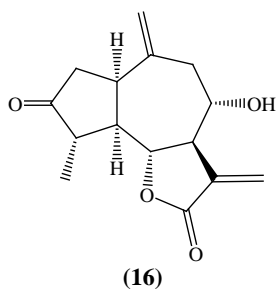
Одним из подходов к направленному изменению биологической активности является функционализация молекул природных соединений. В настоящее время, особое внимание уделяется синтезу и изучению симмет-

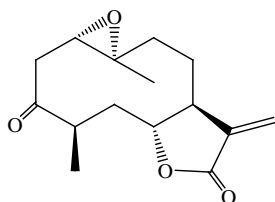
ричных молекул, имеющих в своем остове два или более природных фрагмента.

Путем введения молекул алкалоидов цитизина и анабазина по экзометиленовой группе γ -лактона доступных сесквитерпеновых лактонов гроссгемина (**16**) и арглабина **17** нами синтезированы ряд новых комбинированных производных **18-22**. При этом, следует отметить хемоселективность реакции молекул сесквитерпеновых γ -лактонов и алкалоидов. При изменении среды, а именно замена метанола на этанол, при взаимодействии гроссгемина **16** с цитизином приводит преимущественно к образованию 13 β -цитизинилгроссгемину **20**.

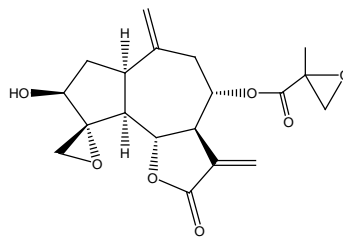


При проведении молекулярного докинга сесквитерпеновых лактонов и их производных на противовирусную активность, нами изучены молекулы с кето-, гидрокси-, эпокси группами, активированной двойной связью, легко связывающиеся с N-нуклеофилами, в том числе природными алкалоидами цитизином, анабазином, которые эффективно ингибируют протеазы SARS-Cov-2, ангиотензин-превращающим ферментом 2, РНК-зависимую РНК-полимеразу, хеликазу, спайк-белок, Е-белок.

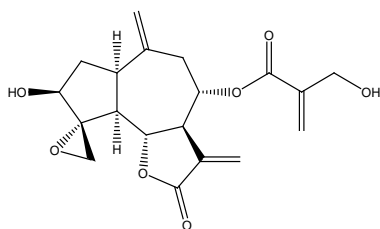




(27)

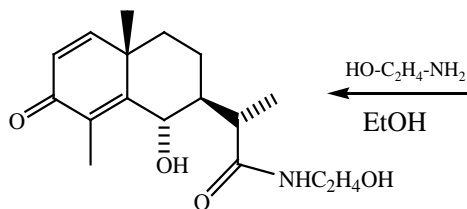


(28)

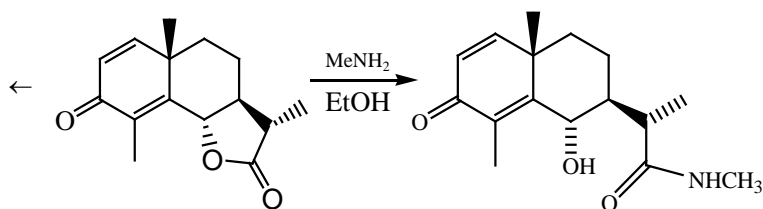


(29)

На основе практически доступного сесквитерпенового γ -лактона α -сантонина (30) синтезированы его моноэтаноламид 31 и метиламид 32 с количественными выходами 81 и 74% соответственно, и которые представляют интерес как ингибиторы основной протеазы SARS-Cov-2.



(31)



(30)

(32)

В результате проведенного молекулярного докинга выявлено, что анабазиниларглабин 21, цинаропикрин 25, репин 28 показали наилучшую энергию связывания в диапазоне от -6.134 до -7.544 (ккал/моль) со спайк-белком SARS-CoV-2. Анабазинилгроссгемин 18, цитизинил-гроссгемин 19, янерин 29 показали сравнительно прочное связывание в диапазоне от -5,659

до -6,937 (ккал/моль) с ангиотензинпревращающим ферментом 2 (ACE2). Цитизиниларглабин **22**, цинаропикрин **25**, репин **28**, янерин **29** прочно связываются с основной протеазой (Mpro) SARS-CoV-2 в диапазоне от -6.088 до -6.466 (ккал/моль). А с папаин-подобной протеазой (PLpro) показали прочное связывание анабазинилгроссгемин **18**, анабазиниларглабин **21**, артемизинин **24**, цинаропикрин **25** в диапазоне от -5.515 до -6.524 (ккал/моль) (рисунок 1, 2).

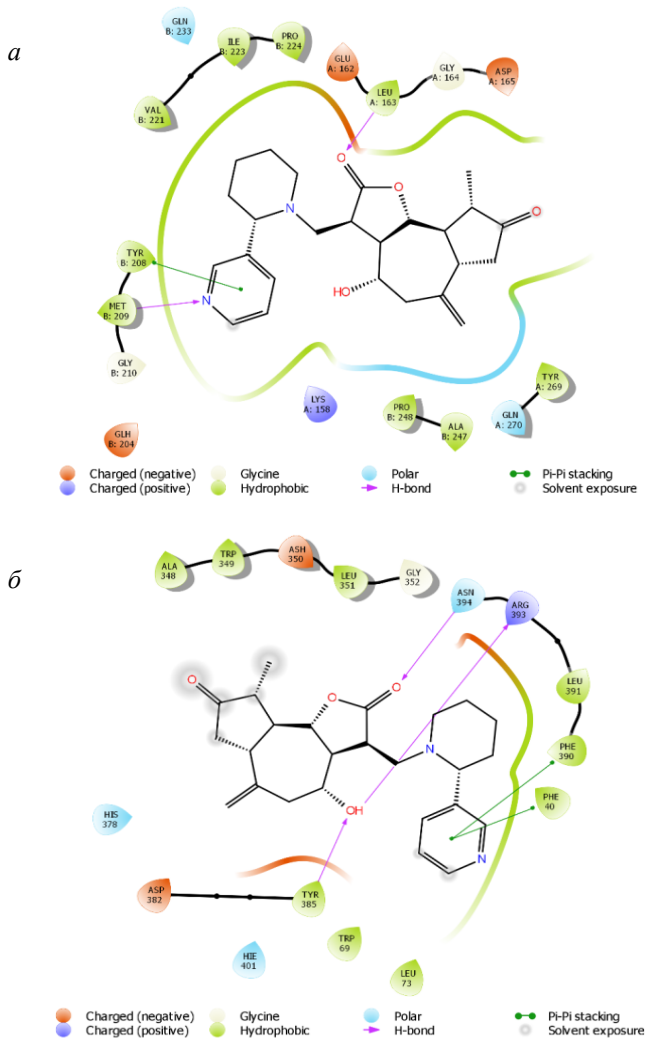


Рисунок 1 – Взаимодействие анабазинилгроссгемина **18** с а) папаин-подобной протеазой; б) ангиотензин-превращающим ферментом-2.

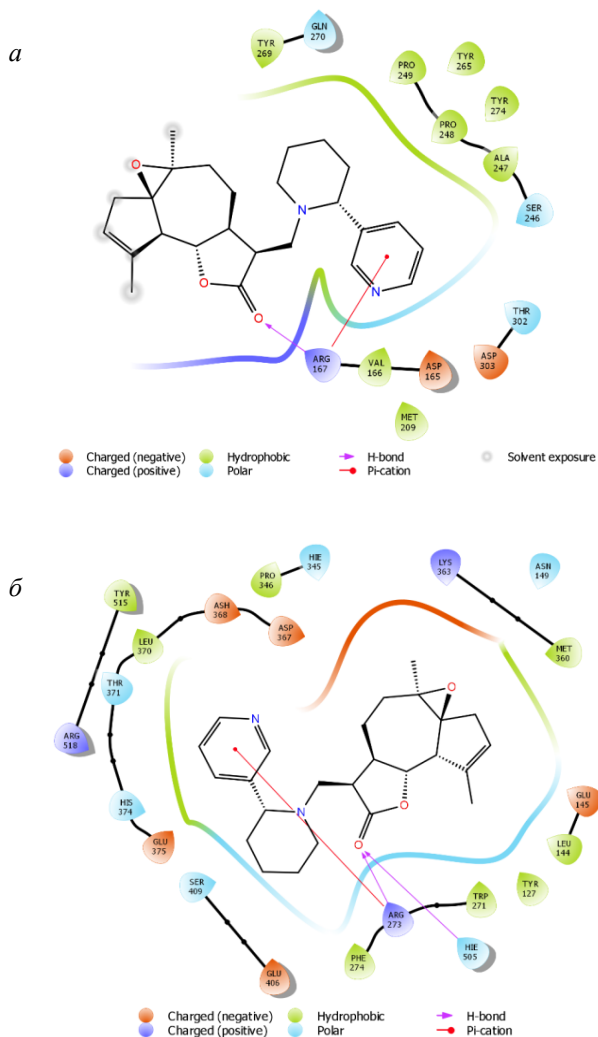


Рисунок 2 – Взаимодействие анабазила **21** с
 а) папаин-подобной протеазой; б) ангиотензин-превращающим ферментом-2.

По результатам молекулярного докинга установлено, что наличие в структуре пиридиновых и пиперидиновых колец значительно повышает прочность связывания со спайк-белком SARS-CoV-2, с ангиотензинпревращающим ферментом 2, тем самым ингибируют протеазы коронавируса, что показано на примере анабазила **18** и анабазила **21**.

Среди природных терпеноидов высокую активность в отношении SARS-CoV-2 проявили цинаропикрин **25**, репин **28** и янерин **29** по сравнению с арглабином **17**, арглидом **26** и эпоксиарголидом **27**, что обусловлено наличием в углеродном остоле кислотных остатков эпокси-

метакрилата и 4-гидроксиметакрилата, которые ингибируют основную, папаин-подобную протеазы и спайк-белок коронавируса, а также ангиотензин-превращающий фермент-2 (рисунок 3).

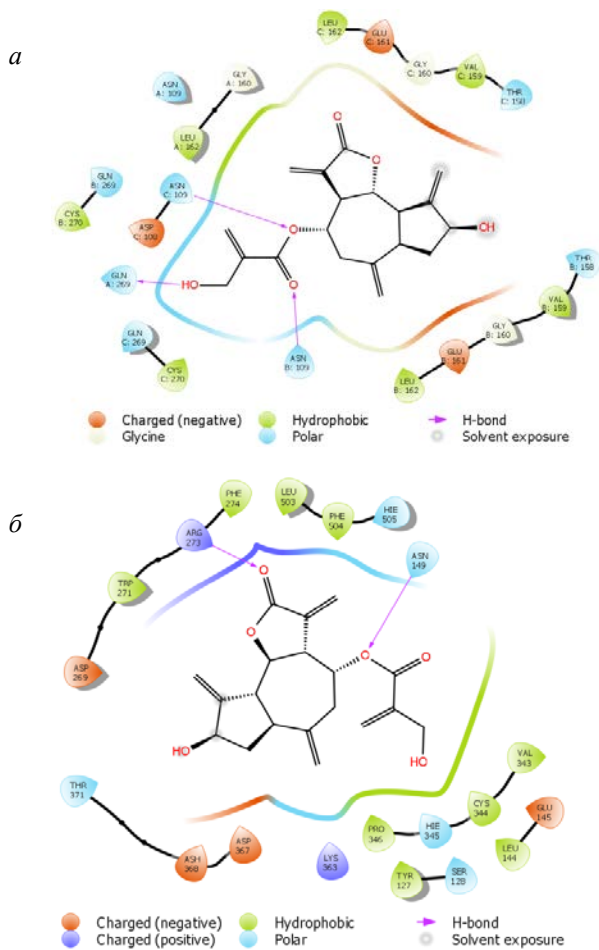


Рисунок 3 – Взаимодействие цинаропокрина **25** с
а) папаин-подобной протеазой; б) ангиотензин-превращающим ферментом-2.

Таким образом, анабазилгроссгемин **18**, цитизинилгроссгемин **19**, анабазиларглабин **21**, цитизиниларглабин **22**, артемизинин **24**, цинаропикрин **25**, репин **28**, янерин **29** проявляют себя в качестве ингибиторов коронавируса, взаимодействуя с рецепторами SARS-CoV-2, ACE2, папаин-подобной и основной протеазами, что позволит разработать их основе эффективные противовирусные субстанции.

Information about author:

Adekenov S.M. – JSC “International Research and Production Holding “Phytochemistry”, Karaganda, Kazakhstan; e-mail: info@phyto.kz; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001>

Список литературы

1. Невинский Г.А., Ахметова С.Б., Адекенов С.М. К вопросу изучения антивирусной активности сесквитерпенового лактона арглабин *Российский биотерапевтический журнал*. **2005**, 4(2), 45-46. file:///D:/Disk%20C/Downloads/k-voprosu-izucheniya-antivirusnoy-aktivnosti-seskviterpenovogo-laktona-arglabin.pdf
2. Турмагамбетова А.С., Зайцева И.А., Омиртаева Э.С., Соколова Н.С., Богоявленский А.П., Атажанова Г.А., Мукушева Г.К., Адекенов С.М., Березин В.Э. Растительные терпеноиды, как основа создания новых противовирусных препаратов. *Новости науки Казахстана*, **2018**, 137, 57-65.
3. Березин В.Э., Богоявленский А.П., Толмачева В.П., Кульясов А.Т., Кульмагамбетова Э.А., Прибыткова Л.Н., Адекенов С.М. Антивирусная активность флавоноидов и сесквитерпеновых лактонов. В сб.: *Поиск и создание методов получения фитопрепаратов*. Алма-ты, **1997**, 335-340.
4. Yu M.-S., Lee J., Lee J. M., Kim Y., Chin Y.-W., Jee J.-G., Keum Y.-S., Jeong Y.-J. Identification of myricetin and scutellarein as novel chemical inhibitors of the SARS coronavirus helicase, nsP13. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2012**, 22,(12), 4049–4054. DOI: 10.1016/j.bmcl.2012.04.081
5. Jo S., Kim S., Shin D.H., Kim M.-S. Inhibition of SARS-CoV 3CL protease by flavonoids. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, **2019**, 35(1), 145–151. DOI: 10.1080/14756366.2019.1690480
6. Liu H., Ye F., Sun Q., Liang H., Li C., Li S., Lu R., Huang B., Tan W., Lai L. Scutellaria baicalensis extract and baicalein inhibit replication of SARS-CoV-2 and its 3C-like protease *in vitro*. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, **2021**, 36(1), 497-503. DOI: 10.1080/14756366.2021.1873977
7. Bondarenko S.P., Frasinuk M.S., Vinogradova V.I., Khilya V.P. Synthesis of cytosine derivatives of flavonoids. 2. Aminomethylation of 7-hydroxyisoflavones. *Chemistry of Natural Compounds*, **2011**, 47(4), 604-607. DOI: 10.1007/s10600-011-0006-2
8. Özkan H., Adem Ş. Synthesis, Spectroscopic Characterizations of Novel Norcantharimides, Their ADME Properties and Docking Studies Against COVID-19 M^{PRO}. *Chemistry Select*, **2020**, 5(18), 5422–5428. DOI: 10.1002/slct.202001123
9. Alshammari M.B., Ramadan M., Aly A.A., El-Sheref E.M., Bakht M.A., Ibrahim M.A.A., Shawky A.M. Synthesis of potentially new Schiff bases of N-substituted-2-quinolonylacetylhydrazides as anti-Covid-19. *Journal of Molecular Structure*, **2020**, 1230(129649). DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.129649
10. Verma V.A., Saundane A.R., Meti R.S., Vennapu D.R. Synthesis of novel indolo[3,2-c]isoquinoline derivatives bearing pyrimidine, piperazine rings and their biological evaluation and docking studies against COVID-19 virus main protease. *Journal of Molecular Structure*, **2021**, 1229(129829). DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.129829
11. Zhang L., Lin D., Sun X., Curth U., Drosten C., Sauerhering L., Becker S., Rox K., Hilgenfeld R. Crystal structure of SARS CoV-2 main protease provides a basis for design of improved α -ketoamide inhibitors. *Science*, **2020**, 368(6489), 409-412. DOI: 10.1126/science.abb3405

Түйіндеме
ӨСІМДІК ЗАТТАРЫ – ВИРУСҚА ҚАРСЫ БІРЕГЕЙ ҚҰРАЛДАРДЫҢ
ӘЛЕУЕТТІ КӨЗІ

С.М. Әдекенов

«Фитохимия» халықаралық ғылыми-өндірістік холдингі» АҚ, Қарағанды,
Қазақстан
E-mail: info@phyto.kz

Осы мақалада терпеноидтар, флавоноидтар, алкалоидтар негізіндегі вирусқа қарсы қосылыстарды іздеу жөніндегі әдеби мәліметтер мен өз зерттеулеріміздің нәтижелері жалпыланған.

Арглабиннің, гроссгеминнің және α -сantonиннің сесквитерпенді γ -лактондарының негізінде сандық шығымы 80%-ға дейінгі жаңа бимолекулалық және кетоамидтік туындылар синтезделді. Молекулалық докинг әдісімен табиғи қосылыстар мен олардың туындыларының SARS-Cov-2 қатысты «құрылым-белсенділік» өзара байланысы зерттелді. *In silico* жағдайында алынған нәтижелер сесквитерпенді γ -лактондар мен олардың туындылары SARS-Cov-2 спайк-ақуызы мен протеазаларын, сондай-ақ ангиотензин-түрлендіретін фермент 2 тежейтінін көрсетті. Анықталған молекулалар олардың негізінде вирусқа қарсы белсенділігі бар жаңа дәрілік заттарды жасау үшін кандидаттар ретінде қарастырылуы мүмкін.

Түйінді сөздер: сесквитерпенді γ -лактондар, флавоноидтар, алкалоидтар, бимолекулалық және кетоамидтік қосылыстар синтезі, молекулалық докинг, SARS-Cov-2, вирусқа қарсы белсенділік.

Abstract

PLANT SUBSTANCES AS POTENTIAL SOURCE OF ORIGINAL ANTI-VIRUS AGENTS

S.M. Adekenov

JSC “International Research and Production Holding “Phytochemistry”, Karaganda,
Kazakhstan
E-mail: info@phyto.kz

This article summarizes the literature data and the results of our own studies on the search for antiviral compounds based on terpenoids, flavonoids, alkaloids.

New bimolecular and ketoamide derivatives based on sesquiterpene γ -lactones arglabin, grossheimin and α -santonin were synthesized in quantitative yields up to 80%. The molecular docking method was used to study the “structure-activity” relationship of natural compounds and their derivatives in relation to SARS-Cov-2. The results obtained *in silico* demonstrated that sesquiterpene γ -lactones and their derivatives inhibit the SARS-Cov-2 spike protein and proteases, as well as the angiotensin-converting enzyme 2. The identified molecules can be considered as candidates for the development of new drugs with antiviral activity on their basis.

Key words: sesquiterpene γ -lactones, flavonoids, alkaloids, synthesis of bimolecular and ketoamide compounds, molecular docking, SARS-Cov-2, antiviral activity.

References

1. Nevinsky G.A., Akhmetova S.B., Adekenov S.M. On the question of studying the antiviral activity of sesquiterpene lactone arglabin. *Russian Biotherapeutic Journal*, **2005**, 4(2), 45-46. file:///D:/Disk%20C/Downloads/k-voprosu-izucheniya-antivirusnoy-aktivnosti-seskviterpenovogo-laktona-arglabin.pdf (In Russ.).
2. Turmagambetova A.S., Zaitseva I.A., Omirtaeva E.S., Sokolova N.S., Bogoyavlensky A.P., Atazhanova G.A., Mukusheva G.K., Adekenov S.M., Berezin V.E. Vegetable terpenoids as the basis for creating new antiviral drugs. *News of science of Kazakhstan*, **2018**, 137, 57-65. (In Russ.).
3. Berezin V.E., Bogoyavlensky A.P., Tolmacheva V.P., Kulyasov A.T., Kulmagambetova E.A., Pribytkova L.N., Adekenov S.M. Antiviral activity of flavonoids and sesquiterpene lactones. In sb.: Search and creation of methods for obtaining phytopreparations. Almaty, **1997**, 335-340. (In Russ.).
4. Yu M.-S., Lee J., Lee J. M., Kim Y., Chin Y.-W., Jee J.-G., Keum Y.-S., Jeong Y.-J. Identification of myricetin and scutellarein as novel chemical inhibitors of the SARS coronavirus helicase, nsP13. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2012**, 22(12), 4049-4054. DOI: 10.1016/j.bmcl.2012.04.081
5. Jo S., Kim S., Shin D.H., Kim M.-S. Inhibition of SARS-CoV 3CL protease by flavonoids. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, **2019**, 35(1), 145-151. DOI: 10.1080/14756366.2019.1690480
6. Liu H., Ye F., Sun Q., Liang H., Li C., Li S., Lu R., Huang B., Tan W., Lai L. Scutellaria baicalensis extract and baicalein inhibit replication of SARS-CoV-2 and its 3C-like protease *in vitro*. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, **2021**, 36(1), 497-503. DOI: 10.1080/14756366.2021.1873977
7. Bondarenko S.P., Frasinuk M.S., Vinogradova V.I., Khilya V.P. Synthesis of cytosine derivatives of flavonoids. 2. Aminomethylation of 7-hydroxyisoflavones. *Chemistry of Natural Compounds*, **2011**, 47(4), 604-607. DOI: 10.1007/s10600-011-0006-2
8. Özkan H., Adem Ş. Synthesis, Spectroscopic Characterizations of Novel Norcantharimides, Their ADME Properties and Docking Studies Against COVID-19 M^{Pro}. *Chemistry Select*, **2020**, 5(18), 5422-5428. DOI: 10.1002/slct.202001123
9. Alshammari M.B., Ramadan M., Aly A.A., El-Sheref E.M., Bakht M.A., Ibrahim M.A.A., Shawky A.M. Synthesis of potentially new Schiff bases of N-substituted-2-quinolonylacetylhydrazides as anti-Covid-19. *Journal of Molecular Structure*, **2020**, 1230(129649). DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.129649
10. Verma V.A., Saundane A.R., Meti R.S., Vennapu D.R. Synthesis of novel indolo[3,2-c]isoquinoline derivatives bearing pyrimidine, piperazine rings and their biological evaluation and docking studies against COVID-19 virus main protease. *Journal of Molecular Structure*, **2021**, 1229(129829). DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.129829
11. Zhang L., Lin D., Sun X., Curth U., Drosten C., Sauerhering L., Becker S., Rox K., Hilgenfeld R. Crystal structure of SARS CoV-2 main protease provides a basis for design of improved α -ketoamide inhibitors. *Science*, **2020**, 368(6489), 409-412. DOI: 10.1126/science.abb3405

УДК 541.64

**ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА
ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

***Н.М. Жунусбекова^{1*}, Т.К. Исакова¹, Н.С. Чинибаева²,
Г.К. Кусаинова¹, Н.С. Худайберген¹***

¹*Satbayev University, Алматы, Казахстан*

²*Учебный центр ТОО «Education Map», Алматы, Казахстан*

E-mail: n.zhunusbekova@satbayev.university¹

Резюме: Наличие трехмерной гидрофильной сетчатой структуры обеспечивает уникальность и широкое практическое применение гидрогелей в промышленности, медицине, сельском хозяйстве и т.д. На их основе созданы мягкие контактные линзы, перевязочные материалы, суперабсорбенты, катализаторы, средства, структурирующие почву, предотвращающие высыхание корней и улучшающие выживаемость растений и т.д. *Целью* данной работы является синтез новых водонабухающих полимерных композитов сочетанием мономерных звеньев различной природы на основе акриловой кислоты и агар-агара с имидазолом, отличающихся гидрофильно-гидрофобным балансом. *Результаты и обсуждение:* Осуществлен синтез новых двойных и тройных полимерных композитов на основе акриловой кислоты и агар-агара с имидазолом, исследованы их физико-химические и комплексообразующие свойства с ионами переходных металлов в водной среде. Путем сравнительного анализа установлено, что комплексообразование взаимопроникающих сеток с FeCl_3 имеет более выраженный характер, чем с CoCl_2 . Данный факт может быть связан с затруднением внедрения в плоскость лиганда иона кобальта при образовании металлокомплекса, что сказывается в дальнейшем на связывании с функциональными группами сетки. Показано специфическое связывание полученных полимерных композитов с солями металлов, которое осуществляется путем образования ионных пар с участием противоионов и координационно-ненасыщенных металлов, вносящих основной вклад в образование экстракомплексов и отвечающих за координирование кислородсодержащих лигандов.

Ключевые слова: композитные гели, акриловая кислота, агар-агар, инициатор, коэффициент набухания, гидролиз.

Citation: *Zhunusbekova N.M., Isakova T.K., Chinibayeva N.S., Kussainova G.K., Khudaibergenov N.S.* Creation a sorption material for the extraction of metal ions from aqueous solutions. *Chem. J. Kaz.*, **2021**, 3(75), 97–107. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.42>

1. Введение

В законодательных основах перехода к устойчивому развитию Республики Казахстан одним из пунктов отмечен «экосистемный подход при регулировании экологических отношений». В рамках данной концепции приоритетными направлениями выступают: использование новых и экологически чистых, безопасных технологий, предупреждение и уменьшение экологических угроз здоровью населения, борьба с опустыниванием, сохранение биологического разнообразия, снижение эмиссий, доступ к качественной питьевой воде и т.д. [1-4].

В связи с этим разработка сорбционных полимерных материалов, полимерных композиционных сорбентов, основанное на химической сборке структурных единиц органической и неорганической природы, среди существующих методов синтеза полимерных носителей для иммобилизации биологически активных соединений, а также ионов металлов является актуальным научным направлением, в особенности, на стыке наук химии и современной биотехнологии [5-8].

В литературе существует множество работ, посвященных исследованию реакций комплексообразования полисахаридов с поликарбонными кислотами [9-12], где в качестве полисахаридов используются, в основном, производные целлюлозы. Среди гетероциклических соединений особое место занимают производные имидазола, которые относятся к биологически активным веществам и широко используются не только в медицине, но и в сельском хозяйстве, промышленности и катализе. Имеющиеся сведения о комплексных соединениях гетероциклических лигандов с металлами немногочисленны [13, 14]. Физико-химические характеристики процесса комплексообразования имидазола [15] со взаимопроникающими сетками с образованием полимерного тройного композита с дальнейшей сорбцией ионов переходных металлов, в зависимости от концентрации низкомолекулярного вещества практически отсутствуют. В этой связи проведение целенаправленных исследований по поиску путей синтеза новых полимерных композитов с имидазольными лигандами, а также изучение процесса комплексообразования тройных систем в водных растворах переходных металлов относятся к одной из актуальных задач химии.

Данная работа посвящена получению и исследованию полимерных сорбционных композитов с участием сшитых структур акриловой кислоты, имидазола и солей металлов в водном растворе. В связи с этим в качестве объектов исследований были выбраны: акриловая кислота (АК), агар-агар (Аг-Аг), имидазол, сульфаты меди и никеля, хлорид кобальта.

2. Результаты и обсуждение

Получение полимерных сорбционных композитов с участием сшитых структур АК, взаимопроникающей сетки на основе АА-АК, имидазола и солей металлов в водном растворе ранее не изучалось.

ВПС на основе Аг-Аг и АК были получены путем радикальной полимеризации АК и Аг-Аг. Сравнение спектров ВПС со спектрами исходных соединений показало, что полоса поглощения валентных колебаний C=O при 1711 см^{-1} , отвечающая свободной АК, при комплексообразовании с Аг-Аг смещается до 1736 см^{-1} . Причина смещения полосы валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ в ИК спектрах АК в высокочастотную область объясняется образованием химической связи (ковалентной или водородной) между функциональными группами взаимодействующих полимеров.

Изучение влияния степени дисперсности исходных веществ на гидродинамические параметры сетки может быть полезно при практическом использовании в качестве наполнителей. Гель на основе акриловой кислоты и имидазола выполняет функцию мембраны, так как при введении воды образует переходную полимерную сетку. Гели необходимых размеров были получены гранулометрическим методом с использованием лабораторных сит. В результате показано, что степень набухания геля напрямую зависит от дисперсного состояния, при этом образец с большей дисперсностью достигает предельных значений коэффициента набухания за более короткое время.

С целью получения двойного композита нами проведено связывание геля АК с имидазолом в концентрации от $2.5 \cdot 10^{-5}$ – $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Сравнительные физико-химические характеристики указывают на увеличение K_n при увеличении концентрации имидазола, что связано с увеличением заряда сетки. Комплексообразование карбоксилатного аниона с имидазольным звеном может протекать за счет образования водородных связей имидазольных звеньев с группами COOH, а также при участии групп COO⁻. Эти реакции могут протекать параллельно. Преобладание одного процесса над другим зависит от степени нейтрализации поликислоты и концентрации добавляемого биологически-активного соединения.

На рисунке 1 приведена зависимость гидродинамических размеров сетки АК от концентрации имидазола. Показано, что увеличение концентрации имидазола влечет за собой увеличение коэффициента набухания, значение которого по истечении 20–25 мин достигает равновесного.

Большинство процессов, протекающих в биологических системах, включает взаимодействие ионов металла с несколькими лигандами, поэтому особый интерес представляет получение, исследование свойств и строения смешанно-лигандных комплексов или композитов с ионами металлов.

На рисунке 2 представлены кривые процесса контракции гидрогеля с растворами солей Cu²⁺, Ni²⁺ и Co²⁺ при концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Показано, что при высокой концентрации солей процесс контракции происходит быстрее.

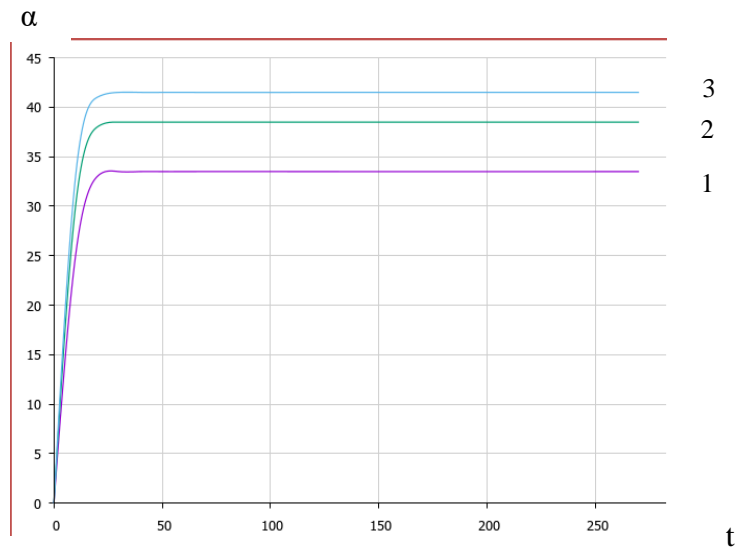


Рисунок 1 – Изменение степени набухания полимерного композита в зависимости от времени, при концентрации имидазола: 1 - $C=2.5 \cdot 10^{-5}$, 2 - $C=2.5 \cdot 10^{-4}$, 3 - $C=2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

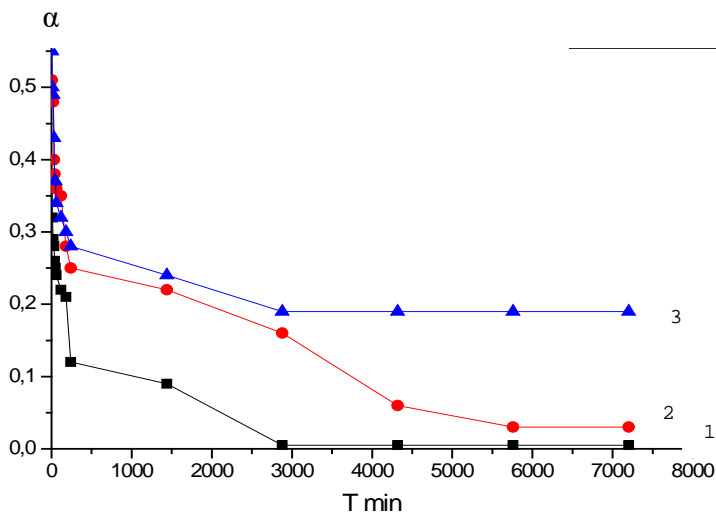


Рисунок 2 – Зависимость коэффициента набухания геля от времени при комплексообразовании с 1 - CuSO_4 , 2 - NiSO_4 , 3 - CoCl_2 .

Установлено, что добавление хлорида металла к данной системе привело к понижению рН среды за счет возрастания ионной силы раствора и, соответственно, повышения степени диссоциации кислотных групп.

Аналогичные исследования были проведены с ВПС Аг-Аг – Ак с имидазолом с концентрацией от $2.5 \cdot 10^{-5}$ – $2.5 \cdot 10^{-3}$ мол./л, с целью получения тройного композита. Для улучшения сорбционных свойств гидрогелей с целью увеличения количества карбоксильных групп в сетке осуществлен гидролиз полимера. В работе представлены результаты комплексообразования активированных образцов Аг-Аг – Ак и имидазола с солями металлов разной концентрации. Как видно из рисунка 3, с увеличением времени выдержки модифицированных образцов геля в растворе FeCl_3 наблюдается постепенный рост кривых 1–4, отражающих зависимость изменения коэффициента набухания при комплексообразовании гидролизированных в течение 0.3–4 ч образцов Аг-Аг – Ак и имидазола, с FeCl_3 . Можно предположить, что резкое повышение коэффициента набухания в диапазоне от 0 до 0.5 ч происходит за счет проникновения молекул воды в фазу геля, что создает осмотическое давление и изменение гидродинамических размеров сеток в сторону их увеличения. В дальнейшем наблюдается постепенное увеличение коэффициента набухания, которое можно охарактеризовать как проникновение ионов металла с последующим комплексообразованием активированных ВПС с FeCl_3 . Предельные значения коэффициента набухания достигаются в течение 6 ч. Необходимо отметить, что наиболее низкие значения коэффициента набухания сетки, отвечающие глубокому связыванию полимера с солями железа, наблюдаются для образцов, активированных в течение 3 и 4 часов (рисунок 3, кривые 3 и 4).

а

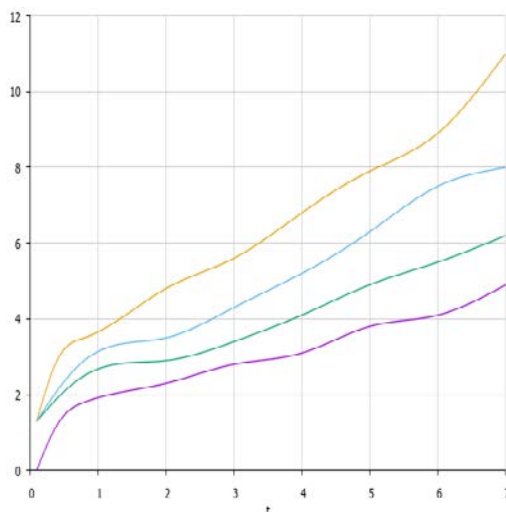


Рисунок 3 – Кинетика комплексообразования FeCl_3 с образцами ВПС Аг-Аг – Ак-имидазол после гидролиза: 0.3 ч (1), 1 ч (2), 3 ч (3) и 4 ч (4).

Для сравнения нами проведена кинетика комплексообразования исследуемых активированных образцов ВПС с CoCl_2 . На рисунке 4 наблюдается скачкообразный ход кривых 1 и 2, соответствующих комплексообразованию соли кобальта с активированными в течение 0.3 и 1 часа ВПС Аг-Аг – Ак - имидазол, где в диапазоне от 0 до 4 часов изменение размеров сетки происходит постепенно, а затем степень набухания резко возрастает. Такое поведение ВПС вызвано конформационным переходом из одного состояния в другое, то есть переход «клубок-глобула» линейных участков сетки в результате координирующего взаимодействия с солью металла.

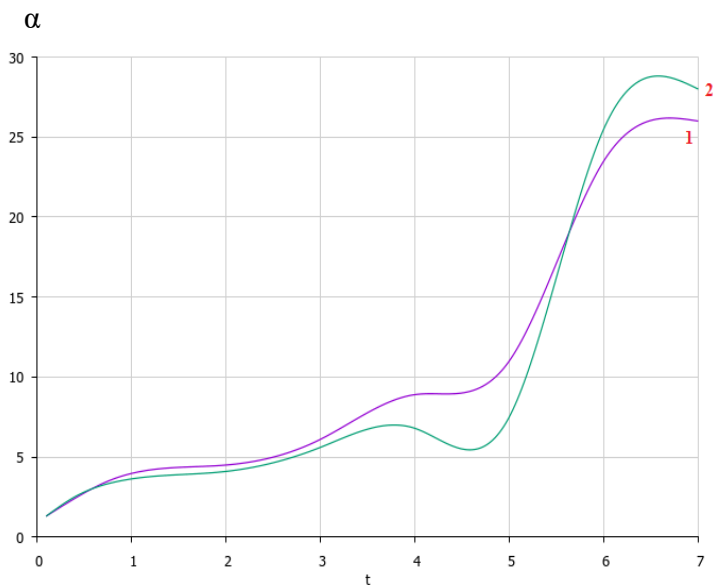


Рисунок 4 – Кинетика комплексообразования CoCl_2 с образцами Аг-Аг – Ак-имидазол после гидролиза: 0.3 ч (1), 1 ч (2).

При этом максимальные значения ВПС соответствующие образованию комплекса, равны 24.0-25.5, в дальнейшем значения коэффициента набухания по истечению 6 часов не изменяются. Из сравнения рис. 3 и 4 следует, что комплексообразование ВПС с FeCl_3 имеет более выраженный характер, чем с CoCl_2 . Это может быть связано с затруднением внедрения в плоскость лиганда иона кобальта при образовании металлокомплекса, что сказывается в дальнейшем на связывании с функциональными группами сетки.

3. Заключение

В результате проделанной работы осуществлен синтез новых двойных и тройных полимерных композитов на основе акриловой кислоты и агар-агара с имидазолом, исследованы их физико-химические и комплексообразующие

свойства с ионами переходных металлов в водной среде. Показано специфическое связывание полученных полимерных композитов с солями металлов, которое осуществляется путем образования ионных пар с участием противоионов и координационно-ненасыщенных металлов, вносящих основной вклад в образование экстракомплексов и отвечающих за координирование кислородсодержащих лигандов. Полученные результаты подтвердили влияние гидролиза на рост функциональных групп в сетке полимера, способствующих более глубокому комплексообразованию.

4. Экспериментальная часть

Коэффициент набухания гидрогелей определяли гравиметрическим методом. Степень набухания рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0},$$

где α – степень набухания исследуемого образца геля, г/г; m – масса набухшего образца, г; m_0 – исходная масса образца гидрогеля, г.

Для изучения процесса сорбции металлов использовали ИК-Фурье спектрофотометр Nicolet 5700 FT-IR («Thermo Electron corporation»), определяя оптическую плотность надгелевых растворов после реакции комплексообразования.

Синтез гидрогеля полиакриловой кислоты осуществляли по методике, основанной на получении редкосшитых полимерных гидрогелей полиакриловой кислоты в среде сшивающего агента N,N-метилен-бис-акриламида, в качестве инициатора полимеризации была использована окислительно-восстановительная система. Полученные гидрогели на протяжении 2 недель промывали водой до постоянного значения pH.

Взаимопроникающие сетки (ВПС) на основе комплексов поликарбоновых кислот с Ag-Ag получали радикальной полимеризацией АК в водном растворе Ag-Ag в присутствии окислительно-восстановительной системы в качестве редокс-инициатора и N,N-метиленбисакриламид в качестве сшивателя, при 70°C. Полученный гидрогель многократно промывали дистиллированной водой, до постоянных значений pH. В дальнейшем сушили при 60°C до постоянной массы.

Гидролиз. ВПС выдерживали в течение 0,3, 0,4, 1,0, 2,0 и более часов при заданной температуре в концентрированном растворе гидроксида натрия. После чего активированные ВПС сначала промывали слабым раствором соляной кислот, затем дистиллированной водой.

Комплексообразование геля с солями (сульфатов никеля и меди, хлорида кобальта) при их различных концентрациях. Для осуществления процесса комплексообразования образцы набухшего геля погружались в растворы сульфата никеля, хлорида кобальта, сульфата меди определенной концентрации: $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. В результате комплексообразования получены гели, содержащие ионы вышеуказанных металлов.

Финансирование: Результаты исследований получены в рамках проекта (AP08956439), финансируемого Комитетом науки МОН РК.

Конфликт интересов отсутствует.

Information about authors:

Zhunusbekova Nazym Maratovna – Ph. D., Associate Professor, Deputy Director of the Institute of Distance Education and Professional Development; e-mail: n.zhunusbekova@satbayev.university; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-0529-9000>

Iskakova Tynyshtyk Kadyrovna – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor of the Institute of Chemical and Biological Technologies of Satbayev University; e-mail: t.iskakova@satbayev.university; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8122-752X>

Chinibayeva Nurzhan Sarsenbayevna – Director of the training center of "Education Map" LLP; e-mail: chinibayeva@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6270-7210>

Gulsara Kasymkhanovna Kusainova – PhD student; e-mail: g.kussainova@satbayev.university; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0990-9002>

Khudaibergenov Nurlan Sakenuly – Master's degree, contractor for the project AP08956439 Satbayev University; e-mail: nur_kudaibergen@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-0541-1509>

Список литературы

1. *Экологический кодекс Республики Казахстан* от 2 января 2021 года № 400-VI ЗПК. <https://adilet.zan.kz/rus/docs/K2100000400> (по состоянию на 13.08.2021).
2. Лозинский В. И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения. *Успехи химии*, **2002**, *71(6)*, 559–585. DOI: 10.1070/RC2002v071n06ABEH000720.
3. Lanza R., Langer R., Vacanti J.P. *Principles of tissue engineering*. Ed. 4th. Elsevier: Academic press, **2013**, 1936. <https://www.elsevier.com/books/principles-of-tissue-engineering/lanza/978-0-12-398358-9> (по состоянию на 13.08.2021).
4. Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты. *Успехи химии*, **2000**, *69(1)*, 60–89. DOI: 10.1070/RC2000v069n01ABEH000506.
5. Madduma-Bandarage U.S.K., Madihally S.V. Synthetic Hydrogels: Synthesis, novel trends and applications. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2021**, *138*, 1-23. / <https://doi.org/10.1002/app.50376>.
6. Fiorica C., Palumbo F.S., Pitarresi G., Gulino A., Agnello S., Giammona G. Injectable in situ forming hydrogels based on natural and synthetic polymers for potential application in cartilage repair <https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2015/RA/c4ra16411c-fn1>. *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 19715-19723. <https://doi.org/10.1039/C4RA16411C>.
7. Song D., Kang B., Zhao Z., Song Sh. Stretchable self-healing hydrogels capable of heavy metal ion scavenging. *RSC Adv.*, **2019**, *9*, 19039-19047. <https://doi.org/10.1039/C9RA03443A>.
8. El Halah Amal; López-Carrasquero Francisco; Contreras Jesús. Applications of hydrogels in the adsorption of metallic ions. *Ciencia e Ingeniería*, **2018**, *39(1)*, 57-78. <https://www.redalyc.org/journal/5075/507555109006/507555109006.pdf> (по состоянию на 25.08.2021).
9. Барановский В.Ю., Ганев В.Г., Петкова В.Б., Войчева Х.Ч., Димитров М.В. Гидрогели на основе комплексов поликарбоновых кислот с агар-агаром. *Коллоид. журн.*, **2012**, *74(6)*, 675–679. ISSN: 0023-2912.
10. Wei-Min Cheng, Xiang-Ming Hu, Yan-Yun Zhao, Ming-Yue Wu, Zun-Xiang Hu, Xing-Teng Yu. Preparation and swelling properties of poly(acrylic acid-co-acrylamide) composite hydrogels, **2016**, <https://doi.org/10.1515/epoly-2016-0250>.

11. Pascual A., Tan J.P.K., Yuen A., Chan J.M.W., Coady D.J., Mecerreyes D., Hedrick J.L., Yang Y.Y., Sardon H. Broad-Spectrum Antimicrobial Polycarbonate Hydrogels with Fast Degradability. *Biomacromolecules*, **2015**, *16*(4), 1169–1178. <https://doi.org/10.1021/bm501836z>.

12. Serrano-Aroca A., Deb S. Acrylic-Based Hydrogels as Advanced Biomaterials. 2020, ISBN: 978-1-78985-184-7, ISBN: 978-1-78984-711-6. <https://doi.org/10.5772/intechopen.77563>.

13. Буду Г.В., Тхоряк А.П. Комплексообразование серебра с некоторыми гетероциклическими аминами в водно-этанольных растворах. *Журн. неорг. Хим.*, **1980**, *25*(4), 1006-1008.

14. Буду Г.В., Назарова Л.В., Тхоряк А.П. Комплексообразование серебра и кадмия с гексаметилентетраминном в водных и водно-органических растворах. *Журн. неорганич. Хим.*, **1975**, *20*(11), 2094-2097.

15. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Мабаткадамова К.С. Комплексные соединения кадмия(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. *Доклады АН Республики Таджикистан*, **2010**, *53*(1), 40-44.

Түйіндеме

СУ ЕРІТІНДІЛЕРІНЕН МЕТАЛЛ ИОНДАРЫН АЛУ ҮШІН СОРБЦИЯЛЫҚ МАТЕРИАЛ АЛУ

Н.М. Жунусбекова^{1*}, *Т.К. Искакова*¹, *Н.С. Чинибаева*²,
*Г.К. Кусаинова*¹, *Худайбергенов Н.С.*¹

¹*Satbayev University, Алматы, Қазақстан*

²*Учебный центр ТОО «Education Map», Алматы, Қазақстан*

E-mail: n.zhunusbekova@satbayev.university¹

Үшөлшемді гидрофильді торлы құрылымның болуы өнеркәсіпте, медицинада, ауыл шаруашылығында және басқа салаларда бірегейлікті және кең тәжірибелік қолданысты қамтамасыз етеді. Олардың негізінде жұмсақ жанаспалы линзалар, таңғыш материалдар, суперабсорбенттер, катализаторлар, тамырлардың құрғауын болдырмайтын және өсімдіктердің тіршілігін етуін жақсартатын топырақ құрылымдаушы агенттер және тағы басқалар жасалды. *Бұл жұмыстың мақсаты* – гидрофильді-гидрофобты балансымен ерекшеленетін имидазолдың акрил қышқылы мен агар-агар негізіндегі әр түрлі сипаттағы мономерлік тізбектерді біріктіру арқылы жаңа суда ісінетін полимерлі композиттерді синтездеу. *Нәтижелер мен талқылау:* имидазолмен қосылған акрил қышқылы және агар-агар негізіндегі жаңа қос және үштік полимерлі композиттердің синтезі жүргізілді, олардың физикалық-химиялық және сулы ортада өтпелі металл иондарымен кешентүзуші қасиеттері зерттелді. Салыстырмалы талдау көрсеткендей, $FeCl_3$ -пен өзара тігілетін торлардың кешентүзуі $CoCl_2$ -ге қарағанда айқынырақ. Бұл металл кешенінің түзілуі кезінде лиганд жазықтығына кобальт ионын енгізудің қиындығымен байланысты болуы мүмкін, бұл одан әрі тордың функционалды топтарымен байланысуына әсер етеді. Алынған полимерлі композиттердің металл тұздарымен спецификалық байланысы көрсетілді, ол экстракшендердің пайда болуына және құрамында оттегі бар лигандтардың координациясына негізгі үлесқосатын, қарсы иондар мен координациялық-қанықпаған металдардың қатысуымен иондық жұптардың түзілуі арқылы жүзеге асады.

Түйін сөздер: композициялық гелдер, акрил қышқылы, агар-агар, инициатор, су сіңіру, гидролиз.

Abstract

CREATION A SORPTION MATERIAL FOR THE EXTRACTION OF METAL IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

N.M. Zhunusbekova^{1*}, *T.K. Iskakova*¹, *N.S. Chinibayeva*²,
*G.K. Kussainova*¹, *Khudaibergenov N.S.*¹

¹Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

²Учебный центр ТОО «Education Map», Алматы, Казахстан

E-mail: *n.zhunusbekova@satbayev.university*¹

The presence of a three-dimensional hydrophilic network structure ensures the uniqueness and wide practical application of hydrogels in industry, medicine, agriculture, etc. On their basis, soft contact lenses, dressings, superabsorbents, catalysts, soil structuring agents, preventing root drying and improving plant survival, have been created. *The aim* of this work is to synthesize new water-swallowable polymer composites by combining monomer units of various natures based on acrylic acid and agar-agar with imidazole, differing in hydrophilic-hydrophobic balance. *Results and discussion:* The synthesis of new double and ternary polymer composites based on acrylic acid and agar-agar with imidazole was carried out, their physicochemical and complex-forming properties with transition metal ions in an aqueous medium were investigated. Comparative analysis showed that the complexation of interpenetrating networks with FeCl₃ is more pronounced than with CoCl₂. This fact can be associated with the difficulty of introducing a cobalt ion into the ligand plane during the formation of a metal complex, which further affects the binding to the functional groups of the network. The specific binding of the obtained polymer composites with metal salts was shown, which is carried out through the formation of ion pairs with the participation of counterions and coordination-unsaturated metals, which make the main contribution to the formation of extracomplexes and are responsible for the coordination of oxygen-containing ligands.

Key words: composite gels, acrylic acid, agar-agar, initiator, water absorption, hydrolysis.

References

1. Ekologicheskij kodeks Respubliki Kazahstan ot 2 yanvary 2021 goda № 400-VI ZRK. <https://adilet.zan.kz/rus/docs/K2100000400> (po sostoyaniyu na 13.08.2021).
2. Lozinskij V.I. Kriogeli na osnove prirodnyh i sinteticheskikh polimerov: poluchenie, svoystva i oblasti primeneniya. *Uspekhi himii*, **2002**, 71(6), 559–585. DOI: 10.1070/RC2002v071n06ABEH000720.
3. Lanza R., Langer R., Vacanti J.P. Principles of tissue engineering. Ed. 4th. Elsevier: Academic press, 2013, **1936**. <https://www.elsevier.com/books/principles-of-tissue-engineering/lanza/978-0-12-398358-9> (po sostoyaniyu na 13.08.2021).
4. Pomogajlo A.D. Gibridnye polimer-neorganicheskie nanokompozity. *Uspekhi himii*, **2000**, 69(1), 60-89. DOI: 10.1070/RC2000v069n01ABEH000506.
5. Madduma-Bandarage U.S.K., Madihally S.V. Synthetic Hydrogels: Synthesis, novel trends and applications. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2021**, 138, 1-23. / <https://doi.org/10.1002/app.50376>.
6. Fiorica C., Palumbo F.S., Pitarresi G., Gulino A., Agnello S., Giammona G. Injectable in situ forming hydrogels based on natural and synthetic polymers for potential application in cartilage repair <https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2015/RA/c4ra16411c> - fn1 // RSC Adv., **2015**, 5, 19715-19723. <https://doi.org/10.1039/C4RA16411C>.

7. Song D., Kang B., Zhao Z., Song Sh. Stretchable self-healing hydrogels capable of heavy metal ion scavenging. *RSC Adv.*, **2019**, 9, 19039-19047. <https://doi.org/10.1039/C9RA03443A>.
8. El Halah Amal; López-Carrasquero Francisco; Contreras Jesús. Applications of hydrogels in the adsorption of metallic ions. *Ciencia e Ingeniería*, **2018**, 39(1), 57-78. <https://www.redalyc.org/journal/5075/507555109006/507555109006.pdf> (po sostoyaniyu na 25.08.2021).
9. Baranovskij V.Yu., Ganev V.G., Petkova V.B., Vojcheva H.Ch., Dimitrov M.V. Gidrogeli na osnovе kompleksov polikarbonovyh kislot s agar-agarom. *Kolloid. zhurn.*, **2012**, 74(6), 675–679. ISSN: 0023-2912.
10. Wei-Min Cheng, Xiang-Ming Hu, Yan-Yun Zhao, Ming-Yue Wu, Zun-Xiang Hu and Xing-Teng Yu. Preparation and swelling properties of poly(acrylic acid-co-acrylamide) composite hydrogels, **2016**, <https://doi.org/10.1515/epoly-2016-0250>.
11. Pascual A., Tan J.P.K., Yuen A., Chan J.M.W., Coady D.J., Mecerreyes D., Hedrick J.L., Yang Y.Y., Sardon H. Broad-Spectrum Antimicrobial Polycarbonate Hydrogels with Fast Degradability. *Biomacromolecules*, **2015**, 16(4), 1169–1178. <https://doi.org/10.1021/bm501836z>.
12. Serrano-Aroca Á., Deb S. Acrylic-Based Hydrogels as Advanced Biomaterials. **2020**, ISBN: 978-1-78985-184-7, ISBN: 978-1-78984-711-6. <https://doi.org/10.5772/intechopen.77563>.
13. Budu G.V., Tkhoryak A.P. Kompleksoobrazovaniye serebra s nekotorymi geterotsikli-cheskimi aminami v vodnoetanolnykh rastvorakh. *Zhurn. neorg. Khimii*, **1980**, 25(4), 1006-1008.
14. Budu G.V., Nazarova L.V., Tkhoryak A.P. Kompleksoobrazovaniye serebra i kadmiya s geksametilentetraminom v vodnykh i vodno-organicheskikh rastvorakh. *Zhurn. neorgan. Khim.*, **1975**, 20(11), 2094-2097.
15. Amindzhanov A.A., Safarmamadov S.M., Mabatkadamova K.S. Kompleksnyye soyedineniya kadmiya(II) s 1-metil-2-merkaptimidazolom. *Doklady AN Respubliki Tadjikistan*, **2010**, 53(1), 40-44.

УДК 547.94; 548.737

СИНТЕЗ 1,2,3-ТРИАЗОЛО-ХИНОЛИЗИДИНОВ НА ОСНОВЕ ХИНОЛИЗИДИНОВОГО АЛКАЛОИДА ЛУПИНИНА

*Ж.С. Нурмаганбетов**, *О.А. Нуркенов*, *С.Д. Фазылов*,
Г.К. Мукушева, *А.М. Газалиев*, *З.М. Мулдахметов*

*ТОО «Институт органического синтеза и углекислотной химии Республики Казахстан»,
Караганда, Казахстан*

**E-mail: nzhangeldy@yandex.ru*

Резюме: Осуществлена модификация хинолизинового алкалоида лупинина с введением 1,2,3-триазолильных заместителей по гидроксиметиленовой группе в положении С-1 хинолизинового остова. Реакция лупинина с метансульфохлоридом в присутствии триэтиламина гладко приводила к метансульфонату лупинина, дальнейшая реакция которого с азидом натрия в ДМФА приводила к лупинилазиду. 1,3-Диполярным [4+2]-циклоприсоединением полученного азида к алкинам получены более устойчивые 1,2,3-триазоловые соединения. Взаимодействие лупинилазида с 2-этинилпиридином и со спиртами, содержащими терминальную ацетиленовую группу (пропаргиловым спиртом, 2-метилбут-3-ин-2-олом или гекс-5-ин-1-олом) гладко протекало в среде ДМФА. Реакции проводились в присутствии водного раствора CuSO_4 и аскорбата натрия в ДМФА и позволили с хорошими выходами синтезировать соответствующие 4-замещенные (1*S*,9*aR*)-1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)метил)октагидро-1*H*-хинолизины. Представлены результаты исследования особенностей строения синтезированных соединений методами ЯМР ^1H - и ^{13}C -спектроскопии, а также данными двумерных спектров COSY (^1H - ^1H) и HMQC (^1H - ^{13}C). Определены значения химических сдвигов, мультиплетность и интегральная интенсивность сигналов ^1H и ^{13}C в одномерных спектрах ЯМР. В спектрах всех синтезированных новых хинолизинотриазолов присутствует пик фрагментарного иона $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$ (150-151 у.е), соответствующий расщеплению молекулы по атому С-10 хинолизинового остова.

Ключевые слова: хинолизиновые алкалоиды, азиды, триазолы, реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения.

Citation: Nurmaganbetov Zh.S., Hurkenov O.A., Fazylov S.D., Mukusheva G.K., Gazaliyev A.M., Muldakhmetov Z.M. Synthesis of 1,2,3-triazolo-quinolizidines based on the quinolizidine alkaloid lupinine. *Chem. J. Kaz.*, **2021**, 3(75), 108–118. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.42>

1. Введение

Алкалоиды растений родов *Lupinus* и *Anabasis* обладают разнообразной биологической активностью, включая противовоспалительную, анальгетическую и антитромботическую, и представляют интерес в качестве ценных фармакофоров [1-3]. Значительное внимание уделяется получению синтетических производных доступных хинолизидиновых алкалоидов, в частности (-)-лупинина **1**, и изучению их биологической активности. По фармакологическому действию лупинин оказывает бактерицидное, незначительное седативное действие и обладает кратковременными глистогонными, гипотензивными свойствами. В [4,5] проведены фармакологические исследования [(4-нитробензилиден)-имино]лупинина и [(2,4-дигидроксibenзилиден)-имино]лупинина, которые проявили высокую антибиотическую активность в отношении чумного и холерного микробов. Для соединения 11-[(госсиполиден)-имино]лупинин показана высокая противоспидовая активность [5]. Среди известных производных лупинина наиболее изучены его эфиры [6], которые обладают выраженной противовирусной, противоопухолевой и гепатопротекторной активностью. Ряд эфиров лупинина проявил местноанестезирующее действие, а также противотуберкулезную и антихолинэстеразную активности [6]. На основе ω -хлорлупинана, ω -тиолупинана и ω -цианолупинана синтезирована группа производных алкалоида лупинина в качестве перспективных лигандов для сигма рецепторов центральной нервной системы, которые вовлечены в патогенез психических и моторных расстройств [7]. Поэтому интерес к лупинину и его новым производным все неослабевает. Одним из малоизученных и перспективных направлений модификации лупинина является получение его потенциально биоактивных триазоловых производных. Однако, в течение длительного времени синтез триазолов относился к энергоемким процессам, поэтому триазолы оставались труднодоступным классом соединений. Энергетический вклад одного 1,2,3-триазольного цикла составляет 168 кДж/моль [8], поэтому процессы синтеза этих соединений были весьма энергоемкими. За последние двадцать лет положение кардинальным образом изменилось в результате внедрения в практику органического синтеза диполярных апротонных растворителей и метода межфазного катализа [8-12]. Таким образом, поиск и разработка удобных методов модификации лупинина **1** для получения его потенциально биоактивных триазоловых производных представлял важную задачу.

2. Результаты и их обсуждение

В настоящей работе нами описывается синтез лупинил-азида и последующее получение его потенциально биологически активных производных, содержащих 1,2,3-триазольный заместитель. При взаимодействии лупинина **1** с метансульфохлоридом в присутствии триэтиламина в хлористом метиле при охлаждении гладко образуется ((1*R*,9*aR*)-остагидро-1*H*-хинолизин-1-ил)метил метансульфонат **2** в виде светло-коричневых

кристаллов (выход 93%). Взаимодействие соединения **2** с NaN_3 при нагревании в среде ДМФА проводило к образованию 1-(азидометил)октагидро-1*H*-хинолизина **3**. Методом колоночной хроматографии на силикагеле целевое соединение выделено с выходом 61% (схема 1).

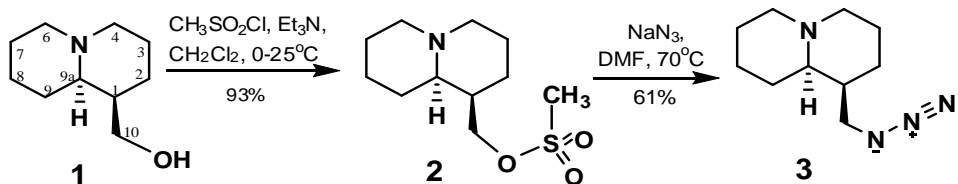


Схема 1 – Синтез азида лупинина **3**.

1,3-Диполярным [4+2]-циклоприсоединением полученного азида **3** к алкинам получили устойчивые 1,2,3-триазоловые соединения. Взаимодействие лупинилазида **3** с 2-этилпиридином **4a** и со спиртами, содержащими терминальную ацетиленовую группу (пропаргильовым спиртом **6a**, 2-метилбут-3-ин-2-олом **6b** или гекс-5-ин-1-олом **6c**), протекало в среде ДМФА при нагревании до 75°C в присутствии катализатора Шарплеса, который представлял собой систему аскорбата натрия (NaAsc) и медного купороса $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (контроль с помощью ТСХ) (схема 2). Достаточно высокие выходы конечных продуктов **5a**, **7a-c** может быть объяснено механизмом данного присоединения: образующаяся одновалентная медь при взаимодействии с обладающим кислотностью терминальным ацетиленом даёт ацетиленид, который селективно координируется с азидами с образованием замещенного триазола.

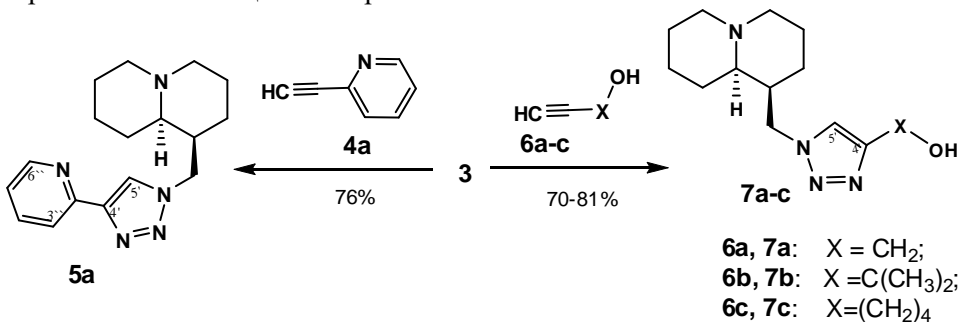


Схема 2 – Синтез 1,2,3-триазоло-хинолизидинов лупинина **5a**, **7a-c**.

Состав и строение синтезированных соединений подтверждены данными ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии и масс-спектрометрии. Присутствие азидного заместителя в структуре **3** подтверждается данными ИК спектра (интенсивная полоса поглощения при 2096 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям азидной группы).

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C синтезированных хинолизиновых 1,2,3-триазолов содержат характерный набор сигналов хинолизинового остова и соответствующего заместителя. В области сильного поля (δ 1.17–1.70 м.д.) расположены широкие мультиплетные сигналы с интегральной интенсивностью 8H, в состав которых входят протоны лупининового остова как аксиальной, так экваториальной ориентации (H-2a,e,8a,e,9a,e,3a,7a). Мультиплетный сигнал (δ 1.70–1.92 м.д.) принадлежит экваториально ориентированным протонам H-3,7. Далее резонируют аксиальные протоны 4,6 (δ 1.88–2.08 м.д.), узловой протон 9a (δ 2.05–2.18 м.д) и протон C-1 (δ 2.18–2.30 м.д). Протоны 4,6 экваториальной ориентации представлены узким мультиплетом в области (δ 2.80–2.88 м.д.). Протоны метиленовой группы H-10 резонируют в виде двух дублетов дублетов в области δ 4.51–4.65 м.д. Протону 1,2,3-триазольных циклов в спектрах ЯМР ^1H соединений **5a**, **7a-c** отвечает синглетный сигнал, расположенный в области δ 7.37–7.71 м.д. Атомам углерода триазольного цикла в спектрах ЯМР ^{13}C соответствуют сигналы при 119.3–122.4 (C-5) и 146.2–156.8 м. д. (C-4) дублет и синглет соответственно (запись спектров в режиме JMOD). Эти данные подтверждают образование 1,4-дизамещенных 1H-1,2,3-триазолов в результате CuAAC реакции.

Масс-спектры всех синтезированных соединений содержат пики молекулярных ионов различной интенсивности. Например, в спектрах хинолизинотриазолов **5a**, **7a-c** присутствует пик фрагментарного иона $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$ (150-151 у.е), соответствующий расщеплению молекулы по атому C-10 хинолизинового остова.

3. Заключение

В работе проведен поиск и разработаны оптимальные условия модификации структуры алкалоида лупинина по положению C-10 в его структуре с получением потенциально биоактивного 1,2,3-триазольного производного с высокими выходами. Получение конечных триазоловых продуктов осуществлялось в две стадии: синтезом промежуточного азидо лупинина и его 1,3-диполярным [4+2]-циклоприсоединением к различным алкинам. Реакции проводились в присутствии водного раствора CuSO_4 и аскорбата натрия в ДМФА и позволили с хорошими выходами синтезировать соответствующие 4-замещенные (1S,9aR)-1H-1,2,3-триазол-1-ил)метил)октагидро-1H-хинолизины. Синтезированные ранее не описанные новые производные лупинина с 1,2,3-триазольным фрагментом могут обеспечить дополнительные лиганд-рецепторные взаимодействия биологически активного субстрата, и тем самым, изменять селективность биологического действия субстрата. Строение новых соединений подтверждено спектральными методами.

4. Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на Фурье-спектрометре Vector-22 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометрах Bruker AV-400 (400 и 101 МГц соответственно), и Bruker DRX-500 (500 и 125 МГц соответственно). Спектры соединений записаны в CDCl_3 , сигнал которого ($\delta_{\text{C}} = 76.9$ м.д.) и остаточный сигнал CHCl_3 ($\delta_{\text{H}} = 7.24$ м.д.) использовали в качестве внутреннего стандарта.

Строение полученных соединений устанавливали на основе анализа спектров ЯМР ^1H и ^{13}C , мультиплетность сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C определяли по спектрам, записанным в режиме J-модуляции (JMOD). Отнесение сигналов в спектрах проведено с привлечением различных корреляционной спектроскопии ^1H - ^1H (COSY), и ^1H - ^{13}C (HMBC, HSQC) с привлечением литературных данных для хинолизинового остова. При описании спектров использовали нумерацию атомов остова, приведенную в структуре (1). Значения удельного вращения измерены на поляриметре PolAaG 3005. Масс-спектры высокого разрешения записаны на масс-спектрометре DFS ThermoScientific (температура испарителя 200–250 °С, ионизация ЭУ, 70 эВ). Температура плавления определена на термосистеме Mettler Toledo FP900. Спектрально-аналитические исследования проведены в Химическом сервисном центре коллективного пользования СО РАН.

Контроль за ходом реакций осуществлен методом ТСХ на пластинках Sorbfil UV-254 с использованием систем: хлороформ, хлороформ–этанол, 10:1. Проявление в иодной камере и в УФ свете. Продукты реакций выделены перекристаллизацией или с помощью колоночной хроматографии на силикагеле Acros (0.035–0.240 мм), элюенты CHCl_3 ; CHCl_3 –EtOH, 100:1→10:1).

Используемые в работе реагенты: азид натрия, 2-этилпиридин (4a), пропаргиловый спирт (6a), 2-метилбут-3-ин-2-ол (6b), гекс-5-ин-1-ол (6c) приобретены у фирмы Alfa Aesar. Растворители (хлороформ, ДМФА), а также Et_3N очищены по стандартным методикам; ДМФА дополнительно перегнан в токе аргона непосредственно перед проведением реакций.

((1R,9aR)-Октагидро-1H-хинолизин-1-ил)метил метансульфонат (2). К охлажденному ледяной баней раствору лупинина 1 (3.54 г 21 ммоль) и триэтиламина (6.36 г, 63 ммоль) в CH_2Cl_2 (200 мл) прибавляли по каплям раствор метансульфохлорида (4.8 г, 42 ммоль) в 20 мл CH_2Cl_2 . Реакционную массу перемешивали 30 мин при охлаждении до 0 °С и 6 ч при комнатной температуре, затем промывали насыщенным раствором хлорида натрия (2 × 20 мл), сушили над безводн. MgSO_4 , осушитель отфильтровывали, растворитель отгоняли в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (хлороформ, хлороформ–этанол, 50:1). Выход целевого продукта 4.84 г (93%), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 57–58 °С (из эфира). $[\alpha]_{\text{D}}^{25} - 21.6$ (с 1.4, CHCl_3). ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1184, 1336 (OSO_2), 2740, 2757, 2798 (хинолизидин). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J, Гц): 1.12–1.26 (1H, м, H-2a); 1.28–1.51 (5H, м,

H-2e,8a,8e,3a,7a); 1.54 (1H, м, H-9a); 1.59–1.77 (2H, м, H-3e,7e); 1.84–2.02 (5H, м, H-1,4a,6a,9e,9a); 2.73–2.80 (2H, м, H-4e,6e); 2.97 (3H, с, CH₃); 4.37 (1H, дд, $J = 10.6, J = 9.8$, H-10); 4.47 (1H, дд, $J = 10.6, J = 5.3$, H-10). Спектр ЯМР ¹³C (101 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 20.6 (C-3); 24.7; 25.4 (C-7,8); 26.3 (C-2); 29.8 (C-9); 37.0 (CH₃); 38.0 (C-1); 56.8; 57.1 (C-4,6); 64.0 (C-9a); 69.5 (C-10). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 248 (1), 247 (7), 153 (10), 152 (100), 150 (3), 98 (6). Найдено, m/z : 247.1238 [M]⁺. C₁₁H₂₁NO₃S. Вычислено, m/z : 247.1237.

(1S,9aR)-1-(Азидометил)октагидро-1H-хинолизин (3). Смесь соединения **2** (4.84 г, 20 ммоль) и азиды натрия 3.44 г (53 ммоль) в ДМФА (50 мл) перемешивали при 70 °С 5 ч (контроль ТСХ). Реакционную массу выливали на чашку Петри для свободного испарения растворителя на воздухе. Остаток растворяли в CH₂Cl₂, промывали насыщенным раствором хлорида натрия, сушили над безводн. MgSO₄, осушитель отфильтровывали, растворитель отгоняли в вакууме, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (хлороформ-этанол, 50:1). Выход целевого продукта 2.33 г (60%), светло-желтая подвижная жидкость. $[\alpha]_D^{26} -29.85$ (с 2.4, хлф). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1269, 2096 (N≡N), 2744, 2762, 2804 (хинолизидин). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (J , Гц): 1.12–1.26 (1H, м, H-2a); 1.30–1.57 (6H, м, H-8a,8e,9a,9e,3a,7a); 1.58–1.76 (3H, м, H-2e,3e,7e); 1.80–1.99 (4H, м, H-1,4a,6a,9a); 2.72–2.82 (2H, м, H-4e,6e); 3.42 (1H, дд, $J = 12.6, J = 9.6$, CH₂-10); 3.54 (1H, дд, $J = 12.6, J = 5.3$, CH₂-10). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 20.7 (C-3); 24.9 (C-8); 25.4 (C-7); 27.3 (C-2); 29.6 (C-9); 38.2 (C-1); 50.4 (C-10); 56.8; 57.2 (C-4,6); 64.3 (C-9a). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 194 (2), 153 (10), 152 (100), 137 (7), 136 (5), 98 (12), 84 (7), 83 (9), 82 (6), 55 (10), 41 (14). Найдено, m/z : 194.1528 [M]⁺. C₁₀H₁₈N₄. Вычислено, m/z : 194.1526.

Синтез соединений (5a, 7a-c) (общая методика). Смесь азиды **3** (0.29 г, 1.5 ммоль), замещенного ацетилену **4a, 6a-c** (1.35 ммоль), CuSO₄ × 5H₂O (0.017 г, 0.0675 ммоль) и аскорбата натрия (0.013 г, 0.0675 ммоль) в ДМФА (4 мл) перемешивали при 75 °С в течение 4-6 ч (контроль ТСХ). Выпавший при охлаждении осадок отфильтровывали, промывали гексаном, сушили и получали триазолы **5a, 7a-c**. Для выделения триазолов **5a, 7a-c** растворитель отгоняли в вакууме, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем (элюент - хлороформ, смесь хлороформа с этанолом, 10:1).

(1S,9aR)-1-[[4-(Пиридин-2-ил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил]метил]октагидро-1H-хинолизин (5a). Выход 0.30 г (76%). Белый порошок, т. пл. 132–133 °С. $[\alpha]_D^{25} - 25.6$ (с 1.1, хлф). ИК спектр, ν , см⁻¹: 709, 744, 787, 854, 1450, 1470, 1547, 1570, 1601, 3085, 3107 (C=C, C=N), 2762, 2806 (хинолизидин). Спектр ЯМР ¹H (500 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (J , Гц): 1.17–1.39 (3H, м, H-2a,2e,8a): 1.40–1.64 (5H, м, H-8e,9a,9e,3a,7a); 1.73–1.88 (2H, м, H-3e,7e); 1.88–2.04 (2H, м, H-4a,6a); 2.04–2.10 (1H, м, H-9a), 2.22–2.27 (1H, м, H-1); 2.82–2.87 (2H, м, H-4e,6e); 4.57 (1H, дд, $J = 13.6, J = 5.6$, H-10); 4.61 (1H, дд, $J = 13.6, J = 11.8$, H-10); 7.18 (1H, ддд, $J = 7.7, J = 4.9, J = 0.9$, H-5''); 7.74 (1H, тд, $J = 7.7, J = 1.9$, H-4''); 8.07 (1H, с, H-5'); 8.15 (1H, дт, $J = 7.7, J = 0.9$,

H-3''); 8.54 (1H, ддд, $J = 4.9$, $J = 1.9$, $J = 0.9$, H-6''). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 20.4 (C-3); 24.7; 25.5 (C-7,8); 26.1 (C-2); 29.8 (C-9); 39.1 (C-1); 48.5 (CH_2 -триазол); 57.0; 57.2 (C-4,6); 64.2 (C-9a); 120.1 (C-5''); 122.4 (C-5'); 122.6 (C-3''); 136.8 (C-4''); 148.0 (C-4'); 149.2 (C-6''); 150.3 (C-2''). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 298 (2), 297 (8), 152 (36), 151 (100), 150 (67), 138 (16), 136 (51), 122 (17), 110 (19), 96 (30), 83 (47), 55 (20), 41 (42). Найдено, m/z : 297.1945 $[\text{M}]^+$. $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_5$. Вычислено, m/z : 297.1948.

(1S,9aR)-1-[(4-(Гидроксиметил)-1,2,3-триазол-1-ил)метил]октагидро-1H-хинолизин (7a). Выход целевого продукта 0.35 г (77%), белый порошок, т.пл. 119–122 °С. $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ - 24.2 (c 0.8, хлф). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 796, 1443, 1466, 3116 (C=C, C=N), 1022, 1037, 1045, 1130 (C-O), 2736, 2759, 2800 (хинолизидин), 3310 (ОН). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.17–1.37 (3H, м, H-2a,2e,8a); 1.38–1.62 (5H, м, H-8e,9a,9e,3a,7a); 1.72–1.86 (м, 2H, H-3e,7e); 1.90–2.04 (2H, м, H-4a,6a); 2.06–2.14 (1H, м, H-9a), 2.18–2.22 (1H, м, H-1); 2.81–2.85 (м, 2H, H-4e,6e); 3.32 (1H, уш. с, ОН); 4.48 (1H, дд, $J = 13.3$, $J = 5.8$, H-10); 4.50 (1H, дд, $J = 13.3$, $J = 10.9$, H-10); 4.75 (2H, с, CH_2OH); 7.49 (1H, с, C-5'). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 20.5 (C-3); 24.7; 25.3 (C-7,8); 26.2 (C-2); 29.5 (C-9); 39.1 (C-1); 48.5 (C-10); 56.4 (CH_2OH); 56.8; 57.1 (C-4,6); 64.2 (C-9a); 122.1 (C-5'); 147.4 (C-4'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 251 (4), 250 (20), 152 (35), 151 (100), 150 (55), 136 (40), 111 (23), 110 (18), 96 (19), 83 (39), 55 (10), 41 (15). Найдено, m/z : 250.1786 $[\text{M}]^+$. $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, m/z : 250.1788.

(1S,9aR)-1-[(4-(2-гидроксипропан-2-ил)-1,2,3-триазол-1-ил)метил]октагидро-1H-хинолизин (7b). Выход целевого продукта 0.38 г (81%), белый кристаллический порошок, т.пл. 137–139 °С. $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ - 20.4 (c 0.8, хлф). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 748, 837, 858, 1442, 1460, 1538, 3128 (C=C, C=N), 1056, 1064, 1107, 1126, 1144 (C-O), 2767, 2808 (хинолизидин), 3423 (ОН). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.18–1.37 (3H, м, H-2a,2e,8a); 1.38–1.58 (5H, м, H-8e,9a,9e,3a,7a); 1.60 (6H, с, $2 \times \text{CH}_3$); 1.72–1.90 (2H, м, H-3e,7e); 1.91–2.05 (2H, м, H-4a,6a); 2.05–2.12 (1H, м, H-9a), 2.15–2.19 (1H, м, H-1); 2.67 (1H, уш.с, ОН); 2.80–2.86 (2H, м, H-4e,6e); 4.46 (1H, дд, $J = 13.2$, $J = 5.6$, H-10); 7.37 (1H, с, C-5'). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 22.0 (C-3); 26.2; 26.9 (C-7,8); 27.8 (C-2); 31.1 (C-9); 31.9 ($2 \times \text{CH}_3$); 40.7 (C-1); 49.9 (10); 58.4; 58.7 (C-4,6); 65.8 (C-9a); 69.9 (C-6'); 120.9 (C-5'); 156.8 (C-4'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 279 (3), 278 (13), 152 (33), 151 (100), 150 (54), 136 (35), 111 (17), 110 (14), 83 (28), 41 (15). Найдено, m/z : 278.2097 $[\text{M}]^+$. $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, m/z : 278.2101.

(1S,9aR)-1-[(4-(4-Гидоксибутил)-1,2,3-триазол-1-ил)метил]октагидро-1H-хинолизин (7c). Выход целевого продукта 0.28 г (70%), белый порошок, т.пл. 82–84 °С. $[\alpha]_{\text{D}}^{26}$ - 20.4 (c 1.2, хлф). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 788, 845, 904, 1443, 1454, 1483, 1537, 3058, 3124 (C=C, C=N), 1031, 1049, 1107, 1126 (C-O), 2762, 2802 (хинолизидин), 3404, 3444 (ОН). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.15–1.38 (3H, м, H-2a,e,8a); 1.38–1.67

(7H, м, H-8e,9a,9e,3a,7a); 1.67–1.85 (4H, м, H-3e,7e, CH₂); 1.85–2.29 (5H, м, H-4a,6a,9a,1,OH); 2.71 (2H, т, $J = 7.5$, CH₂); 2.83 (2H, м, H-4e,6e); 3.64 (2H, т, $J = 6.5$, CH₂OH); 4.45–4.56 (2H, м, H-10); 7.22 (1H, с, C-5'). Спектр ЯМР ¹³C (125 МГц, CDCl₃), δ, м. д.: 20.5 (C-3); 24.7; 25.4 (C-7,8); 26.2 (C-2); 25.2; 25.5 (CH₂); 29.5 (C-9); 32.3 (CH₂); 39.1 (C-1); 48.2 (C-10); 56.9; 57.2 (C-4,6); 62.3 (CH₂OH); 64.3 (C-9a); 121.2 (C-5'); 147.6 (C-4'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 293 (2), 292 (7), 152 (26), 151 (100), 152 (34), 138 (13), 136 (136), 96 (11), 83 (16), 41 (10). Найдено, m/z : 292.2259 [M]⁺. C₁₆H₂₈N₄O. Вычислено, m/z : 292.2258.

Финансирование: Работа выполнена в рамках проекта №AP08855567 по грантовому финансированию Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

Благодарность: Авторы благодарят сотрудников Химического исследовательского Центра коллективного пользования СО РАН за выполнение спектрально-аналитических исследований.

Information about authors:

Nurmaganbetov Zhangeldy Seitovich – Candidate of Chemical Sciences, Leading researcher of the Laboratory of synthesis of biologically active substances; e-mail: nzhangeldy@yandex.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-0978-5663>

Nurkenov Oralgazy Aktaevich – Doctor of chemical sciences, Professor; e-mail: nurkenov_oral@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2771-0411>

Fazylov Serik Drakhmetovich – Academician of National Academy of Sciences, Doctor of chemical sciences, Professor; e-mail: iosu8990@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4240-6450>

Mukusheva Gulim Kenesbekovna – Candidate of Chemical Sciences, Leading researcher of the Laboratory of synthesis of biologically active substances; e-mail: mukusheva1977@list.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6706-4816>

Gazaliev Arystan Maulenovich – Academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Deputy Director for Research; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2161-0329>

Muldakhmetov Zeinolla Muldakhmetovich – Academician of of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Doctor of Chemical Sciences, Professor; e-mail: iosu.rk@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9497-2545>

Литература

1. Michael J.P. Indolizidine and quinolizidine alkaloids. *Nat. Prod. Rep.*, **2007**, *24*, 191-222.
2. Ercoli M., Mina L., Canu Boido C., Boido V., Sparatore F., Armani U., Piana A. Synthesis of novel alkaloid derivatives from vinyl ether of lupinine and PH-addends. *II Farmaco*, **2004**, *59*, 101-108.
3. Konrath E.L., dos Santos Passos C.L., Klein-Junior C., Henriques A.T. Alkaloids as a source of potential anticholinesterase inhibitors for the treatment of Alzheimer's disease. *J. Pharm. Pharmacol.*, **2013**, *65*, 1701-1725.
4. Erdemoglu N., Ozkan S., Tosun F. Alkaloid profile and antimicrobial activity of *Lupinus angustifolius* L. alkaloid extract. *Phytochem. Rev.*, **2007**, *6*, 197-201.
5. Tlegenov R.T. Synthesis of 8-benzodioxane azomethines of the alkaloid lupinine. *Chemistry of natural compounds*, **2007**, *4*, 407-408.
6. Cowan A.Q., Cho D.J., Rosenson R.S. Importance of blood rheology in the pathophysiology of atherothrombosis. *Cardiovasc. drugs ther.*, **2012**, *26*, 339-348.

7. Sparatore A., Novelli F., Sparatore F. 6-Methyluracil Derivatives as Bifunctional Acetylcholinesterase Inhibitors for the Treatment of Alzheimer's Disease. *Helv. Chim. Acta*, **2004**, *87*, 580-592.

8. Каторов Д.В., Якушков А.В., Рудаков Г.Ф., Жилин В.Ф. Синтез энергоемких производных 1,2,3-триазолов из α -нитроазидов. *Успехи в химии и химической технологии*, **2005**, Т. 19, № 4, 39-41.

9. Batra N., Rajendran V., Agarwal D., Wadi I., Ghosh P.C., Gupta R.D., Nath M. Synthesis and antimalarial activity of sulfonamide-attached coumarin-[1,2,3]-triazoles. *Chemistry Select*, **2018**, *3*, 1545-1555.

10. Srinivas M., Pathania A.S., Mahajan P., Verma P.K., Chobe S.S., Malik F.A., Nargotra A., Vishwakarma R.A., Sawant S.D. Design and synthesis of 1,4-substituted 1H-1,2,3-triazoloquinazolin-4 (3H)-ones by Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition with PI3K γ isoform selective activity. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2018**, *28*, 1005-1010.

11. Finke A.O., Mironov M.E., Skorova A.B., Shults E.E. Copper-catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition reaction of spirofanederived azide for the preparation of modified solasodine alkaloid. *Chem. Heterocycl. Compd.*, **2018**, *54*, 411-416.

12. Sahu A., Agrawal R.K., Pandey R.K. Advance synthetic approaches to 1,2,3-triazole derived compounds: State of art 2004-2020. *Bioorg. Chem.*, **2019**, *88*, 1-18.

Түйіндеме

ХИНОЛИЗИДИНДІ ЛУПИНИН АЛКАЛОИДЫ НЕГІЗІНДЕ 1,2,3-ТРИАЗОЛ-ХИНОЛИЗИДИНДЕРДІҢ СИНТЕЗІ

Ж.С. Нурмаганбетов*, **О.А. Нуркенов**, **С.Д. Фазылов**,
Г.К. Мукушева, **А.М. Газалиев**, **З.М. Мулдахметов**

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан»,
Караганда, Казахстан

*E-mail: nzhangeldy@yandex.ru

Хинолизин қаққасының С-1 жағдайында гидроксиметилден тобы бойынша 1,2,3-триазолил орынбасарларын енгізе отырып, хинолизиндік алкалоид лупининді түрлендіру жүзеге асырылды. Триэтиламин қатысуымен метансульфохлоридпен лупининнің реакциясы лупинин метансульфонатына толық әкелді, оның әрі қарай ДМФА ерітіндісіндегі натрий азидімен реакциясы лупинилазидке әкелді. Алынған азидтің 1,3- алкиндерге дипольарлы [4+2]-циклдік қосылуы неғұрлым тұрақты 1,2,3-триазол қосылыстарын алуға мүмкіндік жасады. Лупинилазидтің 2-этинилпиридинмен және құрамында терминалды ацетилден тобы бар спирттермен (пропаргил спирті, 2-метилбут-3-ин-2-олмен немесе гекс-5-ин-1-олмен) өзара әрекеттесуі ДМФА ортасында оңай өтті. Реакциялар CuSO_4 сулы ерітіндісі мен натрий аскорбатының қатысуымен ДМФА-да жүргізілді және тиісті 4-алмастырылған (1*S*,9*aR*)-1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)метил)октагидро-1*H*-хинолизиндерді жақсы шығымдармен синтездеуге мүмкіндік берді. Синтезделген қосылыстардың құрылымдық ерекшеліктерін ЯМР ^1H - және ^{13}C -спектроскопия әдістерімен, сондай-ақ екі өлшемді COSY (^1H - ^1H) және НМҚС (^1H - ^{13}C) спектрлерінің деректерімен зерттеу нәтижелері ұсынылған. Химиялық ығысулардың мәндері, ^1H және ^{13}C сигналдарының мультиплеттілігі және интегралды қарқындылығы бір өлшемді ЯМР спектрлерінде анықталады. Барлық синтезделген жаңа хинолизидотриазолдардың спектрінде $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$ (150-151 ш.б.) фрагменттік ионының шыңы бар, ол молекуланың С-10 хинолизидинді қаққа атомы арқылы бөлінуіне сәйкес келеді.

Түйінді сөздер: хинолизинді алкалоидтар, азидтер, триазолдар, 1,3-диполярлы цикл қосылыстарының реакциясы.

Summary

SYNTHESIS OF 1,2,3-TRIAZOLO-QUINOLIZIDINES BASED ON THE QUINOLIZIDINE ALKALOID LUPININE

Zh.S. Nurmaganbetov*, O.A. Hurkenov, S.D. Fazylov,
G.K. Mukusheva, A.M. Gazaliyev, Z.M. Muldakhmetov

ТОО «Институт органического синтеза и углекислоты Республики Казахстан»,
Караганда, Казахстан

*E-mail: nzhangeldy@yandex.ru

The modification of the quinolysin alkaloid lupinine was carried out with the introduction of 1,2,3-triazolyl substituents for the hydroxymethylene group in the C-1 position of the quinolysin backbone. The reaction of lupinine with methanesulfochloride in the presence of triethylamine smoothly led to lupinine methanesulfonate, whose further reaction with sodium azide in DMFA led to lupinilazide. 1,3-Dipolar [4+2]-cycloaddition of the resulting azide to alkynes produced more stable 1,2,3-triazole compounds. The interaction of lupinilazide with 2-ethinylpyridine and with alcohols containing a terminal acetylene group (propargyl alcohol, 2-methylbut-3-in-2-ol or hex-5-in-1-ol) proceeded smoothly in the DMFA medium. The reactions were carried out in the presence of an aqueous solution of CuSO₄ and sodium ascorbate in DMFA and allowed the corresponding 4-substituted (1*S*,9*aR*)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl to be synthesized with good yields)methyl)octahydro-1*H*-quinolysins. The results of studying the structural features of synthesized compounds by ¹H - and ¹³C - NMR spectroscopy, as well as data from the two-dimensional COSY (¹H-¹H) and HMQC (¹H-¹³C) spectra are presented. The values of chemical shifts, multiplicity and integral intensity of ¹H and ¹³C signals in one-dimensional NMR spectra are determined. In the spectra of all synthesized new quinolizidinotriazoles, there is a peak of the fragmentary C₁₀H₁₇N ion (150-151 cu), corresponding to the cleavage of the molecule by the C-10 atom of the quinolizidine backbone.

Key words: quinolysin alkaloids, azides, triazoles, reaction of 1,3-dipolar cycloaddition.

References

1. Michael J.P. Indolizidine and quinolizidine alkaloids. *Nat. Prod. Rep.*, **2007**, *24*, 191-222.
2. Ercoli M., Mina L., Canu Boido C., Boido V., Sparatore F., Armani U., Piana A. Synthesis of novel alkaloid derivatives from vinyl ether of lupinine and PH-addends. *II Farmaco*, **2004**, *59*, 101-108.
3. Konrath E.L., dos Santos Passos C.L., Klein-Junior C., Henriques A.T. Alkaloids as a source of potential anticholinesterase inhibitors for the treatment of Alzheimer's disease. *J. Pharm. Pharmacol.*, **2013**, *65*, 1701-1725.
4. Erdemoglu N., Ozkan S., Tosun F. Alkaloid profile and antimicrobial activity of *Lupinus angustifolius* L. alkaloid extract. *Phytochem. Rev.*, **2007**, *6*, 197-201.
5. Tlegenov R.T. Synthesis of 8-benzodioxane azomethines of the alkaloid lupinine. *Chemistry of natural compounds*, **2007**, *4*, 407-408.

6. Cowan A.Q., Cho D.J., Rosenson R.S. Importance of blood rheology in the pathophysiology of atherothrombosis. *Cardiovasc. drugs ther.*, **2012**, 26, 339-348.
7. Sparatore A., Novelli F., Sparatore F. 6-Methyluracil Derivatives as Bifunctional Acetylcholinesterase Inhibitors for the Treatment of Alzheimer's Disease. *Helv. Chim. Acta*, **2004**, 87, 580-592.
8. Katorov D.V., Yakushkov A.V., Rudakov G.F., Zhilin V.F. Synthesis of energy-intensive derivatives of 1,2,3-triazoles from α -nitroazides. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*, **2005**, Vol. 19, No. 4, 39-41. (In Russ.).
9. Batra N., Rajendran V., Agarwal D., Wadi I., Ghosh P.C., Gupta R.D., Nath M. Synthesis and antimalarial activity of sulfonamide-attached coumarin-[1,2,3]-triazoles. *Chemistry Select*, **2018**, 3, 1545-1555.
10. Srinivas M., Pathania A.S., Mahajan P., Verma P.K., Chobe S.S., Malik F.A., Nargotra A., Vishwakarma R.A., Sawant S.D. Design and synthesis of 1,4-substituted 1H-1,2,3-triazoloquinazolin-4 (3H)-ones by Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition with PI3K γ isoform selective activity. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2018**, 28, 1005-1010.
11. Finke A.O., Mironov M.E., Skorova A.B., Shults E.E. Copper-catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition reaction of spiroolanederived azide for the preparation of modified solasodine alkaloid. *Chem. Heterocycl. Compd.*, **2018**, 54, 411-416.
12. Sahu A., Agrawal R.K., Pandey R.K. Advance synthetic approaches to 1,2,3-triazole derived compounds: State of art 2004-2020. *Bioorg. Chem.*, **2019**, 88, 1-18.

УДК 547.973:615.017

**НОВЫЕ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ
5-ГИДРОКСИ-7-МЕТОКСИ-2-ФЕНИЛХРОМАН-4-ОНА**

Г.М. Байсаров, С.М. Адекенов

*АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия»,
Караганда, Казахстан
E-mail: info@phyto.kz*

Резюме: Взаимодействие 5-гидрокси-7-метокси-2-фенилхроман-4-она с дибромалканами в ацетоне в присутствии карбоната калия протекает по схеме ретро-реакции Михаэля *O*-алкилирование и приводит к образованию соответствующих соответствующих 2-(бромалкокси)-6-гидроксиалконов (2) и (3) (выходы 72–75%). Увеличению выхода 2-(бромалкокси)-6-гидроксиалконов (2) и (3) способствует добавление избытка (1.2 экв.) дибромиды. Образование соединений (2) и (3) можно объяснить легкостью протекания ретро-реакции Михаэля пиранового цикла и последующим *O*-алкилированием образующегося халкона. Следует отметить, что результат нового превращения 5-гидрокси-7-метокси-2-фенилхроман-4-она (1) существенно зависит от природы дибромалкана. Строение синтезированных соединений подтверждены методами ИК-, ЯМР ¹H- и ¹³C-спектроскопии. Впервые изучено цитотоксическое, гепатопротекторное и противовоспалительное действие халконпроизводных соединений (2-3) в условиях *in vitro* и *in vivo*. В результате исследования цитотоксической активности на культуре клеток выявлено, что синтезированные соединения не проявляют цитотоксического действия. При изучении гепатопротекторного действия синтезированных соединений на культуре клеток HepG2 в концентрации 5 мг/мл активность проявило соединение (3). На основании полученных данных выявлено, что синтезированные соединения в концентрации 50 мг/кг обладают выраженной противовоспалительной активностью на модели острой экссудативной реакции и превышают препарат сравнения диклофенак натрия.

Ключевые слова: 5-гидрокси-7-метокси-2-фенилхроман-4-он, 2-(бромалкокси)халконы, цитотоксическая активность, гепатопротекторная активность, противовоспалительная активность.

Citation: Baisarov G.M., Adekenov S.M. New pharmacologically active compounds based on 5-hydroxy-7-methoxy-2-phenylchroman-4-one. *Chem. J. Kaz.*, **2021**, 3(75), 119–127. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.34>

1. Введение

В связи с широким спектром биологической активности одной из популярных моделей изучения структура-активность являются продукты вторичного метаболизма растений – флавоноиды. Это растительные фенольные соединения, структурную основу которых составляют 2 бензильных кольца (А и В), соединенных друг с другом гетероциклическим пираном или пироном (кольцо С). Экспериментальные и клинические исследования выявили их антиоксидантные, цитопротекторные, гепато-защитные, антигипоксические и многие другие эффекты, позволяющие накапливать фактический материал для последующего анализа взаимоотношения биологической активности со структурой соединения [1-3].

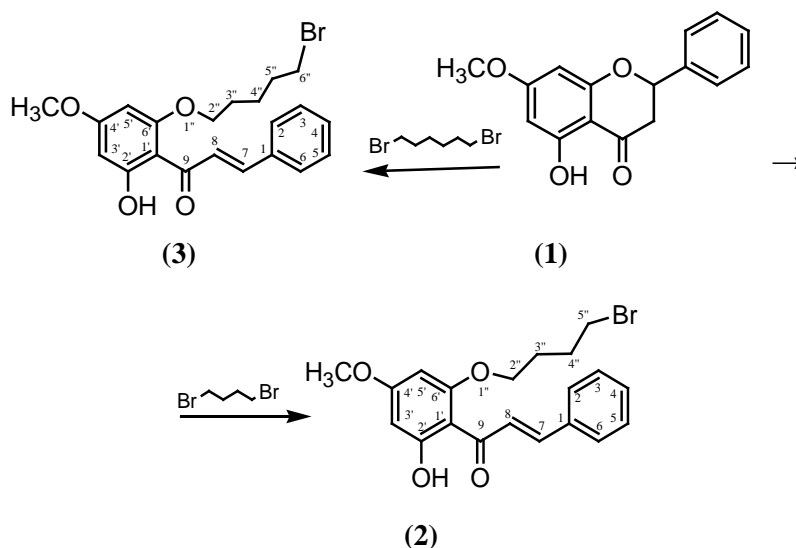
Развитие методов химической модификации фенольных соединений открывает новые возможности создания оригинальных агентов, обладающих специфической биологической активностью.

Взаимодействие 5-гидрокси-7-метокси-2-фенилхроман-4-она с дибромалканами в ацетоне в присутствии карбоната калия протекает по схеме ретро-реакции Михаэля *O*-алкилирование и приводит к образованию соответствующих 2-(бромалкокси)халконов (2-3). А также представляется актуальным изучение фармакологической активности синтезированных соединений в условиях *in vitro* и *in vivo*.

2. Результаты и обсуждение

Взаимодействие 5-гидрокси-7-метокси-2-фенилхроман-4-она (1) с дигалогеналканами (1,4-дибромбутаном, 1,5-дибромпентаном) в присутствии поташа в ацетоне протекает с образованием продуктов расщепления пиранового цикла – соответствующих 2-(бромалкокси)-6-гидроксиалконов (2) и (3) (выходы 72–75%). Увеличению выхода 2-(бромалкокси)-6-гидроксиалконов (2) и (3) способствует добавление избытка (1.2 экв.) дибромиды. Образование соединений (2) и (3) можно объяснить легкостью протекания ретро-реакции Михаэля пиранового цикла и последующим *O*-алкилированием образующегося халкона. Следует отметить, что результат нового превращения 5-гидрокси-7-метокси-2-фенилхроман-4-она (1) существенно зависит от природы дибромалкана.

Если взаимодействие 5-гидрокси-7-метокси-2-фенилхроман-4-она (1) с дибромалканами в ацетоне в присутствии поташа протекает селективно с образованием соединений (2) и (3), то реакция с 1,3-дибромпропаном протекает более сложно; конверсия 5-гидрокси-7-метокси-2-фенилхроман-4-она при этом составляет 55% (по данным спектра ЯМР ¹H реакционной смеси), при увеличении времени выдерживания и добавлении избытка дибромпропана наблюдается значительное образование побочных продуктов. Проведение реакции в присутствии других оснований (карбонат цезия, триэтиламин) также не приводит к успеху. Исходное вещество полностью превращается в олигомерное соединение.



Цитотоксическая активность синтезированных флавоноидов представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Цитотоксическая активность синтезированных соединений в концентрации 0.5 и 5 мг/мл на клетках почки ягнят

Культура клеток	(2E)-1-[2-(4-Бромбутокси)-6-гидрокси-4-метокси-фенил]-3-фенилпроп-2-ен-1-он (2)		(2E)-1-[2-[(5-Бромпентил)окси]-6-гидрокси-4-метокси-фенил]-3-фенилпроп-2-ен-1-он (3)		CCl ₄		Конт-роль	
	0.5 мг/мл	5 мг/мл	0.5 мг/мл	5 мг/мл	0.5 мг/мл	5 мг/мл	0.5 мг/мл	5 мг/мл
Почки ягнят	1.50±0.04	0.38±0.01	1.04±0.06	0.37±0.01	0.36±0.02	0.36±0.02	0.81±0.02	0.656±0.02
Клетки Vero	0.96±0.02	0.42±0.02	0.70±0.05	0.39±0.02	0.35±0.02	0.35±0.02	0.78±0.02	0.624±0.01

В результате исследования на культуре клеток (почки ягнят, Vero) было выявлено, что синтезированные соединения не оказывают цитотоксическое действие на культуры клеток. Так, как в дальнейшем синтезированные

соединения планируют использовать в изучении гепатопротекторного действия на культуре клеток печени, определена оптимально допустимая концентрация (0.5 мг/мл), при которой соединения не оказывают цитотоксическое действие на культуре клеток.

Результаты изучения гепатопротекторного действия синтезированных соединений в условиях *in vitro* на культуре клеток HepG2 представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Гепатопротекторная активность исследуемых веществ

Образец	Концентрация, мг/мл	Среднее значение ± станд. ошибка среднего
(2E)-1-[2-(4-Бромбутокси)-6-гидрокси-4-метокси-фенил]-3-фенилпроп-2-ен-1-он (2)	0.5	0.7098±0.0305
(2E)-1-{2-[(5-Бромпентил)окси]-6-гидрокси-4-метокси-фенил}-3-фенилпроп-2-ен-1-он (3)	0.5	0.6938±0.0509
CCl ₄	0.5	0.8441±0.1027
Карсил	0.5	0.8643±0.0471
(2E)-1-[2-(4-Бромбутокси)-6-гидрокси-4-метокси-фенил]-3-фенилпроп-2-ен-1-он (2)	5	0.6881±0.0408
(2E)-1-{2-[(5-Бромпентил)окси]-6-гидрокси-4-метокси-фенил}-3-фенилпроп-2-ен-1-он (3)	5	0.5828±0.0302
Карсил	5	0.4859±0.0125

Таким образом, при изучении гепатопротекторного действия синтезированных соединений на культуре клеток HepG2 в концентрации 5 мг/мл активность проявило соединение (3).

Противовоспалительная активность синтезированных соединений в условиях *in vivo* представлена в таблице 3.

Таблица 3 – Противовоспалительная активность исследуемых веществ

Исследуемый показатель	Контроль	Препарат сравнения «Диклофенак натрия»	(2E)-1-[2-(4-Бромбутокси)-6-гидрокси-4-метокси-фенил]-3-фенилпроп-2-ен-1-он (2)	(2E)-1-{2-[(5-Бромпентил)окси]-6-гидрокси-4-метокси-фенил}-3-фенилпроп-2-ен-1-он (3)
Доза, мг/кг	–	50	50	50
Масса животных, г	279.5±20.6	274.5±20.9	257.3±4.6	300.8±6.4
Количество экссудата, мл	4.5±1.6	3.8±1.4*	3.7±0.5*	3.2±0.7*
* P < 0.05 по сравнению с контролем.				

В результате проведенного эксперимента выявлено, что образцы (2) и (3) в дозе 50 мг/кг обладают выраженной противовоспалительной активностью на модели острой экссудативной реакции и превышают препарат сравнения диклофенак натрия в 1.2 раза.

3. Заключение

Таким образом, взаимодействие 5-гидрокси-7-метокси-2-фенилхроман-4-она с дибромалканами в ацетоне в присутствии карбоната калия протекает по схеме ретро-реакции Михаэля *O*-алкилирование и приводит к образованию соответствующих 2-(бромалкокси)халконов (2) и (3). В результате исследования цитотоксической активности на культуре клеток выявлено, что синтезированные соединения не проявляют цитотоксического действия. При изучении гепатопротекторного действия синтезированных соединений на культуре клеток HepG2 в концентрации 5 мг/мл активность проявило соединение (3). На основании полученных данных выявлено, что синтезированные соединения в концентрации 50 мг/кг обладают выраженной противовоспалительной активностью на модели острой экссудативной реакции и превышают препарат сравнения диклофенак натрия.

4. Экспериментальная часть

Ход реакции контролировали по ТСХ на пластинках Silufol (элюент петролейный эфир: этилацетат 4:2; проявление – опрыскивание 3%-ным раствором FeCl₃). Спектры ЯМР ¹H и ¹³C получали на спектрометре «JNM-ECA 500» с рабочей частотой – 500.13 МГц.

Идентификацию флавоноидов проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе Hewlett Packard Agilent 1100 Series в изократическом режиме, используя в качестве подвижной фазы ацетонитрил – кислота уксусная в соотношении 50:50. Скорость подачи элюента 0.5 мл/мин. Стальная колонка 150x4.6 мм. Сорбент Zorbax SB-C₁₈, размер частиц 5 мкм. Температура колонки – комнатная. Объем вводимой пробы 20 мкл, детектирование образцов осуществляли УФ-детектором при 254, 289 нм. Температуры плавления определяли на приборе «Hund Wetzlar». ИК-спектр снимали на приборе «Avatar 360 ESP». УФ-спектры – на «Cary 60 UV-Vis».

Взаимодействие 5-гидрокси-7-метокси-2-фенилхроман-4-она (1) с дибромалканами (общая методика). К раствору 0.50 г (1.85 ммоль) 5-гидрокси-7-метокси-2-фенилхроман-4-она (1) в 10 мл ацетона добавляли 0.37 г (2.70 ммоль) прокаленного K₂CO₃ и через 10 мин – 1.2 экв. (2.20 ммоль) соответствующего бромида. Реакционную смесь перемешивали в течение 7 ч при 50 °С, добавляли 10 мл ацетона и перемешивали еще 7 ч при 50°С. По охлаждении осадок отфильтровывали, промывали ацетоном (3×5 мл), объединенные фильтраты упаривали, остаток перекристаллизовывали из диэтилового эфира, выделили соединения (2–3).

(2E)-1-[2-(4-бромбутокси)-6-гидрокси-4-метокси-фенил]-3-фенилпроп-2-ен-1-он (2). Выход 72%. Т. пл. 87–89 °С.

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3412, 2954, 2925, 2854, 1631, 1581, 1564, 1463, 1444, 1425, 1400, 1344, 1217, 1157, 1110, 1033, 974, 817, 740, 694.

УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg \epsilon$): 213 (3.89), 300 (3.57), 339 (3.36).

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.96–2.07 (4H, м, 3",4"- CH_2); 3.30 (2H, т, $J = 6.2$, 5"- CH_2); 3.82 (3H, с, CH_3O); 4.06 (2H, т, $J = 6.4$, $\text{CH}-\text{CH}_2$); 5.92 (1H, д, $J = 2.0$, H-5'); 6.10 (1H, д, $J = 1.8$, H-3'); 7.34–7.42 (3H, м, H-3,4,5); 7.57 (2H, д, $J = 7.2$, H-2,6); 7.73 (1H, д, $J = 15.6$, 8-CH); 7.85 (1H, д, $J = 15.6$, 7-CH); 14.17 (1H, с, OH).

Спектр ЯМР ^{13}C (125,7 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 28.0 (C-4"); 29.3 (C-3"); 31.1 (C-5"); 55.6 (CH_3O); 68.0 (C-2"); 91.8 (C-3'); 93.9 (C-5'); 106.4 (C-1'); 127.9 (C-8); 128.2 (C-2,6); 128.9 (C-3,5); 130.1 (C-4); 135.4 (C-1); 141.9 (C-7); 161.6 (C-2'); 166.2 (C-6'); 168.2 (C-4'); 192.7 (C-9).

Найдено, %: С 59.39; Н 5.38; Br 20.00. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{BrO}_4$.

Вычислено, %: С 59.27; Н 5.22; Br 19.72.

(2E)-1-{2-[(5-бромпентил)окси]-6-гидрокси-4-метокси-фенил}-3-фенилпроп-2-ен-1-он (**3**). Выход 75%. Т. пл. 114–115 °С.

ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3453, 2954, 2925, 2854, 1612, 1579, 1460, 1425, 1340, 1280, 1217, 1203, 1163, 1110, 862, 829, 780, 745, 700.

УФ спектр, $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\lg \epsilon$): 214 (3.70), 298 (3.39), 340 (3.22).

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 1.55–1.61 (2H, м, 4"- CH_2); 1.98–2.05 (4H, м, 3",5"- CH_2); 3.19 (2H, т, $J = 6.4$, 6"- CH_2); 3.80 (3H, с, CH_3O); 4.01 (2H, т, $J = 6.7$, 2"- CH_2); 5.90 (1H, д, $J = 2.0$, H-5'); 6.10 (1H, уш. с, H-3'); 7.35–7.42 (3H, м, H-3,4,5), 7.57 (2H, д, $J = 7.2$, H-2,6), 7.71 (1H, д, $J = 15.8$, 8-CH), 7.90 д (1H, д, $J = 15.8$, 7-CH), 14.22 (1H, с, OH).

Спектр ЯМР ^{13}C (125,7 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 28.0 (C-4"); 30.0, 30.2 (C-3",5"); 32.0 (C-6"); 55.6 (CH_3O); 68.0 (C-2"); 91.8 (C-3'); 93.8 (C-5'); 106.9 (C-1'); 127.9 (C-8); 128.2 (C-2,6); 128.9 (C-3,5); 130.1 (C-4); 135.6 (C-1); 141.8 (C-7); 161.6 (C-2'); 166.2 (C-6'); 168.2 (C-4'); 192.8 (C-9).

Найдено, %: С 60.19; Н 5.58; Br 19.02. $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{BrO}_4$.

Вычислено, %: С 60.15; Н 5.53; Br 19.06.

Для исследования цитотоксической активности использован монослой клеток почки ягнят в 96-луночных планшетах. Клетки культивировали в среде ПСП с добавлением 200 mM L-глутамин, 10% телячьей сыворотки, 100 Ед/мл пеницилина и 100 мкг/мл стрептомицина. Клетки инкубировали при 37°С в атмосфере 5% CO_2 .

Исследуемые вещества и тетрахлорметан (CCl_4), вносили через 24 часа культивирования клеток. Культуру клеток с препаратами инкубировали при 37°С в течении 48 часов, после чего среду удаляли, в лунку вносили 200 мкл ростовой среды без сыворотки, добавляли 20 мкл готового раствора МТТ (исходная концентрация 5 мг/мл в фосфатном буфере). Время инкубации с нитросиним тетразолием – 4 часа в термостате. Затем среду удаляли, образовавшийся нерастворимый формазан экстрагировали добавлением 150 мкл ДМСО. Осадок респендировали и 10-15 мин инкубировали в темноте при комнатной температуре. Оптическую плотность регистрирова-

ли при длине волны 57 нм на спектрофотометре «StarFax 2000». Оценку результатов МТТ проводили путем сопоставления оптической плотности в опытных и контрольных лунках.

Для изучения гепатопротекторной активности использована культура клеток HepG2 в 96 луночных планшетах. Клетки культивировали в среде ЕМЕМ с добавлением 200 мМ глутамин, 10% эмбриональной сыворотки КРС, 100 ед/мл пенициллина, 100 мкг/мл стрептомицина и 2,5 мкг/мл амфотерицина В. Клетки инкубировали при 37 °С в атмосфере 5% CO₂. Вещества вносили через 24 часа культивирования клеток. Все образцы предварительно растворили в ДМСО. После разведения образцов питательной средой их фильтровали через мембранные фильтры с диаметром пор 0,22 мкм и использовали в концентрациях 1, 5 мг/мл.

В качестве гепатотоксического агента использовали тетрахлорметан (CCl₄), который добавили во все лунки в концентрации 0,1%. Препарат сравнения гепатопротектор растительного происхождения «Карсил» в той же концентрации, что и исследуемые образцы. Контрольные группы составили клетки, содержащие аналогичные концентрации ДМСО и CCl₄. Культуру клеток с препаратами инкубировали при 37 °С в течении 72 часов после чего в среду добавили 20 мкл готового раствора МТТ (исходная концентрация 5 мг/мл в фосфатном буфере). Время инкубации с МТТ составляет 4 часа при 37 °С. Затем удалили образовавшийся нерастворимый формазан добавлением 100 мкл ДМСО в течение 15 мин при комнатной температуре. Оптическую плотность регистрировали при длине волны 492 нм на спектрофотометре «StarFax 2100». Оценку результатов теста МТТ проводили путем сопоставления оптической плотности в опытных и контрольных лунках.

Острую экссудативную реакцию (перитонит) вызывали внутрибрюшинным введением 1% раствора уксусной кислоты в объеме 1 мл на 100 г массы тела крыс. Через 3 часа животных забивали, вскрывали брюшную полость, собирали экссудат и оценивали его объем. Исследуемые халконпроизводные (2-3) изучали в дозе 50 мг/кг при пероральном введении в виде крахмальной слизи. Препарат сравнения диклофенак натрия изучали в дозе 50 мг/кг. Контрольные животные получали эквивалентное количество крахмальной слизи. Исследуемые объекты вводили однократно за 1 час до введения 1% раствора уксусной кислоты. Статистическая обработка результатов проводится с использованием пакета программ «Statistica 6.0».

Information about authors:

Baisarov G.M. – JSC “International Research and Production Holding “Phytochemistry”, Karaganda, Kazakhstan; e-mail: info@phyto.kz

Adekenov S.M. – JSC “International Research and Production Holding “Phytochemistry”, Karaganda, Kazakhstan; e-mail: info@phyto.kz; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001>

Список литературы

1. Farhadi F., Khameneh B., Iranshahi M., Iranshahy. M. Antibacterial activity of flavonoids and their structure–activity relationship: An update review. *Phytotherapy Research*, **2019**, 33, 13- 40. DOI.org/10.1002/ptr.6208.
2. Guohua Cao, Emin Sofic, Ronald L. Prior, Antioxidant and Prooxidant Behavior of Flavonoids: Structure-Activity Relationships. *Free Radical Biology and Medicine*, **1997**, 22(5), 749-760. DOI.org/10.1016/S0891-5849(96)00351-6.
3. Kumar S., Pandey A.K. Chemistry and Biological Activities of Flavonoids: An Overview. *Scientific World Journal*, **2013**, 162-175. DOI: 10.1155/2013/162750.
4. Chen X., Mukwaya E., Wong MS., Zhang Y. A systematic review on biological activities of prenylated flavonoids. *Pharmaceutical Biology*, **2014**, 52(5), 655-660. DOI: 10.3109/13880209.2013.853809.
5. Czaplińska M., Czepas J., Gwoździński K. Structure, antioxidative and anticancer properties of flavonoids. *Postepy Biochem*, **2012**, 58(3), 235-244.
6. Luk'ianova L.D., Germanova E.L., Lysko A.I. Energotropic, antihypoxic, and antioxidative effects of flavonoids. *Vestnik Rossiiskoi Akademii Meditsinskikh Nauk*, **2007**, 2, 55-62.
7. Górniak I., Bartoszewski R., Króliczewski J. Comprehensive review of antimicrobial activities of plant flavonoids. *Phytochem Rev*, **2019**, 18, 241-272 DOI.org/10.1007/s11101-018-9591-z.
8. Chiruta C., Schubert D., Dargusch R., Maher P. Chemical Modification of the Multitarget Neuroprotective Compound Fisetin. *Journal of Medicinal Chemistry*, **2011**, 55(1), 378-389. DOI: 10.1021/jm2012563.
9. Marais J.P.J., Ferreira D., Slade D. Stereoselective synthesis of monomeric flavonoids. *Phytochemistry*, **2005**, 66(18), 2145-2176. Doi:10.1016/j.phytochem.2005.03.0.
10. Wen L., Jiang Y., Yang J., Zhao Y., Tian M., Yang, B. Structure, bioactivity, and synthesis of methylated flavonoids. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **2017**, 1398, 120-129. DOI.org/10.1111/nyas.13350.

Түйіндеме

5-ГИДРОКСИ-7-МЕТОКСИ-2-ФЕНИЛХРОМАН-4-ОН НЕГІЗІНДЕГІ ЖАҢА ФАРМАКОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ ҚОСЫЛЫСТАР

Ғ.М. Байсаров, С.М. Әдекенов*

«Фитохимия» халықаралық ғылыми-өндірістік холдингі» АҚ, Қарағанды, Қазақстан

*E-mail: info@phyto.kz

5-гидрокси-7-метокси-2-фенилхроман-4-онның дибромалкандармен калий карбонатының қатысуымен ацетондағы әрекеттесуі *O*-алкилдену Михаэль ретро-реакция тәсімі бойынша өтеді және тиісті 2-(бромалкокси)халкондардың түзілуіне әкеледі. Синтезделген қосылыстардың құрылысы ИҚ-, ЯМР ¹H- және ¹³C-спектроскопия әдістерімен расталды. Алғаш рет *in vitro* және *in vivo* жағдайларында халкон туынды қосылыстардың (2-3) цитотоуытты, гепатопротекторлық және қабынуға қарсы әсері зерттелді.

Түйінді сөздер: 5-гидрокси-7-метокси-2-фенилхроман-4-он, 2-(бромалкокси)халкондар, цитотоуытты белсенділік, гепатопротекторлық белсенділік, қабынуға қарсы белсенділік.

Summary

NEW PHARMACOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS BASED ON 5-HYDROXY-7-METHOXY-2-PHENYLCHROMAN-4-ONE

G.M. Baisarov, S.M. Adekenov*

JSC “International Research and Production Holding “Phytochemistry”, Karaganda, Kazakhstan

*E-mail: info@phyto.kz

The reaction of 5-hydroxy-7-methoxy-2-phenylchroman-4-one with dibromoalkanes in acetone in the presence of potassium carbonate proceeds according to the Michael's retro-reaction O-alkylation and leads to the formation of the corresponding 2-(bromoalkoxy) chalcones. The structure of the synthesized compounds was confirmed by IR-, ¹H- and ¹³C-NMR spectroscopy. The cytotoxic, hepatoprotective and anti-inflammatory effects of chalcone derivatives (2-3) were studied for the first time *in vitro* and *in vivo*.

Key words: 5-hydroxy-7-methoxy-2-phenylchroman-4-one, 2-(bromoalkoxy)chalcones, cytotoxic activity, hepatoprotective activity, anti-inflammatory activity.

References

1. Farhadi F., Khameneh B., Iranshahi M., Iranshahi M. Antibacterial activity of flavonoids and their structure–activity relationship: An update review. *Phytotherapy Research*, **2019**, *33*, 13- 40. DOI.org/10.1002/ptr.6208.
2. Guohua Cao, Emin Sofic, Ronald L. Prior, Antioxidant and Prooxidant Behavior of Flavonoids: Structure-Activity Relationships. *Free Radical Biology and Medicine*, **1997**, *22*(5), 749-760. DOI.org/10.1016/S0891-5849(96)00351-6.
3. Kumar S., Pandey A.K. Chemistry and Biological Activities of Flavonoids: An Overview. *Scientific World Journal*, **2013**, 162-175. DOI: 10.1155/2013/162750.
4. Chen X., Mukwaya E., Wong MS., Zhang Y. A systematic review on biological activities of prenylated flavonoids. *Pharmaceutical Biology*, **2014**, *52*(5), 655-660. DOI: 10.3109/13880209.2013.853809.
5. Czaplińska M., Czepas J., Gwoździński K. Structure, antioxidative and anticancer properties of flavonoids. *Postepy Biochem*, **2012**, *58*(3), 235-244.
6. Luk'ianova L.D., Germanova E.L., Lysko A.I. Energotropic, antihypoxic, and antioxidative effects of flavonoids. *Vestnik Rossiiskoi Akademii Meditsinskikh Nauk*, **2007**, *2*, 55-62.
7. Górniak I., Bartoszewski R., Króliczewski J. Comprehensive review of antimicrobial activities of plant flavonoids. *Phytochem Rev*, **2019**, *18*, 241-272 DOI.org/10.1007/s11101-018-9591-z.
8. Chiruta C., Schubert D., Dargusch R., Maher P. Chemical Modification of the Multitarget Neuroprotective Compound Fisetin. *Journal of Medicinal Chemistry*, **2011**, *55*(1), 378-389. DOI: 10.1021/jm2012563.
9. Marais J.P.J., Ferreira D., Slade D. Stereoselective synthesis of monomeric flavonoids. *Phytochemistry*, **2005**, *66*(18), 2145-2176. Doi:10.1016/j.phytochem.2005.03.0.
10. Wen L., Jiang Y., Yang J., Zhao Y., Tian M., Yang, B. Structure, bioactivity, and synthesis of methylated flavonoids. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **2017**, *1398*, 120-129. DOI.org/10.1111/nyas.13350.

МАЗМҰНЫ – СОДЕРЖАНИЕ – CONTENTS

<i>Жүсіпбеков Ө.Ж., Нұрғалиева Г.О., Баяхметова З.К., Шакирова А.Қ.</i> Құрамында гуматы бар жаңа композициялық өнімдерді алу.....	3
<i>Умерзакова М.Б., Сариева Р.Б., <u>Кравцова В.Д.</u></i> Модифицированные различными добавками арилалициклические сополиимиды и композиционные пленки на их основе.....	19
<i>Қайыңбаева Р.Ә., Қожабекова Н.Н., Сұлтанбаева Г.Ш., Ағатаева А.А., Чернякова Р.М., Жүсіпбеков Ө.Ж.</i> Шанқанай цеолитінің сорбциялық қасиеттеріне модификаторлар табиғатының әсері.....	36
<i>Құрманалиев М.Қ., Женисбек Ш.</i> Негіздегі төмен аниониттердегі мыс және никель иондары сорбциясының ерекшеліктері.....	47
<i>Dauletbakov A.A., Belyankova E.O., Tursynbek S.Y., Anapiyayev B.B., Zolotareva D.S., Ten A.Yu., Zazybin A.G.</i> Conventional and nonconventional methods of synthesis and growth-stimulating activity of 3-chloro-n,n-diethyl-n-(2-(mesitylamino)-2-oxoethyl)propan-1-aminium iodide.....	58
<i>Nurkenov O.A., Fazylov S.D., Mukusheva G.K., Minayeva Ye.V., Kulakov I.V., Nurmaganbetov Zh.S., Kishkentaeva A.S., Zhasymbekova A.R.</i> Hybrid molecules based on alkaloids.....	67
<i>Адекенов С.М.</i> Растительные вещества – потенциальный источник оригинальных антивирусных средств.....	83
<i>Жунусбекова Н.М., Искакова Т.К., Чинибаева Н.С., Қусаинова Г.К., Худайбергенов Н.С.</i> Получение сорбционного материала для извлечения ионов металлов из водных растворов.....	97
<i>Нурмаганбетов Ж.С., Нуркенов О.А., Фазылов С.Д., Мукушева Г.К., Газалиев А.М., Мұлдахметов З.М.</i> Синтез 1,2,3-триазоло-хинолизидинов на основе хинолизидинового алкалоида лупинина.....	108
<i>Байсаров Г.М., Адекенов С.М.</i> Новые фармакологически активные соединения на основе 5-гидрокси-7-метокси-2-фенилхроман-4-она.....	119

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 поддаваться 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 ^1H и ^{13}C .

Данные рентгеноструктурного анализа представляются в виде **рисунков** и **таблиц**. Все **новые соединения**, данные РСА 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*-кислол. 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, H₂O, 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 (микромметр, микрон); нм (наномметр, миллимикрон); пм (пикомметр); 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/см³, 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, С₅Н₅Н·НCl). Пример записи констант и данных элементного анализа: т.кип. 78°C (100 мм рт. ст.), т.пл. 50°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. С_aН_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), ν , см⁻¹: 1650 (C=N), 3200–3440 (O–H). УФ спектр (EtOH), λ_{max} , нм (lg ϵ): 242 (4.55), 380 (4.22).

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C. 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(CH₂CH₃)₂); для положения заместителей использовать обозначения 3-CH₃; для обозначения положения атомов – C-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 ¹³C отнесение конкретного сигнала к конкретному атому углерода приводится только тогда, когда определение проведено на основе двумерных экспериментов.

Примеры записи:

Спектр ЯМР¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 0.97 (3H, т, $J = 7.0$, CH₃); 3.91 (2H, к, $J = 7.0$, COOCH₂); 4.46 (2H, д, $J = 6.1$, NCH₂); 7.10–7.55 (6H, м, H-6,7,8, NCH₂CCH₃); 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 ЯМР¹³C (100 МГц, DMSO- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 36.3 (CH₂CH₃); 48.5 (C-5); 62.3 (CH₂CH₃); 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 ($I_{\text{отн}}$, %): 386 $[M]^+$ (36), 368 $[M-H_2O]^+$ (100), 353 $[M-H_2O-CH_3]^+$ (23).

Масс-спектр (ХИ, 200 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 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 *др.* 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 (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., Sveshnikov 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. 6th 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*. 4th ed. New York, Wiley, 1974. 521 p. (Russ. ed.: Timoshenko S.P., Iang D.Kh., Uiver U. *Kolebaniia v inzhenerenom 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]. PatentRF, 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.¹, Nurgaliyeva G.O.^{1}, Baiakhmetova Z.K.¹, Aizvert L.G.²*

¹JSC «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Almaty, Kazakhstan

²Scientific 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

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 (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/razrabotka-nauchnykh-osnov-primeneniya-guminovykh-veshchestv-dlya-likvidatsii-posledstvii> (accessed on 2 April 2021).

9. Teas Ch., Kalligeros S., Zanicos 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. Luxemburg, *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 neftezagrjaznennykh gruntov, sposob obezvrezhivaniya otrabotannykh burovnykh 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 қауымдас-тығы" (European Association of Science Editors – EASE) (<http://www.ease.org.uk>) және "Ғылыми жарияланымдар әдеби 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)) (<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 27.09.2021.
Формат 70x100¹/₁₆. 9,5 п.л. Бумага офсетная. Тираж 500.