

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»

4 (76)

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2021 г.

ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 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. (Канада); **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 (Қазақстан Республикасы); **К.Д. Мустафинов** (бас ғылыми хатшысы).

«Қазақстанның химия журналы»

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

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

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

2003 жылы құрылған. Жылына 4 рет шығады.

Редакцияның мекен-жайы: 050010 (A26F3Y1), Қазақстан Республикасы, Алматы қ.,
Ш. Уалиханов көшесі, 106. тел. 8 (727) 291-24-64, 8 (727) 291-59-31.
ics_rk@mail.ru

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

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

Главный редактор

Генеральный директор

Д. Е. Фишер, к.х.н.

Редакционная коллегия:

У.Ж. Джусипбеков, проф., д.т.н., член-корр. НАН РК (Республика Казахстан);
Б.Н. Абсадыков, проф., д.т.н., член-корр. НАН РК (Республика Казахстан);
А.Р. Хохлов, проф., д.ф.-м.н., акад. РАН (Россия); **М.П. Егоров**, проф., д.х.н., акад. РАН (Россия); **В.С. Солдатов**, проф., д.х.н., акад. НАН Беларуси (Беларусь);
М.Ж. Журинов, проф., д.х.н., акад. НАН РК (Республика Казахстан);
И.К. Бейсембетов, проф., д.э.н., акад. НАН РК (Республика Казахстан);
К.Д. Пралиев, проф., д.х.н., акад. НАН РК (Республика Казахстан); **Д.Х. Халиков**, проф., д.х.н., акад. АН Республики Таджикистан (Таджикистан); **В.М. Дембицкий**, проф., д.х.н., акад. РАЕН (Канада); **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**, PhD, (Республика Казахстан); **К.Д. Мустафинов** (ответственный 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. Fischer, 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 (Canada); **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**, 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

УДК 541.183 + 66.081

ВЛИЯНИЕ НОРМЫ ГЕКСАЦИАНОФЕРАТА ЖЕЛЕЗА НА ЕГО СОРБИЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ СЕРЕБРА, ИНДИЯ И ГАЛЛИЯ

*А.А. Агатаева**, *У.Ж. Джусипбеков*, *Р.М. Чернякова*,
Р.А. Кайынбаева, *Н.Н. Кожобекова*, *А.М. Набиева*

АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан
E-mail: aktolkynabduali@gmail.com

Резюме: Переработка фосфоритов на элементный фосфор сопровождается образованием отхода – котрельного «молока», в котором присутствуют индий, галлий, серебро. Данный отход можно рассматривать в качестве дешевого сырьевого получения редких и благородных металлов. В научной литературе имеются данные о сорбционной способности гексацианоферрата железа, обладающего кристаллической решеткой с диаметром каналов от 3.0 до 3.5Å. Исследование процесса сорбции в модельной системе $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Ag}^+ - \text{In}^{3+} - \text{Ga}^{3+} - \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от нормы гексацианоферрата железа (сорбента). Исходную концентрацию ионов серебра, индия и галлия и их остаточное содержание в растворах определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре «PerkinElmer Analyst 400» (США). Микроструктуру исходного гексацианоферрата железа и гексацианоферрата железа, после сорбции исследовали на СЭМ «CarlZeissFESEM» и JEOL марки «JXA-8230»(Япония). При соотношении к Т:Ж равным 1,75-2,5:100 степень сорбции Ag^+ гексацианоферратом железа составляет 99,5 и 99,8 %. Наиболее высокую степень сорбции (96.75%) ионов In^{3+} можно получить сорбентом массой 3 г на 100 г раствора при 60 °С. Высокая степень сорбции катионов Ga^{3+} достигается при низком (0.5:100 масс. ч.) и высоком (3:100 масс. ч.) расходе гексацианоферрата железа. Выявлено, что гексацианоферрат железа проявляет сорбционные свойства одновременно по отношению к моно- и трехвалентным металлам, и установлены основные закономерности их сорбции.

Ключевые слова: сорбция, гексацианоферрат железа, катионы, степень сорбции, норма сорбента, котрельное «молоко».

Citation: *Agatayeva A.A., Jussipbekov U.Zh., Chernyakova R.M., Kaiynbayeva R.A., Kozhabekova N.N., Nabyeva A.M.* Influence of the rate of iron hexatitanoferrate on its sorption ability in relation to silver, indium and gallium cations. *Chem. J. Kaz.*, **2021**, 4(76), 5–14. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.45>

1. Введение

При производстве элементарного фосфора в процессе электротермической переработки фосфоритов с предварительной агломерацией фосфатного сырья образуются побочные продукты, значительная часть которых представлена котрельным «молоком» (КМ). КМ наряду с фосфором содержит целый ряд полезных компонентов, в том числе цветные, редкие и благородные металлы (Ag, In, Ga и др.). Кроме того в состав КМ входят цианосодержащие соединения. Из-за отсутствия технологии по извлечению редких и благородных металлов, а также цианосодержащих соединений они безвозвратно теряются. Наличие в КМ таких соединений позволяет рассматривать его как сырье для комплексной переработки с получением серебра, индия, галлия и комплексных соединений, в частности ферроцианидов ряда металлов, которые находят самое широкое применение. Среди ферроцианидных соединений выделяются гексацианоферраты железа.

Большинство комплексных солей с анионами $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, именуемых ферри-и ферроцианидами металлов, характеризуются ионообменными свойствами. В кислых средах при низком pH проявляют максимальную адсорбционную способность, а при высоком значении pH обладают более низкой степенью адсорбции [1-2]. Они широко используются для очистки жидких отходов и радиоактивно загрязненных сред от катионов цезия и других тяжелых металлов [5-10].

Известно, что железо-цианидные комплексы, иммобилизованные, хотя и в умеренном количестве на различных поверхностях, включая глины, гидроксидов железа и алюминия, органические вещества и даже кварцевый песок, могут сорбировать катионы [11-12].

Гексацианоферрат железа является комплексным соединением с цеолитовым типом кристаллической структуры, каналы которого характеризуются диаметром не менее 3.0-3.5Å [13,14], вследствие чего он способен соосаждать катионы с достаточно большим диаметром, например меди (II) [15], и сорбировать органические вещества [16]. Поскольку ферроцианид железа способен к комплексообразованию, соосаждению и проявляет сорбционные свойства к катионам, то нельзя исключить возможности его применения в качестве сорбента для выделения благородных и редких металлов из жидкой фазы котрельного «молока». При этом гексацианоферрат железа можно получать также из жидкой фазы из КМ [17]. Однако учитывая, что жидкая фаза котрельного «молока» является солевой системой сложного состава, поэтому для исключения влияния примесей, присутствующих в сырье, возникла необходимость исследовать процессы, протекающие при выделении благородных и редких металлов с применением гексацианоферрата железа в качестве сорбента, на модельной системе « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Ag}^+ - \text{In}^{3+} - \text{Ga}^{3+} - \text{H}_2\text{O}$ ».

2. Результаты и обсуждение

Исследование сорбции гексацианоферратом железа катионов Ag^+ , In^{3+} и Ga^{3+} проводили из механически перемешиваемых водных растворов как функции величины массы адсорбента (гексацианоферрата железа), температуры системы и продолжительности эксперимента. Для проведения сорбционных экспериментов использовали гексацианоферрат железа, полученный из жидкой фазы котрельного «молока – отхода производства фосфора из фосфоритов Каратау, по способу [18]. Сорбцию катионов проводили из раствора с постоянной концентрацией катионов Ag^+ , In^{3+} и Ga^{3+} 200 мг/л. Заданную концентрацию катионов создавали введением в раствор расчетного количества солей AgNO_3 , $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Массу гексацианоферрата железа (адсорбента) меняли от 0.5 до 3.0 г на 100 г катионсодержащего раствора. Температуру раствора в термостатируемом реакторе варьировали от 25 до 60 °С. Продолжительность процесса сорбции составляла от 5 до 60 мин.

Кинетику сорбции ионов серебра (I), индия (II) и галлия (III) в их совместном присутствии изучали методом ограниченного объема [19]. Методика исследования системы сводилась к следующему. К заданному количеству раствора (Ж), содержащего одновременно катионы Ag^+ , In^{3+} и Ga^{3+} , вводили определенное количество порошка гексацианоферрата железа $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Т) и проводили сорбцию фиксированное время, затем отбирали аликвотную часть, в которой определяли остаточное содержание всех ионов. Концентрацию сорбируемых катионов Ag^+ , In^{3+} и Ga^{3+} гексацианоферратом железа находили по разности между исходным и конечным содержанием извлекаемых иона в растворе. Степень извлечения оценивали по отношению разности концентрации катионов в исходном растворе и в растворе по завершению сорбции к их начальной величине.

Исходную концентрацию ионов серебра, индия и галлия и их остаточное содержание в растворах оценивали по результатам, полученным на атомно-абсорбционном спектрофотометре «PerkinElmer Analyst 400» (США).

Микроструктуру исходного гексацианоферрата железа и гексацианоферрата железа, выделенного из раствора после сорбции ионов, исследовали методом сканирующей электронной микроскопии «CarlZeissFESEM» и JEOL марки «JXA-8230» (Япония).

3. Заключение

Установлено, что гексацианоферрат железа $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в слабодиссоциирующей среде рН 4 проявляет сорбционные свойства одновременно по отношению к катионам серебра (I), индия (II) и галлия (III).

Достичь высокой степени сорбции катионов серебра можно за счет уменьшения расхода гексацианоферрата железа или увеличения продолжительности процесса, либо за счет увеличения нормы сорбента и сокращения времени. При одновременной сорбции катионов Ag^+ , In^{3+} и Ga^{3+}

гексацианоферрат железа обладает предпочтительной сорбционной способностью по отношению к катионам серебра (I) и галлия (III), степень сорбции которых 99.5 и 99.9% соответственно.

4. Экспериментальная часть

Исследование влияния нормы (массы) гексацианоферрата железа и температуры на его сорбционную способность по отношению к катионам серебра (I), индия (II) и галлия (III) в их совместном присутствии проводили при постоянном времени – 30 минут (рисунок 1).

Анализ полученных данных показал, что на остаточное содержание катионов Ag^+ в растворе оказывает влияние норма гексацианоферрата железа и температура раствора (рисунок 1, а). Сорбционные кривые катионов серебра (I) с увеличением массы сорбента от 0.5 до 2.5 г на 100 г раствора в интервале 25-30 °С снижаются, т.е. остаточное содержание железа в растворе уменьшается, и далее остаются практически без изменения. Наибольшая степень сорбции катионов серебра (99.8%) в указанном интервале температур достигается при норме сорбента 2.5 г на 100 г очищаемого раствора.

Кривые сорбции ионов Ag^+ от массы гексацианоферрата в более нагретом растворе (40-60 °С) имеют минимум при нагрузке сорбента 1.75-2.5 г на 100 г раствора (рисунок 1, а). В этом случае повышение нормы гексацианоферрата железа увеличивает концентрацию катионов Ag^+ в растворе. Повышение температуры очищаемого раствора приводит к выходу адсорбированных гексацианоферратом железа катионов серебра в раствор, то есть гексацианоферрат железа сначала сорбирует катионы серебра, а затем начинается процесс их десорбции. Процесс десорбции, возможно, обусловлен физической адсорбцией небольшой части сорбированного серебра на ферроцианиде железа, так как степень сорбции серебра в условиях нагрева высокая, а количество десорбировавшихся катионов небольшое. Так, при нагрузке 1.75 г сорбента на 100 г раствора при 50°С степень сорбции равна 99.7%, а при массе сорбента 3 г на 100 г раствора – 99.5%. Выход катионов Ag^+ из сорбента в раствор составляет 0.2% от исходного его содержания (0.4 мг/л). Большая часть ионов серебра сорбируется, по-видимому, не на поверхности гексацианоферрата железа, а входит в его структуру (каналы), это позволяет диаметр пор гексацианоферрата железа (3.0-3.5Å), который значительно больше, чем ионный радиус Ag^+ (1.13Å).

Сорбционные кривые катионов индия (III) в зависимости от массы гексацианоферрата железа во всем исследуемом интервале температур носят практически прямолинейный характер (рисунок 1, б). Однако ход кривых сорбции определяется температурой раствора. С повышением массы гексацианоферрата железа в интервале (25-43)°С концентрация катионов индия (III) в растворе уменьшается. Соответственно степень их сорбции возрастает с (80-86)% до (91.5-97.0)%. В указанных условиях сорбция индия возрастает с ростом массы сорбента.

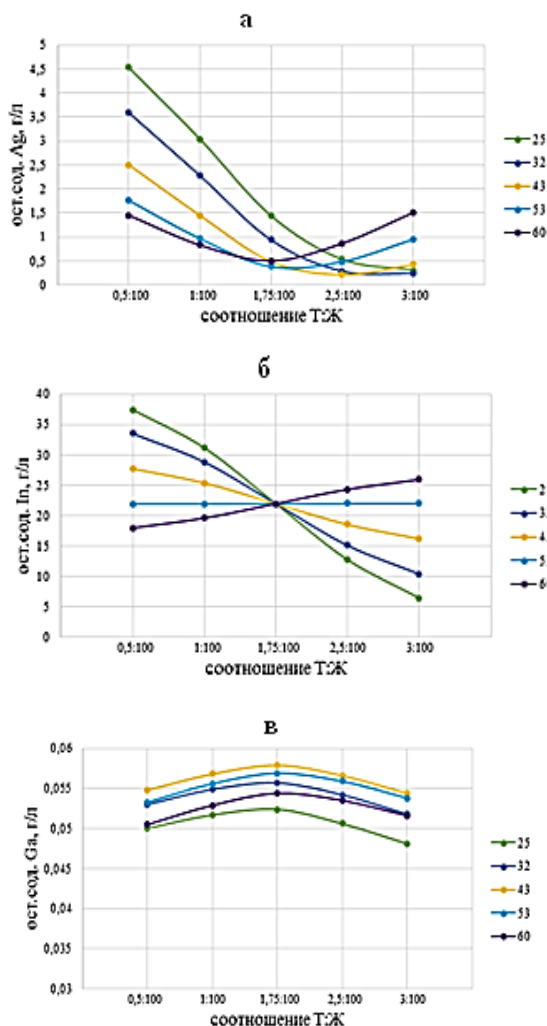


Рисунок 1 – Влияние нормы гексацианоферрата железа на остаточное содержание катионов Ag^+ (а), In^{3+} (б) и галлия (в) в модельной системе « $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Ag}^+ - \text{In}^{3+} - \text{Ga}^{3+} - \text{H}_2\text{O}$ ».

При 50°C расход сорбента практически не влияет на содержание индия в растворе, зависимость выражается прямой линией. А при 60°C остаточное содержание катионов In^{3+} находится в прямой зависимости от нормы гексацианоферрата железа. Чем больше масса сорбента, тем выше концентрация катионов индия (III) в растворе. Рост концентрации индия обусловлен их десорбцией из гексацианоферрата железа в раствор. Повышение температуры очищаемого раствора инициирует процесс десорбции ионов In^{3+} . Судя по результатам часть катионов индия сорбируется по типу физической адсорб-

ции, но большая его часть входит в структуру гексацианоферрата железа, что возможно вследствие небольшого размера ионного радиуса In^{3+} (0.92 Å).

Высокую степень сорбции (92%) ионов In^{3+} можно получить сорбентом массой 0.5 г при 60°C, а 25°C еще более высокую (96.75%) при норме гексацианоферрата железа 3 г на 100 г раствора. Наименьшая степень сорбции катионов индия (III) достигается при 25°C сорбентом с массой 0.5 г (80%).

На кривых сорбции катионов Ga^{3+} для всех температур присутствует слабо выраженный максимум при массе сорбента 1.75 г на 100 г раствора (рисунок 1, в). Уменьшение или увеличение массы сорбента снижает концентрацию галлия в растворе и, следовательно, повышает степень его сорбции. Практически одинаковая степень сорбции катионов Ga^{3+} достигается при низком (0.5:100 масс. ч.) и высоком (3:100 масс. ч.) расходе гексацианоферрата железа.

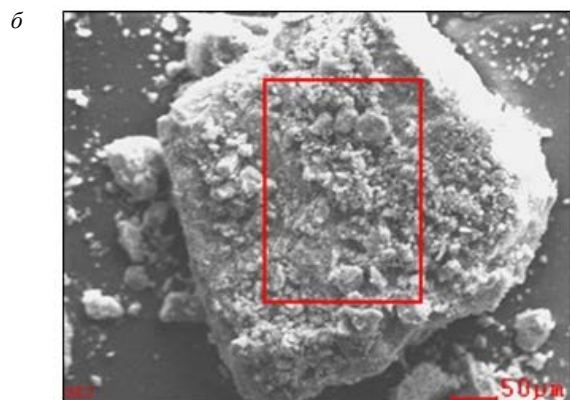
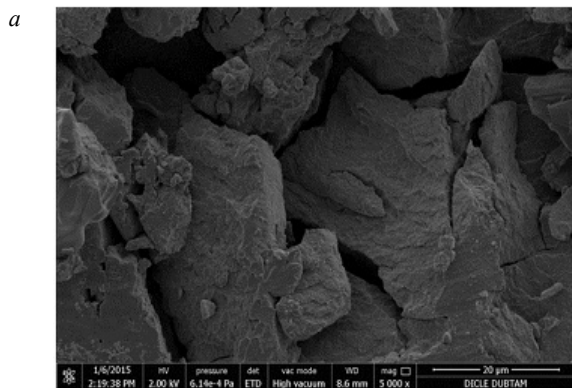


Рисунок 2 –

Микрофотография исходного гексацианоферрата железа (а) и гексацианоферрата железа, выделенного после сорбции катионов Ag^+ , In^{3+} и Ga^{3+} (б).

Наибольшая степень сорбции катионов Ag^+ и индия In^{3+} происходит при соотношении Т:Ж = 3:100 и низких температурах процесса. Меньше всего масса гексацианоферрата оказывает влияние на сорбцию катионов Ga^{3+} , что, возможно, обусловлено его малым ионным радиусом (0.62 Å).

В сорбционных процессах важную роль играет поверхность сорбента и ее характеристики. В последние годы широко используется сканирующая электронная микрофотография для исследования микроструктуры образцов. На рисунке 2 представлена микрофотография гексацианоферрата железа и гексацианоферрата железа, выделенного из раствора, содержащий катионы серебра, индия и галлия после их сорбции при увеличении $\times 5000$.

На микрофотографии гексацианоферрата железа обнаружены крупные частицы и видны каналы, щели и трещины (рисунок 2, а). Наличие каналов и щелевидных пор должно внести значительный вклад в сорбционную способность гексацианоферрата железа. Это подтверждено вышеприведенными исследованиями.

Морфология образца, выделенного после сорбции катионов Ag^+ , In^{3+} и Ga^{3+} заметно меняется (рисунок 2, б). Его поверхность становится светлой и более однородной, исчезают крупные каналы и щелевидные поры. Это указывает на их заполнение сорбируемыми катионами. Последние, судя по осветлению и однородности образца, вероятно, еще сосаждаются и на поверхности сорбента.

Финансирование: Работа выполнена в Институте химических наук имени 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:

Agatayeva Aktolkyn Abdualiyevna – PhD, researcher; e-mail: aktolkynabduali@gmail.com; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-6920-4795>

Jussipbekov Umirzak Zhumasilovich – corresp. member of the NAS RK, Dr. of Technical Sciences, Professor, head of the laboratory of chemistry of fertilizers and salts; e-mail: jussipbekov@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2354-9878>

Chernyakova Raissa Mikhailovna – Dr. of Technical Sciences, Professor, chief researcher; e-mail: chernyakova1947@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1243-3527>

Kaiynbayeva Raushan Alibekovna – Cand. of Technical Sciences, leading researcher; e-mail: raushan_1972@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2385-0839>

Kojabekova Nazym Nurgudurovna – Cand. of Chemical Sciences, junior researcher; e-mail: kojabekova@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7657-1403>

Nabiyeva Amina Makhambetqyzy – Master of Science, engineer; e-mail: aminabiyeva@mail.ru

Литература

1. Cheng W.P., Huang C. Adsorption characteristics of iron-cyanide complex on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Journal of colloid interface science*, **1996**, 181(2), 627-637.
2. Qiao X. Simultaneous adsorption of hexacyanoferrate (II) and fluoride onto activated aluminum. *Master's thesis, Clarkson University, Potsdam*, **1998**.

3. Naushad M. Inorganic and composite ion exchange materials and their applications (review). *Ion Exchange Letters*, **2009**, 2, 1-14.
4. Suzuki N. Ion-exchange reaction of Cs⁺ selective layered γ -titanium and γ -zirconium phosphate. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2004**, 77(10), 1829-1833.
6. Вольхин В.В. Селективные неорганические сорбенты и их применение. *Химия и технология неорганических сорбентов: Межвузовский сборник научных трудов*, **1980**, 3-19.
7. Logunov M.V. Research and application of inorganic selective sorbents at Mayak PA. *C. R. Chimie*, **2004**, 7, 1185-1190.
8. Sharygin L. Granular inorganic cation-exchanger selective to cesium. *Journal of Nuclear Science and Technology*, **2007**, 44(5), 767-773.
9. Ganzerli Valentini M.T. Adsorption of monovalent ions on zinc ferrocyanide. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, **1972**, 34(4), 427-436.
10. Lehto J. Mechanism of caesium ion exchange on potassium cobalt hexacyanoferrates (II). *Journal of the Chemical Society*, **1990**, 3, 1007-1011.
11. Rennert T., Mansfeldt T. Sorption of iron-cyanide complexes in soils. *Soil Science Society of America Journal*, **2002**, 66, 437-444.
12. Bushey J.T., Dzombak D.A. Ferrocyanide adsorption on aluminum oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2004**, 272, 46-51.
13. Сейфер Г.Б., Макарова З.А. О цеолитном внедрении одновалентных катионов в осадки труднорастворимых ферроцианидов. *Журнал неорганической химии*, **1964**, 2(10), 2782-2784.
14. Сейфер Г.Б. К вопросу о цеолитовой природе ферроцианидов переходных металлов. *Журнал неорганической химии*, **1962**, 1208-1209.
15. Козлов А.С., Демкина И.И. Соосложение меди с ферроцианидом калия. *Журнал неорганической химии*, **1964**, 1285-1288.
16. Сейфер Г.Б. О природе сорбции органических веществ ферроцианидами. *Журнал неорганической химии*, **1962**, 1746-1748.
17. Абетаева С.А., Джунусбекова Г. Б., Чернякова Р.М., Джусипбеков У.Ж. Получение ферроцианида железа из котельного «молока». *Сб. науч. тр. 3-й Межд. конф. «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности»*, **2007**, 273 с.
18. Предпатент № 18463 РК. Способ получения железной лазури / Джунусбеков У.Ж., Бержанов Д.С., Абетаева С.А., Чернякова Р.М., Ошакбаев М.Т., Джунусбекова Г.Б.; опубл. **15.02.2007**. Бюлл. № 5.
19. Салдадзе К.М. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, **1980**, 336 с.
20. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Протасов А.С. Особенности сорбционной очистки водных растворов от катионов тяжелых металлов. Сообщение 1. Среды с негидролизующимся анионом. *Вестник ТГУ*, **2013**, 18(1), 401-404.

Түйіндеме

ТЕМІР ГЕКСАЦИАНОФЕРАТЫ МӨЛШЕРІНІҢ ОНЫҢ КҮМІС, ИНДИЙ ЖӘНЕ ГАЛЛИЙ КАТИОНДАРЫНА ҚАТЫСТЫ СОРБЦИЯЛЫҚ ҚАБІЛЕТТІЛІГІНЕ ӘСЕРІ

*А.А. Ағатаева**, *Ө.Ж. Жүсіпбеков*, *Р.М. Чернякова*, *Р.А. Қайынбаева*,
Н.Н. Қожабекова, *А.М. Набиева*

АҚ «Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты», Алматы, Қазақстан
E-mail: aktolkynabduali@gmail.com

Фосфориттерді элементарлы фосфорға қайта өңдеу қалдық пайда болуымен бірге жүреді – индий, галлий және күміс бар котрель "сүті". Бұл қалдықты сирек кездесетін және асыл металдарды арзан шикізат ретінде қарастыруға болады. Ғылыми әдебиеттерде арналардың диаметрі 3.0 Å-ден 3.5 Å-ге дейінгі кристалды

торға ие темір гексацианоферратының сорбциялық қабілеті туралы мәліметтер бар. "Fe₄[Fe(CN)₆]₃·10H₂O – Ag⁺ – In³⁺ – Ga³⁺ – H₂O" модельдік жүйесінде темір (Сорбент) гексацианоферратының нормасына байланысты сорбция процесін зерттеу. Күміс, индий және галлий иондарының бастапқы концентрациясы және олардың ерітінділердегі қалдық құрамы "PerkinElmer Analyst 400" (АҚШ) атомдық-абсорбциялық спектрофотометрінде анықталды. Сорбциядан кейін бастапқы темір гексацианоферраты мен темір гексацианоферратының микроқұрылымын "CarlZeissFESEM" СЭМ және "JXA-8230" маркалы JEOL (Жапония) зерттеді. Т:Ж қатынасы 1,75-2,5:100 тең болған кезде темір гексацианоферратымен Ag⁺ сорбция дәрежесі 99,5 және 99,8% құрайды. In³⁺ иондарының сорбциясының ең жоғары дәрежесін (96,75%) 60°C кезінде 100 г ерітіндіге массасы 3 г сорбентпен алуға болады. Ga³⁺ катиондарының сорбциясының жоғары дәрежесіне төмен (0,5: 100 масса) қол жеткізіледі. сағ.) және жоғары (3: 100 масса. с.) темір гексацианоферратын тұтыну. Темір гексацианоферраты моно - және тривалентті металдарға қатысты бір мезгілде сорбциялық қасиеттерге ие екендігі анықталды және олардың сорбциясының негізгі заңдылықтары анықталды.

Түйінді сөздер: сорбция, темір гексацианоферраты, катиондар, сорбция дәрежесі, сорбент мөлшері, котрел сұйықтығы.

Abstract

INFLUENCE OF THE RATE OF IRON HEXACIANO-FERRATE ON ITS SORPTION ABILITY IN RELATION TO SILVER, INDIUM AND GALLIUM CATIONS

A.A. Agatayeva, U.Zh. Jussipbekov, R.M. Chernyakova, R.A. Kaiynbayeva, N.N. Kozhabekova, A.M. Nabiyeva*

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

E-mail: aktolkynabduali@gmail.com

The processing of phosphorites into elemental phosphorus is accompanied by the formation of waste - cotrile "milk", in which indium, gallium, and silver are present. This waste can be considered as a cheap raw material for the production of rare and precious metals. In the scientific literature there are data on the sorption capacity of hexacyanoferrates of iron, which has a crystal lattice with a channel diameter from 3.0 to 3.5 Å. Investigation of the sorption process in the model system "Fe₄[Fe(CN)₆]₃·10H₂O - Ag⁺ - In³⁺ - Ga³⁺ - H₂O" depending on the norm of iron hexacyanoferrate (sorber). The initial concentration of silver, indium and gallium ions and their residual content in solutions were determined using the atomic absorption spectrophotometer "PerkinElmer Analyst 400" (USA). The microstructure of the initial iron hexacyanoferrate and iron hexacyanoferrate, after sorption, was studied on the CarlZeissFESEM and JEOL brand "JXA-8230" (Japan). With a ratio of T:W equal to 1.75-2.5:100, the degree of sorption of Ag⁺ with iron hexacyanoferrate is 99.5 and 99.8 %. The highest degree of sorption (96.75%) of In³⁺ ions can be obtained with a sorbent weighing 3 g per 100 g of solution at 60°C. A high degree of sorption of Ga³⁺ cations is achieved at low (0.5:100 wt. h.) and high (3:100 wt. h.) consumption of iron hexacyanoferrate. It was revealed that iron hexacyanoferrate exhibits sorption properties simultaneously with respect to mono- and trivalent metals, and the basic laws of their sorption were established.

Key words: sorption, iron hexacyanoferrate, cations, degree of sorption, sorbent rate, cottrell "milk".

References

1. Cheng W.P., Huang C. Adsorption characteristics of iron-cyanide complex on γ -Al₂O₃. *Journal of colloid interface science*, **1996**, 181(2), 627-637.
2. Qiao X. Simultaneous adsorption of hexacyanoferrate (II) and fluoride onto activated aluminum. *Master's thesis, Clarkson University, Potsdam*, **1998**.
3. Naushad M. Inorganic and composite ion exchange materials and their applications (review). *Ion Exchange Letters*, **2009**, 2, 1-14.
4. Suzuki N. Ion-exchange reaction of Cs⁺ selective layered γ -titanium and γ -zirconium phosphate. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2004**, 77(10), 1829-1833.
6. Volkhin V.V. Selective inorganic sorbents and their application. *Chemistry and technology of inorganic sorbents: Interuniversity collection of scientific papers*, **1980**, 3-19 (in Russ.).
7. Logunov M.V. Research and application of inorganic selective sorbents at Mayak PA. *C. R. Chimie*, **2004**, 7, 1185-1190.
8. Sharygin L. Granular inorganic cation-exchanger selective to cesium. *Journal of Nuclear Science and Technology*, **2007**, 44(5), 767-773.
9. Ganzerli Valentini M.T. Adsorption of monovalent ions on zinc ferrocyanide. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, **1972**, 34(4), 427-436.
10. Lehto J. Mechanism of caesium ion exchange on potassium cobalt hexacyanoferrates (II). *Journal of the Chemical Society*, **1990**, 3, 1007-1011.
11. Rennert T., Mansfeldt T. Sorption of iron-cyanide complexes in soils. *Soil Science Society of America Journal*, **2002**, 66, 437-444.
12. Bushey J.T., Dzombak D.A. Ferrocyanide adsorption on aluminum oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2004**, 272, 46-51.
13. Seifer G.B., Makarova Z.A. On zeolite incorporation of monovalent cations into precipitates of poorly soluble ferrocyanides. *Journal of Inorganic Chemistry*, **1964**, 2(10), 2782-2784 (in Russ.).
14. Seifer G.B. On the zeolite nature of transition metal ferrocyanides. *Journal of Inorganic Chemistry*, **1962**, 1208-1209 (in Russ.).
15. Kozlov A.S., Demkina I.I. Co-reduction of copper with potassium ferrocyanide. *Journal of Inorganic Chemistry*, **1964**, 1285-1288 (in Russ.).
16. Seifer G.B. On the nature of sorption of organic substances by ferrocyanides. *Journal of Inorganic Chemistry*, **1962**, 1746-1748 (in Russ.).
17. Abetayeva S.A., Zhunusbekova G.B., Chernyakova R.M., Jussipbekov U.Zh. Obtaining iron ferrocyanide from kottrel "milk". *Coll. of Sc. Proc. of the 3rd Int. Conf. "Research, development and application of high technologies in industry"*, **2007**, 273 (in Russ.).
18. Patent KZ *Sposob poluchenija zheleznoj lazuri* [A method of obtaining iron azure]/ Jussipbekov U.Zh., Berzhanov D.S., Abetayeva S.A., Chernyakova R.M., Oshakbayev M.T., Zhunusbekova G.B., **2007**, 5 (in Russ.).
19. Saldadze K.M. Complexing ion exchangers (complexites). M.: Chemistry, **1980**, 336 p. (in Russ.).
20. Vigdorovich V.I., Cigankova L.E., Protasov A.S. Features of sorption purification of aqueous solutions from heavy metal cations. Message 1. Non-hydrolysable anion media. *TSU Bulletin*, **2013**, 18(1), 401-404 (in Russ.).

Chemical Journal of Kazakhstan

ISSN 1813-1107, eISSN 2710-1185

<https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.46>

Volume 4, Number 76 (2021), 15 – 25

UDC 547.447

DFT STUDIES OF STRUCTURAL PARAMETERS, VIBRATIONAL FREQUENCIES AND NMR SPECTRA OF 3-(1H-BENZO[D]IMIDAZOL-1-YL)-N'-(TOSYLOXY)PROPANIMIDAMIDE

E.M. Yergaliyeva^{1}, L.A. Kayukova¹,
A.V. Vologzhanina², G.P. Baitursynova¹, V.V. Vazhev³*

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

²A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Russia

³Kostanay Social Technical University named after the Academician Z. Aldamzhar,

Kostanay, Kazakhstan

E-mail: erg_el@mail.ru

Abstract: Amidoxime derivatives have practically valuable biological properties. We have previously obtained new spiro-pyrazolinium compounds by arylsulfo-chlorination of β -aminopropioamidoximes, but in case of β -(benzimidazol-1-yl)pro-pioamidoxime we have obtained O-substitution product – 3-(1H-benzo[d]imidazol-1-yl)-N'-(tosyloxy)propanimidamide. The aim of the work is predicting of structural parameters (bond lengths, bond angles), vibrational frequencies and NMR spectra of 3-(1H-benzo-[d]imidazol-1-yl)-N'-(tosyloxy)propanimidamide. The calculations were performed using Gaussian 09 package. Structural parameters and vibrational frequencies was calculated using DFT (B3LYP/B3PW91/WB97XD)/6-31G(d,p). ¹H and ¹³C NMR was predicted using DFT B3LYP/6-31G(d,p)-GIAO in DMSO. All calculated values are in good agreement with experimental data. The calculated bond lengths and bond angles were compared with results of X-ray structural analysis. The best correlation coefficient was 0.981 (calculations with B3LYP level). For bond angles, the best result was obtained with B3LYP level (0.990). For vibrational frequencies correlation coefficients between the calculated and experimental values were 0.997 (B3LYP), 0.996 (B3PW91) and 0.995 (WB97XD). The most accurate method was used for predic-ting NMR spectrum. The correlation coefficients between the experimental and calculated ¹H and ¹³C chemical shifts were 0.949 and 0.999 respectively.

Key words: β -aminopropioamidoximes, tosylation, IR spectroscopy, NMR spectroscopy, DFT method, Gaussian 09.

Citation: Yergaliyeva E.M., Kayukova L.A., Vologzhanina A.V., Baitursynova G.P., Vazhev V.V. DFT studies of structural parameters, vibrational frequencies and NMR spectra of 3-(1H-benzo[d]imidazol-1-yl)-N'-(tosyloxy)propanimidamide. *Chem. J. Kaz.*, 2021, 4(76), 15–25. DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.46>

1. Introduction

Amidoximes can be used as intermediates for the synthesis of heterocyclic compounds [1, 2]. They are usually used for derivatisation biologically active compounds with various functional groups [3–5]. We previously reported [6] on the results of *para*-toluenesulfochlorination of β -aminopropioamidoximes in the presence of DIPEA, as a result of which, in the case of the initial β -aminopropioamidoximes (β -amino group: piperidin-1-yl, morpholin-1-yl, 4-phenylpiperazin-1-yl) toluenesulfonates of the corresponding spiropyrazolinium compounds were obtained. It should be noted that the tosylation of β -(benzimidazol-1-yl)propioamidoxime leads to the formation of O-arylsulfochlorination product – 3-(1H-benzo[d]imidazol-1-yl)-N'-(tosyloxy)propanimidamide.

Differences in the structure of the obtained compounds lead to differences in their physicochemical characteristics, such as melting points, NMR shifts and vibrational frequencies. *The aim of this work* is predicting of structural parameters (bond lengths, bond angles), vibrational frequencies and NMR spectra of 3-(1H-benzo[d]imidazol-1-yl)-N'-(tosyloxy)propanimidamide using DFT method with the B3LYP, B3PW91 and WB97XD functionals and 6-31G(d,p) basis set. DFT (density functional theory) is the modern computational method of quantum chemistry, that shows high predictive abilities when calculating molecular structures and vibrational frequencies [7–9], and allows to use it for analytical purposes. We have presented the results of calculations of structural parameters of 3-(1H-benzo[d]imidazol-1-yl)-N'-(tosyloxy)propanimidamide using DFT B3LYP/6-31G(d,p) method. In this paper, we present a comparison of similar calculations for several functionals (B3LYP, B3PW91 and WB97XD). The DFT method makes it possible to simulate NMR spectra of organic molecules [7, 10–12], which we represent in this work. All calculated values were compared with experimental data.

2. Results and discussion

The bond lengths and bond angles calculated and obtained using X-ray structural analysis are summarized in table 1. The correlation between the experimental and calculated data is characterized by the correlation coefficient (R), root mean square error (rms) and average differences (Av. dif.), given in the table. The computed bond lengths differed from the experimental values by 0.023 Å (1.6%) for B3LYP level, 0.021 Å (1.5%) for B3PW91 level and 0.026 Å (1.8%) for WB97XD level (on the average). The best correlation coefficient between the experimentally found and calculated bond lengths in the case of B3LYP level is 0.981. Using the level B3PW91, the correlation coefficient was 0.979, for the level WB97XD – 0.964. For bond angles, the best result was also obtained at the B3LYP level (0.990). In the case of using both B3PW91 and WB97XD levels, correlation coefficient was 0.988. The calculated angles differ from the experimental angles by 1.036° (0.8%), 1.145° (1%) and 1.152° (1%) at

B3LYP, B3PW91 and WB97XD levels respectively. A comparison of the calculated values and the X-ray data shows that the most accurate level for the calculation of structural parameters is B3LYP level.

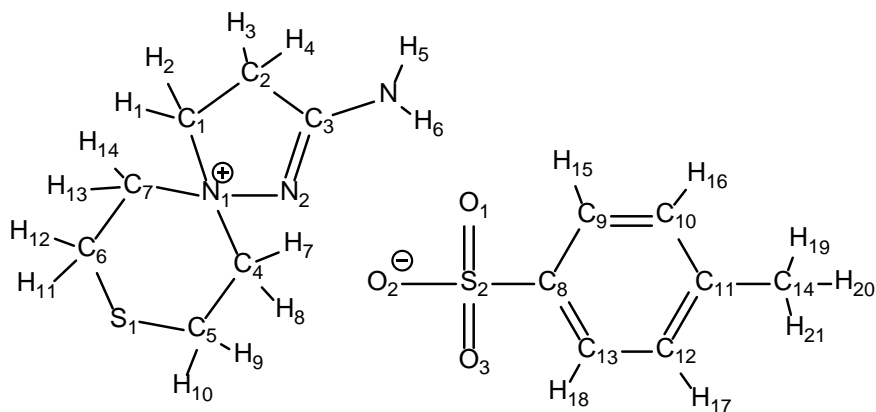
Table 1 – Bond lengths (Å) and bond angles (°) for 3-(1H-benzo[d]imidazol-1-yl)-N'-(tosyloxy) propanimidamide

Bond	X-ray	B3LYP	B3PW91	WB97XD
1	2	3	4	5
Bond lengths (Å)				
C ₂ -C ₃	1.378	1.391	1.389	1.385
C ₂ -C ₇	1.400	1.400	1.399	1.398
C ₃ -C ₄	1.403	1.409	1.407	1.408
C ₄ -C ₅	1.383	1.393	1.390	1.387
C ₅ -C ₆	1.397	1.397	1.396	1.395
C ₆ -C ₇	1.399	1.416	1.414	1.406
N ₁ -C ₁	1.355	1.381	1.375	1.373
N ₁ -C ₆	1.385	1.388	1.383	1.380
N ₁ -C ₈	1.458	1.451	1.448	1.451
N ₂ -C ₁	1.312	1.307	1.306	1.304
N ₂ -C ₇	1.396	1.389	1.384	1.385
C ₈ -C ₉	1.531	1.545	1.531	1.530
C ₉ -C ₁₀	1.511	1.507	1.505	1.507
N ₃ -C ₁₀	1.330	1.366	1.359	1.355
N ₄ -C ₁₀	1.294	1.294	1.292	1.391
O ₁ -N ₄	1.491	1.455	1.435	1.435
S ₁ -O ₁	1.589	1.671	1.661	1.646
S ₁ -O ₂	1.430	1.458	1.453	1.446
S ₁ -O ₃	1.432	1.458	1.453	1.444
S ₁ -C ₁₁	1.751	1.781	1.773	1.777
C ₁₁ -C ₁₂	1.390	1.396	1.394	1.391
C ₁₁ -C ₁₆	1.393	1.396	1.393	1.390
C ₁₂ -C ₁₃	1.384	1.392	1.390	1.389
C ₁₃ -C ₁₄	1.390	1.402	1.401	1.399
C ₁₄ -C ₁₅	1.392	1.403	1.400	1.399
C ₁₄ -C ₁₇	1.505	1.509	1.504	1.506
C ₁₅ -C ₁₆	1.378	1.392	1.391	1.389
N ₃ -C ₁₀	1.330	1.366	1.359	1.355
R	–	0.981	0.979	0.964
rms	–	0.023	0.021	0.026
Av.dif.	–	0.011	-0.006	-0.007
Bond angles (°)				
C ₁ -N ₁ -C ₆	106.5	105.8	105.9	105.7

Continuation table 1

1	2	3	4	5
C ₁ -N ₁ -C ₈	127.8	126.7	126.9	129.4
C ₁ -N ₂ -C ₇	104.3	104.4	104.3	104.2
C ₂ -C ₃ -C ₄	121.6	121.4	121.4	121.4
C ₂ -C ₇ -C ₆	119.8	119.8	119.7	119.7
C ₃ -C ₂ -C ₇	117.7	118.1	118.1	118.0
C ₃ -C ₄ -C ₅	121.8	121.5	121.6	121.5
C ₄ -C ₅ -C ₆	116.1	116.8	116.6	116.6
C ₅ -C ₆ -C ₇	122.9	122.4	122.5	122.8
C ₆ -N ₁ -C ₈	125.5	127.3	127.1	124.9
N ₁ -C ₆ -C ₅	131.8	132.6	132.5	131.9
N ₁ -C ₆ -C ₇	105.3	105.0	104.9	105.3
N ₁ -C ₁ -N ₂	114.1	114.4	114.5	114.5
N ₁ -C ₈ -C ₉	113.6	112.6	111.6	112.2
N ₂ -C ₇ -C ₂	130.3	129.8	129.8	130.0
N ₂ -C ₇ -C ₆	109.8	110.4	110.4	110.3
C ₈ -C ₉ -C ₁₀	113.6	111.7	113.9	110.2
N ₃ -C ₁₀ -C ₉	119.6	118.0	117.4	118.2
N ₄ -C ₁₀ -C ₉	113.0	115.9	116.9	116.1
N ₃ -C ₁₀ -N ₄	127.5	125.9	125.6	125.6
C ₁₀ -N ₄ -O ₁	107.5	108.1	108.3	107.9
N ₄ -O ₁ -S ₁	111.1	111.1	111.0	110.3
O ₁ -S ₁ -O ₂	102.3	101.9	101.7	102.4
O ₁ -S ₁ -O ₃	110.5	108.8	109.0	110.1
O ₁ -S ₁ -C ₁₁	103.4	103.5	103.3	101.4
O ₂ -S ₁ -O ₃	119.3	122.1	122.3	121.8
O ₂ -S ₁ -C ₁₁	109.4	109.5	109.5	110.5
O ₃ -S ₁ -C ₁₁	110.6	109.2	109.2	108.7
S ₁ -C ₁₁ -C ₁₆	119.2	119.6	119.6	119.3
S ₁ -C ₁₁ -C ₁₂	120.0	119.0	119.0	119.5
C ₁₂ -C ₁₁ -C ₁₆	120.8	121.4	121.4	121.3
C ₁₁ -C ₁₆ -C ₁₅	118.9	118.8	118.9	118.9
C ₁₁ -C ₁₂ -C ₁₃	119.0	118.9	118.9	119.0
C ₁₄ -C ₁₅ -C ₁₆	121.7	121.2	121.2	121.2
C ₁₂ -C ₁₃ -C ₁₄	121.5	121.2	121.2	121.1
C ₁₃ -C ₁₄ -C ₁₅	118.2	118.5	118.5	118.5
C ₁₅ -C ₁₄ -C ₁₇	120.8	120.7	120.8	120.5
C ₁₃ -C ₁₄ -C ₁₇	121.0	120.8	120.7	121.0
R	—	0.990	0.988	0.988
rms	—	1.036	1.145	1.152
Av.dif.	—	-0.079	0.045	0.155

Molecular structure of 3-(1H-benzo[d]imidazol-1-yl)-N'-(tosy-loxy)propanimidamide with atomic numbering:



As shown by the above calculations, the use of this approximation is a reliable theoretical method for solving molecular modeling problems. High accuracy of molecular modeling and structure parameters prediction is a prerequisite for adequate modeling of the vibrational spectrum. The analysis of the calculated (DFT B3LYP, B3PW91, WB97XD) and experimental vibrational frequencies was carried out. Table 2 shows the characteristic vibrational frequencies of the compound. In the IR spectra of 3-(1H-benzo[d]imidazol-1-yl)-N'-(tosyloxy)propanimidamide, symmetric and asymmetric stretching vibrations of the SO₂ group located in the region 1190 cm⁻¹ and 1358 cm⁻¹. According to calculations using B3LYP level, the corresponding vibrations of this group are displaced in the region 1161 cm⁻¹ and 1365 cm⁻¹. For B3PW91 method the prediction is more accurate: symmetric vibrations 1180 cm⁻¹ and asymmetric ones 1370 cm⁻¹. The least accurate method turned out to be the WB97XD level (1130 cm⁻¹ and 1430 cm⁻¹ respectively).

The C=C stretching band was strongly seen in the region ν 1617 cm⁻¹, whereas the calculated values was displaced in the regions 1634 cm⁻¹, 1640 cm⁻¹, 1663 cm⁻¹ for B3LYP, B3PW91, WB97XD calculations respectively. Experimental stretching vibrational mode of Csp²-H bonds was observed in the region > 3000 cm⁻¹ also was observed in this area for all calculations. Calculated C=N vibration at B3LYP (1671 cm⁻¹) and B3PW91 (1625 cm⁻¹) levels showed slight deviation from the experimental value, while WB97XD calculation (1640 cm⁻¹) was in good agreement with experiment (1648 cm⁻¹). The stretching (N-H)₂ vibrations observed in the region of 3417 cm⁻¹ are significantly shifted in all the calculated spectrum. This significant difference may be attributed to the physical and electronic effect of neighboring atoms.

Table 2 – Most characteristic experimental and vibrational frequencies of 3-(1H-benzo[d]imidazol-1-yl)-N'-(tosyloxy)propanimidamide

Method	Stretching vibrations of bonds, ν , cm^{-1}							R	S
	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	ν_{SO_2}		$\nu_{(\text{N-H})_2}$	$\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$	$\nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}$		
			asym.	sym.					
Experimental	1648	1617	1358	1190	3417	2791, 2920	3110, 3237	–	–
B3LYP	1671	1634	1365	1161	3586	3042, 3061	3181, 3235	0.997	75
B3PW91	1625	1640	1370	1180	3621	3053, 3098	3194, 3243	0.996	80
WB97XD	1640	1663	1430	1130	3657	3070, 3083	3216, 3227	0.995	91

Correlation analysis was studied, and the correlation coefficients between the calculated and experimental vibrational frequencies are 0.997 (B3LYP), 0.996 (B3PW91) and 0.995 (WB97XD). In general, the calculated frequencies are in good agreement with the experimental data, which makes it possible to use them for analytical purposes.

Thus, the most accurate method for predicting the geometry and vibration frequencies of the compound under study is DFT with the B3LYP functional and 6-31G(d,p) basis set. This method was used to calculate the ^1H and ^{13}C NMR spectrum of 3-(1H-benzo[d]imidazol-1-yl)-N'-(tosyloxy)propanimidamide in DMSO. The experimental and calculated ^1H and ^{13}C chemical shift values are presented in table 3.

Table 3 – ^1H and ^{13}C NMR spectra of 3-(1H-benzo[d]imidazol-1-yl)-N'-(tosyloxy)propanimidamide

Chemical shift, δ , ppm					
^1H			^{13}C		
Atoms	Experimental	B3LYP	Atoms	Experimental	B3LYP
1	2	3	4	5	6
H1	7.99	8.28	C1	158.0	158.8
H2	7.64	7.85	C2	119.8	124.2
H3	7.18	7.73	C3	121.9	126.3
H4	7.18	7.78	C4	122.7	126.5
H5	7.64	8.18	C5	110.8	114.4
H6	4.33	4.52	C6	133.5	140.4
H7	4.33	4.35	C7	143.7	147.7
H8	2.50	2.70	C8	31.2	41.5
H9	2.50	3.14	C9	41.6	49.2
H10	6.80	4.54	C10	144.7	153.2

Continuation table 2

1	2	3	4	5	6
H11	6.80	5.56	C11	134.0	142.9
H12	7.36	7.84	C12	128.5	133.4
H13	7.70	8.36	C13	130.0	134.5
H14	7.70	8.37	C14	144.3	149.0
H15	7.36	8.11	C15	128.5	131.8
H16	2.38	2.40	C16	130.0	133.8
H17	2.38	2.85	C17	21.6	30.4
H18	2.38	2.85	–	–	–
R	0.949		R	0.999	
s	0.751		s	2.135	

The calculated ^1H chemical shift values are in good agreement with the experimental values, except those of H10 and H11 (deviation of 2.26 and 1.24 respectively). These deviations can be explained by the peculiarities of the functional and basis set combination used. No significant deviations are observed in ^{13}C shifts. For ^1H and ^{13}C chemical shifts, significant correlation coefficients were obtained between the experimental and calculated values (0,949 and 0,999 respectively).

3. Conclusion

A quantum chemical study of the molecular structure and vibrational frequencies of 3-(1H-benzo[d]imidazol-1-yl)-N'-(tosyloxy)propanimidamide is reported. Computed geometrical and electronic parameters at DFT-B3LYP, -B3PW91, -WB97XD/6-31G(d,p) confirmed by X-ray analysis and IR spectroscopy. Good correlation coefficients between experimental and calculated values make it possible to use the DFT method to predict the molecular structure and interpret the IR spectra of synthesized compound and its analogues. ^1H and ^{13}C NMR chemical shifts was calculated using the DFT-B3LYP/6-31G(d,p)-GIAO in DMSO. Results show very good agreement with experimental data. The correlation coefficients between the experimental and calculated ^1H and ^{13}C chemical shifts are 0.949 and 0.999 respectively. The calculated NMR spectrum can be used for analytical purposes.

4. Experimental part

Methods for obtaining 3-(1H-benzo[d]imidazol-1-yl)-N'-(tosyloxy)propanimidamide, characteristics and identification were published in [6].

The paper uses bond lengths and angles in 3-(1H-benzo[d]imidazol-1-yl)-N'-(tosyloxy)propanimidamide crystal obtained as a result of X-ray analysis. The experimentally established crystal and molecular structure of the compound will be published later.

IR spectra were obtained on a Thermo Scientific Nicolet 5700 FTIR instrument in KBr pellets. ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker Avance III 500 MHz NMR spectrometer (500 and 126 MHz, respectively).

The calculations were performed using Gaussian 09 package. The molecular structure of compounds was fully optimized using density functional theory at the B3LYP, B3PW91 and WB97XD levels with 6-31G(d,p) basis set. The absence of imaginary (negative) frequencies in the calculation results indicates that a local minimum was found. The NMR chemical shifts were calculated at DFT-B3LYP/6-31G(d,p) in DMSO. Gauge-including atomic orbitals (GIAO) approximation was used [13]. Chemical shifts were derived on a δ -scale in relation to the TMS.

Funding: This study was supported by the Committee of Science of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (IRN: BR10965255).

Acknowledgments: NMR spectra (^1H and ^{13}C) obtained in National scientific laboratory, S. Amanzholov East Kazakhstan State University by K. Akatan.

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

Information about authors:

Yergaliyeva E.M. – PhD student, Junior researcher; e-mail: erg_el@mail.ru; ORCID ID: 0000-0001-9615-2575

Kayukova L.A. – Dr. of chemical sciences, Professor, Chief Researcher; e-mail: lkayukova@mail.ru; ORCID ID: 0000-0002-1900-1228

Vologzhanina A.V. – Senior Researcher, PhD in Chemistry; e-mail: vologzhanina@mail.ru; Web of Science Researcher ID: G-2125-2014

Baitursynova G.P. – PhD, Researcher; e-mail: guni-27@mail.ru; ORCID ID: 0000-0002-8883-0695

Vazhev V.V. – Dr. of chemical sciences, Professor; vladimir.vazhev@gmail.com; ORCID ID: 0000-0002-0493-7461

References

1. Tarasenko M.V., Kotlyarova V.D., Baykov S.V. 2-(1,2,4-Oxadiazol-5-yl)anilines based on amidoximes and isatoic anhydrides: synthesis and structure features. *Russ. J. Gen. Chem*, **2021**, *91*, 768-778. DOI: 10.1134/S1070363221050030
2. Camacho C.M., Pizzio M.G., Roces D.L., Boggián D.B., Mata E.G., Bellizzi Y., Roguin L.P. Design, synthesis and cytotoxic evaluation of a library of oxadiazole-containing hybrids. *RSC Advances*, **2021**, *11*(47), 29741-29751. DOI: 10.1039/D1RA05602F
3. Kayukova L., Vologzhanina A., Praliyev K., Dyusembaeva G., Baitursynova G., Uzakova A., Bismilda V., Chingissova L., Akatan K. Boulton-Katritzky rearrangement of 5-substituted phenyl-3-[2-(morpholin-1-yl) ethyl]-1,2,4-oxadiazoles as a synthetic path to spiroprazoline benzoates and chloride with antitubercular properties. *Molecules*, **2021**, *26*(4), 967. DOI: 10.3390/molecules26040967
4. Oliveira R.J., Santos C.S., Caiana R.R.A., Farias K.J.S., de Almeida Júnior R.F., Machado P.R.L., Freitas J.C.R. Design, Synthesis and Antitumoral Activity of New O-Alkylamidoximes. *Chemistry Select*. **2021**, *6*(33), 8774-8778. DOI: 10.1002/slct.202102128
5. Papastergiou A., Perontsis S., Gritzapis P., Koumbis A. E., Koffa M., Psomas G., Fylaktakidou K.C. Evaluation of O-alkyl and aryl sulfonyl aromatic and heteroaromatic amidoximes as

novel potent DNA photo-cleavers. *Photochemical & Photobiological Sciences*, **2016**, *15*(3), 351-360. DOI: 10.1039/x0xx00000x

6. Kayukova L.A., Baitursynova G.P., Yergaliyeva E.M., Zhaksylyk B.A., Yelibayeva N.S. Arylsulphonates of spiropyrazolines and o-tosilate- β -(benzimidazol-1-yl)propioamidoxime as the products of β -aminopropioamidoximes tosylation. *Chem. J. Kaz.*, **2021**, *2*(74), 22-32. DOI: 10.51580/2021-1/2710-1185.25

7. Gummidi L., Kerru N., Ibeji C.U., Singh P. Crystal structure and DFT studies of (E)-1-(4-fluorophenyl)-3-(1H-indol-1-yl)-4-styrylazetid-2-one. *J. Mol. Struct.*, **2019**, *1187*, 50-58. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.03.053

8. Ulahannan R.T., Kannan V., Vidya V., Sreekumar K. Synthesis and DFT studies of the structure-NLO activity evaluation of 2-(4-methoxyphenyl)-1,4,5-triphenyl-2,5-dihydro-1H-imidazole. *J. Mol. Struct.*, **2020**, *1199*, 127004. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.127004

9. Odame F., Hosten E.C. Synthesis, characterization and computational studies of two triazaspiro tetracycles. *Acta Chimica Slovenica*, **2018**, *65*(3), 531-538. DOI: 10.17344/acsi.2017.4084

10. Gao P., Zhang J., Peng Q., Zhang J., Glezakou V.A. General protocol for the accurate prediction of molecular $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ NMR chemical shifts via machine learning augmented DFT. *Journal of Chemical Information and Modeling*, **2020**, *60*(8), 3746-3754. DOI: 10.1021/acs.jcim.0c00388

11. Yesiltepe Y., Nuñez J.R., Colby S.M., Thomas D.G., Borkum M.I., Reardon P.N., Renslow R.S. An automated framework for NMR chemical shift calculations of small organic molecules. *Journal of cheminformatics*, **2018**, *10*(1), 1-16. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.115846.

12. Alam M.J., Khan A.U., Alam M., Ahmad S. Spectroscopic (FTIR, FT-Raman, ^1H NMR and UV-Vis) and DFT/TD-DFT studies on cholesteno[4,6-b,c]-2',5'-dihydro-1',5'-benzothiazepine. *J. Mol. Struct.*, **2019**, *1178*, 570-582. DOI: 10.1016/j.molstruc.2018.10.063

13. Wolinski K., Hinton J.F., Pulay P. Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*(23), 8251-8260. DOI: 10.1021/ja00179a005

Түйіндеме

DFT ӘДІСІМЕН 3-(1H-БЕНЗО[D]ИМИДАЗОЛ-1-ИЛ)-N'-(ТОЗИЛОКСИ)ПРОПАНИМИДАМИДТІҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ПАРАМЕТРЛЕРІН, ТЕРБЕЛМЕЛІ ЖИЛІКТЕРІН ЖӘНЕ ЯМР-СПЕКТРІН ЗЕРТТЕУ

Э.М. Ергалиева^{1*}, Л.А. Каюкова¹, А.В. Вологжанина², Г.П. Байтурсынова¹,
В.В. Вазжев³

¹АҚ «Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты», Алматы, Қазақстан

²Ресей Ғылым Академиясының А. Н. Несмеянов атындағы элементорганикалық қосылыстар институты, Мәскеу, Ресей

³З. Алдамжар атындағы Қостанай әлеуметтік-техникалық университеті, Қостанай, Қазақстан

E-mail: erg_el@mail.ru

Амидоксим туындылары іс жүзінде құнды биологиялық қасиеттерге ие болып келеді. Осыған дейін β -аминопропιοамидоксимдерді арилсульфохлорлау жолымен жаңа спиропиразолиний қосылыстарын алған болатынбыз, бірақ β -(бен-зимидазол-1-ил)пропιοамидоксим жағдайында 3-(1H-бензо[d]имидазол-1-ил)-N'-(тозилокси)пропанимидамид о-алмастырылған өнімі алынды. Бұл жұмыстың мақсаты 3-(1H-бензо[d]имидазол-1-ил)-N'-(тозилокси)пропанимидамид құрылымдық пара-

метрлерін (байланыс ұзындығы мен бұрыштары), тербелмелі жиіліктерін және ЯМР спектрін болжау болып табылады. Барлық есептеулер Gaussian 09 бағдарламасын қолдана отырып, құрылымдық параметрлер және тербеліс жиіліктері DFT (B3LYP/B3PW91/WB97XD)/6-31g(d,p) көмегімен есептелінді. ^1H және ^{13}C ЯМР спектрлік болжау ДМСО-да DFT B3LYP/6-31G(d,p)-GIAO қолдану арқылы жүргізілді. Барлық есептелінген мәндер тәжірибелік мәліметтерге сәйкес келеді. Есептелінген ұзындықтар мен байланыс бұрыштары рентгендік құрылымдық талдау деректерімен салыстырылды. Байланыс ұзындығының ең жоғары корреляция коэффициенті 0.981 көрсетті (B3LYP функционалдығын қолдану арқылы есептеу). Валенттік бұрыштар үшін ең жоғары корреляция коэффициенті B3LYP деңгейімен (0.990) орындалды. Тербелмелі жиіліктер үшін есептелген және тәжірибелік мәндер арасындағы корреляция коэффициенттері 0.997 (B3LYP), 0.996 (B3PW91) және 0.995 (WB97XD) мәндерін көрсетті. Пайдаланылған әдістердің ең нақтысы ЯМР спектрін болжау үшін таңдалды. ^1H және ^{13}C есептелінген және тәжірибелік химиялық ауысулар арасындағы корреляция коэффициенті сәйкесінше 0.949 және 0.999 мәндерді құрайды.

Түйінді сөздер: β -аминопропиоамидоксимдер, тозилдеу, ИҚ-спектроскопия, ЯМР спектроскопиясы, DFT әдісі, Gaussian 09.

Резюме

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ, КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ЧАСТОТ И ЯМР СПЕКТРА 3-(1Н-БЕНЗО[D]ИМИДАЗОЛ-1-ИЛ)-N'-(ТОЗИЛОКСИ)ПРОПАНИМИДАМИДА МЕТОДОМ DFT

Э.М. Ергалиева^{1}, Л.А. Каюкова¹, А.В. Вологжанина², Г.П. Байтурсынова¹, В.В. Вазжев³*

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

²Институт элементоорганических соединений Российской Академии наук имени А. Н. Несмеянова, Москва, Россия

³Костанайский социально-технический университет имени академика З. Алдамжара, Костанай, Казахстан

E-mail: erg_el@mail.ru

Производные амидоксимов обладают практически ценными биологическими свойствами. Ранее нами были получены новые спиропиразолиновые соединения путем арилсульфохлорирования β -аминопропиоамидоксимов, но в случае β - (бензи-мидазол-1-ил)пропиоамидоксима нами был получен продукт О-замещения – 3-(1Н-бензо[d]имидазол-1-ил)-N'-(тозилокси)пропанимидамид. Цель настоящей работы состоит в прогнозировании структурных параметров (длин и углов связей), колебательных частот и ЯМР спектра 3-(1Н-бензо[d]имидазол-1-ил)-N'-(тозилокси)пропанимидамида. Все расчеты были выполнены с использованием программы Gaussian 09 Структурные параметры и колебательные частоты рассчитаны с использованием DFT (B3LYP/B3PW91/WB97XD)/6-31G(d,p). Прогнозирование ^1H и ^{13}C ЯМР спектра проводилось с применением DFT B3LYP/6-31G(d,p)-GIAO в ДМСО. Все рассчитанные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными. Рассчитанные длины и углы связей сравнивались с данными РСА. Лучший

коэффициент корреляции длин связей составил 0.981 (расчет с применением функционала B3LYP). Для валентных углов лучший коэффициент корреляции также достигнут с уровнем B3LYP (0.990). Для колебательных частот коэффициенты корреляции между рассчитанными и экспериментальными значениями составили 0.997 (B3LYP), 0.996 (B3PW91) и 0.995 (WB97XD). Наиболее точный из использованных методов был выбран для прогнозирования спектра ЯМР. Коэффициент корреляции между рассчитанными и экспериментальными химическими сдвигами ^1H и ^{13}C равны 0.949 и 0.999 соответственно.

Ключевые слова: β -аминопропиоамидоксими, тозилирование, ИК спектроскопия, спектроскопия ЯМР, DFT метод, Gaussian 09.

ӘОЖ 541.132

**НЕОДИМ ЖӘНЕ СКАНДИЙДІҢ ИОНДЫҚ РАДИУСЫНЫҢ
АМБЕРЛАЙТ IR120 ЖӘНЕ АВ-17-8 ИНТЕРГЕЛДІ
ЖҮЙЕЛЕРІНІҢ ҚАШЫҚТАН ӘРЕКЕТТЕСУ
БАРЫСЫНДА СОРБЦИЯЛЫҚ ДИНАМИКАСЫНА ӘСЕРІ**

**Т.Қ. Джумадилов¹, Х. Химэрсэн^{1,2*},
Р.Г. Кондауров¹, А.М. Имангазы¹**

¹ «Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

² Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

E-mail: huana88@mail.ru

Түйіндеме: Қарастырылып отырған зерттеу жұмысының мақсаты болып, табиғаты жөнінен жеке ион алмастырғыштар қатарына жататын Амберлайт IR120, АВ-17-8 және Амберлайт IR120-АВ-17-тұрғыдағы интерполимерлік жүйелерінің сорбциялау процесіне неодим мен скандий сияқты ауыр металл иондарының сорбциялау үдерісіне олардың иондық радиус шамаларының әсері мен тигізетін салдарын салыстырмалы түрде зерттеу. Аталған зерттеу ғылыми жұмыстарын жүргізу барысында ғылыми-техникалық тұрғыдағы әдебиеттер мен мерзімді ғылыми баспасөз журналдарында жарық көрген келесі тұрғыдағы физика-химиялық талдау әдістері мен әдістемелік нұсқаулары қолданылды: электр өткізгіштікке негізделген кондуктометрия әдісі, ерітінді бойындағы сутек концентрациясын өлшеуге негізделген рН-метрия, оптикалық тәсілді негізге алған колориметрия және атомдық-эмиссиялық спектроскопия сияқты тәсілдердің жиындарынан тұрады. Интерполимерлік жүйелерде ионалмастырғыштар жоғары иондалған күйге ауысып, бастапқы ион алмастырғыштардың құрылымында оңтайлы кон-формация қалыптасады. Ғылыми көпшілікке таныс және қолданысы аз зерттелген ионит түрінің өзара қатынасы мына тұрғыда алынды: Амберлайт IR120:АВ-17-8 = 5:1 молярлы қатынасында ион алмасу шайырларының иондану дәрежесі жоғарылайды. Бұл қатынаста ион алмастырғыштардың өзара активтенуі есебінен сорбциялық қасиеттердің айтарлықтай өсуі байқалады. Амберлайт IR120: АВ-17-8 = 5:1 қатынасында полимерлердің Nd³⁺ иондарын шығару дәрежесі 48 сағат уақыт аралығында 42,32%, ал Sc³⁺ иондарын шығару дәрежесі 38,06% құрады. Скандий иондарымен салыстырғанда неодим иондарының сорбциясының жоғары болуының себебі активтенген Амберлит

Citation: Jumadilov T.K., Khimersen Kh., Kondaurrov R.G., Imangazy A.M. Impact of neodymium and scandium ionic radii on sorption dynamics of amberlite IR120 and АВ-17-8 remote interaction. *Chem. J. Kaz.*, **2021**, 4(76), 26–41. DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.47>

IR120 және АВ-17-8 интерполимерлі жүйелерінің түйінаралық буындарының глобустары сулы ортадағы неодим сульфатының өлшемдеріне максималды сәйкестігі болып табылады.

Түйінді сөздер: интерполимерлік жүйе, өнеркәсіптік ион алмастырғыштар, Амберлайт IR120, АВ-17-8, қашықтықтан өзара әрекеттесу, өзара активация, сорбция, неодим иондары, скандий иондары.

1. Кіріспе

Қазіргі кезде сирек жер металдарына (СЖМ) сұраныстың артуы бұл металдардың бастапқы құнының айтарлықтай артуына ықпал етті. Сирек жер металдары химия өнеркәсібінде, аэроғарыш өнеркәсібінде, ядролық техникада, микроэлектроникада және т.б. салаларда кеңінен қолданылады [1-3].

Неодим-күмістей ақ түсті, лазер, шыны бояу өндірісінде кеңінен қолданылатын, лантаноидтар тобының басқа элементтерімен бірдей сипаттамалар көрсететін сирек жер металы. Ол зымыран техникасында алюминий мен магний бар қорытпалардың құрамдас бөлігі ретінде жиі қолданылады. Сондай-ақ неодим арнайы конструкциялық қорытпалар мен болаттарды балқыту, диэлектрлік материалдар және термоэлектрлік материалдар өндіру үшін қолданылады [4]. Скандий-күмістей ақ түсті сирек кездесетін металл [5]. Ол тортвейтит (құрамында оксид түрінде 45% Sc бар), эуксенит және гадолинит сияқты минералдарда (аз мөлшерде) кездеседі [6]. Скандий көп қабатты рентгендік айналарды өндіру үшін қолданылады (композициялар: скандий-вольфрам, скандий-хром, скандий-молибден). Соңғы жылдары құрамында рений (балку температурасы 2575 °С дейін), рутений (балку температурасы 1840 °С дейін), темір (балку температурасы 1600 °С дейін) бар скандийдің отқа төзімді қорытпалары (металларалық қосылыстар) аэроғарыштық және ядролық технологияларда үлкен сұранысқа ие [7].

Қазіргі кезде өнеркәсіптік ионалмастырғыштар кеңінен таралған және коммерциялық түрде қол жетімді [8]. Ион алмастырғыштар – бұл ерімейтін, қатты полимерлер, электролит ерітінділерінде және органикалық еріткіштерде белгілі бір дәрежеде ісінеді [9]. Ион алмасу реакциясына қабілетті қышқыл немесе негізді функционалды топтары бар үш өлшемді гель мен макроторлы құрылымы бар жоғары молекулалы синтетикалық қосылыстар. Гидрометаллургияда сирек жер металдарын алудың заманауи сорбциялық технологиялары әдетте ионалмастырғыштарды қолдануға негізделген [10-13]. Сондықтан зерттеу объектілеріне макромолкулалық сорбенттер ретінде кеңінен қолданылатын өнеркәсіптік ион алмастырғыш шайырлар Амберлайт IR120 (катион алмастырғыш) және АВ-17-8 (анионалмастырғыш) таңдалды [14].

Амберлайт IR120 – бұл сульфатпен байланысқан полистиролға негізделген гель түріндегі катионды алмастыратын қатты қышқылдық шайыр. Ол параллель ағынды регенерациясы бар қондырғыларда суды (натрий түрінде)

жұмсарту үшін, суды минералсыздандыру үшін (сутегі түрінде) қолданылады. Оның негізгі сипаттамаларына физикалық-химиялық тұрақтылық пен ыстыққа төзімділік, жақсы ион алмасу кинетикасы және жоғары алмасу қабілеті жатады [15-18].

Анионит АВ-17-8 – бұл гель құрылымы бар күшті негізді ион алмастырғыш шайыр. Ол жұмсарту технологиясында және суды минералсыздандыруда қолданылады. Жақсы осмостық тұрақтылығымен, сілтілерге, қышқылдарға, тотықтырғыштарға жоғары химиялық төзімділігімен ерекшеленеді, суда және органикалық еріткіштерде ерімейді [19-22].

Қазіргі уақытта сорбциялық технологияларда әр түрлі макромолекулалық сорбенттер қолданылады [23], олардың маңызды бөлігі әр түрлі табиғи металдар иондарын (сирек жер металдары) іріктеп алуға және бөлуге бағытталған [24]. Сирек жер элементтеріне әлемдік сұраныстың артуы бұл зерттеудің өзектілігі мен практикалық маңыздылығын көрсетеді. Қазіргі таңда кеңінен қолданылатын ион алмастырғыш шайырлардың өнеркәсіптік қолданылуы өте шектеулі екені белгілі, бұл әр түрлі иондық құрамы бар технологиялық ерітінділердегі синтетикалық ион алмастырғыштардың төмен тиімділігі мен сұрыптылығына байланысты [25].

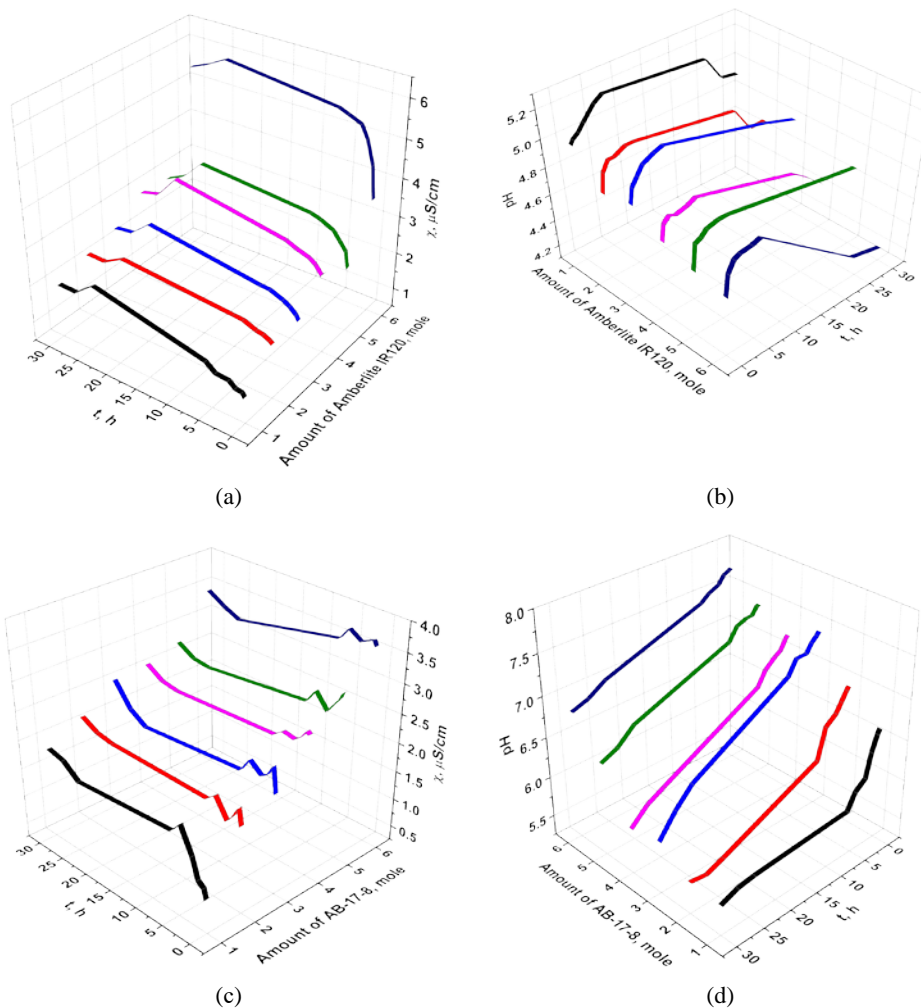
Бұл жұмыстың мақсаты сирек кездесетін металдардың иондық радиусының сорбциялау процесі кезінде коммерциялық қол жетімді екі ион алмастырғыштың қашықтықтан әсер етуіне әсерін зерттеу болып табылады (неодим мен скандий мысалында) .

2. Нәтижелер мен талқылау

Белгілі бір сирек жер металдарының иондық радиусының (неодим немесе скандий) қашықтықтан әсерлесу құбылысына әсерін білу үшін сорбциялық процесі зерттеу қажет. Полимерлік құрылымдардың өзара активтенуі кезінде жүретін ионизация процесі туралы нақты түсінік алу үшін жеке ортадағы ион алмастырғыштар мен олардың арасындағы полимерлік жүйелердің әрекетін зерттеу маңызды.

2.1. Су ортасындағы жеке ион алмастырғыш шайырлар мен интерполимерлік жүйелердің электрохимиялық қасиеттері. Amberlite IR-120 су ортасындағы меншікті электр өткізгіштігі мен рН мәнінің молярлық мөлшеріне және уақытқа байланысты тәуелділігі 1-суретте көрсетілген: (а) және (б). Аталған ион алмастырғыштың функционалды топтарының диссоциациялану процесі уақыт өткен сайын ортаның электрөткізгіштігінің артуына әкеледі, зарядталған функционалды топтар мен протондардың түзілуі диссоциация процесінің тікелей нәтижесі болып табылады. 1-суреттен көрініп тұрғандай, ионалмастырғыштың молярлық мөлшерінің ұлғаюы меншікті электр өткізгіштігінің артуын қамтамасыз етеді, мұнда Амберлайт IR120 молярлық мөлшерінің 5-тен 6 мольге дейін ұлғаюымен ондағы электрохимиялық параметрдің айтарлықтай өсуі (70%-дан астам) байқалады. Мұндай күшті өсу 6 моль Амберлайт IR120 қатысуымен функционалды топтардың диссоциациялануының салдарынан болып табылады. Ионалмасу

шайырының функционалды топтарының едәуір бөлігі электрөткізгіштігінің күшеюіне әкелетін диссоциацияға ұшырайды. АВ-17-8 сулы ортадағы электр өткізгіштігі мен рН мәндерінің молярлық мөлшеріне және уақытқа тәуелділігі сәйкесінше 1-суретте келтірілген: (с) және (г). Бұл жағдайда ортаның электр өткізгіштігінің жоғарылауы (АВ-17-8 ион алмастыратын шайырдың болуы) су молекулаларының H^+ иондары мен OH^- топтарына диссоциациялануына байланысты болады. Анионалмастырғыш су ортасындағы протондарды байланыстырады, бұл өз кезегінде су молекулаларының қосымша диссоциациясын қамтамасыз етеді (электрохимиялық тепе-теңдіктің оңға ығысуына байланысты). Ионалмастырғыш мөлшерінің әрбір өсуі электр өткізгіштігінің 20%-дан жоғары өсуін қамтамасыз етеді.



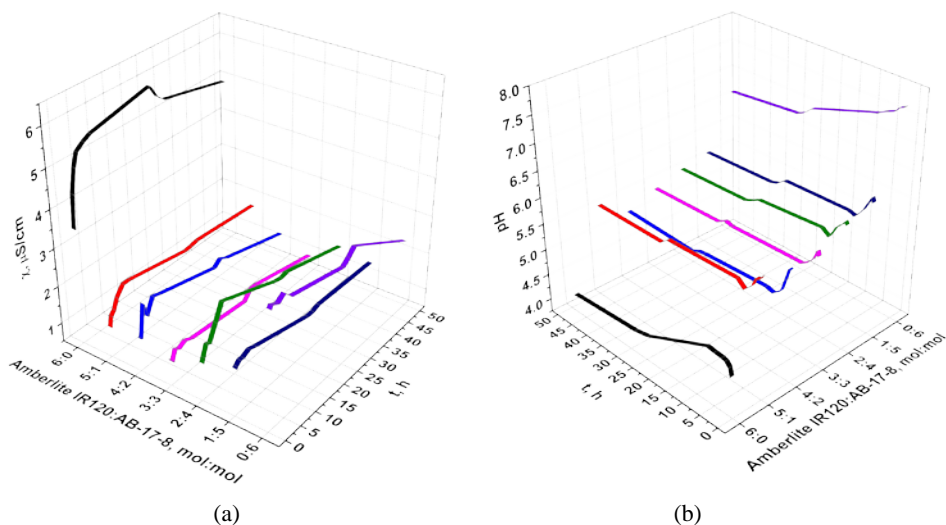
1-сурет – Жеке полимерлік құрылымдар қатысындағы сулы ортаның меншікті электрөткізгіштігі мен рН: Амберлайт IR120 (a, b) және АВ-17-8 (c, d)

Су ортасындағы жеке катионит пен аниониттің электрохимиялық қасиеттері бір-бірінен ерекшеленеді (1-сурет). Амберлайт IR120 катион алмастырғышының сулы ортадағы үлесінің артуы уақыт өте келе меншікті электр өткізгіштігінің жоғарылауына әкеледі. рН көрсеткіші функционалды топтардың диссоциациялануын көрсетеді (күшті диссоциация катион алмастырғыштың 6 молінің қатысуымен жүреді). Анионалмасу құрылымы болған жағдайда уақыт өткен сайын ортаның меншікті электрөткізгіштігі төмендейді, бұл су молекулаларының диссоциациялануының нәтижесінде пайда болған бос протондардың АВ-17-8 гетероатомымен байланысуын көрсетеді, бұл бос су молекулаларының қосымша диссоциациясын тудырады. Аниониттердің молярлық мөлшерінің артуы параметр мәндерінің ұлғаюына әкеледі. АВ-17-8 молярлық мөлшерінде рН мәндерінің 1-ден 4-ке дейін төмендеуі ассоциация процесінде диссоциация басым екенін көрсетеді; молярлық мөлшердің 5 және 6 мольге дейін жоғарылауы су ортасындағы H^+ концентрациясының төмендеуіне әкеледі, бұл протондар ассоциациясының жоғарылауына дәлел бола алады.

Ион алмастырғыштардың иондалуы 2 сатыда жүреді. Бірінші кезең - полимерлі құрылымдардың ылғалдануы; екінші кезең – екінші полимер молекуласының әсерінен бір полимерлік құрылымның ашылуы, жалпы ерітінді не H^+ немесе OH^- береді. Ашылу молекулааралық байланыстарды құрайтын тізбектерді ашуды қамтамасыз етеді. Қашықтықтан өзара әрекеттесу нәтижесінде функционалды топтарда қарама-қарсы иондар түзіледі, бұл гидрофобты өзара әрекеттесу арқылы тұрақтандырылған түзішілік байланыстарды жою арқылы жеңілдегіледі, себебі анион алмастырғыштың құрамындағы дивинилбензол гидрофобты фрагмент болып табылады. Әр макромолекуланың жоғары иондану күйі өзара активтену кезіндегі иондану аймақтары мен релаксация аймақтарының ұлғаюына байланысты. Өзара активтену – бұл полимералық жүйедегі катион мен анион алмастырғыштардың стационарлық күйден реактивті күйге ауысуын қамтамасыз ететін құбылыс.

Су ортасының меншікті электрөткізгіштігіне зерттелетін полимерлік жүйенің болуы әсер етеді (Амберлайт IR120-АВ-17-8) (2-сурет (а)). Алынған деректер қашықтан әрекеттесу құбылысының бастапқы ионалмастырғыштардың конформациялық өзгеруіне, интерполимерлі жұптардағы макромолекулалардың құрылымының өзгеруіне, олардың электрохимиялық қасиеттерінің елеулі өзгеруіне әкелетінін көрсетеді. Жеке ион алмастырғыштардың 6:0 және 0:6 қатынасында ортаның электрохимиялық параметрлерінің жоғарылауын былай түсіндіруге болады: Амберлайт IR120 катион алмасу шайырының функционалды топтарының диссоциациялануына байланысты су ортасында протондар мөлшері бөлінеді; АВ-17-8 қатысуымен сутегі иондарының бөлінуімен су молекулаларының қосымша диссоциациялануы анион алмастырғыштың иондалуы кезінде протондар мөлшерінің азаюынан болады. Барлық өзара әрекеттесу кезінде электрөткізгіштіктің төмен мәндері Амберлайт IR120:АВ-17-8 = 3:3 қатынасында, ал

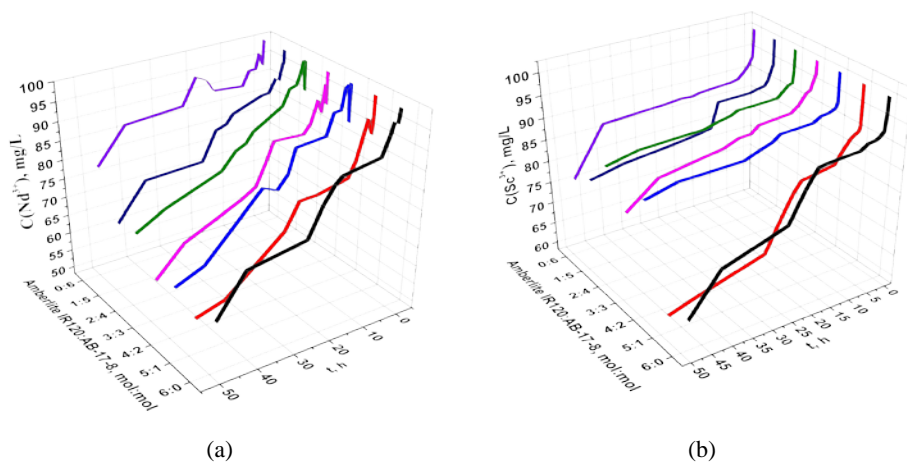
электрөткізгіштігінің жоғары мәндері Амберлайт IR120:AB-17-8 = 4:2 және 2:4 қатынасында байқалады. Амберлайт IR120-AB-17-8 интерполимерлік жүйелерінің молярлық қатынас пен уақытқа байланысты рН мәнінің өзгерісі 2 (б) суретте келтірілген. Жеке құрылымы бар Амберлайт IR120 қатысында рН-тың төмендеуі функционалды топтардың диссоциациясын көрсетеді, ал жеке AB-17-8 қатысында рН жоғарылауы протонмен гетероатомға байланысады. Амберлайт IR120:AB-17-8 = 4:2 интерполимерлі жүйелерінде сутегі иондарының концентрациясының жоғары мәндері ассоциациядан гөрі диссоциацияның басым екенін көрсетеді. Протондардың төмен концентрациясы 5:1 қатынасында байқалады, электрөткізгіштік мәндерімен салыстырғанда бұл коэффициентті бастапқы макромолекулалардың жоғары иондану аймағы деп атауға болады.



2-сурет – Амберлайт IR120-AB-17-8 интерполимерлі жүйелерінің қатысында су ортасының меншікті электрөткізгіштігі (a) және рН (b)

Қашықтықтағы өзара әрекеттесу құбылысы сулы ортаның электрохимиялық қасиеттеріне айтарлықтай әсер етеді. Интерполимерлік жұптардың болуы жеке ионалмастырғыштардың бастапқы электрохимиялық қасиеттерінің, әсіресе полимерлік жүйедегі меншікті электр өткізгіштігінің мәндерінің елеулі өзгеруіне ықпал етеді (Амберлайт IR120: AB-17-8 молярлық қатынастары 5:1-ден 1:5-ке дейін). Бұл мәліметтер ион алмастырғыштардың құрылымындағы молекулааралық өзгерістердің бар екенін көрсетеді, онда әрбір макромолекулалық құрылымның иондануының пайда болуы молекулааралық байланыстардың үзілуіне әкеледі. Амберлайт IR120:AB-17-8 = 5:1 интергелді жұптардағы протон концентрациясының жоғары мәндері функционалды топтардың диссоциациялану процесіне қарағанда протондардың ассоциациялану процесінің таралуын көрсетеді.

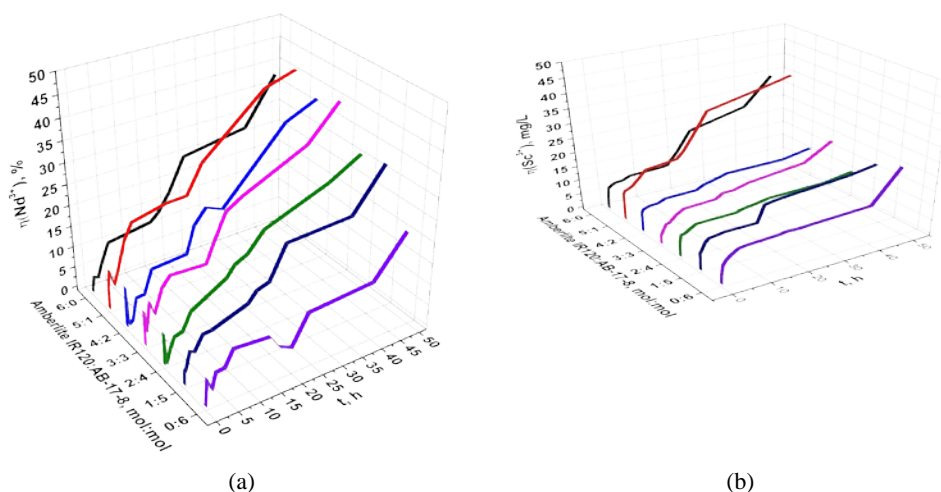
2.2. Nd^{3+} және Sc^{3+} иондарына қатысты Амберлайт IR120-AB-17-8 интерполимерлік жүйелерінің сорбциялық қасиеттері. Интерполимерлік жүйелердің сорбциясы кезіндегі ион алмасу шайырларының молярлық қатынасы мен уақытқа байланысты Nd^{3+} (a) және Sc^{3+} (b) иондарының концентрациясының өзгеруі 3-суретте көрсетілген. Неодимнің күшті сорбциясы 0,1 сағатта жүреді, металиондарының концентрациясы Амберлайт IR120:AB-17-8 = 4:2 қатынасында едәуір төмендейді (100 мг/л-ден 90,31 мг/л), жеке Амберлайт IR120 үшін сирек жер элементінің концентрациясы 100 мг/л-ден 98,90 мг/л-ге дейін, ал AB-17-8-100 мг/л-ден 99,20 мг/л-ге дейін төмендеген. Әрі қарай сорбция процесі Амберлайт IR120:AB-17-8 = 4:2 қатынасында ион алмастырғыштардың құрылымындағы елеулі өзгерістермен бірге жүреді, нәтижесінде бұрын сорбцияланған неодим иондарының бір бөлігі сульфат ерітіндісіне қайта шығарылады. 4,5 сағаттан бастап 5:1 қатынасында сорбцияның нақты максимумы байқалады. Бұрын айтылғандай, бұл қатынас катион мен анион алмастырғыштардың максималды иондану аймағы болып табылады. Бұл қатынаста 48 сағаттық өзара әрекеттесуде сорбцияның айтарлықтай жақсы жүргенін байқауға болады, неодимнің бастапқы концентрациясы 100 мг/л-ден 57,68 мг/л -ге дейін, ал жеке Амберлайт IR120 үшін 100 мг/л-ден 61,59 мг/л және AB-17-8 үшін 100 мг/л-ден 77,98 мг/л-ге дейін төмендейді. Скандий иондарының сорбциясы сорбцияның бастапқы сәтінен бастап интерполимерлік жүйелердің (0,1 сағат) 5:1 қатынасында жеке ион алмастырғыш құрылымдарымен салыстырғанда айтарлықтай жақсы жүргені байқалады. Бұл кезде металдың концентрациясы Амберлайт IR120 қатысуымен 100 мг/л-ден 96,64 мг/л-ге дейін төмендейді, ал AB-17-8 қатысуымен 100 мг/л-ден 97,30 мг/л-ге дейін төмендейді. Қарқынды сорбция 5:1 қатынасында жүреді (концентрациясы 100 мг/л-ден 90,90 мг/л-ге дейін төмендейді). 4,5 сағаттан бастап 5:1 және 6:0 қатынасында төмен концентрация-



3-сурет – Амберлайт IR120-AB-17-8 интерполимерлік жүйелерінің қатысуымен Nd^{3+} (a) және Sc^{3+} (b) иондарының концентрациясының өзгеруі

ның дәл нүкетелері пайда болады. Скандий иондарының қарқынды сорбциясы 48 сағат ішінде жүреді, мұнда максималды сорбция 48 сағатта 1:5 қатынасында пайда болады, Sc^{3+} иондарының концентрациясы 100-ден 61,94 г/л-ге дейін төмендейді, ал Амберлайт IR120 үшін 100 мг/л-ден 65,03 мг/л-ге дейін және АВ-17-8 үшін 100 мг/л-ден 76,21 мг/л-ге дейін төмендейді.

Амберлайт IR120-АВ-17-8 интерполимерлік жүйелерінің молярлық қатынасына және уақытқа байланысты Nd^{3+} (a) және Sc^{3+} (b) иондарын шығару дәрежесі 4-суретте көрсетілген. Уақыт өте келе Амберлайт IR120: АВ-17-8 = 5:1 қатынасында полимерлердің Nd^{3+} иондарын шығару дәрежесі жоғарылайды. Метал иондарын шығару дәрежесінің айтарлықтай жоғарылауы 24 сағаттан 48 сағат уақыт аралығында болады, бұл уақыттағы сорбцияның өсуі 27,43% -дан 42,32% -ға дейін. Жеке Амберлайт IR120 үшін өсім 25,48% -дан 38,41% -ға дейін, АВ-17-8 үшін 12,00%-дан 22,02%-ға дейін. Sc^{3+} иондарының сорбциясы кезінде де уақыт бойынша сорбция параметрлері артады, шығару дәрежесінің максималды мәндерін өзара әрекеттесудің 48 сағатында байқауға болады. Интерполимерлік жүйелердің 5:1 қатынасында метал иондарын шығару дәрежесінің айтарлықтай өсуі байқалады, мұнда сәйкесінше шығару дәрежесі 38,06%, ал жеке Амберлайт IR120 үшін 34,97% және АВ-17-8 үшін 23,79%. Алынған мәліметтерден Sc^{3+} иондарының максималды сорбциялық ауданы 5:1 қатынасында болатынын көруге болады. Неодим және скандий иондарының иондық радиусының Амберлайт IR120-АВ-17-8 интерполимер жүйесі арқылы сорбцияға әсерін жоғарыда аталған концентрация өзгерісінің қисықтарынан байқауға болады (3-сурет). Неодим иондарының сорбциясы скандиймен салыстырғанда біршама жоғары мәнге ие. Скандий және неодим иондарын интерполимерлі жұптармен



4-сурет – Амберлайт IR120-АВ-17-8 интерполимерлі жүйелерінің Nd^{3+} (a) және Sc^{3+} (b) иондарын шығару дәрежесі

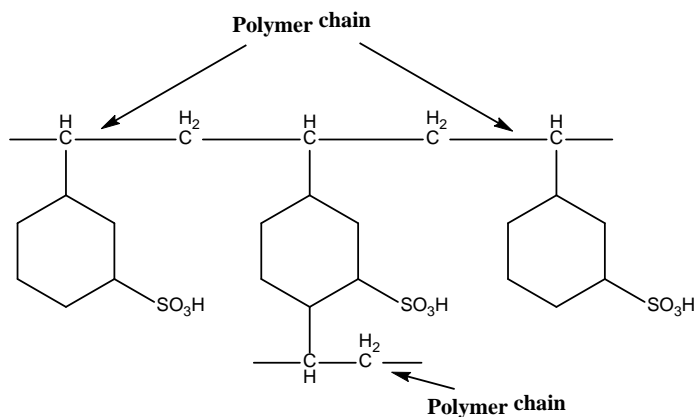
сіңіру барысында ионалмастырғыш шайырлардың құрылымында елеулі өзгерістер болады. Активтенген Амберлит IR120 және АВ-17-8 интерполимерлі жүйелерінің түйінаралық буындарының глобустары сулы ортадағы неодим сульфатының өлшемдеріне максималды сәйкес болғандықтан неодим иондарының сорбциясы скандийге қарағанда жоғары болады.

3. Қорытынды

Гидрометаллургияда сирек жер металдарын алудың заманауи сорбциялық технологиялары әдетте ионалмастырғыш шайырларды қолдануға бағытталған. Ион алмастырғыштар – бұл ион алмасу реакциясына қабілетті қышқыл немесе негіздік функционалды топтары бар үш өлшемді гель мен макроторлы құрылымы бар жоғары молекулалы синтетикалық қосылыстар. Жоғарыда аталған ионалмастырғыш құрылымдардың негізгі кемшіліктері – сұрыптылықтың болмауы (әрбір мақсатты металл үшін белгілі бір ион алмастырғыш қажет), алмасу қабілетін толық қалпына келтіру процесінің ұзақтығы және қажырлы еңбекті қажет ететіндігі. Ал сирек жер металдарының иондарын сұрыптап шығару үшін аталған ионалмастырғыш құрылымдардың негізінде интерполимерлі жүйелерді қолданудың маңызы зор. Негізгі артықшылығы интерполимерлі жұптардағы бастапқы компоненттердің бастапқы молярлық қатынасын өзгерту арқылы әрбір интерполимер жүйесінің сұрыптылығын «басқаруға» болады. Зерттеу нәтижелерінен интерполимерлі жүйеде бастапқы ионалмастырғыш шайырлар қашықтан әрекеттесу әсерінен жоғары иондалған күйге өтетінін және соның әсерінен полимерлердің сорбциялық қасиеттерінде өзгеретінін болжауға болады. Бұл қазіргі таңда қолданып жүрген сорбциялық әдістерді жақсартуға және соның негізінде жаңа сорбциялық технологиялар мен әдістер жасауға негіз бола алады.

4. Эксперименттік бөлім

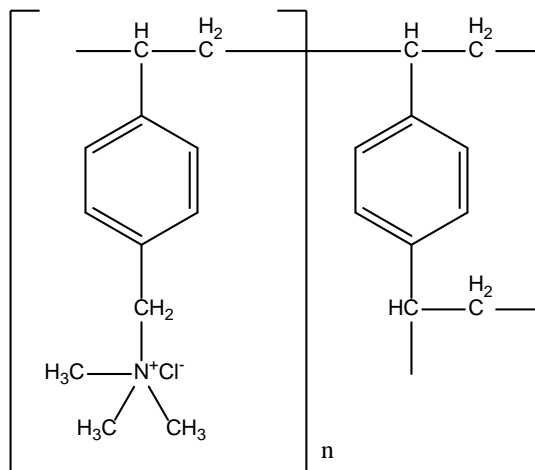
4.1. Материалдар. Амберлайт IR120 катион алмастырғышының химиялық құрылымдары 1-сызбанұсқада берілген:



1-сызбанұсқа –
Амберлайт
IR120 катион
алмастырғышының
химиялық
құрылымы.

Ионалмастырғыш Амберлайт IR120 Sig-ma-Aldrich компаниясымен (Сент-Луис, Миссури, АҚШ) синтезделген.

AB-17-8 анионалмастырғышының химиялық құрылымы 2-сызбанұсқада көрсетілген:



2-сызбанұсқа – AB-17-8 анион алмастырғыштың химиялық құрылысы.
Ионалмастырғыш AB-17-8 LLPLaborfarмада синтезделген (Алматы, Қазақстан).

4.1.1. Интерполимерлік жүйені дайындау. Интерполимерлік жүйелерді құрудың ғылыми негізі макромолекулалардың қашықтықтан әсерлесу құбылысына негізделген. Зерттеуде бастапқы жекелеген ион алмастырғыштар негізінде Амберлайт IR120-AB-17-8 интерполимерлік жүйесі құрылған.

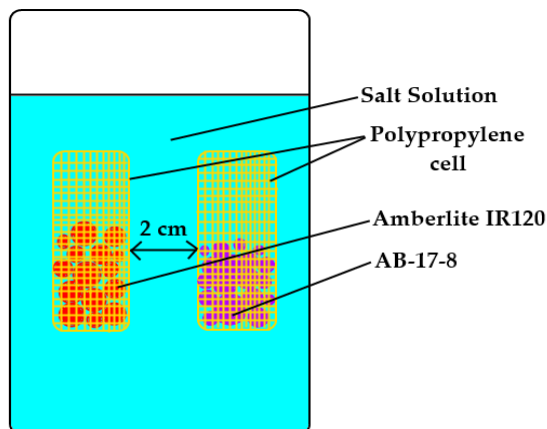
Интерполимерлік жүйені дайындау процесі келесідей (кезеңмен):

1) Әрбір ион алмастырғыш шайырдың дисперсиясы аналитикалық диірменде (бір-бірінен бөлек) 120 мкм-ден жоғары және 180 мкм-ден төмен бөлшектердің өлшеміне дейін ұсақталады.

2) Макромолекулалық құрылымдардың алынған дисперсиялары 100 мкм тесіктері бар арнайы дайындалған полипропиленді ұяшықтарға (сүзгілерге) салынады.

3) Амберлайт IR120 және AB-17-8 дисперсиясы бар аталған ұяшықтар 3-сызбанұсқаға сәйкес бір-бірінен 2 см арақашықтықта салынады.

Сондай-ақ дисперсияның жалпы мөлшері (екі жағдайда да-жеке ион алмастырғыштың болуы немесе сәйкес тұз ерітіндісінде интерполимерлік жүйенің болуы) тұрақты 6 мольге тең. Себебі интерполимерлік жүйеде ионалмасу шайырларының арақатынасы молярлық концентрация ретінде қарастырылатын болса, алынған мәліметтерді талдау неғұрлым жеңіл болады.



3-сызбанұсқа – Амберлайт IR120 және АВ-17-8 негізіндегі интерполимерлік жүйе.

4.1.2. Сорбция параметрлерін есептеу. Тұз ерітінділер – сорбциялық зерттеулер үшін неодим және скандий сульфатының ерітінділері (екі жағдайда да $C = 100$ мг/л) деионизделген сумен дайындалды ($\chi = 10$ мк³/см; рН = 6,98).

Аталған сирек жер металдары иондарының шығару дәрежесі мына теңдеуге сәйкес есептелген:

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100\% ,$$

мұнда C_0 - Nd³⁺ немесе Sc³⁺ иондарының бастапқы концентрациясы, мг/л.

4.2. Зерттеу әдістері

4.2.1. Электрохимиялық қасиеттерді анықтау. Электр өткізгіштігін анықтау үшін Expert 002 (Эконикс-сарапшы, Мәскеу, Ресей Федерациясы) қолданылды. рН мәндерін өлшеу рН-827-де (Metrohm, Herizau, Швейцария) жүргізілді. Полимерлердің су ортасындағы электрохимиялық қасиеттерін зерттеу қашықтықтан әрекет ету кезінде полимерлік құрылымдардың жоғары ионизацияланған аудандарының пайда болуын болжауға мүмкіндік береді.

4.2.2. Неодим және скандий иондарының концентрациясын анықтау. Фотоколориметр КФК-3КМ (UnicoSys, Санкт-Петербург, Ресей Федерациясы) оптикалық тығыздықты анықтау үшін қолданылды (бұдан әрі Nd³⁺ және Sc³⁺ иондарының концентрациясын есептеу үшін). ICP-OES 8300 ICP-OES спектрометрінде (PerkinElmer, Waltham, Массачусетс, АҚШ) концентрация анықталды.

Қаржыландыру: Бұл зерттеуді Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі қаржыландырды, грант нөмірі AP08856668.

Information about authors:

Jumadilov T.K. – Doctor of Chemical Sciences, Professor; e-mail: jumadilov@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9505-3719>

Khimersen Kh. – Ph.D student; e-mail: huana88@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5138-5997>

Kondaurov R.G. – Ph.D; e-mail: r-kondaurov@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5998-8453>

Imangazy A.M. – Ph.D student; e-mail: imangazy.aldan@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7834-1022>

Әдебиеттер тізімі

1. Pecht M.G., Kaczmarek R.E., Song X., Hazelwood D.A., Kavetsky R.A., Anand D.K. **2012**. Center for Energetic Concepts Development Series Southern Maryland, ML, USA, 184.

2. Haque N., Hughes A., Lim S., Vernon C. **2014**. Rare Earth Elements: Overview of Mining, Mineralogy, Uses, *Sustainability and Environmental Impact*, Resources 3, 614, DOI: 10.3390/resources3040614.

3. Ganguli R., Cook D.R. **2018**. MRS Ener. Sustain. 5 DOI: 10.1557/mre.2018.7.

4. Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC Recommendations 2005. International Union of Pure and Applied Chemistry and the Royal Society of Chemistry: Cambridge. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128(20), 366 p. <https://doi.org/10.1021/ja069710g>

5. Bhattacharya S., Acharya A. Chapter 10 - Electrical transport of some ionic glass-nanocomposites. In *Metal Oxide Glass Nanocomposites*, 1st ed.; Sanjib Bhattacharya; Publisher: Elsevier, **2020**, 207-221. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817458-6.00010-x>

6. Kristiansen Roy. "Scandium – Mineraler I Norge". Stein (in Norwegian), **2003**, 14-23.

7. Ahmad Z. The properties and application of scandium-reinforced aluminum. *JOM* **2003**, 55(2), 35-39. <https://doi.org/10.1007/s11837-003-0224-6>

8. Krishnan S., Zulkapli N.S., Kamyab H., Mat Taib S.M., Fadhil Bin Md Din M., Abd Majid Z., Chairapat S., Kenzo I., Ichikawa Y., Nasrullah M., Chelliapan S., Othman N. Current technologies for recovery of metals from industrial wastes: An overview, *Environ Technol Inno*. **2021**, 22, 101525. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101525>

9. Jörissen J. Ion exchange membranes as solid polymer electrolytes (spe) in electro-organic syntheses without supporting electrolytes. *Electrochim. Acta*, **1996**, 41(4), 553-562. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00342-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00342-8)

10. Laatikainen M., Branger C., Laatikainen K., Sainio T. Ion exchange of lanthanides with conventional and ion-imprinted resins containing sulfonic or iminodiacetic acid groups. *Sep. Sci. Tech*. **2019**, 56, 203-216. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1708938>

11. Botelho A.B., Pinheiro E.F., Espinosa D.C.R., Tenorio J.A.S., Baltazar M.D.G. Adsorption of lanthanum and cerium on chelating ion exchange resins: kinetic and thermodynamic studies. *Sep. Sci. Tech*. **2021** (in press) <https://doi.org/10.1080/01496395.2021.1884720>

12. Kon'kova T.V., Quynh T.N. Sorption recovery of lanthanum, iron, aluminum, and calcium ions from phosphoric acid. *Russian J. Appl. Chem*. **2020**, 93, 1868-1872. <https://doi.org/10.1134/S1070427220120083>

13. Sert S., Altas Y., Tel H., Inan S., Cetinkaya B., Sengul S., Ozkan B. Investigation of sorption behaviors of La, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd on D2EHPA-impregnated XAD7 resin in nitric acid medium. *Sep. Sci. Tech*. **2021**, 56, 26-35. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.17081>

14. Qadeer R., Hanif J., Khan M., Saleem M. Uptake of Uranium Ions by Molecular Sieve. *Radiochim. Acta* **1995**, 68(3), № 3, 197-202. <https://doi.org/10.1524/ract.1995.68.3.197>

15. Dupont. Water solutions. Available online: <https://www.dupont.com/products/amberliteirc120na.html> (accessed on 20 April 2021)

16. Russo V., Taddeo F., Cogliano T., Vitiello R., Esposito R., Tesser R., Salmi T., Di Serio M. Investigation of the intrinsic reaction kinetics and the mass transfer phenomena of nonanoic acid

esterification with 2-ethylhexanol promoted by sulfuric acid or Амберлайт IR120. *Chem. Eng. J.* **2021**, *408*, 127236. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127236>

17. Gossuin Y., Hantson A.L., Vuong Q.L. Low resolution benchtop nuclear magnetic resonance for the follow-up of the removal of Cu²⁺ and Cr³⁺ from water by Амберлайт IR120 ion exchange resin. *J. Wat. Proc. Eng.* **2020**, *33*, 101024. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101024>

18. Kumar S., Batra S., Datta D. Use of polymeric adsorbent Амберлайт IR120 H resin for isonicotinic adsorption. *J. Mol. Liq.* **2017**, *247*, 289-293. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.10.013>

19. Kurian M. Cerium oxide-based materials for water treatment - a review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*(5), 104439. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104439>

20. Petrov G., Zotova I., Nikitina T., Fokina S. Sorption recovery of platinum metals from production solutions of sulfate-chloride leaching of chromite wastes. *Metals.* **2021**, *11*, 569. <https://doi.org/10.3390/met11040569>

21. Jumadilov T., Yskak L., Imangazy A., Suberlyak O. Ion Exchange Dynamics in Cerium Nitrate Solution Regulated by Remotely Activated Industrial Ion Exchangers. *Materials* **2021**, *14*, 3491. <https://doi.org/10.3390/ma14133491>

22. Altshuler H.N., Ostapova E.V., Malysenko N.V., Altshuler O.H. Sorption of nicotinic and isonicotinic acids by the strongly basic anion exchanger AB-17-8. *Russian Chem. Bul.* **2017**, *66*, 1854-1859. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1957-7>

23. Beaugeard V., Muller J., Graillot A., Ding X., Robin J.-J., Monge S. Acidic polymeric sorbents for the removal of metallic pollution in water: A review. *React. Funct. Polym.* **2020**, *152*, 104599. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104599>

24. Sui N., Huang K. Separation of rare earths using solvent extraction consisting of three phases. *Hydrometallurgy*, **2019**, *188*, 112-122. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.06.012>

25. Lee J., Kurniawan Hong H.-J., Chung K.W., Kim S. Separation of platinum, palladium and rhodium from aqueous solutions using ion exchange resin: A review. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *246*, 116896. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116896>

Резюме

ВЛИЯНИЕ ИОННЫХ РАДИУСОВ НЕОДИМА И СКАНДИЯ НА ДИНАМИКУ СОРБЦИИ ИНТЕРПОЛИМЕРНОЙ СИСТЕМЫ В РЕЗУЛЬТАТЕ ДИСТАНЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ AMBERLITE IR120 И АВ-17-8

Т.К. Джумадилов¹, Х. Химэрсэн^{1,2*}, Р.Г. Кондауров¹, А.М. Имангазы¹

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

²Казахский национальный педагогический университет имени Абая, Алматы, Казахстан

E-mail: huana88@mail.ru

Целью настоящей исследовательской работы являлось относительно сравнительное изучение влияния величин ионных радиусов тяжелых металлов неодима и скандия на процесс их сорбции из соответствующих сульфатных водных растворов индивидуальными сорбентами типа Amberlite IR120, АВ-17-8 принадлежащий к интерполимерной системой и их смесями в различных молярных соотношениях AmberliteIR120:АВ-17-8. Лабораторные эксперименты по изучению сорбции ионов тяжелых металлов неодима и скандия проводились с использованием следующих современных физико-химических методов анализа: измерением электропроводности раствора-кондуктометрии, оценкой концентрации ионов водорода-рН-метрии, оптическими приборами колориметрии, атомно-эмиссионной спектроскопии. В ре-

зультате сорбции тяжелых ионов неодима и скандия в результате дистанционного взаимодействия иониты в интерполимерной системе переходят в особое обменное состояние. В результате этих процессов происходит формирование оптимальной конформации при соответствующей конфигурации ионитов в структуре исходных субстанции. При изучении процесса сорбции было выяснено, что высокая степень ионизации ионообменных смол наблюдается при мольном соотношении изучаемых ионитов при указанном молярном соотношении: Amberlite IR120: AB-17-8 = 5:1. На основе проведенных исследований установлено, что степень извлечения ионов неодима за 48 часов составляет 42,32%, а степень извлечения ионов скандия при этих же условиях составляет – 38,06%. Возможной причиной более высокой сорбции ионов неодима по сравнению с ионами скандия является максимальное соответствие глобусов межузловых звеньев амберлита IR120 и AB-17-8 после активации размерам сульфата неодима в водной среде.

Ключевые слова: интерполимерная система, промышленные иониты, Amberlite IR120, AB-17-8, дистанционное взаимодействие, взаимная активация, сорбция, ионы неодима, ионы скандия.

Abstract

IMPACT OF NEODYMIUM AND SCANDIUM IONIC RADII ON SORPTION DYNAMICS OF AMBERLITE IR120 AND AB-17-8 REMOTE INTERACTION

*T.K. Jumadilov¹, Kh. Khimersen^{1,2}, R.G. Kondaurov¹, A.M. Imangazy¹,
¹JSC “A.B. Bekturov Institute of chemical sciences”, Almaty, Kazakhstan
²Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan
E-mail: huana88@mail.ru*

The aim of this research work is comparative study of influence of ionic radii of heavy metal ions of neodymium and scandium on their sorption process from corresponding water solutions of sulfates by sorbents such as individual ion-exchangers Amberlite IR120, AB-17-8 and mixture of these sorbents related to interpolymer system Amberlite IR120-AB-17-8 at the various molar relations. Laboratory experiments of this work of sorption heavy ions of neodymium and scandium were carried out and investigated by using the following physico-chemical methods of analysis: conductometry-based on the electrical conductor, pH-metry-based on the concentration of hydrogen ions, colorimetry, atomic-emission spectroscopy. Ion-exchangers in the interpolymer system undergo remote interaction with further transition into highly ionized state. There is formation of optimal conformation in structure of the initial ion-exchangers. Significant increase of ionization of the ion-exchange resins occurs at molar ratio Amberlite IR120:AB-17-8 = 5:1. Significant increase of sorption properties is observed at this ratio due to mutual activation of ion-exchangers. The extraction rate of Nd³⁺ ions in 48 hours is 42.32%, and the extraction rate of Sc³⁺ ions is 38.06%. A possible reason for higher sorption of neodymium ions in comparison with scandium ions is maximum conformity of globes of internode links of Amberlite IR120 and AB-17-8 after activation to sizes of neodymium sulfate in an aqueous medium.

Keywords: interpolymer system, industrial ion-exchangers, Amberlite IR120, AB-17-8, remote interaction, mutual activation, sorption, neodymium ions, scandium ions.

References

1. Pecht M.G., Kaczmarek R.E., Song X., Hazelwood D.A., Kavetsky R.A., Anand D.K. **2012**. Center for Energetic Concepts Development Series Southern Maryland, ML, USA, 184.
2. Haque N., Hughes A., Lim S., Vernon C. **2014**. Rare Earth Elements: Overview of Mining, Mineralogy, Uses, Sustainability and Environmental Impact. *Resources* 3, 614, DOI: 10.3390/resources3040614.
3. Ganguli R., Cook D.R. **2018**. *MRS Ener. Sustain.* 5 DOI: 10.1557/mre.2018.7.
4. Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC Recommendations **2005**. International Union of Pure and Applied Chemistry and the Royal Society of Chemistry: Cambridge. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128(20), 366. <https://doi.org/10.1021/ja069710g>
5. Bhattacharya S., Acharya A. Chapter 10 – Electrical transport of some ionic glass-nanocomposites. In *Metal Oxide Glass Nanocomposites*, 1st ed.; Sanjib Bhattacharya; Publisher: Elsevier, **2020**, 207-221. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817458-6.00010-x>
6. Kristiansen Roy. "Scandium – Mineraler I Norge". Stein (in Norwegian), **2003**, 14-23.
7. Ahmad Z. The properties and application of scandium-reinforced aluminum. *JOM*, **2003**, 55(2), 35-39. <https://doi.org/10.1007/s11837-003-0224-6>
8. Krishnan S., Zulkapli N.S., Kamyab H., Mat Taib S.M., Fadhil Bin Md Din M., Abd Majid Z., Chaiprapat S., Kenzo I., Ichikawa Y., Nasrullah M., Chelliapan S., Othman N. Current technologies for recovery of metals from industrial wastes: An overview, *Environ Technol Inno.* **2021**, 22, 101525. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101525>
9. Jörissen J. Ion exchange membranes as solid polymer electrolytes (spe) in electro-organic syntheses without supporting electrolytes. *Electrochim. Acta*, **1996**, 41(4), 553-562. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00342-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00342-8)
10. Laatikainen M., Branger C., Laatikainen K., Sainio T. Ion exchange of lanthanides with conventional and ion-imprinted resins containing sulfonic or iminodiacetic acid groups. *Sep. Sci. Tech.*, **2019**, 56, 203-216. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1708938>
11. Botelho A.B., Pinheiro E.F., Espinosa D.C.R., Tenorio J.A.S., Baltazar M.D.G. Adsorption of lanthanum and cerium on chelating ion exchange resins: kinetic and thermodynamic studies. *Sep. Sci. Tech.* **2021** (in press) <https://doi.org/10.1080/01496395.2021.1884720>
12. Kon'kova T.V., Quynh T.N. Sorption recovery of lanthanum, iron, aluminum, and calcium ions from phosphoric acid. *Russian J. Appl. Chem.* **2020**, 93, 1868-1872. <https://doi.org/10.1134/S1070427220120083>
13. Sert S., Altas Y., Tel H., Inan S., Cetinkaya B., Sengul S., Ozkan B. Investigation of sorption behaviors of La, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd on D2EHPA-impregnated XAD7 resin in nitric acid medium. *Sep. Sci. Tech.* **2021**, 56, 26-35. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.17081>
14. Qadeer R., Hanif J., Khan M., Saleem M. Uptake of Uranium Ions by Molecular Sieve. *Radiochim. Acta*, **1995**, 68(3), № 3, 197-202. <https://doi.org/10.1524/ract.1995.68.3.197>
15. Dupont. Water solutions. Available online: <https://www.dupont.com/products/amberliteirc120na.html> (accessed on 20 April **2021**)
16. Russo V., Taddeo F., Cogliano T., Vitiello R., Esposito R., Tesser R., Salmi T., Di Serio M. Investigation of the intrinsic reaction kinetics and the mass transfer phenomena of nonanoic acid

esterification with 2-ethylhexanol promoted by sulfuric acid or Амберлайт IR120. *Chem. Eng. J.* **2021**, *408*, 127236. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127236>

17. Gossuin Y., Hantson A.L., Vuong Q.L. Low resolution benchtop nuclear magnetic resonance for the follow-up of the removal of Cu^{2+} and Cr^{3+} from water by Амберлайт IR120 ion exchange resin. *J. Wat. Proc. Eng.* **2020**, *33*, 101024. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101024>

18. Kumar S., Batra S., Datta D. Use of polymeric adsorbent Амберлайт IR120 H resin for isonicotinic adsorption. *J. Mol. Liq.*, **2017**, *247*, 289-293. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.10.013>

19. Kurian M. Cerium oxide-based materials for water treatment - a review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8(5)*, 104439. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104439>

20. Petrov G., Zotova I., Nikitina T., Fokina S. Sorption recovery of platinum metals from production solutions of sulfate-chloride leaching of chromite wastes. *Metals*. **2021**, *11*, 569. <https://doi.org/10.3390/met11040569>

21. Jumadilov T., Yskak L., Imangazy A., Suberlyak O. Ion Exchange Dynamics in Cerium Nitrate Solution Regulated by Remotely Activated Industrial Ion Exchangers. *Materials* **2021**, *14*, 3491. <https://doi.org/10.3390/ma14133491>

22. Altshuler H.N., Ostapova E.V., Malysenko N.V., Altshuler O.H. Sorption of nicotinic and isonicotinic acids by the strongly basic anion exchanger AB-17-8. *Russian Chem. Bul.*, **2017**, *66*, 1854-1859. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1957-7>

23. Beaugeard V., Muller J., Graillet A., Ding X., Robin J.-J., Monge S. Acidic polymeric sorbents for the removal of metallic pollution in water: A review. *React. Funct. Polym.* **2020**, *152*, 104599. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104599>

24. Sui N., Huang K. Separation of rare earths using solvent extraction consisting of three phases. *Hydrometallurgy*, **2019**, *188*, 112-122. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.06.012>

25. Lee J., Kurniawan Hong H.-J., Chung K.W., Kim S. Separation of platinum, palladium and rhodium from aqueous solutions using ion exchange resin: A review. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *246*, 116896. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116896>

УДК 547.314+547.372+547.36

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ
РАЦЕМИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ
СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ НАФТЕНОВЫХ И ЖИРНЫХ КИСЛОТ
НА ОСНОВЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ОКСИЭФИРОВ**

*А.Н. Багирли**

*Азербайджанский Государственный Институт Нефти и Промышленности,
Баку, Азербайджан
E-mail: aygunbaghirlı91@gmail.com*

Резюме: Нефтехимические продукты, полученные на основе нефтяных нафтеновых кислот, отличаются особыми свойствами. Сложные эфиры нафтеновых кислот обладают практически ценными органическими соединениями. Целью настоящей работы является разработка эффективных способов получения сложных эфиров ароматического ряда на основе нафтеновых и индивидуальных жирных кислот, которых представляют весьма перспективное направление в применении в медицинской практике. Был проведен синтез непредельных рацемических и хиральных оксиэфиров (НХОЭ) на основе взаимодействия хлорметилпропаргил(аллил)овых эфиров с карбонильными соединениями с участием металлического цинка. Для изучения биологической активности были синтезированы рацемические и оптически активные сложные эфиры, полученные на основе нафтеновых кислот и непредельных рацемических и хиральных оксиэфиров. В качестве тест-культур использовали: грамположительные (золотистый стафилококк – *Staphylococcus aureus*), грамотрицательные (синегнойная палочка – *Pseudomonas aeruginosa*, кишечная палочка – *Escherichia coli*) бактерии, а также дрожжеподобные грибы рода Кандида – *Candida albicans*. В результате исследования было выяснено, что синтезированные сложные эфиры, полученные на основе нафтеновых кислот и (2R)-1-бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ен-1-ил)окси]пропан-2-ола являются эффективными компонентами для подавления жизнедеятельности исследуемых бактерий и грибов. Сравнение биологической активности синтезированных соединений показало, что оптически активные бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-метилоловые моноэфиры обладают более высокой антимикробной и антифунгальной активностью по сравнению с их рацемическими аналогами и препаратами, применяемыми в медицинской практике.

Ключевые слова: эфиры нафтеновых кислот, жирные кислоты, оптически активные сложные эфиры, дрожжеподобные грибы.

Citation: *Bagirli A.N.* Study of biological activity of racemic and optically active esters of naphthenic and fatty acids based on unsaturated oxyesters. *Chem. J. Kaz.*, **2021**, 4(76), 42–58. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.48>

1. Введение

Нефтяные кислоты находят широкое применение в различных областях народного хозяйства [1-4]. Интерес к данному классу органических соединений был вызван не только с практической точки зрения, нужно отметить, что нефтяные кислоты и их производные нашли широкое применение в более чем 40 отраслях народного хозяйства. Так, богатейшим источником нафтеновых кислот являются нефти Бинагадинского, Биби-Эйбатского, Романинского, Сабунчинского, Балаханского и других месторождений [5-8].

На долю нефтяных карбоновых кислот приходится от 5 до 15% всех кислородных соединений нефти и нефтепродуктов, а содержание нефтяных кислот в нефтях колеблется от 0,07 до 2,4%: в нефтях Азербайджана их содержание значительное (по сравнению со всеми нефтями СНГ) и составляет от 0,1 до 1,67% (мас.). Нефтяные кислоты, выделенные из различных нефтей и нефтепродуктов, сильно отличаются друг от друга. Даже нефтяные нафтеновые кислоты, имеющие одинаковые температуры кипения, но выделенные из различных видов нефтей, резко отличаются по физико-химическим константам. По этой причине нефтяные нафтеновые кислоты являются наиболее практически ценными продуктами [9-12].

Нефтехимические продукты, полученные на основе нефтяных нафтеновых кислот, отличаются особыми свойствами. Введение нафтенового радикала в углеводородные молекулы этих продуктов придает им особые свойства: уменьшает температуру застывания, улучшает термоокислительную и гидролитическую стабильность, температурно-вязкостные, пластифицирующие, механические, антикоррозионные и другие характеристики.

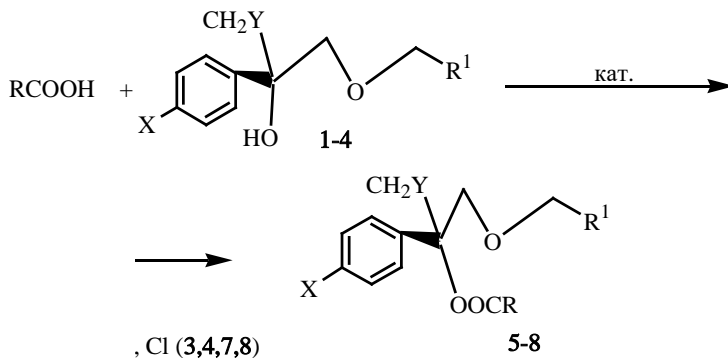
Сложные эфиры нафтеновых кислот обладают практически ценными органическими соединениями. Эфиры нафтеновых кислот могут успешно применяться в качестве пластификаторов полимерных материалов, растворителей, синтетических смазочных масел с высокими эксплуатационными свойствами, в качестве мономеров, ингибиторов коррозии, клеев, герметиков в электронной промышленности и ряда других веществ. Область использования эфиров нафтеновых кислот этим не ограничивается, диапазон их применения с развитием нефтехимического синтеза может еще более расширяться, вступив в новый этап развития. Возможность широкого варьирования химической природы нефти, молекулярной массы нафтенового радикала кислот, выделенных из нефтяного дистиллята, числа и типа функциональных групп и активных центров молекул эфиров открывает практически неограниченные перспективы целенаправленного получения новых продуктов на этих реакционноспособных эфирах и их композиций с различными соединениями. При этом во всех случаях свойства конечных продуктов будет в значительной степени зависеть от природы и структуры нафтенового радикала.

Целью настоящей работы является разработка эффективных способов получения сложных эфиров ароматического ряда на основе нафтеновых и индивидуальных жирных кислот которые представляют научно-практи-

ческий интерес в фармацевтической химии. Кроме того, изучение возможности применения их в качестве пластификаторов к полимерным материалам, добавки к керосину, дизельным топливам, предотвращающие нагарообразование на свечах и в камере сгорания двигателей [13,14] данное направление делает актуальной.

2. Результаты и обсуждение

Синтез непрелельных рацемических и хиральных оксиэфиров (НХОЭ) осуществлен на основе взаимодействия хлорметилпропаргил(аллил)овых эфиров с карбонильными соединениями с участием металлического цинка [15,16]. Для изучения биологической активности, в частности антибактериальных и антифунгальных свойств синтезированы рацемические и оптически активные сложные эфиры, полученные на основе нафтенных кислот и непрелельных рацемических и хиральных оксиэфиров (1-4) по схеме:



Y= Br (1,2,5,6), Cl (3,4,7,8)

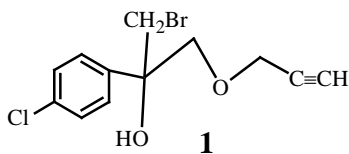
X= Cl (1,2,5,6), H (3,4,7,8)

R= C≡CH (1,2,5,6), CH=CH₂ (3,4,7,8)

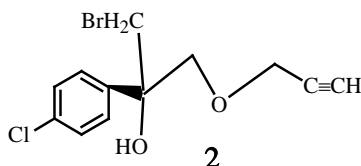
где R-нафтенный радикал; C₅H₁₁ -

кат.=ионные жидкости

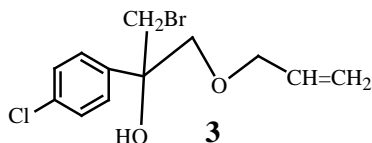
1-Бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ин-1-ил)окси]пропан-2-ол



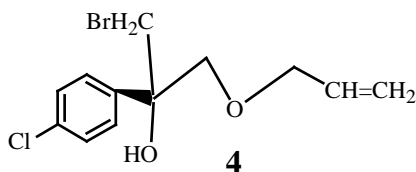
(2R)-1-Бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ин-1-ил)окси]пропан-2-ол



1-Бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ен-1-ил)окси]пропан-2-ол.



(2R)-1-Бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ен-1-ил)окси]пропан-2-ол.



В качестве тест-культур использовали: грамположительные (золотистый стафилококк – *Staphylococcus aureus*), грамотрицательные (синегнойная палочка – *Pseudomonas aeruginosa*, кишечная палочка – *Escherichia coli*) бактерии, а также дрожжеподобные грибы рода Кандида – *Candida albicans* [17-19].

Синтезированные нами сложные эфиры нафтеновых кислот на основе НХОЭ обладают достаточно высокой активностью в отношении практически всех исследованных нами бактерий и грибов. Можно заметить, что синтезированные соединения наиболее активно подавляют рост синегнойной палочки и дрожжеподобных грибов Кандида, в частности ацетиленового ряда и с смещенными атомами галогена.

Таким образом, была сравнена антимикробная активность синтезированных соединений в зависимости от их формы (рацемической или оптически активной), а также сравнение их биологической активности в зависимости от атомов галогена.

В качестве анализируемых веществ использовали:

1-Бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ин-1-ил)окси]пропан-2-ол(1),

(2R)-1-Бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ин-1-ил)окси]пропан-2-ол(2),

1-Бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ен-1-ил)окси]пропан-2-ол(3),

(2R)-1-Бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ен-1-ил)окси]пропан-2-ол(4),

(–)-ментоловый моноэфир циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты (5).

Для изучения биологической активности, в частности антибактериальных и антифунгальных свойств в качестве анализируемых веществ использовали сложных эфиров полученные на основе нафтеновых кислот и непредельных рацемических и хиральных оксифиров: 1-бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ин-1-ил)окси]пропан-2-ол(1), (2R)-1-бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ин-1-ил)окси]пропан-2-ол(2), 1-бром-2-(4-хлорфенил)-3-

[(проп-2-ен-1-ил)окси]пропан-2-ол(3),(2R)-1-бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ен-1-ил)окси]пропан-2-ол (4).

В качестве тест-культур использовали: грамположительные (золотистый стафилококк), грамотрицательные (синегнойная палочка, кишечная палочка) бактерии, а также дрожжеподобные грибы рода Кандида.

Золотистый стафилококк (*Staphylococcus aureus*) представляет собой вид шаровидных грамположительных бактерий из рода стафилококков. В настоящее время приблизительно 25–40 % населения являются постоянными носителями этой бактерии, которая может сохраняться на кожных покровах и слизистых оболочках верхних дыхательных путей¹. *Staphylococcus aureus* может вызывать широкий диапазон заболеваний, начиная с лёгких кожных инфекций до смертельно опасных заболеваний (пневмония, менингит, остеомиелит, эндокардит, сепсис). Этот вид бактерий до сих пор является одной из четырёх наиболее частых причин внутрибольничных инфекций, часто вызывая послеоперационные раневые инфекции.

Кишечная палочка (*Escherichia coli*) представляет собой вид грамотрицательных палочковидных бактерий, широко распространённых в нижней части кишечника человека и животных. Большинство штаммов *E. coli* являются безвредными, однако серотип O157:H7 может вызывать тяжёлые пищевые отравления у людей и животных. Непатогенные бактерии *E. coli*, в норме в больших количествах населяющие кишечник, могут, тем не менее, вызвать развитие патологии при попадании в другие органы или полости человеческого тела (перитонит, кольпит и др.)

Синегнойная палочка (*Pseudomonas aeruginosa*) представляет собой вид грамотрицательных подвижных палочковидных бактерий. Обитает в воде, почве, условно патогенна для человека и является возбудителем некоторых инфекционных заболеваний у человека. Лечение затруднительно ввиду ее высокой устойчивости к антибиотикам.

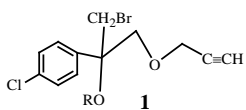
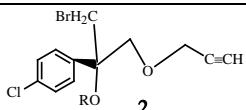
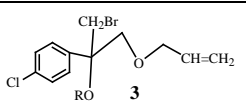
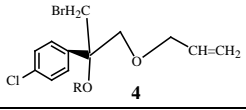
Дрожжеподобные грибы рода Кандида (*Candida albicans*) представляет собой форму дрожжеподобных грибов вида диплоидного грибка, способных к спариванию и является возбудителем ряда инфекционных заболеваний у человека, которые передаются через рот и гениталии. *Candida albicans* при нормальных обстоятельствах присутствует у 80% людей, не вызывая болезней, хотя чрезвычайное увеличение его количества вызывает кандидоз, часто наблюдающийся у пациентов с иммунодефицитом.

Изучение антимикробной активности вышеуказанных соединений (5-8) проводились в сравнении с известными бактерицидными препаратами, широко применяемыми в медицинской практике, такими как этанол, риванол, фурациллин, карболовая кислота, хлорамин.

Антимикробную активность синтезированных веществ изучали дисперсионно-контактным методом, т.е. методом серийных разведений в отношении различных вышеуказанных микроорганизмов.

Результаты испытаний антимикробной активности испытуемых соединений и контрольных препаратов представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Изучение антимикробной активности синтезированных сложных эфиров полученных на основе нафтенных кислот и непредельных рацемических и хиральных оксифиров

Формула соединения	Степень разведения	Тест-культура							
		Золотистый стафилококк				Кишечная палочка			
		Время экспозиции, мин				Время экспозиции, мин			
		10	20	40	60	10	20	40	60
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
 1	1:100	-	-	-	-	-	-	-	-
	1:200	-	-	-	-	-	-	-	-
	1:400	+	-	-	-	+	-	-	-
	1:800	+	+	-	-	+	+	-	-
 2	1:100	-	-	-	-	-	-	-	-
	1:200	+	-	-	-	-	-	-	-
	1:400	+	+	-	-	+	-	-	-
	1:800	+	+	-	-	+	+	-	-
 3	1:100	-	-	-	-	-	-	-	-
	1:200	-	-	-	-	-	-	-	-
	1:400	+	+	-	-	-	+	-	-
	1:800	+	+	-	-	-	+	-	-
 4	1:100	-	-	-	-	-	-	-	-
	1:200	-	-	-	-	-	-	-	-
	1:400	+	+	-	-	+	-	-	-
	1:800	+	+	-	-	+	+	-	-

Продолжение таблицы 1

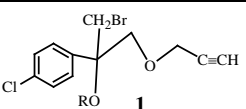
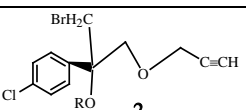
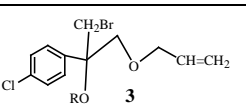
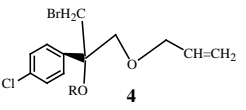
Формула соединения	Степень разведения	Тест-культура							
		Синегнойная палочка				Грибы Кандида			
		Время экспозиции, мин				Время экспозиции, мин			
		10	20	40	60	10	20	40	60
1	2	11	12	13	14	15	16	17	18
 1	1:100	-	-	-	-	-	-	-	-
	1:200	-	-	-	-	-	-	-	-
	1:400	-	-	-	-	+	-	-	-
	1:800	-	-	-	-	+	+	-	-
 2	1:100	-	-	-	-	-	-	-	-
	1:200	-	-	-	-	-	-	-	-
	1:400	-	+	-	-	+	-	-	-
	1:800	-	+	+	+	+	+	-	-
 3	1:100	-	-	-	-	-	-	-	-
	1:200	-	-	-	-	-	-	-	-
	1:400	+	-	-	-	+	-	-	-
	1:800	+	+	-	-	+	+	-	-
 4	1:100	-	-	-	-	-	-	-	-
	1:200	-	-	-	-	-	-	-	-
	1:400	+	-	-	-	-	-	-	-
	1:800	+	+	-	-	+	-	-	-

Таблица 2 – Изучение антимикробных свойств контрольных препаратов

Название контрольного препарата	Степень разведения	Тест-культура										
		Золотистый стафилококк					Кишечная палочка					
		Время экспозиции, мин					Время экспозиции, мин					
		10	20	30	40	60	10	20	30	40	60	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Этанол	1:100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1:200	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1:400	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1:800	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Карболовая кислота	1:100	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1:200	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1:400	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1:800	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Хлорамин	1:100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1:200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1:400	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1:800	-	-	-	-	-	+	+	+	-	-	
Риванол	1:100	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-
	1:200	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
	1:400	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
	1:800	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Фурациллин	1:100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1:200	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1:400	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1:800	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Продолжение таблицы 2

Название контрольного препарата	Степень разведения	Тест-культура										
		Синегнойная палочка					Грибы Кандида					
		Время экспозиции, мин					Время экспозиции, мин					
		10	20	30	40	60	10	20	30	40	60	
1	2	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
Этанол	1:100	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1:200	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1:400	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1:800	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Карболовая кислота	1:100	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1:200	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1:400	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1:800	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Хлорамин	1:100	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
	1:200	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
	1:400	-	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-
	1:800	+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+

Риванол	1:100	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1:200	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1:400	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1:800	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Фурациллин	1:100	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1:200	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1:400	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	1:800	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Как видно из таблицы 1, синтезированные нами сложные эфиры полученные на основе нафтеновых кислот и (2R) -1-бром-2-(4-хлорфенил) -3-[(проп-2-ен-1-ил) окси]пропан-2-ол, обладают достаточно высокой активностью в отношении практически всех исследованных нами бактерий и грибов. Можно заметить, что синтезированные соединения наиболее активно подавляют рост синегнойной палочки и дрожжеподобных грибов Кандида, в частности сложные эфиры полученные на основе нафтеновых кислот 1-бром-2-(4-хлорфенил) -3-[(проп-2-ин-1-ил) окси]пропан-2-ол практически полностью подавляет рост синегнойной палочки даже при высоких степенях разведения. Вышеуказанные сложные эфиры, полученные на основе нафтеновых кислот 1-бром-2-(4-хлорфенил) -3-[(проп-2-ин-1-ил) окси]пропан-2-ол оказывают губительное воздействие при степенях разведения 1:100 и 1:200 уже в течение 10 минут, а при степенях разведения 1:400 и 1:800 для достижения этой цели затрачивается более длительное время, соответственно 20 и 40 минут. Аналогичным эффектом обладают сложные эфиры, полученные на основе нафтеновых кислот и 1-бром-2-(4-хлорфенил) -3-[(проп-2-ин-1-ил)окси]пропан-2-ола и проявляет также в отношении других исследованных бактерий и грибов, в частности кишечной палочки и грибов Кандида, но при этом вышеуказанное соединение полностью подавляет рост синегнойной палочки, как уже было отмечено выше.

Из таблицы 1 следует, что сложные эфиры, полученные на основе нафтеновых кислот и 1-бром-2-(4-хлорфенил) -3-[(проп-2-ин-1-ил)окси]пропан-2-ола обладают меньшей антимикробной активностью по сравнению с его аналогом (2R)-1-бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ин-1-ил)окси]пропан-2-олом. Это отчетливо наблюдается в отношении золотистого стафилококка и синегнойной палочки. Что же касается кишечной палочки и грибов Кандида, то в этом направлении можно сказать, что сложные эфиры, полученные на основе нафтеновых кислот и (2R) -1-бром-2-(4-хлорфенил) -3-[(проп-2-ен-1-ил) окси]пропан-2-ола проявляют такой же эффект, как и сложные эфиры, полученные на основе нафтеновых кислот и 1-бром-2-(4-хлорфенил) -3-[(проп-2-ин-1-ил) окси]пропан-2-ола.

Сложные эфиры, полученные на основе нафтеновых кислот и 1-бром-2-(4-хлорфенил) -3-[(проп-2-ен-1-ил) окси]пропан-2-ола, более активны по сравнению со сложными эфирами, полученными на основе нафтеновых кислот и (2R) -1-бром-2-(4-хлорфенил) -3-[(проп-2-ен-1-ил) окси]пропан-2-ола, однако несколько уступают сложным эфирам, полученным на основе наф-

теновых кислот и 1-бром-2-(4-хлорфенил) -3-[(проп-2-ин-1-ил) окси]пропан-2-ола. Так, в отношении синегнойной палочки он проявляет антимикробный эффект в течение 10 минут при степени разведения 1:400 и в течение 20 минут при степени разведения 1:800.

Сложные эфиры, полученные на основе нафтеновых кислот и (2R) -1-бром-2-(4-хлорфенил) -3-[(проп-2-ен-1-ил) окси]пропан-2-ола(4), по своей активности не уступают изобутиловому моноэфиру, однако по сравнению со сложными эфирами, полученные на основе нафтеновых кислот и 1-бром-2-(4-хлорфенил) -3-[(проп-2-ин-1-ил) окси]пропан-2-ола в отношении кишечной палочки при степенях разведения 1:400 и 1:800 ему требуется более длительное время для достижения воздействия на бактерии.

Ментиловый моноэфир циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты, пожалуй, является наиболее активным из всех исследованных соединений, в частности, он оказывает губительное воздействие на все использованные тест-культуры, причем его активность наблюдается при всех степенях разведения, за исключением степени разведения 1:800, при которой его активность не наблюдается.

В таблице 2 представлены результаты исследований антимикробной активности контрольных препаратов, находящих широкое применение в медицинской практике. Как видно из этой таблицы, наибольшей активностью в отношении вышеуказанных бактерий и грибов обладает хлорамин, тогда как другие представители по своей активности практически близки.

Целью наших исследований было сравнение антимикробной активности синтезированных соединений в зависимости от их формы (рацемической или оптически активной), а также сравнение их биологической активности с контрольными препаратами. Результаты этих исследований представлены на рисунке 1.

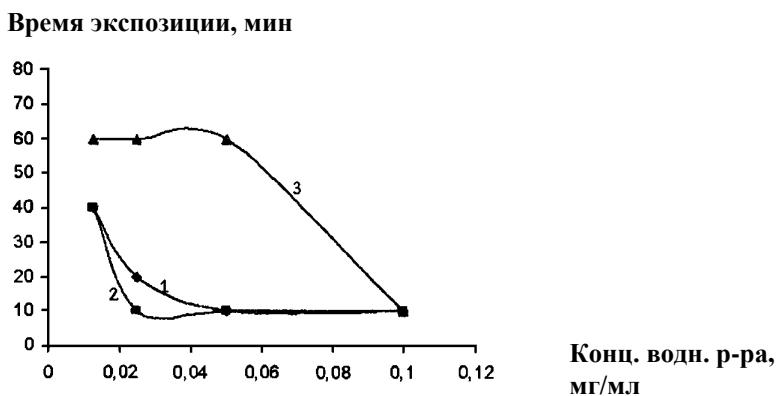


Рисунок 1 – Сравнение антимикробной активности 1-бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ин-1-ил) окси]пропан-2-ола в рацемической (1) и оптически активной (2) форме и этилового спирта (3) в отношении золотистого стафилококка

На рисунке 1 показано сравнение антимикробной активности сложных эфиров полученных на основе нафтеновых кислот и 1-бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ин-1-ил)окси]пропан-2-ол в рацемической и оптически активной форме, а также этилового спирта в отношении золотистого стафилококка.

Как видно из рисунка 1, синтезированное нами соединение обладает большей антимикробной активностью, чем контрольный препарат. Отметим, что оптически активный 1-бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ин-1-ил)окси]пропан-2-ол проявляет больший антимикробный эффект, чем его рацемический аналог. Наглядно это можно увидеть, сравнивая кривые 1, 2 и 3, на которых видно, что при степени разведения 1:200 (концентрация 0.05 мг/мл) время экспозиции для контрольного препарата (этанола) составляет 60 минут, тогда как для рацемической и оптической форм синтезированных сложных эфиров полученных на основе нафтеновых кислот и 1-бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ин-1-ил)окси]пропан-2-ол требуется около 10 минут. При увеличении степени разведения до 1:400 (концентрация 0.025 мг/мл) время экспозиции для рацемического изомера составляет 20 минут, а для оптически активного изомера всего 10 минут. Лишь, при более высоких степенях разведения время экспозиции для обоих изомерных форм синтезированного соединения одинаково и составляет 40 минут, но все равно меньше, чем для контрольного препарата.

На рисунке 2 приведено сравнение антимикробных свойств сложных эфиров полученных на основе нафтеновых кислот и 1-бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ин-1-ил)окси]пропан-2-ол в рацемической и оптически активной форме и этилового спирта в отношении кишечной палочки.

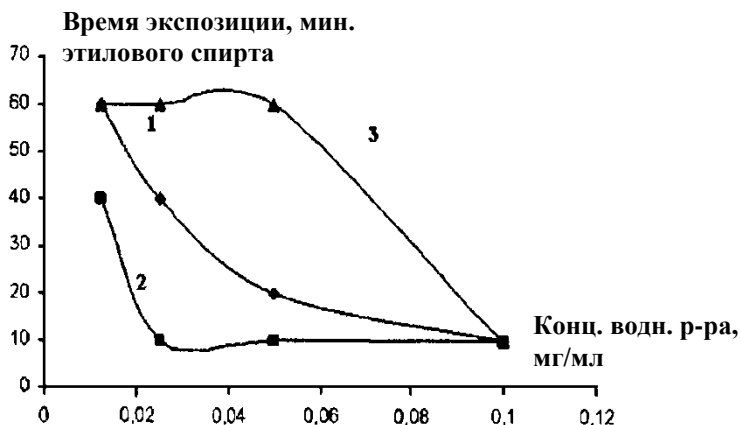


Рисунок 2 – Сравнение антимикробной активности 1-Бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ин-1-ил)окси]пропан-2-ол в рацемической (1) и оптически активной форме (2) и этилового спирта (3) в отношении кишечной палочки

Из рисунка 2 следует, что оптически активный сложный эфир, полученный на основе нафтеновых кислот и 1-бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ин-1-ил)окси]пропан-2-ола является более активной в отношении кишечной палочки, чем контрольный препарат и его рацемический аналог. Это подтверждается тем, что по мере разбавления (увеличении степени разведения) время экспозиции для рацемической и оптически активной формы, а также для контрольного препарата изменяется неодинаково. Если при концентрации 0.1 мг/мл (степень разведения (1:100) для всех из трех испытуемых образцов одинакова и составляет 10 минут, то по мере разбавления для контрольного препарата время экспозиции резко возрастает и достигает 60 минут, для рацемического изомера оно составляет 20 минут при концентрации 0.05 мг/мл, 40 минут при концентрации 0.025 мг/мл и 60 минут при концентрации 0.0125 мг/мл соответственно, а для оптически активного сложного эфира полученного на основе нафтеновых кислот и 1-бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ин-1-ил)окси]пропан-2-ола оно находится в пределах 10 минут при концентрациях 0.05 и 0.025 мг/мл и возрастает до 40 минут при степени разведения 1:800.

Для более эффективного сравнения антимикробных свойств синтезированных соединений в качестве образца для сравнения также исследовали сложные эфиры полученные на основе нафтеновых кислот и (2R)-1-бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ин-1-ил)окси]пропан-2-ола и проводили сравнение его антимикробных свойств в совокупности с рацемическим изомером и контрольным препаратом (этанолом).

На рисунке 3 представлена сравнительная характеристика антимикробных свойств сложных эфиров полученные на основе нафтеновых кислот и (2R)-1-бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ин-1-ил)окси]пропан-2-ола и этилового спирта в отношении синегнойной палочки.

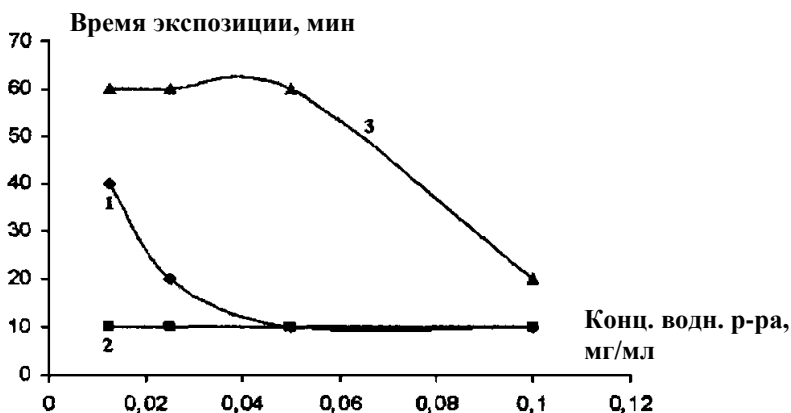


Рисунок 3 – Сравнительная характеристика антимикробных свойств (2R)-1-бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ин-1-ил)окси]пропан-2-ол (рацемический изомер 1 и оптически активный изомер 2) и этилового спирта (3) в отношении синегнойной палочки

Как видно из рисунка 3, губительное воздействие на синегнойную палочку быстрее всех оказывает оптически активный сложный эфир, полученный на основе нафтеновых кислот и (2*R*)-1-бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ин-1-ил)окси]пропан-2-ола, а его рацемический аналог более активный, чем контрольный препарат. Можно заметить, что график зависимости времени экспозиции от концентрации водного раствора исследуемых соединений для сложных эфиров полученных на основе нафтеновых кислот и (2*R*)-1-бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ин-1-ил)окси]пропан-2-ола практически представляет собой прямую, что говорит о том, что при всех степенях разбавления время экспозиции не меняется и составляет 10 минут, т.е. в течение этих десяти минут исследуемое соединение уничтожает бактерии синегнойной палочки полностью. Сравнивая активность рацемического изомера этого моноэфира и контрольного препарата, можно заключить, что для этанола требуется значительно большее время, чем для оптически неактивного изомера. Так, при степени разбавления 1:200, 1:400 и 1:800 время экспозиции для этанола составляет около часа, тогда как для рацемического изомера 10 минут при концентрации 0.05 мг/мл, 20 минут при концентрации 0.025 мг/мл и 40 минут при концентрации 0.0125 мг/мл соответственно.

На рисунке 4 показано сравнение антимикробных свойств сложных эфиров, полученных на основе нафтеновых кислот и (2*R*)-1-бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ин-1-ил)окси]пропан-2-ол и этанола в отношении дрожжеподобных грибов рода Кандида.

Из рисунка 4 следует, что синтезированный моноэфир как в рацемической, так и в оптически активной форме доминирует над контрольным препаратом. При концентрации 0.1 мг/мл активность всех трех исследуе-

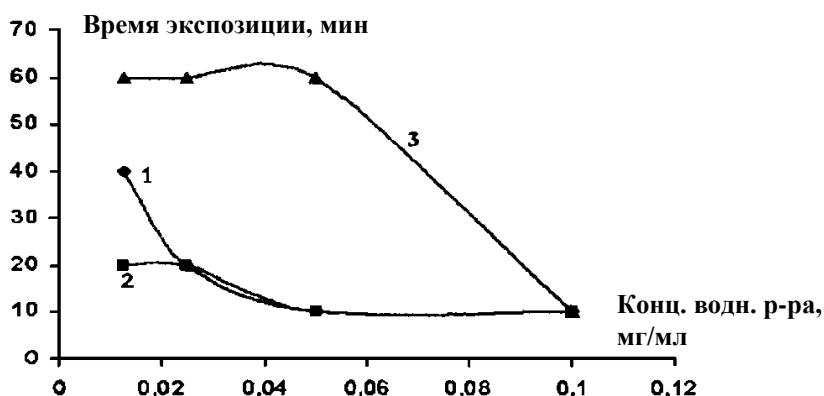


Рисунок 4 – Сравнение антимикробных свойств сложных эфиров полученных на основе нафтеновых кислот и (2*R*)-1-бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ин-1-ил)окси]пропан-2-ола (рацемический изомер 1 и оптически активный изомер 2) и этанола в отношении дрожжеподобных грибов рода Кандида

мых образцов одинакова, тогда как при более высоких степенях разведения для этанола время экспозиции резко возрастает и составляет 60 минут, а для изомеров синтезированного моноэфира оно меняется плавно. Так, при концентрации 0.025 мг/мл рацемический изомер еще может конкурировать с оптически активным изомером, а уже при концентрации 0.0125 мг/мл для оптически активного изомера требуется лишь 20 минут, в то время как для рацемического изомера время экспозиции составляет 40 минут.

3. Заключение

1. Осуществлен синтез некоторых рацемических и оптически активных бицикло[2.2.1]-гепт-5-ен-2-метилоловых моноэфиров дикарбоновых кислот на основе бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-метилола, предварительно синтезированного из циклопентадиена и аллилового спирта, и некоторых дикарбоновых кислот (адипиновая, янтарная, малеиновая).

2. Таким образом, можно сделать вывод о том, что синтезированные сложные эфиры, полученные на основе нафтеновых кислот и (2*R*)-1-бром-2-(4-хлорфенил)-3-[(проп-2-ен-1-ил)окси]пропан-2-ола являются эффективными компонентами для подавления жизнедеятельности исследуемых бактерий и грибов, причем их активность гораздо выше, чем у контрольных препаратов, за исключением хлорамина.

3. Анализ биологической активности синтезированных соединений показало, что оптически активные бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-метилоловые моноэфиры обладают более высокой антимикробной и антифунгальной активностью по сравнению с их рацемическими аналогами и препаратами, применяемыми в медицинской практике.

4. Экспериментальная часть

Антимикробную активность синтезированных веществ изучали дисперсионно-контактным методом, т.е. методом серийных разведений в отношении различных вышеуказанных микроорганизмов.

Для этого 1%-ный спиртовой раствор исследуемого вещества разводили в дистиллированной воде до различных концентраций. Затем в каждую пробирку с испытуемым веществом высевали 0.1 мл тест-культуры, содержащей 900 тысяч микробных тел в 1 мл. Посевы делались через 10, 20, 30, 40, 60 мин (время экспозиции). Степень разведения соединений составляла 1:100, 1:200, 1:400, 1:800 и 1:3200 соответственно.

В качестве питательных сред использовали МПА рН 7.2–7.4 для бактерий и среду Сабуро для грибов. Длительность инкубации в термостате для бактерий была 18–24 ч. при 37 °С, для грибов 1–10 дней при 28 °С.

Погрешность измерений составляли половину цены деления шкалы мензурки 0.05 мл, а для термометров 0.5°. Погрешность измерения времени составлял ±2 сек. Процедура измерений эталонных растворов описано в ГОСТ 8.134-98. Погрешность измерений находится в пределах ±0.003 рН при 25 °С. Для измерения рН среди использованных рН-метр/иономер

ИТАН работающий с пробными типами ионоселективных электродов, имеющим BNC-разъем включая комбинированные электроды рН-метр/иономер ИТАН соответствует требованиям безопасности технических регламентов Таможенного союза ТО ТС 004/2011 и ТР ТС 020/2011.

Использованы реактивы марки «ч». Идентификацию синтезированных образцов осуществляли с помощью специализированной лаборатории ЯМР-анализа, в качестве стандарта использован тетраметилсилан, исследовательский ИК спектрометр Varian Scimitar 1000FT JR и данные химического анализа.

Финансирование: Проводилось за счет университета (государственное финансирование).

Благодарности: Выражается благодарность руководству университета.

Information about authors:

Bagirli A. N. – Senior Assistant, Department of Petroleum Chemistry and Industrial Ecology; e-mail: aygunbaghirli91@gmail.com; ORCID ID: 0000-0001-7482-6380

Литература

1. Аббасов В.М., Зейналов Э.Б., Велиев М.Г., Мустафаев С.А. Природные нефтяные кислоты и производные на их основе. Баку: Элм, **2014**, 232 с.
2. Аббасов В.М., Шахмамедова А.Г., Мустафаев С.А., Рзаева Н.Ш. и др. Синтез непредельных эфиров природных нефтяных кислот. *Нефтепереработка и нефтехимия*, **2014**, 7, 19-25.
3. Зейналов Б.К., Искендерова С.А., Агаева Л.С. 2,3-эпокситетрагидродициклопентандиеновые эфиры нафтеновых кислот-термостабилизаторы для ПВХ. *Пластические массы*, **1988**, 12, 37-38.
4. Зейналов Б.К., Искендерова С.А., Алескерова О.М., Дадашева Т.Г. Эпокси-алкиловые эфиры 1,4,5,8-бис-эндометиленокталинкарбоновой кислоты в качестве пластификаторов для ПВХ. *Пластмассы*, **1985**, 6, 39.
5. Зейналов Б.К., Керимов П.М., Малинин Л.Н. и др. Пластифицированные ацетилбутиратцеллюлозные изделия на основе сложно-смешанных эфиров диэтиленгликоля. *Азерб. Нефт. Хоз-во*, **1977**, 2, 52-54.
6. Зейналов Б.К., Малинин Л.Н., Кулакова А.Е. и др. Свойства ацетилбутиратцеллюлозных этролов, пластифицированных сложными эфирами. *Пластмассы*, **1975**, 12, 50.
7. Зейналов Б.К., Керимов П.М., Гарибов Ф.И. Синтез сложных смешанных эфиров диэтиленгликоля. *АХЖ*, **1975**, 5, 61-63.
8. Зейналов Б.К., Гаджиев Т.П., Ильинская Л.Н. синтез и исследование арилоксиэфиров этиленгликоля различных кислот. *Вопросы Нефтехимии*, Баку, **1977**, 9, 49-55.
9. Зейналов С.Б., Кязимова Т.Н., Шарифова С.К. *Эпихлоргидрин*. Баку, **2000**, 92-98.
10. Зейналов С.Б., Будагова Р.Н., Шарифова С.К. Синтез эпоксиэфиров нафтенового ряда. *Журнал процессы нефтехимии и нефтепереработки*, **2007**, 3(30), 23-26.
11. Зейналов Э.Б., Керимов Р.М., Алескерова О.М., Агаев Б.К., Магеррамова Ш.Н. Синтез и исследование сложных алифатических эфиров α -нафтилуксусной кислоты в присутствии катализатора нано- TiO_2 . *Азербайджанский химический журнал*, **2012**, 2, 120-123.
12. Зейналов Э.Б., Керимов П.М., Алескерова О.М., Агаев Б.К. Синтез и исследование алкиловых эфиров тетрациклокарбоновой кислоты в присутствии TiO_2 PC-500 катализатора. *Национальная Академия Наук Азербайджана. Доклады*. **2009**, 5, 59-63.

13. Зейналов Э.Б., Керимов П.М., Алескерова О.М., Ждан Е.А., Магеррамова Ш.Н. Синтез хлорсодержащих эфиров этиленгликоля в присутствии нано-гетерогенного катализатора. *Национальная Академия Наук Азербайджана. Доклады*. **2007**, 3, 48-51.

14. Зейналов Э.Б., Керимов П.М., Искендерова С.А., Алескерова О.М., Садиева Н.Ф., Магеррамова Ш.Н. Синтез и исследование гликолевых моноэфиров этиленгликоля в присутствии нанокатализатора TiO₂ (PC-500). *Национальная Академия Наук Азербайджана. Доклады*. **2009**, 3, 79-83.

15. Talybov G.M. *Russ. J. Org. Chem.*, **2017**, 53(1), 123.

16. Talybov G.M., Baghirli A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, 56(4), 628-630.

17. Bunch L., Liljefors T., Greenwood J. Rational design, synthesis and pharmacological evaluation of 2-azanobornane-3-*exo*-5-*endo*-dicarboxylic acid – a novel conformationally restricted glutamic acid analogue. *Journal of Organic Chemistry*, **2003**, 68(4), 1489-1495.

18. Murata M., Ikama S., Achiwa K. Asymmetric synthesis of a chiral norbornene derivative by lipase-catalyzed transesterification of *cis*-*endo*-5-morbornene-2,3-dimethanol and its application to the synthesis of an optically active TXA2 antagonist. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, **1990**, 38(8), 2329-2331.

19. Strong L., Kiessling L., Gestwiki J. Tuning chemotactic responses with synthetic multivalent ligands. *Cell Chemical Biology*, **2000**, 7(8), 583-591.

Түйіндеме

ҚАНЫҚПАҒАН ОКСИЭФИРЛЕР НЕГІЗІНДЕГІ НАФТЕН ЖӘНЕ МАЙ ҚЫШҚЫЛДАРЫНЫҢ РАЦЕМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ ОПТИКАЛЫҚ АКТИВТІ ЭФИРЛЕРІНІҢ БИОЛОГИЯЛЫҚ АКСЕНДІЛІГІН ЗЕРТТЕУ

A. N. Bagirli *

Әзірбайжан Мемлекеттік Мұнай және Өнеркәсіп Институты, Баку, Әзірбайжан
E-mail: aygunbaghirli91@gmail.com

Мұнай құрамы әртүрлі органикалық қосылыстардан оның ішінде көмірсутектер мен оның туындыларынан тұратыны белгілі. Көмірсутектер туындыларына оттекті қосылыстар тобын құрайтын карбоксил топшасы бар нафтен қышқылдары негізіндегі қосылыстар мұнай-химия өнімдерінде ерекше қасиеттерге ие және олардың туындыларына әртүрлі қасиеттер тән. Аталған және зерттеуге тиісті нафтен қышқылдарының күрделі эфирлері іс жүзінде бағалы органикалық қосылыстар болып табылады және биологиялық белсенділік танытады. Жұмыс мақсаты нафтен және жеке май қышқылдары негізінде ароматты күрделі эфирлерді алудың тиімді әдістерін жасау мен оларды алу физика-химиялық қасиеттерін зерттеу қолданбалы медицина саласында өте перспективалы бағыт болып табылады. Қанықпаған рацемиялық және хиральды оксифирлердің синтезі металдық мырыштың қатысуымен хлорметилпропаргил (аллил) эфирлерінің карбонилді қосылыстармен әрекеттесуінің негізінде жүзеге асырылды. Сондай-ақ биологиялық белсенділікті зерттеу үшін нафтен қышқылдары мен қанықпаған рацемиялық және хиральды оксифирлер негізінде рацемиялық және оптикалық белсенді эфирлер синтезделді. Сынақ дақылдары ретінде пайдаланылады: грам-позитивті (*Staphylococcus aureus* - *Staphylococcus aureus*), грам-теріс (*Pseudomonas aeruginosa* - *Pseudomonas aeruginosa*, ішек таяқшасы) бактериялар, сонымен қатар *Candida* - *Candida albicans* тұқымдасының ашытқы тәрізді саңырауқұлақтары. Синтезделген қосылыстардың биологиялық белсенділігін талдау оптикалық белсенді бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-метилол моноэфир-

лерінің рацемиялық аналогтарымен және медицинада қолданылатын препараттармен салыстырғанда микробқа қарсы және збелсенділігі жоғары екенін көрсетті.

Түйінді сөздер: нафтен қышқылдарының күрделі эфирлері, май қышқылдары, оптикалық белсенді эфирлер, ашытқы тәрізді саңырауқұлақтар.

Abstract

STUDY OF BIOLOGICAL ACTIVITY OF RACEMIC AND OPTICALLY ACTIVE ESTERS OF NAPHTHENIC AND FATTY ACIDS BASED ON UNSATURATED OXYESTERS

A. N. Bagirli *

Azerbaijan State Institute of Oil and Industry, Baku, Azerbaijan

E-mail: aygunbaghirli91@gmail.com

Petrochemical products based on petroleum naphthenic acids have special properties. Esters of naphthenic acids possess practically valuable organic compounds. The aim of this work is the development of effective methods for the preparation of aromatic esters based on naphthenic and individual fatty acids which is a very promising direction in the medicine practice. The synthesis of unsaturated racemic and chiral oxyethers was carried out on the basis of the interaction of chloromethylpropargyl (allyl) esters with carbonyl compounds with the participation of metallic zinc. Also, to study the biological activity, racemic and optically active esters were synthesized based on naphthenic acids and unsaturated racemic and chiral oxyesters. As test cultures used: gram-positive (*Staphylococcus aureus*-*Staphylococcus aureus*), gram-negative (*Pseudomonas aeruginosa* – *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*) bacteria, as well as yeast-like fungi of the genus *Candida* - *Candida albicans*. Analysis of the biological activity of the synthesized compounds showed that optically active bicyclo [2.2.1] hept-5-ene-2-methylol monoesters have higher antimicrobial and antifungal activity compared to their racemic analogs and drugs used in medicine.

Key words: Esters of naphthenic acids, fatty acids, optically active esters, bacteria, yeast-like fungi.

References

1. Abbasov V.M., Zeynalov E.B., Veliev M.G., Mustafaev S.A. Natural petroleum acids and derivatives based on them: origin. Baku: Elm, **2014**, 232 (in Russ.).
2. Abbasov V.M., Shakhmamedova A.G., Mustafaev S.A., Rzayeva N.Sh. et al. Synthesis of unsaturated esters of natural petroleum acids. *Oil refining and petrochemistry*, **2014**, 7, 19-25 (in Russ.).
3. Zeynalov B.K., Iskenderova S.A., Agaeva L.S. 2,3-epoxytetrahydro-dicyclopenta-dienyl esters of naphthenic acids-thermal stabilizers for PVC. *Plastics*, **1988**, 12, 37-38 (in Russ.).
4. Zeynalov B.K., Iskenderova S.A., Aleskerova O.M., Dadasheva T.G. Epoxy-alkyl esters of 1,4,5,8-bis-endomethylenethalenecarboxylic acid as plasticizers for PVC. *Plastics*, **1985**, 6, 39 (in Russ.).

5. Zeynalov B.K., Kerimov P.M., Malinin L.N. et al. Plasticized cellulose acetyl butyrate products based on complex-mixed ethers of diethylene glycol. *Azerb. Oil. Household*, **1977**, 2, 52-54 (in Russ.).
6. Zeynalov B.K., Malinin L.N., Kulakova A.E. and other Properties of cellulose acetyl butyrate etrols plasticized with esters. *Plastics*, **1975**, 12, 50 (in Russ.).
7. Zeynalov B.K., Kerimov P.M., Garibov F.I. Synthesis of mixed esters of diethylene glycol. *AKhZh*, **1975**, 5, 61-63 (in Russ.).
8. Zeynalov B.K., Gadzhiev T.P., Ilinskaya L.N. synthesis and research of ethylene glycol aryloxy esters of various acids. *Problems of Petrochemistry*, Baku, **1977**, 49-55 (in Russ.).
9. Zeynalov S.B., Kyazimova T.N., Sharifova S.K. *Epichlorohydrin*. Baku, **2000**, 92-98 (in Russ.).
10. Zeynalov S.B., Budagova R.N., Sharifova S.K. Synthesis of epoxy esters of the naphthenic series. *Journal of Processes of Petrochemistry and Oil Refining*, **2007**, 3(30), 23-26 (in Russ.).
11. Zeynalov E.B., Kerimov R.M., Aleskerova O.M., Agaev B.K., Maharramova Sh.N. Synthesis and study of complex aliphatic esters of α -naphthylacetic acid in the presence of nano-TiO₂ catalyst. *Azerbaijan Chemical Journal*, **2012**, 2, 120-123 (in Russ.).
12. Zeynalov E.B., Kerimov P.M., Aleskerova O.M., Agaev B.K. Synthesis and research of alkyl esters of tetracyclohexyloxy acid in the presence of TiO₂ PC-500 catalyst. *National Academy of Sciences of Azerbaijan. Reports*. **2009**, 5, 59-63 (in Russ.).
13. Zeynalov E.B., Kerimov P.M., Aleskerova O.M., Zhdan E.A., Maharramova Sh.N. Synthesis of chlorine-containing ethers of ethylene glycol in the presence of a nano-heterogeneous catalyst. *National Academy of Sciences of Azerbaijan. Reports*. **2007**, 3, 48-51 (in Russ.).
14. Zeynalov E.B., Kerimov P.M., Iskenderova S.A., Aleskerova O.M., Sadieva N.F., Maharramova Sh.N. Synthesis and research of glycolic monoesters of ethylene glycol in the presence of TiO₂ nanocatalyst (RS-500). *National Academy of Sciences of Azerbaijan. Reports*. **2009**, 3, 79-83 (in Russ.).
15. Talybov G.M. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, 53(1), 123.
16. Talybov G.M., Baghirli A.N. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, 56(4), 628-630.
17. Bunch L., Liljefors T., Greenwood J. Rational design, synthesis and pharmacological evaluation of 2-azanorborene-3-exo-5-endo-dicarboxylic acid – a novel conformationally restricted glutamic acid analogue. *Journal of Organic Chemistry*, **2003**, 68(4), 1489-1495
18. Murata M., Ikama S., Achiwa K. Asymmetric synthesis of a chiral norbornene derivative by lipase-catalyzed transesterification of cis-endo-5-norbornene-2,3-dimethanol and its application to the synthesis of an optically active TXA₂ antagonist. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, **1990**, 38(8), 2329-2331
19. Strong L., Kiessling L., Gestwiki J. Tuning chemotactic responses with synthetic multivalent ligands. *Cell Chemical Biology*, **2000**, 7(8), 583-591.

УДК 541.123.7

**ДИВАРИАНТНЫЕ РАВНОВЕСИЯ
В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ***Л. Солиев*, М.Т. Жумаев**Таджикский государственный педагогический университет имени С. Айни,**Душанбе, Таджикистан***E-mail: soliev.lutfullo@yandex.com*

Резюме: Целью настоящего исследования являлось составление фазового комплекса шестикомпонентной взаимной системы $\text{Na, K, Mg, Ca} \parallel \text{SO}_4, \text{Cl-H}_2\text{O}$ при $50\text{ }^\circ\text{C}$ в области кристаллизации ангидрита (CaSO_4) методом трансляции. Показаны варианты формирования дивариантных полей при переходе системы из пятикомпонентного в шестикомпонентное состояние. Для решения поставленной цели использован метод трансляции, согласно которому размерность геометрических образов диаграммы исходной (частной) системы, при добавлении последующего компонента в неё, увеличивается на единицу, т.е. геометрические образы трансформируются. В связи с тем, что исследуемая шестикомпонентная система состоит из шести частных пятикомпонентных систем, то добавление в любой из них шестого компонента сопровождается трансформацией геометрических образов всех пяти четырёхкомпонентных систем. Трансформированные геометрические образы, исходя из своих топологических свойств, транслируются (переносятся) на уровень шестикомпонентного состава. Исследование фазовых равновесий шестикомпонентной водно-солевой взаимной системы из сульфатов, хлоридов натрия, калия магния и кальция и построение её диаграммы фазового комплекса методом трансляции при $50\text{ }^\circ\text{C}$ в области кристаллизации ангидрита (CaSO_4) показало, что для неё при этой температуре характерно наличие 49 – дивариантных полей, 58 – моновариантных кривых и 22 – невариантных точек. На основе полученных данных впервые построена полная замкнутая фазовая диаграмма исследованной системы и для удобства её чтения фрагментирована по дивариантным полям кристаллизации равновесных твердых фаз.

Ключевые слова: многокомпонентные системы, диаграмма, равновесия, невариантные точки, моновариантные кривые, дивариантные поля.

Citation: Soliev L., Jumaev M.T. Divalent equilibrium in multi-component systems. *Chem. J. Kaz.*, 2021, 4(76), 59–71. DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.49>

1. Введение

Закономерности, определяющие строения фазового комплекса многокомпонентных систем, являются теоретической основой создания оптимальных условий галургической переработки полиминерального природного сырья и сложных по своему составу отходов химических производств. Экспериментальное установление этих закономерностей требует значительные материальные и временные затраты. Существуют также проблемы в отображении установленных закономерностей в виде диаграмм состояния системы с использованием геометрических фигур реального трёхмерного пространства [1], идентификации твёрдых фаз из-за их многообразия. Разработанные для исследования многокомпонентных систем методы [2] имеют ограниченное применение. Например, разработанный авторами работ [3-7] метод определения фазовых ассоциатов «морской» системы Na, K, Mg, Ca||SO₄, Cl-H₂O при 25 °С, основанный на минимизации энергии Гиббса, позволяет удовлетворительно определять возможные фазовые ассоциации в четырёх компонентных системах. В научной литературе в основном рассматриваются двух, трехкомпонентные системы [8-19]. При использовании метода для пяти – и более компонентных систем, по мнению самих авторов, полученные результаты будут ненадёжными. Кроме того, на основании полученных данных невозможно построить диаграмму фазовых равновесий исследованной системы.

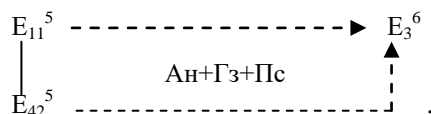
В [20,21] Н.С. Курнаков относительно природы строения диаграмм многокомпонентных систем выразил достаточно простое высказывание: «... всякую диаграмму многокомпонентной системы можно рассматривать как образованную из диаграммы систем с меньшим числом компонентов, усложнённой введением новых компонентов или иных условий равновесия, причем характерные элементы более простой диаграммы не исчезают, а только принимают иной геометрический образ...». На основании этих высказываний Н.С. Курнакова в дополнении к двум известным основным принципам физико-химического анализа (принципы соответствия и непрерывности) Я.Г. Горощенко предложил третий – принцип совместимости геометрических образов n и $(n+1)$ компонентных систем в одной диаграмме [10,11]. На базе принципа совместимости нами был разработан метод трансляции [2] для прогнозирования фазовых равновесий в многокомпонентных системах с последующим построением их диаграмм фазовых комплексов. Метод признан специалистами как один из универсальных для исследования многокомпонентных систем [2], прошел широкую апробацию при исследовании пятикомпонентных и фрагментов шестикомпонентной систем [22,23].

Опыт применения метода трансляции для исследования фрагментов шестикомпонентной системы Na, K, Mg, Ca||SO₄, Cl-H₂O [23] показывает на различную природу формирования геометрических образов в многокомпонентных системах. Например, исследованием условий формирования невариантных равновесий в пятикомпонентной системе NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O при 25 °С [20] было показано, что увеличение компонентности систе-

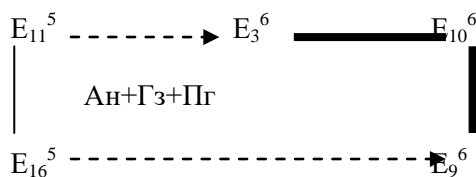
мы способствует появлению дополнительных вариантов формирования невариантных точек, что сопровождается образованием «квазиточки» имеются определений размер. Исследование методом трансляции фрагмента сильвина шестикомпонентной системы Na, K, Mg, Ca||SO₄, Cl-H₂O при 50 °С [23] показало, что моновариантные кривые могут формироваться как при трансляции невариантных точек пятикомпонентных систем на уровень шестикомпонентного состава, так и для связывания невариантных точек, на этом уровне компонентности.

2. Методика построения и формирования полей.

Принципы формирования геометрических образов, в частности, дивариантных полей, имеют не только научно-теоретическое значение для понимания закономерностей, определяющих строения диаграммы многокомпонентных химических систем, но и крайне важны для решения практических задач, в частности при установлении возможных путей кристаллизации твёрдых фаз. Например, если фигуративная точка состава фрагмента ангидрита (CaSO₄) исследуемой системы при 50 °С в начале изотермического испарения расположена на дивариантном поле то возможны два варианта (по числу моновариантных кривых уровня шестикомпонентного состава) дальнейшего пути кристаллизации: а) в направлении моновариантной кривой $E_{11}^5 \rightarrow E_3^6$, по достижении которой в качестве четвертой равновесной твёрдой фазы кристаллизуется Пг (полигалит) и б) в направлении моновариантной кривой $E_{42}^5 \rightarrow E_3^6$, по достижении которой в качестве четвертой равновесной твёрдой фазы кристаллизуется Си (сильвин).



Далее путь кристаллизации завершится в невариантной точке E_3^6 .

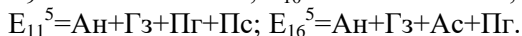


При нахождении фигуративной точки состава смеси на дивариантном поле вариантов путей кристаллизации четвертой равновесной твёрдой фазы становится четыре (по числу моновариантных кривых уровня шестикомпонентного состава). Далее путь кристаллизации завершится в одной из-за шестерных невариантных точек.

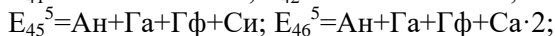
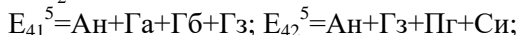
3. Результаты и их обсуждение

В настоящей работе рассмотрены возможные варианты формирования дивариантных полей шестикомпонентной системы Na, K, Mg, Ca||SO₄, Cl-H₂O при 50 °С в области кристаллизации ангидрита (CaSO₄), установленные методом трансляции. Исследуемая шестикомпонентная система включает 6 пятикомпонентных систем в 4-х из которых ангидрит, при 50 °С является равновесной фазой. В этих пятикомпонентных системах ангидрит участвует в формировании следующих пятёрных невариантных точек [24].

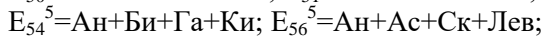
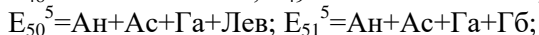
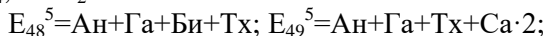
Система: Na₂SO₄-K₂SO₄-MgSO₄-CaSO₄-H₂O:



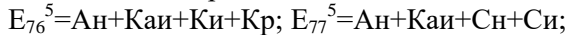
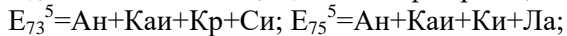
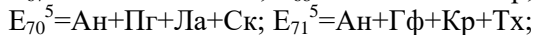
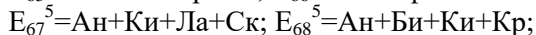
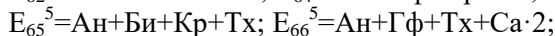
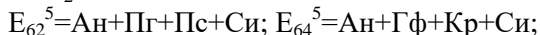
Система: Na, K, Ca||SO₄, Cl-H₂O:



Система: Na, Mg, Ca||SO₄, Cl-H₂O:



Система: K, Mg, Ca||SO₄, Cl-H₂O:



Здесь и далее E – обозначение невариантной точки, где её верхний индекс указывает на кратность точки (компонентность системы), а нижний индекс – на порядковый номер точки. Порядковые номера точек, для удобства изложения материала, сохранены как в [24,25]. Приняты следующие условные обозначения равновесных твёрдых фаз [26]: Ан – ангидрит (CaSO₄); Ас – астраханит (Na₂SO₄·MgSO₄·4H₂O); Би – бишофит (MgCl₂·6H₂O); Га – галит (NaCl); Гб – глауберит (Na₂SO₄·CaSO₄); Гз – глазерит (3K₂SO₄·Na₂SO₄); Гф – гидрофилит (KCl·CaCl₂); Каи – каинит (KCl·MgSO₄·3H₂O); Ки – кизерит (MgSO₄·H₂O); Кр – карналлит (KCl·MgCl₂·6H₂O); Ла – лангбейнит (K₂SO₄·2MgSO₄); Лев – левеит (Na₂SO₄·MgSO₄·2,5H₂O); Пг – полигалит (K₂SO₄·MgSO₄·2CaSO₄·2H₂O); Пс – пентасоль (K₂SO₄·5CaSO₄·H₂O); Си – сильвин (KCl); Ск – сакиит (MgSO₄·6H₂O); Тх – тахидрит (2MgCl₂·CaCl₂·12H₂O); Са·2 – CaCl₂·2H₂O.

Проведя соответствующие (согласно требованиям правило фаз Гиббса) моновариантные кривые между пятерных невариантных точек получим диаграмму фазового комплекса системы Na,K,Mg,Ca||SO₄,Cl-H₂O при 50 °С в области кристаллизации (CaSO₄) на уровне пятикомпонентного состава. Такая диаграмма представлена на рисунке 1, где отражены пятерные невариантные точки, моновариантные кривые и дивариантные поля, содержащихся в качестве одной из равновесных твёрдых фаз ангидрит (CaSO₄).

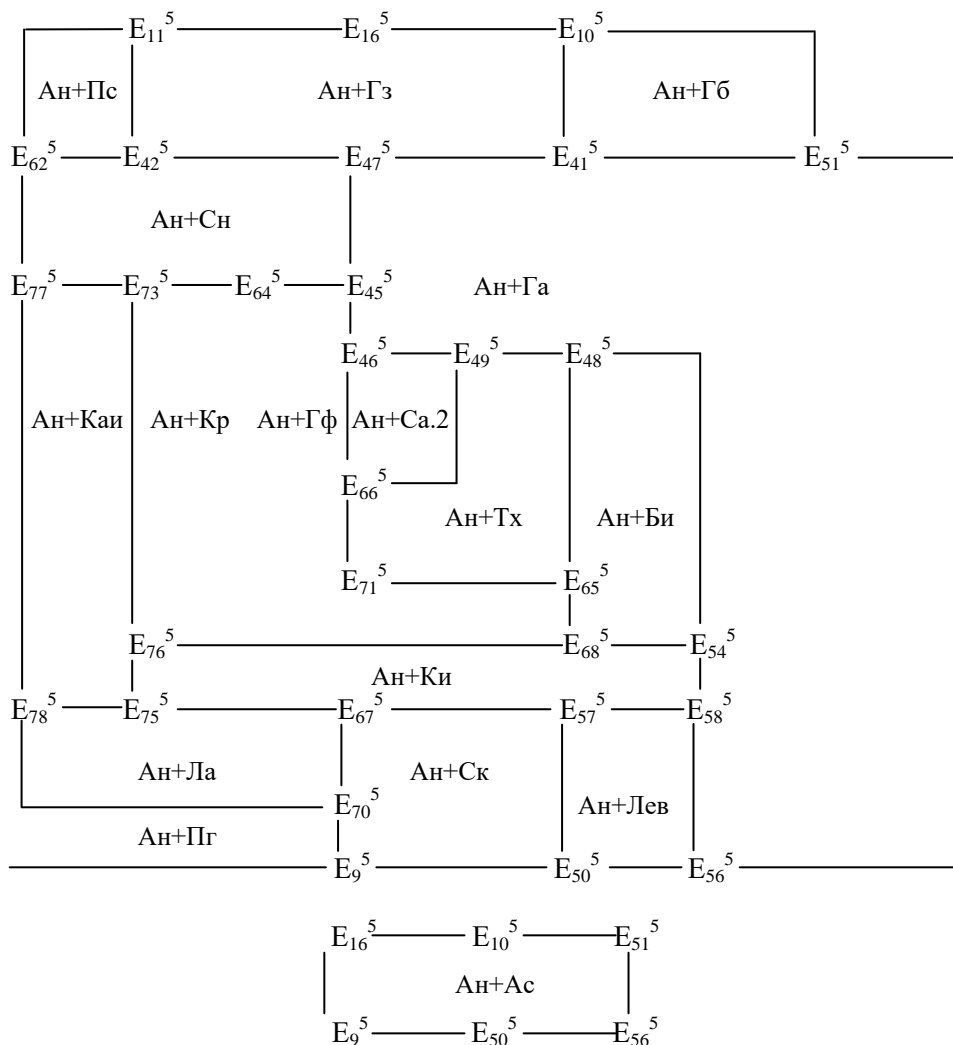
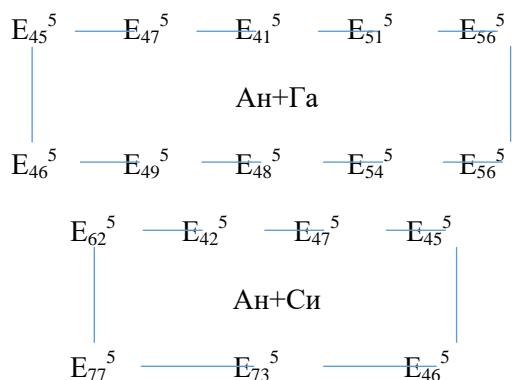


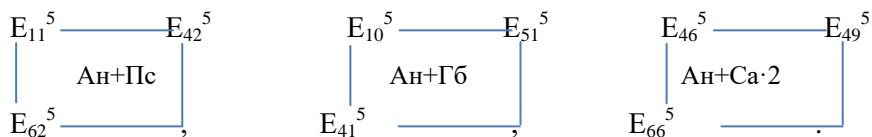
Рисунок 1 – Строение диаграммы фазового комплекса изотермы 50 °С системы Na,K,Mg,Ca||SO₄,Cl-H₂O на уровне пятикомпонентного состава в области кристаллизации ангидрита (CaSO₄), построенная методом трансляции

Как видно из рисунка 1, дивариантные поля оконтурены разным количеством нонвариантных точек и моновариантных кривых. Очевидно, что чем большее количество нонвариантных точек и моновариантных кривых участвуют в оконтуривании дивариантных полей тем значительноее занимаемые этими полями части исследуемой системы. Например, в оконтуривании дивариантного поля с равновесными твёрдыми фазами Ан+Га (рисунок 1) принимает участие 10 нонвариантных точек и 10 моновариантных кривых, а в оконтуривании дивариантного поля с равновесными твёрдыми фазами Ан+Си принимают участие 7 нонвариантных точек и 7 моновариантных кривых:



Это указывает на то, что первое дивариантное поле в приведённых условиях занимает большую часть системы, чем второе дивариантное поле.

Дивариантные поля с равновесными твёрдыми фазами Ан+Пс, Ан+Гб и Ан+Са·2 оконтурены тремя нонвариантными точками и таким же количеством моновариантных кривых:



Это указывает на то, что они в отдельности занимают значительно меньшую часть исследуемой системы в приведенных условиях чем дивариантные поля с равновесными твёрдыми фазами Ан+Га и Ан+Си.

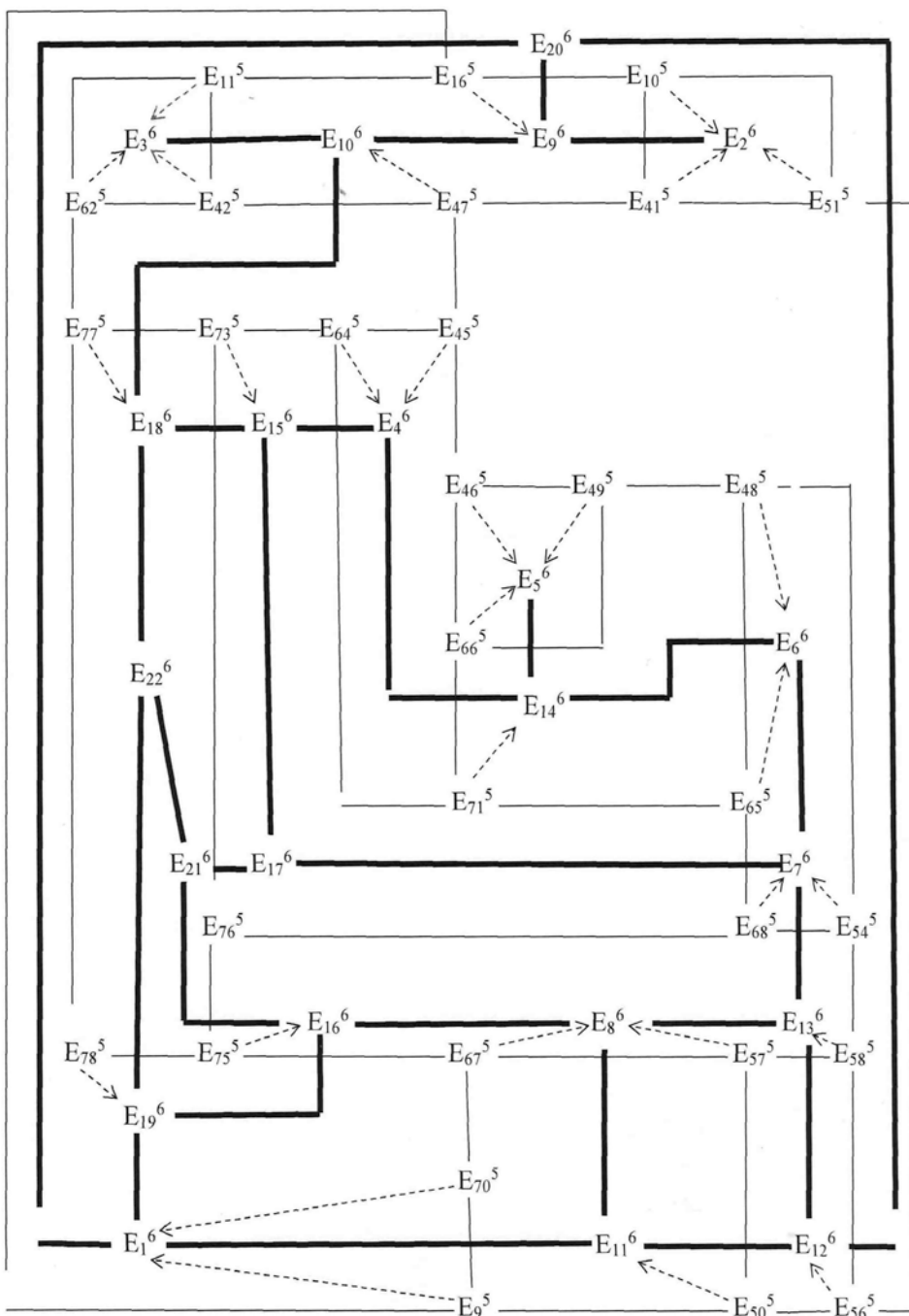


Рисунок 2 – Строение совмещенной диаграммы фазового комплекса изотермы 50 °С на уровне пяти-шестикомпонентного составов в области кристаллизации ангидрита (CaSO₄), построенная методом трансляции

При переходе системы из пятикомпонентного уровня на шестикомпонентный уровень (например, добавлением шестого компонента в любой из четырёх пятикомпонентных систем, где одна из равновесных фаз является ангидрит), происходит трансформация геометрических образов пятикомпонентных систем с последующей трансляцией (переносом) их на уровень шестикомпонентного состава. Далее транслированные геометрические образы участвуют в формировании элементов строения диаграммы исследуемой системы на шестикомпонентном уровне.

В соответствии с принципом совместимости [24,25], объединив геометрические образы пятикомпонентного и шестикомпонентного уровней исследуемой системы в области кристаллизации ангидрита (CaSO_4), получим её совмещённую диаграмму фазового комплекса (рисунок 2). Такая совмещённая диаграмма фазового комплекса отражает взаимосвязь между всех геометрических образов пяти- и шестикомпонентного уровней исследуемой системы в рассматриваемых условиях. Например, на рисунке 2 тонкие сплошные линии отражают моновариантные кривые уровня пятикомпонентного состава (они проходят между пятерными неинвариантными точками). Пунктирные линии являются моновариантными кривыми уровня шестикомпонентного состава. Они образованы при трансляции пятерных неинвариантных точек на уровень шестикомпонентного состава, а стрелка указывает на направления трансляции. Полужирные сплошные линии также являются моновариантными кривыми уровня шестикомпонентного состава. Они проходят между шестерными неинвариантными точками. Шестерные неинвариантные точки образуются пресечением (с соблюдением правила фаз Гиббса) моновариантных кривых уровня шестикомпонентного состава.

4. Заключение

Формирование дивариантных полей на уровне шестикомпонентного состава реализуется двумя путями. Первый путь связан с трансляцией моновариантных кривых уровня пятикомпонентного состава на уровень шестикомпонентного состава. Второй путь связан с оконтуриванием поверхности системы шестерными неинвариантными точками и проходящими между ними моновариантными кривыми.

Дивариантные поля, образованные при трансляции моновариантных кривых уровня пятикомпонентного состава на уровень шестикомпонентного состава могут быть оконтурены.

а) пятерными неинвариантными точками – проходящими между ними моновариантными кривыми, образованными при трансляции пятерных неинвариантных точек, – шестерными неинвариантными точками. Например:

2. Горощенко Я.Г., Солиев Л. Основные направления в методологии физико-химического анализа сложных и многокомпонентных систем. *Журнал неорганической химии*, **1987**, 32(7), 1676-1681.
3. Pitser K.S., Kim J. Thermodynamics of electrolytes IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. *Journal American Chemical Society*, **1974**, 96(18), 5701-5707.
4. Wood J.R. Thermodynamica of brine-Salt equilibria the systems NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O at 25 °C. *Geochim at CosmochimActa*, **1975**, 39(8), 1147-1163.
5. Harvie E., Weare J.H. The prediction of mineral solubilities natural water the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O system from. *Geochem at CosmochimActa*, **1980**, 44(7), 981.
6. Eugster H.P., Harvie C.F., Weare J.H. The prediction of mineral solubilities natural water the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O system from zero to high concentration at 25 °C. *Geochem at CosmochimActa*, **1980**, 44(9), 1335-1347.
7. Harvie C.F., Eugster H.P., Weare J.H. Mineral equilibrium in a six-components seawater system Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O at 25 °C II compositions of the solutored solutions. *Geochem at CosmochimActa*, **1982**, 46(9), 1603-1618.
8. Александрова Э.А. Аналитическая химия. В 2 книгах. Книга 2. Физико-химические методы анализа: Учебник и практикум / Э.А. Александрова, Н.Г. Гайдукова. М.: Юрайт, **2014**, 356 с.
9. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа / Под ред. А.А. Ищенко. В 2-х томах. Т. 2. М.: Академия, **2015**, 416 с.
10. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Учебник. В 2-х томах. Т. 1. М.: Мир, **2016**, 352 с.
11. Аналитическая химия / Под ред. Л. Н. Москвина В 3-х томах. Т. 2. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа. М.: Academia, **2014**, 304 с.
12. Белюстин А.А. Потенциометрия. *Физико-химические основы и применения: Учебное пособие*. М.: Машиностроение, **2015**, 336 с.
13. Валова (Копылова) В.Д. *Физико-химические методы анализа*. Практикум. М.: Дашков и К°, **2014**, 836 с.
14. Васильев В.П. *Аналитическая химия*. В 2 книгах. Книга 2. Физико-химические методы анализа. М.: Дрофа, **2016**, 383 с.
15. Васильев В.П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А.Кочергина. М.: Дрофа, **2015**, 416 с.
16. Харитонов Ю.А. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. М.: Высш. школа, **2010**, 559 с.
17. Черногоренко В.Б., Прядко Л.Ф. *Ж. неорг. химии*, **1982**, 27(6), 527-30.
18. Глазов В.М. *Изв. АН СССР. Сер. неорг. Материалы*, **1984**, 20(6), 925-36.
19. Федоров П.И., Федоров П.П., Дробот Д.В. Физико-химический анализ безводных солевых систем. М., **1987**.
20. Курнаков Н.С. Некоторые вопросы теории физико-химического анализа. *ДАН СССР*, **1939**, 25(5), 384-387.
21. Курнаков Н.С. Введение в физико-химической анализ. М.: Л.: изд. АН СССР, **1940**, 562 с.
22. Солиев Л. Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем методом трансляции. М., **1987**, 28 с. *ВИНИТИАН СССР* 20.12.87г. № 8990-В87.
23. Soliev L. Phase Equilibria in the Na,K,Mg,Ca||SO₄,Cl-H₂O System at 25 °C in the Region of Glauberite Crystallization. *Russian Journal of physical chemistry*. **2003**, 77(3), 351-354.
24. Горощенко Я.Г. Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. Киев: Наук. думка, 1982, 264 с.

25. Горощенко Я.Г. Физико-химической анализ гомогенных и гетерогенных систем. Киев: Наук. думка, **1978**, 490 с.

26. Soliev L. Phase Equilibria in the Na,K,Mg,Ca||SO₄,Cl-H₂O System at 50 °C in the Crystallization Glazirite (3K₂SO₄·Na₂SO₄). *Russian Journal of physical chemistry*. **2013**, 87(9), 1442-1447.

Түйіндеме

КӨП ҚҰРАМДЫ ЖҮЙЕЛЕРДЕГІ ДИВАРИАНТТЫ ТЕҢДЕУЛЕР

*Л.Салиев**, *М.Т. Жұмаев*

С. Айни атындағы Тәжікстан мемлекеттік педагогикалық университеті, Душанбе, Тәжікстан

**E-mail: soliev.lutfullo@yandex.com*

Трансляция әдісі мен ангидриттің (CaSO₄) кристалдану аймағындағы 50 °C температурада алтыкомпонентті реципрокты Na,K,Mg,Ca||SO₄,Cl-H₂O жүйесінің фазалық кешенінің құрылымы және нұсқалары зерттелді. Жүйенің бес компонентті күйден алтыкомпонентті күйге ауысуы кезінде диварианттық өрістердің түзілуі көрсетілді. Бұл мақсатты шешу үшін біз аударма әдісін қолдандық, оған сәйкес бастапқы (белгілі) жүйенің диаграммасының геометриялық кескіндерінің өлшемі, оған кейінгі компонентті қосқанда, бір үлкейеді, яғни, геометриялық кескіндер түрленеді. Зерттелетін алты компоненттен тұратын күрделі қарастырылатын аталған құрамды жүйе алты нақты бес компонентті заттан жүйесінен тұратындықтан, олардың кез келгеніне алтыншы түрдегі компонент табиғатын қосу арқылы барлық бес түрлі төрт компонентті жүйенің геометриялық кескіндерін түрлендіру мен қатар жүретіндігіне көз жеткізуге болады. Өзгертілген геометриялық бейнелер топологиялық қасиеттеріне сүйене отырып, алтықұрамды композиция деңгейіне аударылады (беріледі). Сульфаттардың, натрий, калий, магний және кальций хлоридтерінің алтыкомпонентті су-тұзды реципрокты жүйесінің фазалық тепе-теңдігін зерттеу және ангидриттің (CaSO₄) кристалдану аймағында 50 °C температурада трансляциялау арқылы оның фазалық комплекс диаграммасын құру. Бұл температурада 49 – дивариантты өрістердің, 58 – моновариантты қысықтардың және 22 – инварианты нүктелердің болуы мен сипатталатынын көрсетті. Алынған мәліметтер негізінде алғаш рет зерттелетін жүйенің толық тұйық фазалық диаграммасы тұрғызылды және оны оқуға ыңғайлы болу үшін ол тепе-теңдік қатты фазалардың дивизиалық кристалдану өрістеріне сәйкес фрагменттелді.

Түйінді сөздер: көпкомпонентті жүйелер, диаграмма, тепе-теңдік, инварианттық нүктелер, моновариантты қысықтар, дивариантты көрістер.

Abstract

DIVARIANT EQUILIBRIUM IN MULTI-COMPONENT SYSTEMS

L. Soliev*, M.T. Jumaev

Tajik State Pedagogical University named after S. Aini, Dushanbe, Tajikistan

* E-mail: soliev.lutfullo@yandex.com

The structure of the phase complex of the six-component reciprocal system Na,K,Mg,Ca||SO₄,Cl-H₂O at 50°C in the region of crystallization of anhydrite (CaSO₄) was studied by the translation method, and variants of the formation of divariant fields during the transition of the system from the five-component to the six-component state were shown. To solve this goal, we used the translation method, according to which the dimension of the geometric images of the diagram of the original (particular) system, when adding a subsequent component to it, increases by one. Due to the fact that the investigated six-component system consists of six particular five-component systems, the addition of the sixth component to any of them is accompanied by the transformation of geometric images of all five four-component systems. The transformed geometric images, based on their topological properties, are translated (transferred) to the level of the six-component composition. The study of sulfates, sodium, potassium, magnesium and calcium chlorides and the construction of its phase complex diagram by translation at 50°C in the crystallization region of anhydrite (CaSO₄) showed that at this temperature it is characterized by the presence of 49-divariant fields, 58-monovariant curves and 22-invariant points. On the data obtained, a complete closed phase diagram of the studied system was constructed for the first time and, for the convenience of its reading, it was fragmented according to divariant crystallization fields of equilibrium solid phases.

Key words: multicomponent systems, diagram, equilibria, invariant points, monovariant curves, divariant fields.

References

1. Anosov Ya., Ozerova M.I., Fialkov Yu.Ya. Fundamentals of physical and chemical analysis. M.: Science, **1976**. 504 p. (in Russ.).
2. Goroshenko Ya.G., Soliev L. Basic trends in the methodology of physical and chemical analysis of complex and multicomponent systems. *Journal of Inorganic Chemistry*, **1987**, 32(7), 1676-1681 (in Russ.).
3. Pitser K.S., Kim J. Thermodynamics of electrolytes IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes // *Journal American Chemical Society*, **1974**, 96(18), 5701-5707.
4. Wood J.R. Thermodynamics of brine-Salt equilibria the systems NaCl-KCl-MgCl₂-CaCl₂-H₂O at 25 °C. *Geochim at CosmochimActa*, **1975**, 39(8), 1147-1163.
5. Harvie E., Weare J.H. The prediction of mineral solubilities natural water the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O system from. *Geochem at CosmochimActa*, **1980**, 44(7), 981.
6. Eugster H.P., Harvie C.F., Weare J.H. The prediction of mineral solubilities natural water the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O system from zero to high concentration at 25 °C. *Geochem at CosmochimActa*, **1980**, 44(9), 1335-1347.
7. Harvie C.F., Eugster H.P., Weare J.H. Mineral equilibrium in a six-components seawater system Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O at 25 °C II compositions of the solutored solutions. *Geochem at CosmochimActa*, **1982**, 46(9), 1603-1618.
8. Aleksandrova Je.A. Analiticheskaja himija. V 2 knigah. Kniga 2. Fiziko-himicheskie metody analiza. *Uchebnik i praktikum* / Je.A. Aleksandrova, N.G. Gajdukova. M.: Jurajt, **2014**. 356 p. (in Russ.).

9. Analiticheskaja himija i fiziko-himicheskie metody analiza / Pod redio A.A. Ishhenko. V 2 tomah. Vol. 2. M.: Akademija, **2015**, 416 p. (in Russ.).
10. Analiticheskaja himija i fiziko-himicheskie metody analiza. Uchebnik. V 2 tomah. Vol. 1. M.: Mir, **2016**. 352 p. (in Russ.).
11. Analiticheskaja himija / Pod red. L.N. Moskvina V 3 tomah. Vol. 2. Metody razdelenija veshhestv i gibridnye metody analiza. M.: Academia, **2014**, 304 p. (in Russ.).
12. Beljustin A.A. Potenciometrija. *Fiziko-himicheskie osnovy i primenenija*. Uchebnoe posobie. M.: Mashinostroenie, **2015**, 336 p. (in Russ.).
13. Valova (Kopylova) V.D. *Fiziko-himicheskie metody analiza*. Praktikum. M.: Dashkov i K°, **2014**, 836 p. (in Russ.).
14. Vasil'ev V.P. *Analiticheskaja himija*. V 2 knigah. Kniga 2. Fiziko-himicheskie metody analiza. M.: Drofa, **2016**, 383 p. (in Russ.).
15. Vasil'ev V.P. *Analiticheskaja himija*. Laboratornyj praktikum / V.P. Vasil'ev, R.P. Morozova, L.A.Kochergina. M.: Drofa, **2015**, 416 p. (in Russ.).
16. Haritonov Ju.A. Fiziko-himicheskie (instrumental'nye) metody analiza. M.: Vyssh. shkola, **2010**, 559 p. (in Russ.).
17. Chernogorenko V.B., Prjadko L.F. *Zh. neorg. himii*, **1982**, 27(6), 1527-30 (in Russ.).
18. Glazov V.M. *Izv. AN SSSR. Ser. neorg. materialy*, **1984**, 20(6), 925-36 (in Russ.).
19. Fedorov P.I., Fedorov P.P., Drobot D.V. Fiziko-himicheskij analiz bezvodnyh solevyh sistem. M., **1987** (in Russ.).
20. Kurnakov N.S. Some questions of the theory of physicochemical analysis. *DAN SSSR*, **1939**, 25(5), 384-387 (in Russ.).
21. Kurnakov N.S. Introduction to physical and chemical analysis. M.; L.: ed. Academy of Sciences of the USSR, **1940**, 562 p. (in Russ.).
22. Soliev L. Prediction of the structure of phase equilibrium diagrams of multicomponent water-salt systems by the translation method. M., **1987**, 28 p. *Dep in VINITI of the USSR Academy of Sciences* on 12/20/87. No. 8990-B87 (in Russ.).
23. Soliev L. Phase Equilibria in the Na,K,Mg,Ca||SO₄,Cl-H₂O System at 25 °C in the Region of Glauberite Crystallization. *Russian Journal of physical chemistry*, **2003**, 77(3), 351-354.
24. Goroshchenko Ya.G. Mass-centric method of imaging multicomponent systems. Kiev: Nauk. dumka, **1982**, 264 p. (in Russ.).
25. Goroshchenko Ya.G. Physicochemical analysis of homogeneous and heterogeneous systems. Kiev: Nauk. Dumka, **1978**, 490 p. (in Russ.).
26. Soliev L. Phase Equilibria in the Na,K,Mg,Ca||SO₄,Cl-H₂O System at 50 °C in the Crystallization Glazirite (3K₂SO₄·Na₂SO₄). *Russian Journal of physical chemistry*, **2013**, 87(9), 442-1447.

UDC 577.1; 577.1: 547.94

**CYCLODEXTRIN INCLUSION COMPLEXES
OF PHARMACEUTICALLY ACTIVE DERIVATIVES
OF THE CYTISINE ALKALOID AND
THEIR HEMORHEOLOGICAL ACTIVITY**

**G.K. Mukusheva*¹, Zh.B. Satpayeva¹,
Ye.V. Minayeva¹, Zh.S. Nurmaganbetov², Z.T. Shulgau³,
A.R. Zhasymbekova¹, O.A. Nurkenov², T.M. Seilkhanov⁴**

¹Karaganda Buketov University, Karaganda, Kazakhstan

²Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan,
Karaganda, Kazakhstan

³RSE “National Center for Biotechnology”, Nur-Sultan, Kazakhstan

⁴Sh. Ualikhanov Kokshetau University, Kokshetau, Kazakhstan

E-mail: mukusheva1977@list.ru

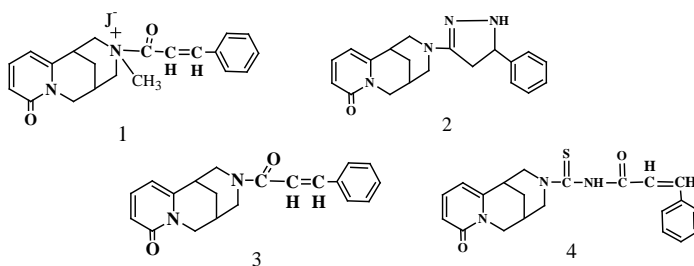
Abstract: The alkaloid cytosine is of great importance for modern pharmacological studies. This alkaloid can be used as a component of the supramolecular system with cyclic oligosaccharides, namely β -cyclodextrins, which have a truncated cone-shaped molecule with internal protons H3 and H5 and external ones H2 and H4. The aim of the work is to obtain inclusion complexes of pharmaceutically active derivatives of the alkaloid cytosine. The inclusion complexes of cytosine alkaloid derivatives with β -CD and 2-HP- β -CD were obtained by the coprecipitation method. Thermogravimetric, differential thermal, and differential scanning calorimetric analyzes were performed. It was shown that inclusion complexes of substrate with cyclodextrin cavity of receptors were formed. The greatest change in the chemical shifts of protons during the formation of supramolecular complexes occurs with the internal protons H-3 and H-5 of the cyclodextrin cavity. All calculated values are in good agreement with experimental data. The preparation of supramolecular complexes has been proven using a variety of physicochemical methods of analysis. According to DSC data, the process of complexes destruction in the temperature range of 30-610°C was studied in comparison with the data of the initial cyclodextrin. The hemorheological effects of the investigated samples were studied *in vitro*. Among four samples studied, two samples showed the ability to reduce blood viscosity *in vitro* in the blood hyperviscosity model.

Citation: Mukusheva G.K., Satpayeva Zh.B., Minayeva Ye.V., Nurmaganbetov Zh.S., Shulgau Z.T., Zhasymbekova A.R., Nurkenov O.A., Seilkhanov T.M. Cyclodextrin inclusion complexes of pharmaceutically active derivatives of the cytosine alkaloid and their hemorheological activity. *Chem. J. Kaz.*, **2021**, 4(76), 72–84. DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.50>

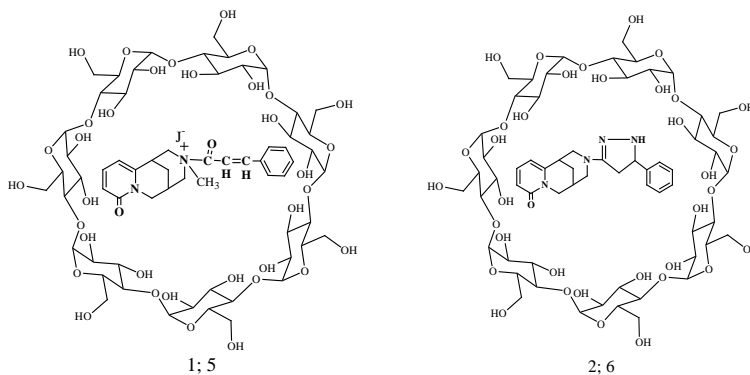
Key words: alkaloids, derivatives, cytosine, cyclodextrins, supramolecular complexes, DSC data, blood viscosity, blood hyperviscosity model.

1. Introduction

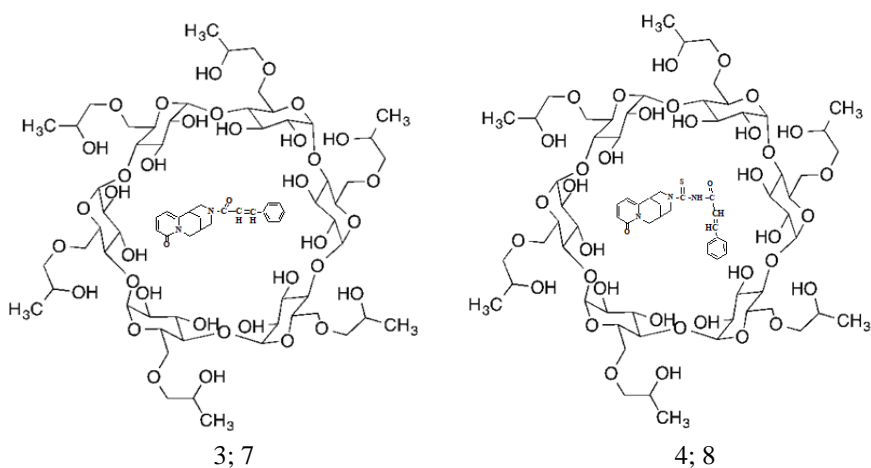
The alkaloid cytosine is of a great interest for modern pharmacology [1, 2]. It is promising to use this alkaloid as a component of the supramolecular system (substrate) with cyclic oligosaccharides, namely β -cyclodextrins [3, 4] (receptors), which have a truncated cone-shaped molecule with internal protons H3 and H5 and external ones H2 and H4. The possibility of including the active substance in the β -cyclodextrin capsule is due to hydrophobic interactions between the biologically active substance and the complexing agent. The application of the complexation method for obtaining clathrates of biologically active substances (BAS) with cyclodextrins will increase the water solubility of hydrophobic and poorly soluble substances, their bioavailability, and chemical stability. It contributes to protection against biodegradation and reduction of toxicity [5-9]. This will extend the half-life of the active ingredient and, therefore, reduce the dose of the medicine used. The synthesis of the starting compounds of substrates 1-4 was described earlier in the works [10-11].



The shape, size, and geometric complementarity of the interacting components play a significant role in supramolecular chemistry; therefore, β -CD and its 2-hydroxy derivative, 2-hydroxypropyl- β -CD were used to obtain inclusion complexes with substrates (1-4). In order to obtain inclusion complexes (1-4) of cytosine alkaloid derivatives with β -cyclodextrins, we chose the coprecipitation method, since that method was simple and easy to carry out.



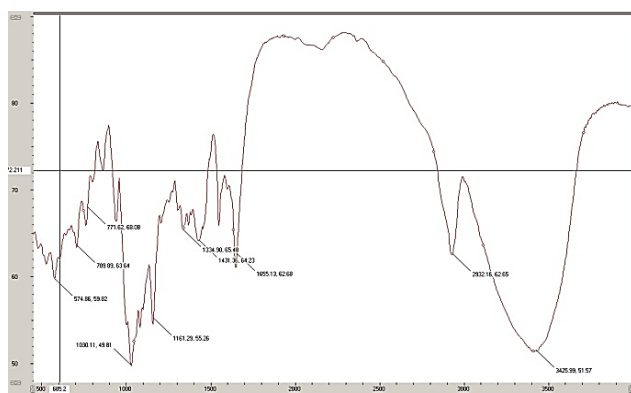
Thus, a saturated solution of β -cyclodextrin in water was added dropwise to a concentrated solution of BAS (1, 2) in DMF in a 1: 1 ratio. Then it was stirred with a magnetic stirrer at a temperature of 50-60°C. The individuality of the proposed complexes was determined by thin-layer chromatography on Silufol UV-254 plates in the isopropyl alcohol-25% ammonia-water = 7: 2: 1 system. The final product was dried at a temperature of 35°C in a vacuum drying at an atmospheric pressure of 0.4 kgf/cm². Inclusion complexes (**5**, **6**) of cytosine derivatives with cyclodextrins were obtained in the powder form. The yield of products (**5**, **6**) was 72 and 81%, respectively. The inclusion complexes (**7**, **8**) of compounds (**3**, **4**) with 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin were obtained in a similar way. The products yields were 79 and 65%, respectively.



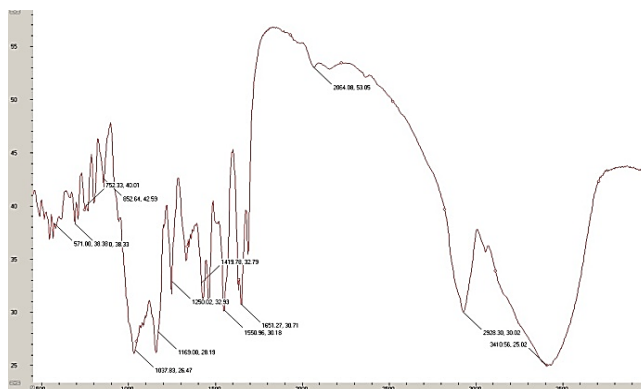
2. Results and discussion

The investigation of supracomplexes with β -CD (**5**, **6**) and 2-HP- β -CD (**7**, **8**) showed that in both cases, there were formed substrate inclusion complexes (**1-4**) into cyclodextrin cavity of the receptors. The greatest change in the chemical shifts of protons during the formation of supramolecular complexes occurs with the internal protons H-3 and H-5 of the cyclodextrin cavity [4, 10-12].

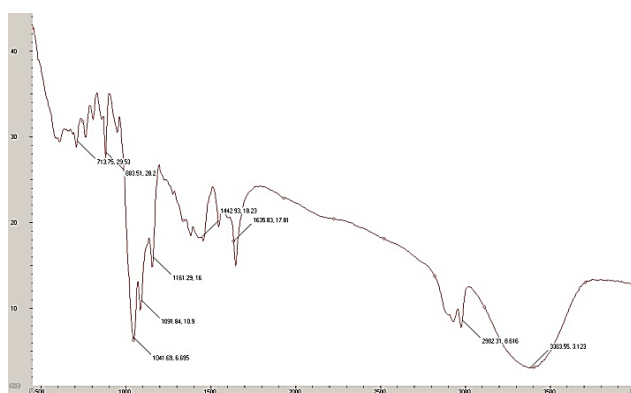
IR spectra of inclusion complexes (**5-7**) are shown in figure 1.



a



b

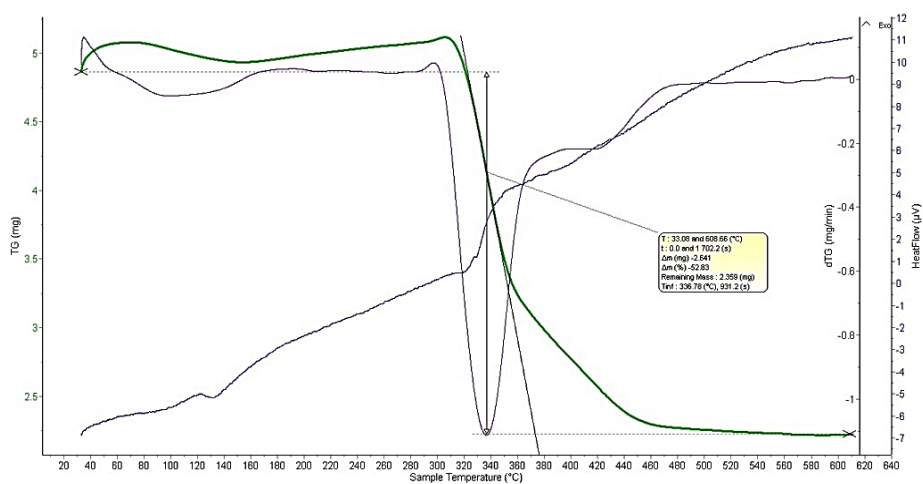


c

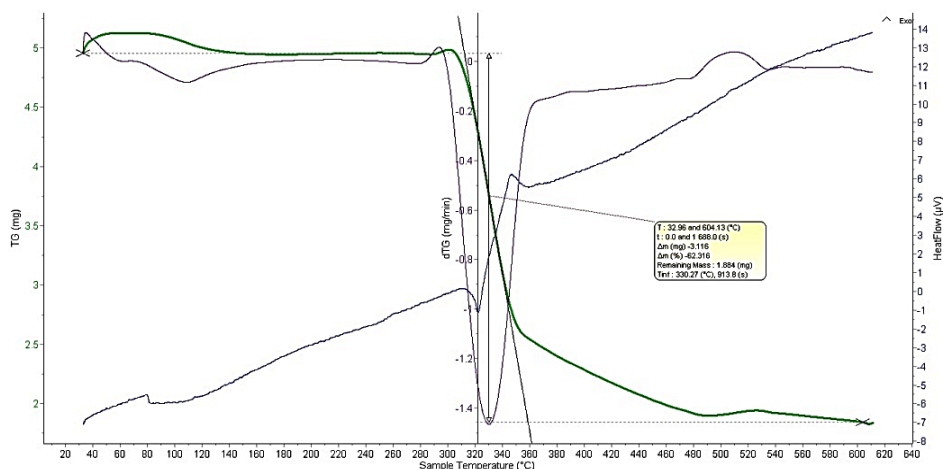
Figure 1 – IR spectra of inclusion complexes (*a* – 5, *b* – 6, *c* – 7).

In the IR spectra of β -cyclodextrin OH-groups appear as a wide characteristic band in the region of $3310\text{-}3320\text{ cm}^{-1}$, the vibrations of the CH bond are recorded in the region of $887\text{-}892\text{ cm}^{-1}$. In the IR spectra of cyclodextrin complexes (**5-7**), the main absorption bands of the substrate (**1-3**) do not appear, since this can be explained by the screening of the cyclodextrin bands. However, shifts of absorption bands are observed.

Then, using DSC, it is possible to establish the dependence of the change in the mass of the synthesized supramolecular inclusion complexes on temperature (thermogravimetric curve) and accurately determine the maximum burning rate of the complex from its peak [13-14]. Figure 2 shows the TG / DSC curves of inclusion complexes (**5, 6**).



a



b

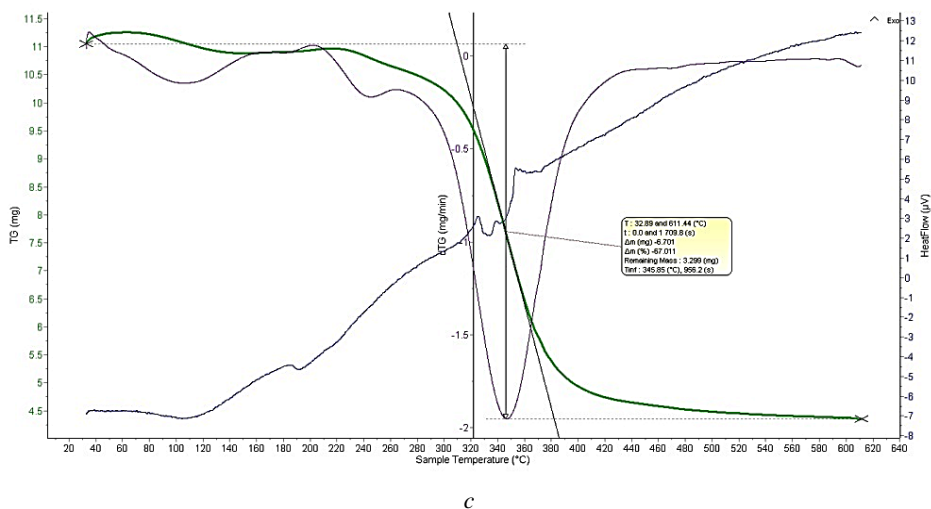


Figure 2 – TG / DSC curves of inclusion complexes *a* – 5, *b* – 6, *c* – 8.

The ^1H NMR spectrum of compound **8** is characterized by the presence of the multiplet with the 2H intensity of two H^8 protons of the heterocyclic nucleus in the upfield region at 1.86-1.97 ppm. The H^9 proton resonates as a broadened singlet at 2.44 as an integral of 1H. Further, a multiplet, corresponding to the H^7 proton and the axial protons $\text{H}^{11\text{ax}}$ and $\text{H}^{13\text{ax}}$, appears in the region of 2.90-3.40 ppm with an integrated intensity of 3H. Equatorial protons $\text{H}^{11\text{eq}}$ and $\text{H}^{13\text{eq}}$ appear as a multiplet signal at 4.24-4.65 ppm with an integrated intensity of 2H. Two protons $\text{H}^{10\text{ax}}$, $\text{H}^{10\text{eq}}$ appear as a multiplet in the region of 3.63-3.97 ppm with integral 2H as a result of spin-spin interaction with each other, as well as spin-spin splitting through three bonds with the proton H^9 . Doublet at 6.14 ppm with an integral of 2H and 3J, 6.1 Hz corresponds to the protons H^3 and H^5 . An unsaturated proton H^{15} (1H) appears in the resonance region of olefinic protons as a multiplet at 6.49-6.75 ppm, while the adjacent unsaturated proton H^{16} is detected together with aromatic protons H^{18-22} and a proton H^4 multiplet in the lowest-field part of the spectrum at 7.16-7.64 ppm with an integrated intensity of 7H.

Signals of carbon atoms of heterocyclic rings are observed at 25.95 (C^8), 27.86 (C^9), 35.13 (C^7), 49.05 (C^{10}), 51.31 (C^{11}), 53.04 (C^{13}), 105.29 (C^5), 116.40 (C^3), 135.55 (C^4), 150.47 (C^6) and 162.66 (C^2) ppm in the ^{13}C NMR spectrum of compound **8**. Signals with chemical shifts at 128.85 and 139.09 ppm correspond to carbon atoms C^{15} and C^{16} , respectively. The aromatic ring carbons appear at 129.99 (C^{20}), 129.24 ($\text{C}^{18,19,21,22}$) and 141.32-142.17 (C^{17}). Carbonyl carbon atom C^{14} resonates in the lowest-field part of the spectrum at 165.65 ppm.

The structure of compound **8** was also confirmed by two-dimensional HMQC (^1H - ^{13}C) NMR spectroscopy (figure 3), which makes it possible to establish spin-spin interactions of a heteronuclear nature. Heteronuclear

interactions of protons with carbon atoms through one bond were established for the pairs, namely H^8-C^8 (1.96, 26.60), H^9-C^9 (2.44, 28.48), H^7-C^7 (3.13, 35.65), $H^{10ax}-C^{10ax}$ (3.59, 49.56), $H^{10ax}-C^{10ax}$ (3.98, 49.58), H^5-C^5 (6.14, 105.76), H^3-C^3 (6.12, 116.82) and $H^{18,19,21,22}-C^{18,19,21,22}$ (7.37, 129.52).

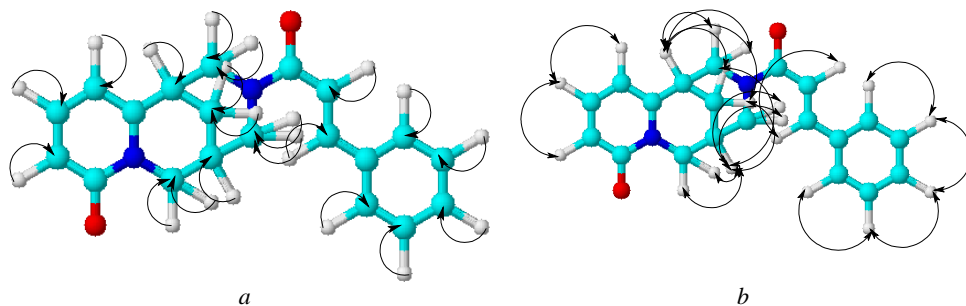


Figure 3 – Scheme of correlations in the HMQC (*a*) and COSY (*b*) spectra of the compound **8**

The observed correlations in the molecule are shown in figure 3. The chemical shifts of the 1H and ^{13}C nuclei of substrate **4** and complex **8** are presented in table 1.

Table 1 – Chemical shifts of the 1H and ^{13}C nuclei of the substrate (**4**) and β -cyclodextrin in the free state (δ_0) and in the complex **8** (δ)

Atom #	Group	δ_0 , ppm		δ , ppm		$\Delta\delta = \delta - \delta_0$	
		1H	^{13}C	1H	^{13}C	1H	^{13}C
Substrate (4)							
2	CO	-	162.66				
3	CH	6.14 d, 3J 6.1 Hz	116.40	6.14 c	116.19	0	-0.21
4	CH	7.31 m	135.55	7.31			
5	CH	6.14 d, 3J 6.1 Hz	105.29	6.14 c	105.64	0	0.35
6	C	-	150.47	-	150.70	-	0.23
7	CH	3.11 m	35.13	3.12	34.68	0.01	-0.45
8ax	CH ₂	1.89 m	25.95	1.88	25.56	-0.01	-0.39
8eq		1.94 m		1.94		0	
9	CH	2.44 m	27.86	2.42	28.06	-0.02	0.20
10ax	CH ₂	3.63 m	49.05	3.63	49.69	0	0.64
10eq		3.97 m		3.97		0	
11ax	CH ₂	3.11 m	51.31	3.12	51.21	0.01	-0.10
11eq		4.47 m		4.46		-0.01	
13ax	CH ₂	3.11 m	53.04	3.12	54.70	0.01	1.66
13eq		4.47 m		4.46		-0.01	
14	CO	-	165.65	-		-	
15	CH	6.75 m	128.85	6.72	128.61	-0.02	-0.24
16	CH	7.12 m	139.09	7.14	139.16	0.02	0.17
17	C	-	141.32	-		-	
18,22	CH	7.32 m	129.24	7.31	129.51	0.01	0.37

19,21	CH	7.32 m	129.24	7.31	129.51	0.01	0.37
20	CH	7.32 m	129.99	7.31	129.99	0.01	0
β-Cyclodextrin							
1	CH	4.77 s	102.87	4.77 c	102.37	0	-0.50
2	CH	3.24 m	72.87	3.26	72.87	0.02	0
3	CH	3.60 m	73.64	3.58	73.54	-0.02	-0.10
4	CH	3.28 m	81.98	3.30	82.99	0.02	0.01
5	CH	3.49 m	72.50	3.49	72.52	0	0.02
6	CH ₂	3.60 m	60.42	3.58	60.39	-0.02	-0.03

Small changes in chemical shifts ($\Delta\delta = -0.02 - (+0.02)$ ppm) in the proton spectra of β -CD occurred both in protons H-3 (0.04 ppm) directed towards the interior of the cyclodextrin cavity, and protons H-2, H-4 and H-6 located on the outer surface of the cyclodextrin cone. The ethylene fragment protons and H-15 and H-16, as well as bispidin proton H-9 ($\Delta\delta = +0.02$) ppm have undergone small changes due to the supramolecular self-assembly of molecules (4) with cyclodextrin receptors in the substrate molecule.

3. Conclusion

Thus, the analysis of the obtained IR and TG data on the formation of inclusion complexes confirmed the possibility of obtaining supramolecular complexes. According to DSC data, the process of complexes destruction in the temperature range of 30-610°C was studied in comparison with the data of the initial cyclodextrin itself.

The investigation of the hemorheological effects of the studied substances samples was carried out *in vitro*. Syndrome of increased blood viscosity (SIBV) *in vitro* was reproduced by incubating blood at 43.0°C for 60 minutes. Blood viscosity was measured on a Brookfield DV2T rotational viscometer at various spindle velocities (from 2 to 60 rpm).

After taking blood from laboratory animals (female Wistar rats), the initial blood viscosity was determined, and then the blood samples were incubated with the test substances at a temperature of 43.0°C for 60 minutes and then the studied parameters were measured. The blood was incubated with the test objects dissolved in physiological saline; the final concentration of the substances was 10-5 g/ml of blood. Blood samples, into which physiological solution in an equivalent volume was added, served as a control. Incubation of blood for 1 hour under these conditions was accompanied by the SIBV formation [15].

In experiments on the investigation of the samples hemorheological activity, it was found that incubation of blood for 60 minutes at a temperature of 43.0°C leads to a significant increase in blood viscosity at different spindle velocities from 2 to 60 rpm, which indicates the formation of blood hyperviscosity. Two samples, namely 8 and 6 showed the ability to reduce blood viscosity among four samples studied in an *in vitro* blood hyperviscosity model. The results of samples 5, 7, 8 and 6 screening for the presence of hemorheological activity in the *in vitro* blood hyperviscosity model are shown in tables 2-5 and in figures 4-7.

Table 2 – Influence of sample 5 on blood viscosity (mPa*s) at different spindle rotation velocities on the *in vitro* blood hyperviscosity model

The investigated indicator	Blood viscosity (mPa*s) at different spindle velocity, rpm							
	2	4	6	8	12	20	40	60
Initial viscosity, n = 2	3.4±0.04	3.27±0.08	3.17±0.04	3.03±0.03	2.88±0.08	2.37±0.03	2.22±0.04	2.12±0.02
Blood viscosity after 1 hour of incubation at 43°C in control, n = 4	5.62±0.19 p1=0.0015	5.17±0.06 p1=0.0001	4.71±0.11 p1=0.0009	4.31±0.04 p1=0.00003	3.95±0.08 p1=0.0010	3.54±0.04 p1=0.0001	3.33±0.03 p1=0.00001	3.16±0.02 p1=0.000003
Blood viscosity after 1 hour of incubation at 43°C, samples with 5, n = 4	5.43±0.18 p1=0.0017 p2=0.5045	5.06±0.05 p1=0.00005 p2=0.2689	4.56±0.10 p1=0.0007 p2=0.3636	4.12±0.03 p1=0.00002 p2=0.0063	3.78±0.06 p1=0.0007 p2=0.1261	3.38±0.02 p1=0.00001 p2=0.0157	3.23±0.04 p1=0.0001 p2=0.0479	3.06±0.02 p1=0.00001 p2=0.0056
<p>Note: n is the number of samples in the group; p is the level of significance; p1 < 0.05 – statistically significant differences compared to baseline values; p2 < 0.05 – statistically significant differences compared to the corresponding values in control samples.</p>								

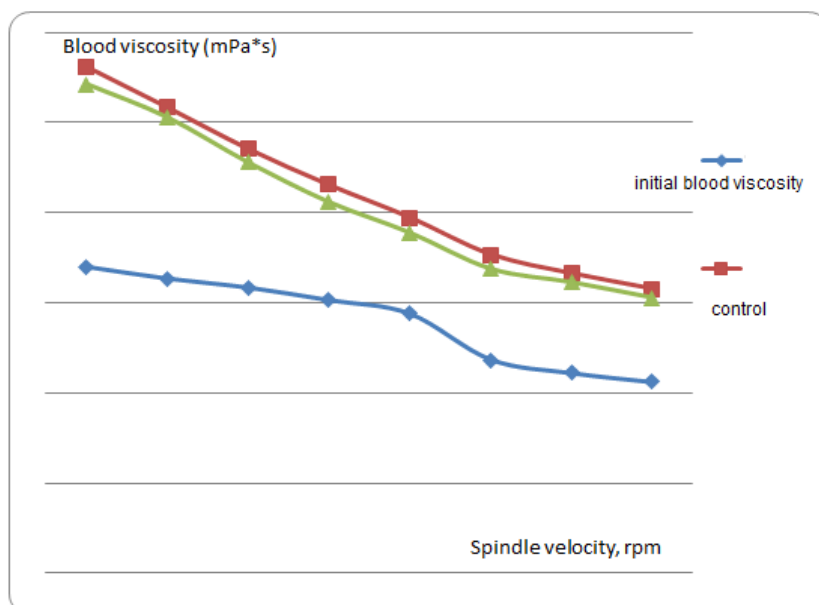


Figure 4 – Hemorheological activity of compound 5.

Table 3 – Influence of sample 7 on blood viscosity (mPa*s) at different spindle rotation velocities on the *in vitro* blood hyperviscosity model

The investigated indicator	Blood viscosity (mPa*s) at different spindle velocity, rpm							
	2	4	6	8	12	20	40	60
Initial viscosity, n = 2	3.28±0.02	3.13±0.02	2.98±0.03	2.74±0.13	2.50±0.06	2.33±0.04	2.20±0.03	2.13±0.02
Blood viscosity after 1 hour of incubation at 43°C in control, n = 4	5.20±0.08 p1=0.0001	4.35±0.02 p1=0.000002	4.29±0.01 p1=0.000001	4.08±0.05 p1=0.0003	3.85±0.11 p1=0.0013	3.59±0.08 p1=0.0005	3.35±0.02 p1=0.000004	3.26±0.02 p1=0.000002
Blood viscosity after 1 hour of incubation at 43°C, samples with 7, n = 4	5.06±0.10 p1=0.0003 p2=0.3180	4.30±0.02 p1=0.000003 p2=0.0621	4.19±0.03 p1=0.00003 p2=0.0437	3.98±0.06 p1=0.0005 p2=0.2406	3.75±0.14 p1=0.0039 p2=0.5976	3.52±0.09 p1=0.0010 p2=0.5956	3.28±0.01 p1=0.000001 p2=0.0117	3.19±0.01 p1=0.0000001 p2=0.0104
<p>Note: n is the number of samples in the group; p is the level of significance; p1 < 0.05 – statistically significant differences compared to baseline values; p2 < 0.05 – statistically significant differences compared to the corresponding values in control samples.</p>								

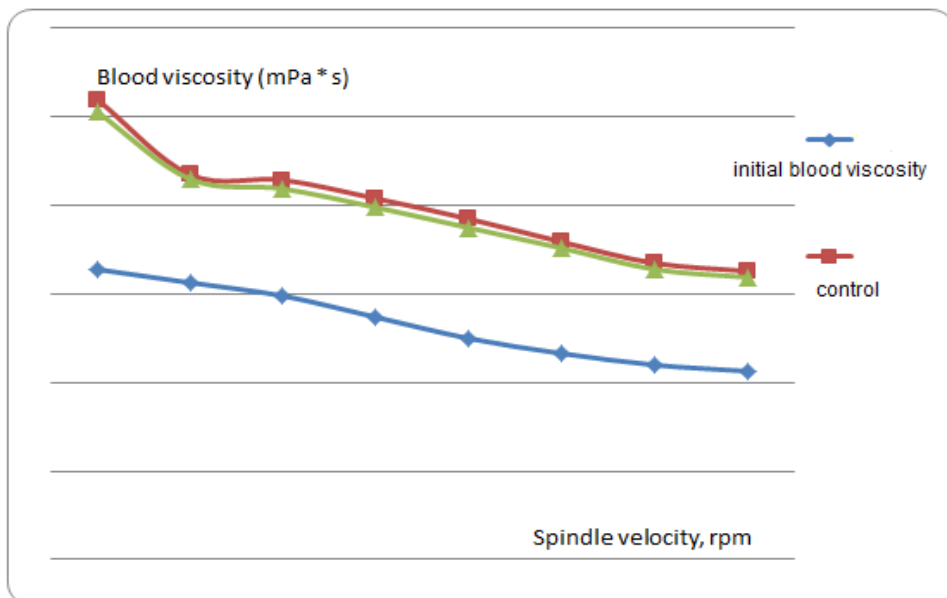


Figure 5 – Hemorheological activity of compound 7.

Table 4 – Influence of sample 8 on blood viscosity (mPa*s) at different spindle rotation velocities on the *in vitro* blood hyperviscosity model

The investigated indicator	Blood viscosity (mPa*s) at different spindle velocity, revolutions per minute							
	2	4	6	8	12	20	40	60
Initial viscosity, n = 2	3.33±0.03	3.19±0.01	3.00±0.04	2.68±0.05	2.47±0.01	2.30±0.03	2.24±0.08	2.12±0.01
Blood viscosity after 1 hour of incubation at 43°C in control, n = 4	6.20±0.03 p1=0.000001	5.67±0.22 p1=0.0017	5.16±0.27 p1=0.0057	4.75±0.21 p1=0.0030	4.50±0.27 p1=0.0071	3.48±0.01 p1=0.000002	3.36±0.01 p1=0.00002	3.25±0.02 p1=0.000001
Blood viscosity after 1 hour of incubation at 43°C, samples with 8, n = 4	5.36±0.32 p1=0.0128 p2=0.0387	4.65±0.25 p1=0.0168 p2=0.0209	4.15±0.07 p1=0.0005 p2=0.0107	3.91±0.08 p1=0.0005 p2=0.0097	3.48±0.08 p1=0.0010 p2=0.0108	3.32±0.02 p1=0.000004 p2=0.0002	3.25±0.01 p1=0.00005 p2=0.0006	3.17±0.005 p1=0.0000001 p2=0.0036
<p>Note: n is the number of samples in the group; p is the level of significance; p1 < 0.05 – statistically significant differences compared to baseline values; p2 < 0.05 – statistically significant differences compared to the corresponding values in control samples.</p>								

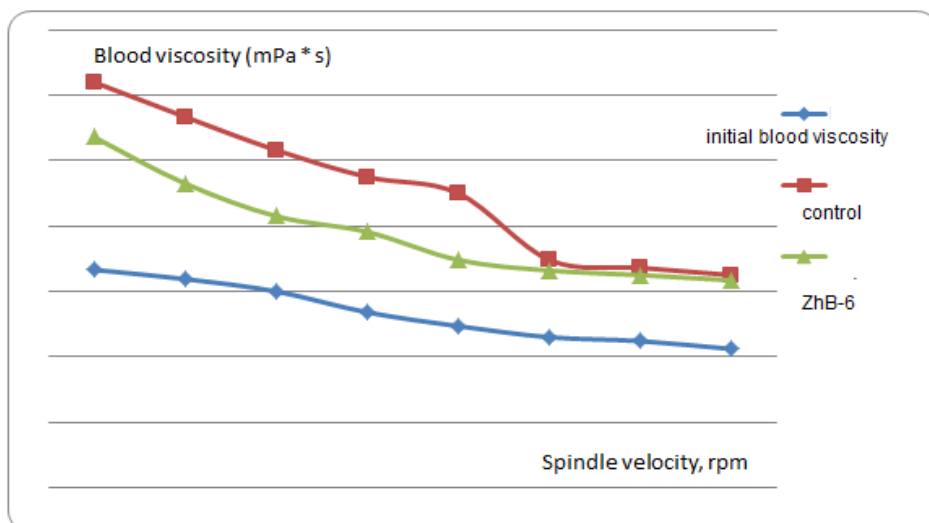


Figure 6 – Hemorheological activity of compound 8.

Table 5 – Influence of sample 6 on blood viscosity (mPa*s) at different spindle velocity on the *in vitro* blood hyperviscosity model

The investigated indicator	Blood viscosity (mPa * s) at different spindle velocity, rpm							
	2	4	6	8	12	20	40	60
Initial viscosity, n = 2	3.58±0.04	3.38±0.02	3.15±0.01	2.84±0.18	2.51±0.03	2.37±0.02	2.24±0.01	2.18±0.01
Blood viscosity after 1 hour of incubation at 43°C in control, n = 4	6.12±0.03 p1=0.000001	5.58±0.03 p1=0.000001	4.54±0.15 p1=0.0037	4.08±0.03 p1=0.0004	3.86±0.02 p1=0.000004	3.42±0.04 p1=0.00007	3.29±0.01 p1=0.000001	3.19±0.03 p1=0.00002
Blood viscosity after 1 hour of incubation at 43°C, samples with ZhB-11, n = 4	5.45±0.17 p1=0.0017 p2=0.0080	4.95±0.19 p1=0.0053 p2=0.0174	4.33±0.10 p1=0.0014 p2=0.2972	3.94±0.03 p1=0.0007 p2=0.0117	3.51±0.09 p1=0.0022 p2=0.0108	3.23±0.03 p1=0.0001 p2=0.0080	3.14±0.02 p1=0.00001 p2=0.0010	3.07±0.02 p1=0.00001 p2=0.0210
<p>Note: n is the number of samples in the group; p is the level of significance; p1 < 0.05 – statistically significant differences compared to baseline values; p2 < 0.05 – statistically significant differences compared to the corresponding values in control samples.</p>								

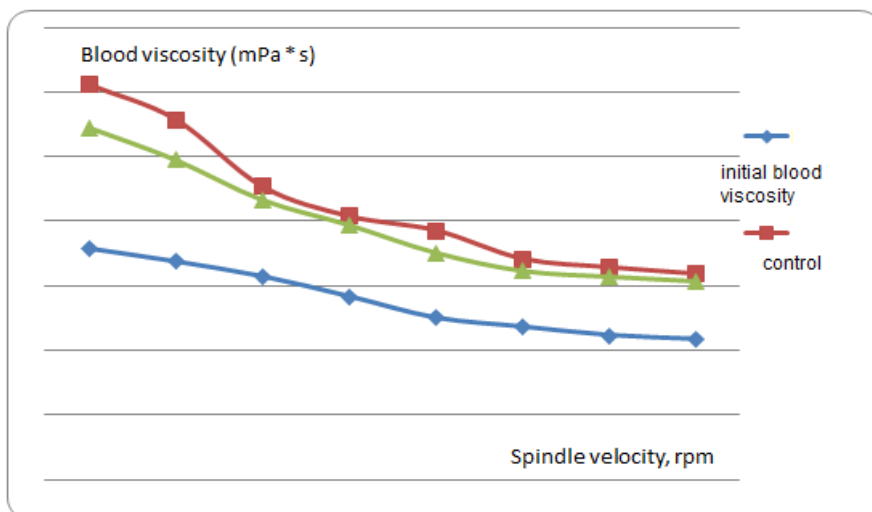


Figure 7 – Hemorheological activity of compound 6.

4. Experimental part

As a result of the studies carried out, inclusion complexes of cytosine alkaloid derivatives with β -CD and 2-HP- β -CD were obtained. It has been shown that in both cases, inclusion complexes of the substrate into the cyclodextrin cavity of the receptors are formed. The preparation of supramolecular complexes has been proven using a variety of physicochemical methods of analysis. According to DSC data, the process of complexes destruction in the temperature range of 30-610°C was studied in comparison with the data of the initial cyclodextrin. The hemorheological effects of the investigated samples were studied *in vitro*. Among four samples studied, two samples, namely 8 and 6, showed the ability to reduce blood viscosity *in vitro* in the blood hyperviscosity model.

The ^1H and ^{13}C NMR spectra of the compounds were recorded on a Bruker DRX500 spectrometer (500 MHz) in DMSO-d₆ solution in accordance with the internal standard, TMS. Chemical shifts are measured relative to residual protons or carbons of deuterated dimethyl sulfoxide.

The progress of the reaction and the purity of the obtained compounds were monitored by thin layer chromatography on Silufol UV-254 plates in the isopropyl alcohol - ammonia - water 7: 2: 1 system. The plates were developed with iodine vapors. The reaction products were isolated by column chromatography on alumina.

Melting points were determined on a Boetius apparatus.

IR spectra were recorded on a spectrometer with a Fourier transform FSM 1201 according to the wavenumber in the range from 4000 to 500 cm^{-1} in KBr pellets.

Thermogravimetric (TG), differential thermal (DTG), and differential scanning calorimetric (DSC) analyzes were performed on DTA / DSC equipment (Labsys EVO, Setaram, France) in a dynamic mode in the temperature range of 30-5000°C at a heating rate of 100°C / min in an atmosphere of nitrogen and air.

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.

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

Information about authors:

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>

Satpaeva Zhanarkul Bolsynbekovna – Senior Lecturer; e-mail: satpaeva_zh@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0962-1148>

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

Nurmaganbetov Zhangeldy Seitovich – Candidate of chemical sciences, Associated Professor; e-mail: nzhangeldy@yandex.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-0978-5663>

Shulgau Zarina Toktamysovna – Candidate of Medical Sciences; e-mail: shulgau@biocenter.kz; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8148-0816>

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

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

Seilkhanov Tulegen Muratovich – Doctor of chemical sciences, Professor; e-mail: tseilkhanov@mail.ru; ORCID: 0000-0003-0079-4755

References

1. Mashkovskij M.D. *Lekarstvennye sredstva* [Medicines]. Moscow, OOO RIA «Novaja volna», **2007**, 223 p. (In Russ.)
2. Nurkenov O.A., Kulakov I.V., Fazylov S.D. Synthetic transformations of the cytosine alkaloid. Karaganda: Glasir, **2012**, 210 p. (In Russ.)
3. Chernykh E.V., Brichkin S.B. Supramolecular complexes based on cyclodextrins. *High Energy Chemistry*, **2010**, 44(2), 83-100. doi: 10.1134/S0018143910020013
4. Rasheed A., Kumar A.S.K., Sravanthi V.V. Cyclodextrins as drug carrier molecule: A Review. *Sci. Pharm.*, **2008**, 76(4), 567-598. doi: 10.3797/scipharm.0808-05
5. Hadaruga D.I., Hadaruga N.G., Butnaru G., Tatu C., Gruia A. Bioactive microparticles (10): thermal and oxidative stability of nicotine and its complex with β -cyclodextrin. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2010**, 68, 155-164.
6. Ivanova B., Spittler M. Novel pyrrolo-quinazolino-quinoline analogues of the natural alkaloids and their inclusion molecular complexes in the native cyclodextrins: experimental versus theoretical study. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2013**, 76, 87-98.
7. Hazra S., Hossain M., Kumar G.S. Studies on α -, β -, and γ -cyclodextrin inclusion complexes of isoquinoline alkaloids berberine, palmatine and coralyne. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2014**, 78, 311-323.
8. Tlegenov R. Synthesis of N-acyl derivatives of the cytosine alkaloid. *Chemistry of plants. raw materials*, **2007**, 1, 49-52. (In Russ.)
9. Nurkenov O.A., Nurmaganbetov Zh.S., Seilkhanov T.M., Fazylov S.D., Satpayeva Zh.B., Turdybekov K.M., Talipov S.A., Seydakhmetova R.B. Synthesis, structure and biological activity of cinnamoyl-containing derivatives of cytosine and anabazine alkaloids. *Journal of General Chemistry*, **2019**, 89(10), 1550-1559. (In Russ.)
10. Rekharsky M.V., Goldberg R.N., Schwarz F.P., Tewari Y.B., Ross P.D., Yamashoji Y., Inoue Y. Thermodynamic and Nuclear Magnetic Resonance Study of the α Interactions of α - and β -Cyclodextrin with Model Substances: Phenethylamine, Ephedrine, and Related Substances. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 8830-8840.
11. Seilkhanov T.M., Nurkenov O.A., Isaeva A.Zh., Nazarenko L.A., Seilkhanov O.T. Preparation and NMR spectroscopic studies of the supramolecular inclusion complex of anabazine and β -cyclodextrin. *Himija prirodnyh soedinenij - Chem. Nat. Compd.*, **2016**, 52(6), 1066-1068. (In Russ.)
12. Szejtli J. *Ciklodekstriny i ih komplekxy vkljuchenija* [Cyclodextrins and Their Inclusion Complexes]. Budapest: Akademiai Kiado, **1982**, 296 p.
13. Uekama K., Hirayama F., Irie T. Cyclodextrins Drug Carrier Systems. *Chem. Rev.*, **1998**, 98(5), 2045-2076.
14. Kapustin M.A., Gavrilenko N.V., Kurchenko V.P. Preparation and properties of inclusion complexes of cyclodextrin with phthalic acid dimethyl ester *Trudy BGU – Proceedings of BSU*, **2011**, 6, ch. 2, 126-133. (In Russ.)
15. Plotnikov M.B., Koltunov A.A., Aliev O.I. Method for the selection of medicinal substances affecting the rheological properties of blood in vitro. *Jeksperimental'naja i klinicheskaja farmakologija – Experimental and Clinical Pharmacology*, **1996**, 6, 57-58. (In Russ.)

Түйіндеме

ЦИТИЗИН АЛКАЛОИДЫ ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ ФАРМАЦЕВТИКАЛЫҚ БЕЛСЕНДІ ЦИКЛОДЕКСТРИНДІ КЕШЕНДЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ГЕМОРЕОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІКТЕРІ

Г.К. Мукушева^{*1}, *Ж.Б. Сатпаева*¹, *Е.В. Минаева*¹, *Ж.С. Нурмаганбетов*²,
*З.Т. Шульгау*³, *А.Р. Жасымбекова*¹, *О.А.Нүркенов*², *Т. М. Сеилханов*⁴

¹ «Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті» КЕАҚ,
Қарағанды, Қазақстан

² "Органикалық синтез және көмір химиясы институты" ЖШС, Қарағанды,
Қазақстан

³ "Ұлттық биотехнология орталығы" РМК, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

⁴ Ш.Уәлиханов атындағы Көкшетау университеті, Көкшетау, Қазақстан

E-mail: mukusheva1977@list.ru

Фармакологиялық зерттеулер үшін цитизин алкалоиды өте маңызды болып саналады. Бұл алкалоид циклды олигосахаридтермен супрамолекулярлы жүйелерде, атап айтқанда β-циклодекстриндермен, ішкі протондары Н3 және Н5 және сыртқы Н2 және Н4 бар кесілген конус пішіні бар компонент ретінде кеңінен қолданылады.

Жұмыстың мақсаты - цитизин алкалоиды туындыларының фармацевтикалық белсенді циклодекстринді кешендерін алу. Цитизин алкалоидының β-CD және 2 - HP – β - CD кешенді туындылары бірге тұндыру әдісі арқылы алынды. Сол сияқты термогравиметриялық, дифференциалды термиялық және дифференциалды сканерлеуші калориметриялық мәліметтер алынды. Рецепторлардың циклодекстрин қуысымен бірігіп субстраттың кешендері түзілетіні көрсетілді. Супрамолекулалық кешендердің түзілуі кезінде протондардың химиялық ығысуының ең үлкен өзгерісі циклодекстрин қуысының Н-3 және Н-5 ішкі протондарында болады. Барлық есептелген мәндер эксперименттік деректермен жақсы сәйкес келеді. Супрамолекулалық кешендерді дайындау әртүрлі физика-химиялық талдау әдістерін қолдану арқылы дәлелденді. Дифференциалды сканерлеуші калориметриялық мәліметтері бойынша, 30-610 °С температура аралығында кешендердің ыдырау процесі бастапқы циклодекстрин молекуласымен салыстырлып анықталды. Зерттелген заттардың гемореологиялық эффектісі *in vitro* анықталды. Зерттелген төрт заттардың ішінде екі қосылыс *in vitro* гипертұтқырлық қан моделінде қанның тұтқырлығын төмендететін алатыны анықталды.

Түйінді сөздер: алкалоидтар, туындылар, цитизин, циклодекстрин, супрамолекулярлы кешендер.

Резюме

**ЦИКЛОДЕКСТРИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВКЛЮЧЕНИЯ
ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЛКАЛОИДА
ЦИТИЗИНА И ИХ ГЕМОРЕОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ**

*Г.К. Мукушева^{*1}, Ж.Б. Сатпаева¹, Е.В. Минаева¹, Ж.С. Нурмаганбетов²,
З.Т. Шульгау³, А.Р. Жасымбекова¹, О.А. Нуркенов², Т. М. Сеилханов⁴*

¹НАО «Карагандинский университет имени Е.А. Букетова», Караганда, Казахстан

²ТОО «Институт органического синтеза и углекислоты», Караганда, Казахстан

³РГП "Национальный центр биотехнологии", Нур-Султан, Казахстан

⁴Кокшетауский университет им. Ш.Уалиханова, Кокшетау, Казахстан

E-mail: mukusheva1977@list.ru

Алкалоид цитизин имеет большое значение для современных фармакологических исследований. Данный алкалоид может быть использован как компонент супрамолекулярной системы с циклическими олигосахаридами, а именно β -циклодекстринами, которые имеют форму усеченного конуса с внутренними протонами Н3 и Н5 и внешними протонами Н2 и Н4. Целью работы является получение комплексов включения фармацевтически активных производных алкалоида цитизина. Комплексы включения производных алкалоида цитизина с β -CD и 2-HP- β -CD получали методом соосаждения. Были выполнены термогравиметрический, дифференциальный термический и дифференциальный сканирующий калориметрический анализы. Было показано, что образуются комплексы включения субстрата с циклодекстриновой полостью рецепторов. Наибольшее изменение химических сдвигов протонов при образовании супрамолекулярных комплексов происходит с внутренними протонами Н-3 и Н-5 полости циклодекстрина. Все расчетные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными. Получение супрамолекулярных комплексов доказано с помощью различных физико-химических методов анализа. По данным дифференциального сканирующего калориметрического анализа, процесс разрушения комплексов в интервале температур 30-610 °С исследовали в сравнении с данными исходного циклодекстрина. Гемореологические эффекты исследуемых образцов изучали *in vitro*. Среди четырех исследованных образцов, два образца показали способность снижать вязкость крови *in vitro* в модели гипервязкости крови.

Ключевые слова: алкалоиды, производные, цитизин, циклодекстрины, супрамолекулярные комплексы.

УДК 665.634

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В ПРИСУТСТВИИ СОКАТАЛИЗАТОРОВ

Д. Мұқталы, Ж.К. Мылтыкбаева, М.Б. Смайыл*

*Казахский национальный университет имени аль-Фараби,
Алматы, Казахстан
E-mail: dinara.muktaly@mail.ru*

Резюме: Непрерывный рост потребления нефти и нефтепродуктов во всем мире, а также постоянно растущие требования к их качеству стимулируют поиск новых научных и технологических решений, позволяющих направленно влиять на характеристики нефтепродуктов, в том числе на их химический состав. Преимущество окислительного обессеривания перед гидроочисткой – отсутствие необходимости использования водорода, а также небольшие капитально- и энергозатраты, так как метод не требует высоких температур и давлений. Целью настоящей работы стало исследование процесса окисления дизельного топлива и поиск оптимального режима окислительного обессеривания в присутствии солей переходных металлов с добавлением минеральных кислот. Объектом исследования является прямогонная дизельная фракция Павлодарского нефтехимического завода с температурами выкипания 180-350 °С. Процесс окисления был проведен пероксидом водорода в присутствии солей переходных металлов молибдена, ванадия и вольфрама. В статье определены основные физико-химические характеристики прямогонных и обессеренных дизельных фракций. Был подобран оптимальный катализатор (Na_2MoO_4) при мольном соотношении металла к сере 1:100 для процесса окисления прямогонной дизельной фракции. В результате окислительного обессеривания дизельного топлива в присутствии пероксокомплексов молибдата натрия общее содержание серы снизилось на 42.9 %, а с добавлением серной кислоты на 56.5 %. Выявлено возрастание цетанового индекса с 56.3 до 58.6 в присутствии молибдата натрия с добавлением серной кислоты.

Ключевые слова: дизельное топливо, цетановое число, сера, окислительное обессеривание, пероксид водорода, пероксокомплексы.

Citation: *Muktaly D., Myltykbaeva Zh.K., Smayyl M.B.* Study of the process of oxidative desulfurization of diesel fuel in the presence of co-catalysts. *Chem. J. Kaz.*, **2021**, 4(76), 88–96. DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.51> (In Russ.).

1. Введение

Бензин, дизельное и котельные топлива составляют 75–80% от общего количества продуктов перегонки нефти. Постоянное увеличение доли сернистых и высокосернистых нефтей, поступающих на переработку и увеличение спроса потребления продуктов нефти делает актуальной задачей поиска новых методов удаления серы из моторных топлив. Один из таких безводородных методов удаления сероорганических соединений является окислительное обессеривание [1-3].

Для окисления индивидуальных сернистых соединений, содержащихся в различных нефтяных фракциях (бензиновая, дизельная, керосиновая) могут использоваться разнообразные окислительные системы [4]. Одним из таких методов может быть жидкофазное окисление сернистых соединений пероксидом водорода в присутствии комплексов переходных металлов в двухфазных системах [5].

Процесс окисления можно проводить в мягких условиях ($T_{\text{комн.}}$ и $P_{\text{атм.}}$), что позволяет существенно снизить стоимость процесса. При окислении сернистые соединения окисляются в сульфоны и сульфоксиды, которые впоследствии легко удаляются обычными методами разделения, так как их свойства существенно отличаются от свойств нефтяных углеводородов, составляющих основу топлив (рисунок 1) [6].

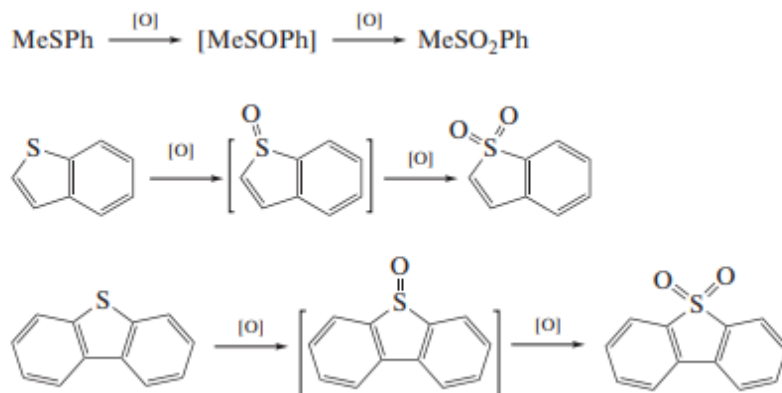


Рисунок 1 – Механизм окисления сероорганических соединений.

Окисление сероорганических соединений дизельного топлива до сульфонов в аппаратах с механическими мешалками, требует значительного времени пребывания реагентов в зоне повышенных температур, что приводит к образованию побочных продуктов реакции. В работах показано, что окисление до сульфонов в пенно-эмульсионном режиме способствует резкому увеличению скорости окисления и уменьшает образование побочных продуктов [7].

Наиболее распространенным окислителем для превращения сернистых соединений нефтяных фракций в настоящее время является пероксид водорода [8]. Ранее нами проводились исследования по окислению прямогонного дизельного топлива в присутствии пероксида водорода [9].

Целью настоящей работы стало исследование процесса окисления дизельного топлива и поиск оптимального режима окислительного обессеривания дизельного топлива в присутствии солей переходных металлов с добавлением минеральных кислот.

2. Результаты и их обсуждение

Для сравнения каталитической активности солей переходных металлов в присутствии пероксида водорода проводили опыты в одинаковых условиях. Эффективное соотношение $Me:S$ в процессе окислительного обессеривания моторных топлив достигнуто в работе [10] при 1:100, который и использовали в дальнейших экспериментах. Полученные результаты приведены на рисунке 2.

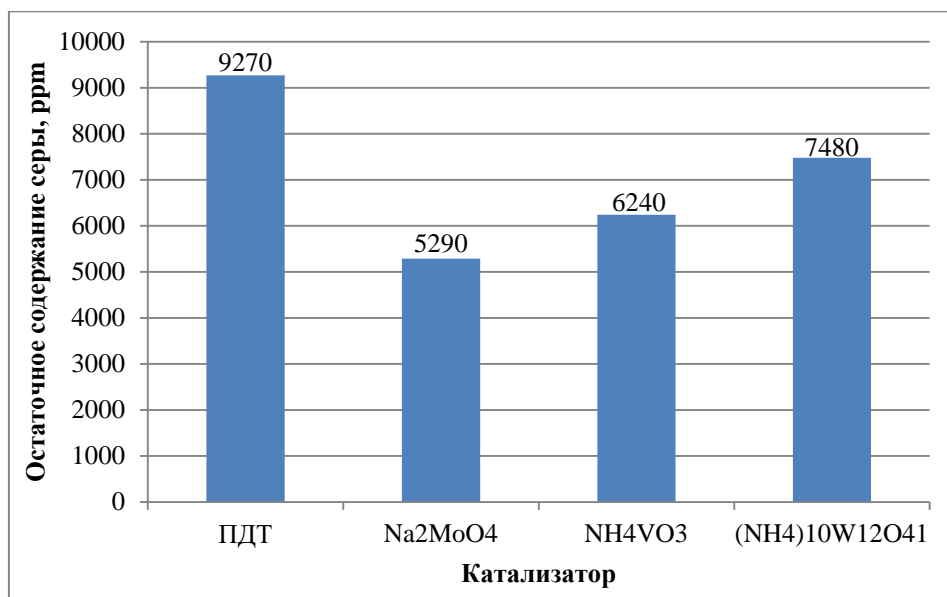


Рисунок 2 – Сравнение солей переходных металлов в процессе окисления сероорганических соединений. Условия реакции:

2 ч, 20 °С, соотношение $H_2O_2:S = 4:1$, $Me:S = 1:100$, исходное содержание серы – 9270 ppm.

Полученные результаты показывают, что наибольшую каталитическую активность проявляет молибдат натрия, который и использовали в дальнейших экспериментах.

Наиболее распространенным способом ускорения реакции окисления серосодержащих соединений остается процесс с добавкой сокатализаторов.

Кислоты способствуют поляризации О-О связи пероксида водорода и ускоряют реакции как по гетеро- так и по гомолитическому направлению вследствие понижения энергии активации переходного состояния. По каталитической активности кислоты располагаются в ряд муравьиная > > уксусная > серная > соляная > метафосфорная. Содержание сульфонов в окисленных продуктах, в случае присутствия смеси уксусной кислоты, на 7-8% превышает максимальный выход, полученный при окислении в присутствии каждой из кислот в отдельности. Известно, что реакция окисления серосодержащих соединений до сульфонов консекутивная и проходит через стадию окисления сульфоксидов.

Поэтому для полного снижения сероорганических соединений в каталитическую систему добавляли сокатализаторы, способные образовывать надкислоты, являющиеся сильными окислителями. Полученные результаты показаны в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние минеральных кислот на окислительное обессеривание дизельного топлива

Показатели	Молибдат натрия + H_2O_2	Молибдат натрия		
		серная кислота+ H_2O_2	фосфорная кислота+ H_2O_2	уксусная кислота+ H_2O_2
Цетановый индекс (по формуле)	56.3	58.6	56.8	56.8
Цетановое число (по номограмме)	56	58.5	56.7	56.7
Плотность при температуре 20 °С, кг/м ³	834	832	836	836
Фракционный состав:				
н.к.	188	147	145	151
10% перегоняется при температуре, °С	219	216	223	224
50% перегоняется при температуре, °С	286	278	287	287
90% перегоняется при температуре, °С	355	351	357	356
к.к.	360	402	410	407
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	3.5234	3.6509	3.5024	3.5991
Температура помутнения, °С	-9.6	-9.5	-9.3	-9.2
Температура фильтрации, °С	-11.4	-10.5	-11.5	-12.5
Температура застывания, °С	-13.2	-14.1	-13.0	-13.7
Содержание серы, ppm	5290	4030	4560	4810

Результаты показывают, что после проведения окислительного обессеривания дизельного топлива сокатализаторами в присутствии соединений переходного металла молибдата натрия некоторые физико-химические показатели изменились. Выявлено возрастание цетанового индекса с 56.3 до 58.6 в присутствии молибдата натрия с добавлением серной кислоты.

Наблюдается снижение температуры начального кипения топлива, например в присутствии катализатора молибдата натрия составила 188 °С, а добавление сокатализатора позволило снизить до 147 °С.

Результаты по окислению сернистых соединений в дизельной фракции с добавлением сокатализатора приведены на рисунке 3.

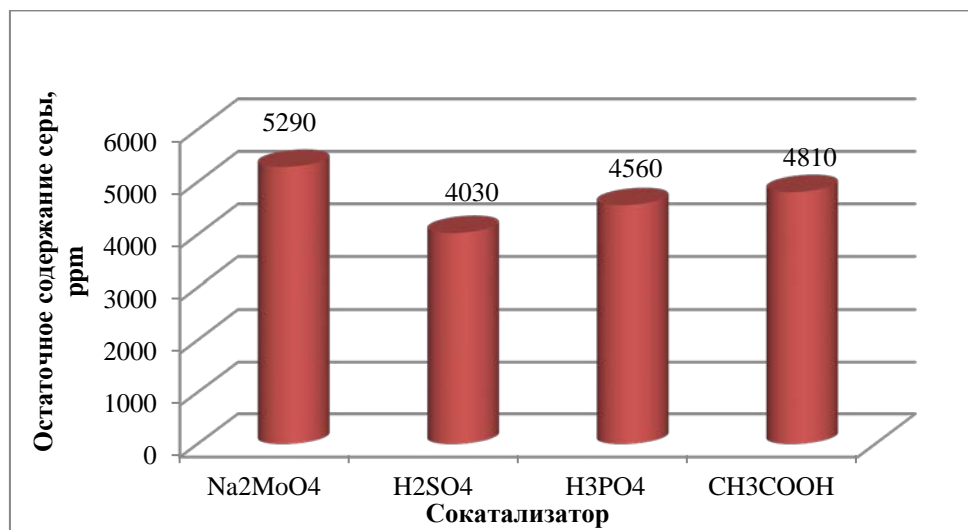


Рисунок 3 – Окисление в присутствии сокатализаторов.

Условия реакции: 2 ч, 20 °С, соотношение H₂O₂:S = 4:1, Me:S = 1:100, соотношение сокатализатор:S = 1:1, исходное содержание серы – 9270 ppm

Как видно из рисунка 3, при комнатной температуре в присутствии сокатализаторов общее содержание серы снизилось на 56.5%, что свидетельствует о меньшей склонности производных бензо- и дибензотиофена к реакциям окисления.

3. Заключение

Таким образом, проведение процесса окисления прямогонного дизельного топлива с каталитической системой, состоящей из солей переходных металлов, пероксида водорода и сокатализатора позволило снизить количество серы с 9270 до 4030 ppm. Из исследуемых катализаторов переходных металлов (Mo, V, W) наиболее высокую каталитическую активность показывают пероксокомплексы молибдена. Окислительное обессеривание пря-

могонного дизельного топлива с этим катализатором с добавлением серной кислоты позволяет снизить общее содержание серы на 56.5%.

4. Экспериментальная часть

Физико-химические характеристики дизельных топлив были определены в лаборатории исследования и комплексного анализа горючих ископаемых и продуктов их переработки при КазНУ имени аль-Фараби.

Определение цетанового индекса дизельного топлива расчетным методом основано на плотности жидкости и на температуре кипения 50%-ой фракции по ГОСТ 2177-82.

В соответствии со стандартом ISO 9001 определение температуры помутнения, застывания и предельного застывания дизельного топлива проводились на аппарате ИНПН «КРИСТАЛЛ».

Фракционный состав дизельного топлива был определен в соответствии с ГОСТом 2177-99 на аппарате АРН-ЛАБ-02.

Определение серы в составе дизельного топлива производился по ГОСТу РК 51947-2002 или ASTM D 4294-98 на аппарате Спектроскан S.

Окислительное обессеривание проводили на образце прямогонной дизельной фракции (ПДТ) Павлодарского нефтехимического завода с температурами выкипания 180-350 °С.

Процесс окисления дизельной фракции пероксидом водорода в присутствии солей переходных металлов и сокатализаторов осуществился следующим образом: в термостатированный реактор добавляли 20 мл дизельной фракции, навеску катализатора брали из расчета $Me : S = 1:100$ и кислота: $S = 1:1$, количество 37%-ного H_2O_2 в соотношении $H_2O_2 : S = 4:1$. Смесь перемешивали в течение 2 ч при температуре 20°C, затем промывали водой (20 мл x 2), далее N,N-диметилформамидом (10 мл x 2) и снова водой (10 мл x 2) для удаления остатков ДМФА в топливе. Далее образец анализировали на содержание общей серы.

Финансирование: Работа выполнена в рамках проекта AP09058524 «Исследование и разработка процесса получения высококачественных моторных топлив из стабильного газоконденсатного углеводородного сырья Казахстана».

Information about authors:

Muktaly D. – PhD, Leading Researcher; e-mail: dinara.muktaly@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8703-0325>

Mytykbaeva Zh.K. – PhD in Chemistry, chief Researcher; e-mail: jannur81@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8703-0874>

Smaiyl M.B. – PhD doctoral student, junior researcher, e-mail: smaiylmdi.9999@gmail.com; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8703-0874>

Литература

1. Mukhtaly D., Akopyan A.V., Myltykbaeva Zh.K., Fedorov R.A., Tarakanova A.V., Anisimov A.V. Oxidative Desulfurization of Straight-Run Diesel Fraction. *Petroleum Chemistry*, **2018**, 58(5), 395-399. DOI: 10.1134/S0965544118050110
2. Parisa A., Seyed A.A., Mohammad Reza J.N. Gas condensate desulfurization by oxidation method in the presence of nano clay and chitosan adsorbent: an experimental study. *International Transaction Journal of Engineering, Management, Applied Sciences and Technologies*, **2019**, 13, 1-13. DOI: 10.14456/ITJEMAST.2019.178
3. Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Закиров Р.В. *Химия и технол. топлив и масел*, **2006**, б., 4551. DOI: 10.7868/S0028242116050166
4. Анисимов А.В., Тараканова А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья. *Рос. хим. журнал*, **2008**, ЛП(4). С. 32-40.
5. Каирбеков Ж.К., Мылтыкбаева Ж.К., Мұқталы Д., Нысанова Б., Анисимов А.В., Рахманов Э.В., Акоюн А.В. Пероксидное окислительное обессеривание дизельного топлива. *Химическая технология*, **2017**, 18(4), 162-166. <https://elibrary.ru/item.asp?id=28969511>
6. Кривцов Е.Б., Головки А.К. Кинетика окисления сернистых соединений дизельной фракции нефти озono-кислородной смесью. *Известия Томского политехнического университета*, **2012**, 3(321), 157. <https://cyberleninka.ru/article/n/kinetika-okisleni-sernistyh-soedineniy-dizelnoy-fraktsiii-nefti-ozonokislorodnoy-smesyu>
7. Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р. Окислительное обессеривание дизельного топлива. *Нефтехимия*, **2005**, 6(45), 403-410. <https://elibrary.ru/item.asp?id=9144603>
8. Мылтыкбаева Ж.К., Каирбеков Ж.К., Мұқталы Д., Нысанова Б. Дизель отынын күкіртсіздендіру. *Химический журнал Казахстана*, **2016**, 5(2), 12 ДТЗХ236-243.
9. Қайырбеков Ж.К., Мылтыкбаева Ж.К., Мұқталы Д. Дизель отынын сутек асқын тотығы қатысында тотықтыру арқылы күкіртсіздендіру. *ҚарМУ хабаршысы*, **2016**, 2(82), 67-71. <http://rmebrk.kz/journals/2817/68475.pdf>
10. Рахманов Э.В., Тараканова А.В., Валиева Т., Акоюн А.В., Литвинова В.В., Максимова А.Л., Анисимов А.В., Вакарин А.В., Семерикова О.Л., Зайков Ю.П. Окислительное обессеривание дизельной фракции пероксидом водорода в присутствии катализаторов на основе переходных металлов. *Нефтехимия*, **2014**, 1(54) 49-52. DOI: 10.7868/S0028242114010110

Түйіндеме

СОКАТАЛИЗАТОРЛАР ҚАТЫСЫНДА ДИЗЕЛЬ ОТЫНЫН ТОТЫҚТЫРЫП КҮКІРТСІЗДЕНДІРУ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ

*Д. Мұқталы**, *Ж.К. Мылтыкбаева*, *М. Б. Смайыл*

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан
E-mail: dinara.muktaly@mail.ru

Әлемде мұнайға және мұнай өнімдеріне деген сұраныстың, сондай-ақ олардың құрамы мен сапасына деген талаптардың заман талабына сәйкес артуы, олардан алынатын әртүрлі мұнай өнімдерінің сандық және сапалық қасиеттеріне және оларды пайдалану барысында байқалатын сипаттарына, оның ішінде химиялық құрам-құрылымына әсер етіп өзгертуге мүмкін болатындай жағдай беретін жаңа ғылыми және технологиялық ізденіс пен шешімдерді қарастыруға ынталандырады. Тотықтырып күкіртсіздендірудің гидротазалаудан артықшылығы – сутектің қолданылмауы, сонымен қатар шағын капитал және энергия шығындарының аз болуы, өйткені әдіс жоғары температура мен қысымды талап етпейді. Бұл жұмыстың мақсаты дизель отынын тотықтыру процесін зерттеу және ауыспалы

металл тұздары қатысында минералды қыш-қылдар қосып дизель отынын тотықтырып күкіртсіздендірудің оңтайлы режимдерін іздеу. Жұмыстың зерттеу нысаны Павлодар мұнайхимия зауытынан тура айдалып алынған қайнау температурасы 180-350 °С аралығындағы дизель отыны болып табылады. Тотығу процесі сутек асқын тотығымен ауыспалы металдар молибден, ванадий және вольфрам тұздары қатысында жүргізілді. Мақалада тура айдалып алынған және күкіртсіздендірілген дизель фракцияларының негізгі физикалық-химиялық сипаттамалары зерттелген. Тура айдалып алынған дизель фракциясын тотықтыру процесіне оңтайлы катализатор (Na_2MoO_4) металдың күкіртке мольдік қатынасы 1:100 таңдалып алынған. Дизель отынын натрий молибдаты пероксо-комплекстері қатысында тотықтырып күкіртсіздендіруде жалпы күкірт мөлше-рі 42.9 %, күкірт қышқылын қосқаннан кейін 56.5 % төмендеген. Натрий молибдаты мен күкірт қышқылы қатысында цетан индексі 56.3-тен 58.6 көтерілген.

Түйінді сөздер: дизель отыны, цетан саны, күкірт, тотықтырып күкіртсіздендіру, сутек асқын тотығы, пероксокомплексер.

Abstract

STUDY OF THE PROCESS OF OXIDATIVE DESULFURIZATION OF DIESEL FUEL IN THE PRESENCE OF CO-CATALYSTS

D. Mukhtaly, Zh.K. Mylytkbaeva, M.B. Smaiyl*

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

E-mail:dinara.mukhtaly@mail.ru

Continuous growth in consumption of oil in the world, as well as ever-increasing quality requirements stimulate the search for new scientific and technological solutions to directionally affect the characteristics of petroleum products, including their chemical composition. The advantages of oxidative desulfurization before hydrotreating are the absence of the need to use hydrogen, as well as small capital and energy costs, since the method does not require high temperatures and pressures. The purpose of this work was to study the oxidation process of diesel fuel and to search for the optimal mode of oxidative desulfurization of diesel fuel in the presence of transition metals salts with the addition of mineral acids. The object of the study is a straight-run diesel fraction of the Pavlodar Petrochemical Plant with boiling temperatures of 180-350°C. The oxidation process was carried out with hydrogen peroxide in the presence of salts of the transition metals molybdenum, vanadium and tungsten. The article defined the basic physico-chemical characteristics of straight-run and desulfurized diesel fractions. The optimal catalyst (Na_2MoO_4) was selected at a molar ratio of metal to sulfur of 1:100 for the oxidation process of straight-run diesel fractions. As a result of oxidative desulfurization of diesel fuel in the presence of sodium molybdenum perox complexes, the total sulfur content decreased by 42.9%, and with the addition of sulfuric acid by 56.5%. An increase in the cetane index from 56.3 to 58.6 was revealed in the presence of sodium molybdate with the addition of sulfuric acid.

Key words: diesel fuel, cetane number, sulfur, oxidative desulfurization, hydrogen peroxide, perox complexes.

References

1. Mukhtaly D., Akopyan A.V., Myltykbaeva Zh.K., Fedorov R.A., Tarakanova A.V., Anisimov A.V. Oxidative Desulfurization of Straight-Run Diesel Fraction. *Petroleum Chemistry*, **2018**, 5(58), 395-399. DOI: 10.1134/S0965544118050110
2. Parisa A., Seyed A.A., Mohammad Reza J.N. Gas condensate desulfurization by oxidation method in the presence of nanoclay and chitosan adsorbent: an experimental study. *International Transaction Journal of Engineering, Management, Applied Sciences and Technologies*, **2019**, 13, 1-13. DOI: 10.14456/ITJEMAST.2019.178
3. Sharipov A.X, Nigmatullin V.R., Nigmatullin I.R., Zakirov R.C. Chemistry and Technol. Fuels and Oils, **2006**, 6, 45-51. DOI: 10.7868/S0028242116050166 (in Russ.).
4. Anisimov A.V., Tarakanova A.V. Oxidative desulfurization of hydrocarbon raw materials. *Russian Chemical Journal*, **2008**, LII(4), 32-40 (in Russ.).
5. Kairbekov Zh.K., Myltykbaeva Zh.K., Mukhtaly D., Nysanova B., Anisimov A.V., Akopyan A.V. Peroxide Oxidative Desulfurization Of Diesel Fuel. *Chemical Technology*, **2017**, 4(18), 162-166. <https://elibrary.ru/item.asp?id=28969511> (in Russ.).
6. Krivtsov E.B., Golovko A.K. Kinetics of oxidation of sulfur compounds of diesel fraction of oil by ozone-oxygen mixture. *News of Tomsk Polytechnic University*, **2012**, 3(321), 157. <https://cyberleninka.ru/article/n/kinetika-okisleni-sernistyh-soedineniy-dizelnoy-fraktsiii-nefti-ozonokislorodnoy-smesyu> (in Russ.).
7. Sharipov A.H., Nigmatullin V.R. Oxidative desulfurization of diesel fuel. *Chemical Thechnology*, **2005**, 6(45), 403-410. <https://elibrary.ru/item.asp?id=9144603> (in Russ.).
8. Myltykbaeva Zh.K., Kairbekov Zh.K., Mukhtaly D., Nysanova B. Desulfurization of diesel fuel. *Chemical Journal of Kazakhstan*, **2016**, 2(54), 236-243 (in Kaz.).
9. Kairbekov Zh.K., Myltykbaeva Zh.K., Mukhtaly D. desulfurization of diesel fuel by oxidation in the presence of hydrogen peroxide. *Bulletin of KARGU*, **2016**, 2(82), 67-71. <http://rmebrk.kz/journals/2817/68475.pdf> (in Kaz.).
10. Rakhmanov E.V., Tarakanova A.V., Valieva T., Akopyan A.V., Litvinova V.V., Maksimov A.L., Anisimov A.V., Vakarin A.V., Semerikova O.L., Zaikov Yu.P. Oxidative desulfurization of diesel fraction by hydrogen peroxide in the presence of transition metal-based catalysts. *Petroleum Chemistry*, **2014**, 1(54), 49-52. DOI: 10.7868/S0028242114010110 (in Russ.).

МАЗМҰНЫ

<i>Агатаева А.А., Жүсіпбеков Ө.Ж., Чернякова Р.М., Қайынбаева Р.А., Қожабекова Н.Н., Набиева А.М.</i> Темір гексацианоферраты мөлшерінің оның күміс, индий және галлий катиондарына қатысты сорбциялық қабілеттілігіне әсері	5
<i>Ергалиева Э.М., Каюкова Л.А., Вологжанина А.В., Байтурсынова Г.П., Важев В.В.</i> Dft әдісімен 3-(1h-бензо[d]имидазол-1-ил)-n'-(тозилоксипропанидамидамитің құрылымдық параметрлерін, тербелмелі жиіліктерін және ямр-спектрін зерттеу.....	15
<i>Джумадилов Т.Қ., Химэрсэн Х., Кондауров Р.Г., Имангазы А.М.</i> Неодим және скандийдің иондық радиусының Амберлайт IR120 және АВ-17-8 интергелді жүйелерінің қашықтан әрекеттесу барысында сорбциялық динамикасына әсері.....	26
<i>Багирли А.Н.</i> Қанықпаған оксифирлер негізіндегі нафтен және май қышқылдарының расемиялық және оптикалық активті эфирлерінің биологиялық аксенділігін зерттеу.....	42
<i>Солиев Л., Жумаев М.Т.</i> Көп құрамды жүйелердегі дивариантты тендеулер.....	59
<i>Мукушева Г.К., Сатпаева Ж.Б., Минаева Е.В., Нурмаганбетов Ж.С., Шульгау З.Т., Жасымбекова А.Р., Нүркенов О.А., Сеілханов Т.М.</i> Цитизин алкалоиды туындыларының фармацевтикалық белсенді циклодекстринді кешендері және олардың гемореологиялық белсенділіктері.....	72
<i>Мұқталы Д., Мылтықбаева Ж.К., Смайыл М.Б.</i> Сокатализаторлар қатысында дизель отынын тотықтырып күкіртсіздендіру процесін зерттеу.....	88

СОДЕРЖАНИЕ

Агатаева А.А., Джусипбеков У.Ж., Чернякова Р.М., Кайынбаева Р.А., Кожобекова Н.Н., Набиева А.М. Влияние нормы гексацианоферрата железа на его сорбционную способность по отношению к катионам серебра, индия и галлия..... 5

Ергалиева Э.М., Каюкова Л.А., Воложанина А.В., Байтурсынова Г.П., Важев В.В. Изучение структурных параметров, колебательных частот и ЯМР спектра 3-(1h-бензо[d]имидазол-1-ил)-n'-(тозилокси)пропанимидамида методом DFT..... 15

Джумадилов Т.К., Химэрсэн Х., Кондауров Р.Г., Имангазы А.М. Влияние ионных радиусов неодима и скандия на динамику сорбции интерполимерной системы в результате дистанционного взаимодействия Amberlite IR120 и АВ-17-8..... 26

Багирли А. Н. Синтез и изучение биологической активности рацемических и оптически активных сложных эфиров нафтеновых и жирных кислот на основе непредельных оксиэфиров..... 42

Солиев Л., Жумаев М.Т. Дивариантные равновесия в многокомпонентных системах..59

Мукушева Г.К., Сатпаева Ж.Б., Минаева Е.В., Нурмаганбетов Ж.С., Шульгау З.Т., Жасымбекова А.Р., Нуркенов О.А., Сеилханов Т.М. Циклодекстриновые комплексы включения фармацевтически активных производных алкалоида цитизина и их гемореологическая активность..... 72

Мұқталы Д., Мылтыкбаева Ж.К., Смайыл М.Б. Изучение процесса окислительного обессеривания дизельного топлива в присутствии сокатализаторов..... 88

CONTENTS

<i>Agatayeva A.A., Jussipbekov U.Zh., Chernyakova R.M., Kaiynbayeva R.A., Kozhabekova N.N., Nabiyeva A.M.</i> Influence of the rate of iron hexatitanoferrate on its sorption ability in relation to silver, indium and gallium cations.....	5
<i>Yergaliyeva E.M., Kayukova L.A., Vologzhanina A.V., Baitursynova G.P., Vazhev V.V.</i> DFT studies of structural parameters, vibrational frequencies and NMR spectra of 3-(1H-benzo[d]imidazol-1-yl)-N'-(tosyloxy)propanimidamide.....	15
<i>Jumadilov T.K., Khimersen Kh., Kondurov R.G., Imangazy A.M.</i> Impact of neodymium and scandium ionic radii on sorption dynamics of Amberlite IR120 and AB-17-8 remote interaction.....	26
<i>Bagirli A.N.</i> Study of biological activity of racemic and optically active esters of naphthenic and fatty acids based on unsaturated oxyesters.....	42
<i>Soliev L., Jumaev M.T.</i> Divalent equilibrium in multi-component systems.....	59
<i>Mukusheva G.K., Satpayeva Zh.B., Minayeva Ye.V., Nurmaganbetov Zh.S., Shulgau Z.T., Zhasymbekova A.R., Nurkenov O.A., Seilkhanov T.M.</i> Cyclodextrin inclusion complexes of pharmaceutically active derivatives of the cytosine alkaloid and their hemorheological activity.....	72
<i>Muktaly D., Mytykbaeva Zh.K., Smaiyl M.B.</i> Study of the process of oxidative desulfurization of diesel fuel in the presence of co-catalysts.....	88

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 подаваемой статьи. **Abstract** публикуется в международных базах, данных в отрыве от основного текста. Резюме должно быть автономным, все вводимые обозначения и сокращения необходимо расшифровать здесь же.

Рекомендуется структурированное резюме, повторяющее структуру статьи и включающее: *введение, цели и задачи, методы, результаты и обсуждение, заключение (выводы)*. 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.

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 физико-химическими 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 и/или др.

Данные рентгеноструктурного анализа представляются в виде **рисунков** и **таблиц**. Все **новые соединения**, данные PCA которых приводятся в статье, должны быть **зарегистрированы в Кембриджской базе структурных данных** и иметь соответствующие **CCDC-номера**.

Если, по мнению рецензента или редактора, новые соединения не были удовлетворительно охарактеризованы, статья не будет принята к печати.

Пример методики: 3-(2-Amino-6-methylpyridino)-3-carbonyl-3,4-dihydrocoumarin (**12**). To the alcoholic solution of 2.18 g (0.01 mol) of 3-carbethoxycoumarin, 1.08 g (0.01 mol) of 2-amino-6-methylpyridine was added with stirring. The mixture was boiled for 10 h. The reaction was monitored by TLC, solution was cooled, the precipitate was filtered. Then it was washed with cold EtOH. After the drying and recrystallization of the residue from *i*-PrOH yield of the product **12** was 2.05 g (63%), mp 226–228 °C, R_f 0.82 (1/2, EtOAc/hexane as eluent). Found, %: C 68.41; H 4.22; N 9.83. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$. Calculated, %: C 68.56; H 4.32; N 9.99.

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.

Список цитируемой литературы оформляется в соответствии с нижеприведенными образцами библиографических описаний (4.8.).

3.14. В конце статьи после списка литературы приводится перевод **Резюме** на казахский (**Түйіндеме**) и на английский языки (**Abstract**). **Abstract** вместе с **References** представляет собой английский блок для статей, поданных на русском или казахском языке. Слово **Резюме (Abstract, Түйіндеме)** дается по центру. На следующей строке с выравниванием по левому краю прописными буквами полужирным шрифтом № 12 приводится название статьи. Через строку без абзацного отступа курсивом, полужирным шрифтом № 11 даются инициалы и фамилии авторов. На следующей строке без абзацного отступа курсивом, строчными буквами, шрифтом № 11 приводятся места работы авторов с надстрочными индексами (после фамилии и перед названием организации), указывающие на место работы

авторов. Затем на следующей строке без абзацного отступа курсивом указывается E-mail для переписки.

Далее через строку с абзацного отступа с выравниванием текста по ширине идет текст резюме, набранный строчным шрифтом № 12.

Следом через строку с абзацным отступом строчными буквами шрифтом № 12, с выравниванием текста по ширине приводятся ключевые слова (от 5 до 10 шт.), обеспечивающие наиболее полное раскрытие содержания статьи.

3.15. Для статей, подаваемых на языке, отличном от английского, в конце статьи находится английский блок (**Abstract** и **References**).

3.16. Все страницы рукописи следует пронумеровать.

4. ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ РУКОПИСЕЙ

4.1. Объем статьи, включая аннотацию и список литературы: до 8–10 страниц. Обзорные статьи могут быть до 20 страниц. Статья должна быть напечатана на одной стороне листа А4 шрифтом Times New Roman, размер кегля 14 пт; межстрочный интервал – одинарный и полями: верхнее – 2.0 см, нижнее – 2.0 см, левое – 3.0 см, правое – 1.5 см; расстановка переносов не допускается; абзацный отступ – 1.0 см; форматирование – по ширине. Должен быть использован текстовый редактор *Microsoft Word for Windows*, в виде *doc*-файла, версия 7.0 и более поздние.

Для краткости и наглядности обсуждения соединения, упоминаемые более одного раза, следует нумеровать **арабскими** цифрами в сочетании со строчными **латинскими** буквами (для обозначения соединений с переменным заместителем). При упоминании полного названия соединения шифр дается в скобках.

Стереохимические символы и приставки, характеризующие структурные особенности или положение заместителя в молекуле, следует набирать курсивом (*italic*): (*R*)-энантиомер, *трет*-бутил, *пара*-ксилол. Вместо громоздких названий неорганических и часто употребляемых органических соединений следует давать их формулы: NaBr, TsOH вместо бромид натрия и толуолсульфоновая кислота. При использовании терминов и обозначений, не имеющих широкого применения в литературе, их значения поясняются в тексте при первом употреблении: например, полиэтилентерефталат (ПЭТФ).

Для изображения структурных формул химических соединений необходимо использовать редактор химических формул **ChemDrawUltra**. Все надписи на схемах приводятся на английском языке. В схеме необходимо указывать все условия реакций: над стрелкой – реагенты, катализаторы, растворители, под стрелкой – температура, время, выход. Если условия реакций сильно загружают схему, их можно перенести в конец схемы, расшифровывая буквенными индексами, например, *i*: HCl, 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 ри-

сунке. 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, $C_5H_5N \cdot HCl$). Пример записи констант и данных элементного анализа: т.кип. $78^\circ C$ (100 мм рт. ст.), т.пл. $50^\circ C$ (EtOH), d_4^{20} 0.9809, n_D^{20} 1.5256; выч. 51.07. Найдено, %: С 59.06; Н 7.05; I 21.00; N 8.01; $N_{акт.}$ 1.51. $C_aH_bI_cN_dO_e$. Вычислено, %: С 59.02; Н 7.01; I 21.20; N 8.22; $N_{акт.}$ 1.36.

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 , cm^{-1} : 1650 (C=N), 3200–3440 (O–H). УФ спектр (EtOH), λ_{max} , нм ($lg\epsilon$): 242 (4.55), 380 (4.22).

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C . Должны быть указаны рабочая частота прибора, использованный стандарт и растворитель. Протоны в составе сложных групп, к которым относится сигнал, следует подчеркнуть снизу – 3.17–3.55 (4H, м, $N(\underline{CH_2}CH_3)_2$); для положения заместителей использовать обозначения 3- CH_3 ; для обозначения положения атомов – С-3, N-4 и т.д. Если какой-нибудь сигнал в спектре описывается как дублет, триплет или дублет дублетов и т.п. (а не синглет или мультиплет), необходимо привести соответствующие КССВ. Если проведены дополнительные исследования для установления строения или пространственных взаимодействий атомов, должны быть указаны использованные двумерные методы. В описании спектров ЯМР ^{13}C отнесение конкретного сигнала к конкретному атому углерода приводится только тогда, когда определение проведено на основе двумерных экспериментов.

Примеры записи:

Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$), δ , м. д. (J , Гц): 0.97 (3H, т, $J = 7.0$, CH_3); 3.91 (2H, к, $J = 7.0$, $COOCH_2$); 4.46 (2H, д, $J = 6.1$, NCH_2); 7.10–7.55 (6H, м, H-6,7,8, $NHCH_2C_6H_5$); 7.80 (1H, с, HAr); 7.97 (1H, с, H-5'); 8.13 (1H, д, $J = 8.2$, $J = 2.3$, H-5); 11.13 (1H, с, NH).

Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $DMCO-d_6$), δ , м. д. (J , Гц): 36.3 (CH_2CH_3); 48.5 (C-5); 62.3 ($\underline{CH_2}CH_3$); 123.0(C_{Ar}); 125.8 (д, $^2J_{CF} = 26.1$, C-3',5' Ar); 128.9 (C_{Ph}); 134.4 (C-5a); 168.3 (C=O).

Масс-спектры приводятся в виде числовых значений m/z и относительных значений ионного тока. Необходимо указывать метод и энергию ионизации, массовые числа характеристических ионов, их интенсивность по отношению к основному иону и по возможности их генезис. В случае химической ионизации при описании прибора необходимо указать газ-реагент. В масс-спектрах высокого разрешения найденные и вычисленные значения m/z приводятся с четырьмя десятичными знаками; если найденное значение m/z соответствует не молекулярному иону, *брутто-формула* и вычисленное значение m/z также приводится для того же иона.

Пример записи данных масс-спектра:

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн.}$, %): 386 $[M]^+$ (36), 368 $[M-H_2O]^+$ (100), 353 $[M-H_2O-CH_3]^+$ (23).

Масс-спектр (ХИ, 200 эВ), m/z ($I_{отн.}$, %): 387 $[M+H]^+$ (100), 369 $[M+H-H_2O]^+$ (23).

Пример записи данных масс-спектра высокого разрешения:

Найдено, m/z : 282.1819 $[M+Na]^+$. $C_{17}H_{25}NNaO$.

Вычислено, m/z : 282.1828.

4.6. **Данные рентгеноструктурного исследования** следует предоставлять в виде рисунка молекулы с пронумерованными атомами, например, C(1), N(3) (по возможности в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний). Полные кристаллографические данные, таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов, температурные факторы в журнале не публикуются, а депонируются в Кембриджском банке структурных данных (в статье указывается регистрационный номер депонента).

4.7. По требованиям международных баз данных Scopus, Clarivate Analytics, Springer Nature при оценке публикаций на языках, отличных от английского, библиографические списки должны даваться не только на языке оригинала, но и на латинице (романским алфавитом). Поэтому авторы статей, подаваемых на русском и казахском языке, должны предоставлять список литературы в двух вариантах: *один на языке оригинала (Список литературы), а другой — в романском алфавите (References)*. Последний список входит в английский блок, который расположен в конце статьи.

Если в списке есть ссылки на иностранные публикации, они полностью повторяются в списке References. При цитировании русскоязычного журнала, переводимого за рубежом, в русскоязычной версии Списка литературы необходимо привести полную ссылку на русскоязычную версию, а в References – на международную.

Список источников в References должен быть написан только на романском алфавите-латинице (при этом он должен оставаться полным аналогом Списка литературы, в котором источники были представлены на оригинальном языке опубликования).

Для написания ссылок на русскоязычные источники (и источники на иных, не использующих романский алфавит, языках) следует использовать **ОФИЦИАЛЬНЫЙ ПЕРЕВОД** и **ТРАНСЛИТЕРАЦИЮ** (см. Требования к переводу и транслитерации).

В **References** требуется следующая структура библиографической ссылки из русскоязычных источников: авторы (транслитерация), перевод названия статьи или книги на английский язык, название источника (транслитерация – для тех изданий, которые не имеют установленного редакцией английского названия), выходные данные в цифровом формате, указание на язык статьи в скобках (In Russ. или In Kaz.).

Транслитерацию можно выполнить на сайте <http://www.translit.ru>.

Условные сокращения названий русскоязычных журналов и справочников приводятся в соответствии с сокращениями, принятыми в «Реферативном журнале Химия»: <http://russchembull.ru>; англоязычных и других иностранных журналов – в соответствии с сокращениями, рекомендуемыми издательством «Springer and Business Media»: <http://chemister.ru/Chemie/journal-abbreviations.htm>. Для статей на русском и казахском языках название журнала «Химический Журнал Казахстана» следует сокращать: «Хим. Журн. Каз.» и «Қаз. Хим. Журн.» соответственно, а для статей на английском языке: «Chem. J. Kaz.».

Приводятся фамилии и инициалы **всех авторов** (сокращения и *dp.* и *et al.* не допускаются).

В Списке литературы и в References все работы перечисляются **В ПОРЯДКЕ ЦИТИРОВАНИЯ**, а **НЕ** в алфавитном порядке.

DOI. Во всех случаях, когда у цитируемого материала есть цифровой идентификатор, его необходимо указывать в самом конце описания источника.

Проверять наличие doi у источника следует на сайте <http://search.crossref.org> или <https://www.citethisforme.com>.

Для формирования списка литературы (всех без исключения ссылок) в Журнале принят библиографический стандарт, близкий к **Harvard** без использования разделителя «//»:

Author A.A., Author B.B., Author C.C. Title of article. *Journal*, **2005**, *10*, No. 2, 49–53.

Для русскоязычного источника:

Author A.A., Author B.B., Author C.C. Title of article. *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., Svешnikov A.V. Features of the design of the field development with the use of hydraulic fracturing. *Trudy 6 Mezhdunarodnogo Simpoziuma «Novye resurso sberegayushchie tekhnologii nedropol'zovaniya i povysheniya neftegazootdachi»* [Proc. 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 inzhenernom dele*. Moscow, Mashinostroenie Publ., **1985**. 472 p.).

Brooking A., Jones P., Cox F. *Expert systems. Principles and cases studies*. Chapman and Hall, 1984. 231 p. (Russ. ed.: Bruking A., Dzhons P., Koks F. *Ekspertnye sistemy. Printsipy raboty i primery*. Moscow, Radioisviaz' Publ., **1987**. 224 p.).

Описание диссертации или автореферата диссертации:

Grigor'ev Iu.A. *Razrabotka nauchnykh osnov proektirovaniia arkhitektury raspredelennykh sistem obrabotki dannykh. Diss. Dokt. Tekhn. Nauk* [Development of scientific bases of architectural design of distributed data processing systems. Dr. tech. sci. diss.]. Moscow, Bauman MSTU Publ., **1996**. 243 p.

Описание ГОСТа:

GOST 8.596.5–2005. Metodika vypolneniia izmerenii. Izmerenie raskhoda I kolichestva zhidkosti I gazov s pomoshch'iu standartnykh suzhaiushchikh ustroistv [State Standard 8.586.5 – 2005. Method of measurement. Measurement of flow rate and volume of liquids and gases by means of orifice devices]. Moscow, Standartinform Publ., **2007**. 10 p.

или

State Standard 8.586.5 – 2005. Method of measurement. Measurement of flow rate and volume of liquids and gases by means of orifice devices. Moscow, Standartinform Publ., **2007**. 10 p. (In Russ.).

Описание патента:

Patent RU, No. 228590 Sposob orientirovaniia po krenu letatel'nogo apparata s opticheskoi golovkoi samonavedeniia [The way to orient on the roll of aircraft with optical homing head] / Palkin M.V., Ivanov N.M., Gusev B.B., Petrov R.H., 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*

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

²*Scientific and practical center of sanitary-epidemiological examination and monitoring of the Ministry of Health of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan*

E-mail: n_gulzipa@mail.ru

Introduction. Pollution by oil has a negative effect on chemical, physical, agro-physical, agrochemical and biological properties of soils. Sorption methods of cleaning the soil with the help of humic preparations from oil pollution are of great importance. *The purpose* of this work is to study the composition and properties of the contaminated and neutralized soil, the determination of the toxicity indexes of all components of oil waste, the calculation of the hazard class of waste according to their toxic-ecological parameters. *Methodology.* Samples of the contaminated and neutralized soil were treated with the use of humate-based energy-accumulating substances. The metal content in the contaminated soil was determined by spectrometry using an AA 240 instrument using the method of decomposing the sample with a mixture of nitric, hydrofluoric and perchloric acids until the sample was completely opened. *Results and discussion.* Fractional composition of oil products of all samples is stable: the content of complex acetylene hydrocarbons is ~ 70.0% of the total mass of oil products, the content of resins and paraffin-naphthenic group of hydrocarbons is 27.3%, the content of bitumens is 2.6%. In the neutralized soil, paraffin-naphthenic fractions, resins, bitumens and asphaltenes were mainly found; complex acetylene hydrocarbons are not present. *Conclusion.* It has been established that the contaminated soil belongs to the substances of the 3rd hazard class. Neutralized soil became less toxic and according to the total toxicity index, it was classified as hazard class 4 (low hazard). Neutralized soil can be used as construction and road materials, at the improvement of boreholes and at land reclamation.

Key words: oil, contaminated soil, neutralized soil, humate-based energy storage substance, toxicity, radioactivity, hazard class.

References

1. Jafarinejad S. *Petroleum waste treatment and pollution control*. Elsevier Inc., 2016. – 378 p. DOI: <https://www.elsevier.com/books/petroleum-waste-treatment-and-pollution-control/jafarinejad/978-0-12-809243-9> (accessed on 2 April 2021).
2. Evdokimova G.A., Gershenkop A.Sh., Mozgova N.P., Myazin V.A., Fokina N.V. Soils and waste water purification from oil products using combined methods under the North conditions. *J. Environ. Sci.*, **2012**, 47, No. 12, 1733–1738. DOI: doi.org/10.1080/10934529.2012.689188
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/razrabotkanauchnykh-osnov-primeneniya-guminovykh-veshchestv-dlya-likvidatsii-posledstvii> (accessed on 2 April 2021).
9. Teas Ch., Kalligeros S., Zankos F., Stournas S. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spill clean up. *Desalination*, **2001**, No. 140, 259–264. DOI: <http://www.desline.com/proceedings/140.shtml> (accessed on 2 April 2021).
10. Ivanov A.A., Judina N.V., Mal'ceva E. V., Matis E.Ja. Investigation of the biostimulating and detoxifying properties of humic acids of different origin under conditions of oil-contaminated soil. *Himija rastitel'nogo syr'ja*, **2007**, No. 1, 99–103. (In Russ.). <http://journal.asu.ru/cw/issue/view/6> (accessed on 2 April 2021).
11. Perminova I., Hatfield K. Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice. 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. 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

Редакционная коллегия Журнала

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>), "Еуропалық ғылыми редакторлар қауымдас­тығы" (European Association of Science Editors – EASE) (<http://www.ease.org.uk>) және "Ғылыми жарияланымдар әдебі жөніндегі комитеттің" (<http://publicet.org/code/>) қабылданған халықаралық стандарттарды ұстанады.

Баспа қызметіндегі әділетсіз тәжірибені болдырмау мақсатында (плагиат, жалған ақпаратты ұсыну және т.б.) және ғылыми жарияланымдардың жоғары сапасын қамтамасыз ету, автордың алған ғылыми нәтижелерін жұртшылықпен тану мақсатында редакциялық кеңестің әрбір мүшесі, автор, рецензент, сондай-ақ баспа процесіне қатысатын мекемелер этикалық стандарттарды, нормалар мен ережелерді сақтауға және олардың бұзылуын болдырмау үшін барлық шараларды қабылдауға міндетті. Осы процеске қатысушылардың барлығының ғылыми жарияланым этикасы ережелерін сақтауы авторлардың зияткерлік меншік құқықтарын қамтамасыз етуге, басылым сапасын арттыруға және авторлық материалдарды жеке тұлғалардың мүддесі үшін заңсыз пайдалану мүмкіндігін болдырмауға ықпал етеді.

Редакцияға келіп түскен барлық ғылыми мақалалар міндетті түрде екі жақты шолудан өтеді. Журнал редакциясы мақаланың журнал профиліне, ресімдеу талаптарына сәйкестігін белгілейді және оны қолжазбаның ғылыми құндылығын айқындайтын және мақала тақырыбына неғұрлым жақын ғылыми мамандандырулары бар екі тәуелсіз рецензент – мамандарды тағайындайтын журналдың жауапты хатшысының бірінші қарауына жібереді. Мақалаларды рецензиялауды редакциялық кеңес және редакциялық алқа мүшелері, сондай-ақ басқа елдердің шақырылған рецензенттері жүзеге асырады. Мақалаға сараптама жүргізу үшін белгілі бір рецензентті таңдау туралы шешімді Бас редактор қабылдайды. Рецензиялау мерзімі 2-4 аптаны құрайды, бірақ рецензенттің өтініші бойынша ол ұзартылуы мүмкін.

Редакция мен рецензент қарауға жіберілген жарияланбаған материалдардың құпиялылығын сақтауға кепілдік береді. Жариялау туралы шешімді журналдың редакциялық алқасы рецензиялаудан кейін қабылдайды. Қажет болған жағдайда қолжазба авторларға рецензенттер мен редакторлардың ескертулері бойынша пысықтауға жіберіледі, содан кейін ол қайта рецензияланады. Редакция этика ережелерін бұзған жағдайда мақаланы жариялаудан бас тартуға құқылы. Егер ақпаратты плагиат деп санауға жеткілікті негіз болса, жауапты редактор жариялауға жол бермеуі керек.

Авторлар редакцияға ұсынылған материалдардың жаңа, бұрын жарияланбаған және түпнұсқа екендігіне кепілдік береді. Авторлар ғылыми нәтижелердің сенімділігі мен маңыздылығына, сондай-ақ ғылыми этика қағидаттарын сақтауға, атап айтқанда, ғылыми этиканы бұзу фактілеріне жол бермеуге (ғылыми деректерді тұжырымдау, зерттеу деректерін бұрмалауға әкелетін бұрмалау, плагиат және жалған тең авторлық, қайталау, басқа адамдардың нәтижелерін иемдену және т. б.) жауапты болады.

Мақаланы редакцияға жіберу авторлардың мақаланы (түпнұсқада немесе басқа тілдерге немесе басқа тілдерге аударылған) басқа журналға(журналдарға) берме-

генін және бұл материал бұрын жарияланбағанын білдіреді. Әйтпесе, мақала авторларға авторлық құқықты бұзғаны үшін мақаланы қабылдамау туралы ұсыныспен дереу қайтарылады. Басқа автор жұмысының 10 пайызынан астамын оның авторлығын және дереккөзге сілтемесіз сөзбе-сөз көшіруге жол берілмейді. Алынған фрагменттер немесе мәлімдемелер автор мен бастапқы көзді міндетті түрде көрсете отырып жасалуы керек. Шамадан тыс көшіру, сондай-ақ кез-келген нысандағы плагиат, оның ішінде рәсімделмеген дәйексөздер, өзгерту немесе басқа адамдардың зерттеулерінің нәтижелеріне құқықтар иемдену этикалық емес және қолайсыз. Зерттеу барысына қандай да бір түрде әсер еткен барлық адамдардың үлесін мойындау қажет, атап айтқанда, мақалада зерттеу жүргізу кезінде маңызды болған жұмыстарға сілтемелер ұсынылуы керек. Қосалқы авторлардың арасында зерттеуге қатыспаған адамдарды көрсету болмайды.

Егер жұмыста қате табылса, редакторға тез арада хабарлау керек және бірге түзету туралы шешім қабылдау керек.

Қолжазбаны жариялаудан бас тарту туралы шешім рецензенттердің ұсынымдарына сәйкес редакциялық алқа отырысында қабылданады. Редакциялық алқаның шешімімен жариялауға ұсынылмаған мақала қайта қарауға қабылданбайды. Жариялаудан бас тарту туралы хабарлама авторға электрондық пошта арқылы жіберіледі.

Редакциялық алқа мақаланы жариялауға жіберу туралы шешім қабылдағаннан кейін редакция бұл туралы авторға хабарлайды және жариялау мерзімін көрсетеді. Рецензиялардың түпнұсқалары журналдың редакциясында 3 жыл бойы сақталады.

Этика научных публикаций

Редакционная коллегия и главный редактор научного журнала «Химический журнал Казахстана» (далее – Журнал) придерживаются принятых международных стандартов «Комитета этики по публикациям» (Committee on Publication Ethics – COPE) (<http://publicationethics.org/about>), «Европейской ассоциации научных редакторов» (European Association of Science Editors – EASE) (<http://www.ease.org.uk>) и «Комитета по этике научных публикаций» (<http://publicet.org/code/>).

Во избежание недобросовестной практики в публикационной деятельности (плагиат, изложение недостоверных сведений и др.) и в целях обеспечения высокого качества научных публикаций, признания общественностью, полученных автором научных результатов, каждый член редакционного совета, автор, рецензент, а также учреждения, участвующие в издательском процессе, обязаны соблюдать этические стандарты, нормы и правила и принимать все меры для предотвращения их нарушений. Соблюдение правил этики научных публикаций всеми участниками этого процесса способствует обеспечению прав авторов на интеллектуальную собственность, повышению качества издания и исключению возможности неправомерного использования авторских материалов в интересах отдельных лиц.

Все научные статьи, поступившие в редакцию, подлежат обязательному двойному слепому рецензированию. Редакция Журнала устанавливает соответствие статьи профилю Журнала, требованиям к оформлению и направляет ее на первое рассмотрение ответственному секретарю Журнала, который определяет научную ценность рукописи и назначает двух независимых рецензентов – специалистов, имеющих наиболее близкие к теме статьи научные специализации. Рецензирование статей осуществляется членами редакционного совета и редакционной коллегии, а также приглашенными рецензентами других стран. Решение о выборе того или иного рецензента для проведения экспертизы статьи принимает главный редактор. Срок рецензирования составляет 2-4 недели, но по просьбе рецензента он может быть продлен.

Редакция и рецензент гарантируют сохранение конфиденциальности неопубликованных материалов присланных на рассмотрение работ. Решение о публикации принимается редакционной коллегией Журнала после рецензирования. В случае необходимости рукопись направляется авторам на доработку по замечаниям рецензентов и редакторов, после чего она повторно рецензируется. Редакция оставляет за собой право отклонить публикацию статьи в случае нарушения правил этики. Ответственный редактор не должен допускать к публикации информацию, если имеется достаточно оснований полагать, что она является плагиатом.

Авторы гарантируют, что представленные в редакцию материалы являются новыми, ранее неопубликованными и оригинальными. Авторы несут ответственность за достоверность и значимость научных результатов, а также соблюдение принципов научной этики, в частности, недопущение фактов нарушения научной этики (фабрикация научных данных, фальсификация, ведущая к искажению исследовательских данных, плагиат и ложное соавторство, дублирование, присвоение чужих результатов и др.)

Направление статьи в редакцию означает, что авторы не передавали статью (в оригинале или в переводе на другие языки или с других языков) в другой журнал(ы)

и что этот материал не был ранее опубликован. В противном случае статья немедленно возвращается авторам с рекомендацией отклонить статью за нарушение авторских прав. Не допускается дословное копирование более 10 процентов работы другого автора без указания его авторства и ссылок на источник. Заимствованные фрагменты или утверждения должны быть оформлены с обязательным указанием автора и первоисточника. Чрезмерные заимствования, а также плагиат в любых формах, включая неоформленные цитаты, перефразирование или присвоение прав на результаты чужих исследований, неэтичны и неприемлемы. Необходимо признавать вклад всех лиц, так или иначе повлиявших на ход исследования, в частности, в статье должны быть представлены ссылки на работы, которые имели значение при проведении исследования. Среди соавторов недопустимо указывать лиц, не участвовавших в исследовании.

Если обнаружена ошибка в работе, необходимо срочно уведомить редактора и вместе принять решение об исправлении.

Решение об отказе в публикации рукописи принимается на заседании редакционной коллегии в соответствии с рекомендациями рецензентов. Статья, не рекомендованная решением редакционной коллегии к публикации, к повторному рассмотрению не принимается. Сообщение об отказе в публикации направляется автору по электронной почте.

После принятия редколлегией Журнала решения о допуске статьи к публикации редакция информирует об этом автора и указывает сроки публикации. Оригиналы рецензий хранятся в редакции Журнала в течение 3 лет.

Ethics of scientific publications

The editorial board and editor-in-chief of the scientific journal “Chemical Journal of Kazakhstan” (hereinafter - the Journal) adhere to the accepted international standards of “the Committee on Publication Ethics” (COPE) (<http://publicationethics.org/about>), “European Association of Science Editors – EASE” (<http://www.ease.org.uk>) and “Committee on the Ethics of Scientific Publications” (<http://publicet.org/code/>).

Public recognition of the scientific results obtained by the author, each member of the editorial board, author, reviewer, as well as institutions involved in the publishing process is obliged to comply with ethical standards, norms, and rules and take all measures to prevent violations thereof. This is needed to avoid unfair practice in publishing activities (plagiarism, presentation of false information, etc.) and to ensure the high quality of scientific publications. Compliance with the rules of ethics of scientific publications by all participants in this process contributes to ensuring the rights of authors to intellectual property, improving the quality of the publication, and excluding the possibility of illegal use of copyright materials in the interests of individuals.

All scientific articles submitted to the editorial office are subject to mandatory double-blind review. The editorial board of the Journal establishes the correspondence of the article to the profile of the Journal, the requirements for registration and sends it for the first consideration to the executive secretary of the Journal, who determines the scientific value of the manuscript and appoints two independent reviewers - specialists who have scientific specializations closest to the topic of the article. Reviewing of articles is carried out by members of the editorial board and editorial board, as well as invited reviewers from other countries. The decision on choosing a reviewer for the examination of the article is made by the editor-in-chief. The review period is 2-4 weeks, but it can be extended at the request of the reviewer.

The editorial board and the reviewer guarantee the confidentiality of unpublished materials sent for consideration. The decision on publication is made by the editorial board of the Journal after reviewing. The manuscript is sent to the authors for revision based on the comments of reviewers and editors if necessary. After which, it is re-reviewed. The editors reserve the right to reject the publication of an article in case of a violation of the rules of ethics. The executive editor should not allow information to be published if there are sufficient grounds to believe that it is plagiarism.

The authors guarantee that the submitted materials to the editorial office are new, previously unpublished, and original. Authors are responsible for the reliability and significance of scientific results, as well as adherence to the principles of scientific ethics, in particular, the prevention of violations of scientific ethics (fabrication of scientific data, falsification leading to distortion of research data, plagiarism, and false co-authorship, duplication, appropriation of other people's results, etc.).

The submission of an article to the Editorial Board means that the authors did not transmit the article (in original or translation into other languages or from other languages) to another journal (s), and this material has not been previously published. Otherwise, the article is immediately returned to the authors with a recommendation to reject the article for copyright infringement. Verbatim copying of more than 10 percent of another author's work is not allowed without indicating his authorship and links to the source. Borrowed fragments or statements must be made with the obligatory indication of

the author and the source. Excessive borrowing as well as plagiarism in any form, including unofficial quotations, paraphrasing, or appropriation of rights to the results of other people's research, is unethical and unacceptable. It is necessary to recognize the contribution of all persons, who in one way or another influenced the course of the research in particular the article, should contain references to works that were of importance in the conduct of the research. Among the co-authors, it is inadmissible to indicate persons who did not participate in the study.

If an error is found in work, it is necessary to notify the editor and together make a decision on the correction.

The decision to refuse publication of the manuscript is made at a meeting of the editorial board by the recommendations of the reviewers. An article not recommended for publication by the decision of the editorial board is not accepted for reconsideration. The refusal to publish is sent to the author by e-mail.

After the editorial board of the Journal decides on the admission of the article for publication, the editorial board informs the author about it and indicates the terms of publication. The originals of the reviews are kept in the editorial office for three years.

Технический секретарь: *К. Д. Мустафинов*

Верстка на компьютере: *Д. Н. Калкабекова*

Подписано в печать 27.12.2021.
Формат 70x100¹/₁₆. 7,4 п.л. Бумага офсетная. Тираж 500.