

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»

**1** (77)

ЯНВАРЬ – МАРТ 2022 г.

ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА

ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ  
2022

Журналдың бас редакторы

Бас атқарушы директор  
**Фишер Д.Е.** - х.ғ.к.

Редакция кеңесінің мүшелері:

**Абсадықов Б.Н.**, ҚР ҰҒА корр.-мүшесі, т.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Айдемир М.**, Ph.D., проф., (Туркия); **Бүркітбаев М.М.**, ҚР ҰҒА академигі, х.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Дембицкий В.М.**, РЖҒА академигі, х.ғ.д., проф. (Канада); **Дергунов С.А.**, Ph.D., проф. (АҚШ); **Ержанов К.Б.**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Журинов М.Ж.**, ҚР ҰҒА академигі, х.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Жүсіпбеков Ө.Ж.**, ҚР ҰҒА корр.-мүшесі, т.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Закиров Б.С.**, х.ғ.д., проф. (Өзбекстан); **Зейналов Э.Б.**, Өзірбайжан ҰҒА корр.-мүшесі, х.ғ.д., проф. (Өзірбайжан); **Кадирбеков Қ.А.**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Каюкова Л.А.**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Мун Г.А.**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Пралиев К.Д.**, ҚР ҰҒА академигі, х.ғ.д. проф. (Қазақстан); **Салахутдинов Н.Ф.**, РҒА корр.-мүшесі, х.ғ.д., проф. (Ресей); **Темель Хамди.**, Ph.D., проф. (Түркия); **Өтелбаев Б.Т.**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Ю В.К.**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Мустафинов Қ.Д.** (Техникалық хатшы).

«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

Басылған баспахана: ЖК «Аруна», Алматы қаласы, Алмалы ауданы,  
Нұрмақов, көш. 26/195-49; irapuna@yandex.ru

---

© АҚ «Ө.Б. Бектұров атындағы  
Химия ғылымдары институты», 2022

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

---

---

Главный редактор

Генеральный директор  
**Фишер Д.Е.** - к.х.н.

Редакционная коллегия:

**Абсадыков Б.Н.**, член-корр. НАН РК, д.т.н., проф. (Казахстан); **Айдемир М.**, Ph.D., проф., (Турция); **Буркитбаев М.М.**, академик НАН РК, д.х.н., проф. (Казахстан); **Дембицкий В.М.**, академик РАЕН, д.х.н. проф. (Канада); **Дергунов С.А.**, Ph.D., проф. (США); **Ержанов К.Б.**, д.х.н., проф. (Казахстан); **Джусипбеков У.Ж.**, член-корр. НАН РК, д.т.н., проф. (Казахстан); **Журинов М.Ж.**, академик НАН РК, д.х.н., проф. (Казахстан); **Закиров Б.С.**, д.х.н., проф. (Узбекистан); **Зейналов Э.Б.**, член-корр. НАНА, д.х.н., проф. (Азербайджан); **Кадирбеков Қ.А.**, д.х.н., проф. (Казахстан); **Каюкова Л.А.**, д.х.н., проф. (Казахстан); **Мун Г.А.**, д.х.н., проф. (Казахстан); **Пралиев К.Д.**, академик НАН РК, д.х.н., проф. (Казахстан); **Салахутдинов Н.Ф.**, член-корр. РАН, д.х.н., проф. (Россия); **Темель Хамди**, Ph.D., проф. (Турция); **Утелбаев Б.Т.**, д.х.н., проф. (Казахстан); **Ю В.К.**, д.х.н., проф. (Казахстан); **Мустафинов К.Д.** (Технический 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), Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106, тел. 8 (727) 291-24-64, 8 (727) 291-59-31; ics\_rk@mail.ru

Отпечатано в типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, Алмалинский район, ул. Нурмакова, 26/195 кв. 49; iparuna@yandex.ru

---

© АО «Институт химических наук  
им. А. Б. Бектурова», 2022

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

Editor-in-Chief

General director

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

Editorial Board:

**Absadykov B.N.**, Corr. Member of NAS RK, Doctor of Technical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Aydemir M.**, Ph.D., Prof. (Turkey); **Burkitbaev M.M.**, Academician of NAS RK, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Dembitskiy V.M.**, Academician of RANS, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Canada); **Dergunov S.A.**, Ph.D., Prof. (USA); **Dzhussipbekov U.Zh.**, Corr. Member of NAS RK, Doctor of Technical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Hamdi Temel**, Ph.D., Prof. (Turkey); **Kadirbekov K.A.**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Kayukova L.A.**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Mun G.A.**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Praliyev K.D.**, Academician of NAS RK, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Salakhutdinov N.F.**, Corr. Member of RAS, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Russia); **Utelbayev B.T.**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Yerzhanov K.B.**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Yu V.K.**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Zakirov B.S.**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Uzbekistan); **Zeynalov E.B.**, Corr. Member of NAS of Azerbaijan, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Azerbaijan); **Zhurinov M.Zh.**, Academician of NAS RK, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Mustafinov K.D.** (Executive Secretary).

«Chemical Journal of Kazakhstan»

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

Founder: A.B. Bekturov Institute of chemical sciences awarded by the Order of Red Banner of Labor.

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

Printed in the printing house: IP "Aruna", Almaty, Almainy district, st. Nurmakova, 26/195 sq. 49, iparuna@yandex.ru

УДК 634.0.813.16

**МЕХАНОХИМИЯ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО  
АММОНОЛИЗА ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ****Букейханов Н.Р.<sup>1\*</sup>, Михайловская Т.П.<sup>2</sup>, Чмырь И.М.<sup>1</sup>**<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО Московский государственный технологический университет "СТАНКИН",  
Москва, Россия<sup>2</sup>АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан  
\*E-mail:bukeikhanov2017@yandex.ru

**Резюме:** Цель статьи заключается в оценке плодотворности подхода к созданию и практической реализации новых процессов на основе разработанной академиком НАН РК Б.В. Суворовым реакции окислительного аммонолиза, протекающей по механизму сопряженных реакций. Реакция в настоящее время известна также как «оксиаммонолиз», «аммоокисление». На её основе созданы промышленные производства акрилонитрила, никотинонитрила, нитрилов ароматических кислот. В статье рассмотрены работы по получению азотсодержащих органоминеральных удобрений пролонгированного действия на основе лигноуглеводных растительных материалов. Показано, что эффективным методом переработки древесных и растительных отходов в азотсодержащие органические удобрения является жидкофазный окислительный аммонолиз растительного сырья. Исследованы химические превращения основных компонентов лигноуглеводных материалов в условиях окислительного аммонолиза с механохимическим воздействием, совмещенных с кавитационной активацией. Обоснован сопряженный механизм процесса, в котором использованы компоненты, альтернативные каталитическому газофазному окислительному аммонолизу: водный раствор аммония, активный кислород, получаемый при механохимической деструкции целлюлозы. Создана экономически целесообразная и экологически безопасная технология получения растворов гуминовых веществ, использующая в качестве органического сырья любые виды торфа. Разработана и апробирована установка по производству жидких гуминовых удобрений «Лигновит».

**Ключевые слова:** гуминовые вещества, торф, окислительный аммонолиз, механохимия, технология.

**Citation:** Bukeikhanov N.R., Mikhailovskaya T.P., Chmyr I.M. Mechanochemistry of liquid-phase oxidative ammonolysis of natural raw materials. *Chem. J. Kaz.*, **2022**, 1(77), 5-14. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-1/2710-1185.52>

## 1. Введение

Исследование процесса окислительного аммонолиза – одно из главных направлений работы лаборатории академика НАН РК Бориса Викторовича Суворова, который предложил этот термин, прочно утвердившийся в научных публикациях, справочных и учебных изданиях наряду с терминами «аммоокисление», «оксиаммонолиз» [1,2].

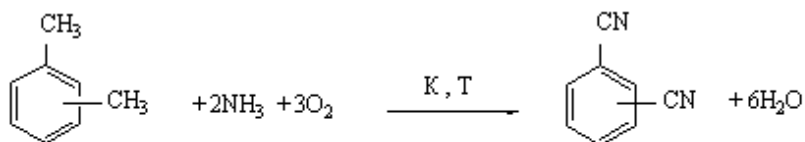
Цель данной статьи оценить плодотворность подхода к созданию новых процессов на основе теоретических представлений о механизме сопряженных реакций. Задачи работы включают возможности создания и практической реализации новых сопряженных процессов.

## 2. Результаты и обсуждение

Приоритетное место в работах Б.В. Суворова и его сотрудников принадлежит газофазному каталитическому аммонолизу углеводов разнообразного строения и их производных, представленных в докторских и кандидатских диссертациях, монографиях и обзорных статьях [1-4].

В то же время Б.В. Суворов уделял внимание созданию и развитию новых вариантов окислительного аммонолиза, основанных на системном подходе к изменению фазового состава катализаторов, вида окислителей, исходного сырья и доноров азота реакционной системы. Существенная часть результатов приведена в монографиях Б.В. Суворова, Н.Р. Букейханова, З.А. Мансурова, в которых обобщены теоретические и технологические аспекты ряда окислительных процессов [3,4].

Брутто реакцию каталитического газофазного окислительного аммонолиза отражает схема 1:

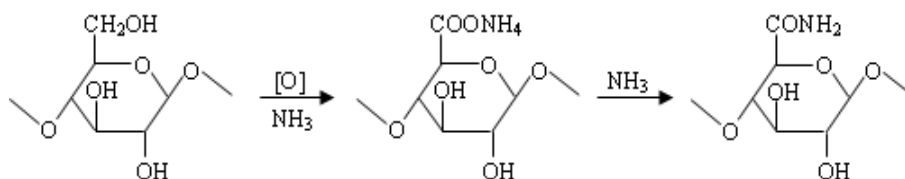


К - катализатор, Т - температура

К настоящему времени разработан жидкофазный процесс окислительного аммонолиза (ЖФОА) лигноуглеводных материалов (отходы переработки древесины, торфа, угля) в условиях механохимической обработки [9-11]. Установлено, что продукты окислительного аммонолиза ЛУМ представляют собой сложную композицию конденсированного лигнина и окисленной, механически деструктурированной целлюлозы и содержат органический азот, связанный в аммонийной, аминной, амидной и гетероциклической формах. Они морфологически и химически близки к гуминовым веществам, которые являются структурными элементами почвы, определяют ее плодородие и пролонгированное питание высших растений

азотом, не нанося урон почве как экосистеме, и составляют основу современных «умных биоудобрений». Эксперты утверждают, что биоудобрения смогут изменить ситуацию на современном рынке удобрений. Так, агентство MarketsandMarkets (M & M) прогнозирует, что к 2025 г. рынок биоудобрений достигнет 3.8 млрд долларов, по сравнению с 2.0 млрд долларов в 2019 г. [8].

В работах Д.В. Дудкина [5-7] обоснован сопряженный механизм жидкофазного окислительного аммонолиза ЛУМ. Направления окислительного аммонолиза целлюлозы приведены на схеме 2:



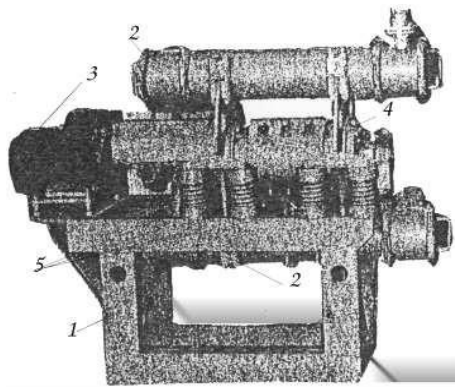
В этом процессе работают следующие участники, альтернативные газофазному каталитическому аммонолизу:

- Исходные органические вещества – древесная кора или мох.
- Исходный донор азота – водный раствор аммиака.
- Исходный окислитель – перекисные соединения или радикалы кислорода, образующиеся при механодеструкции сложных кислородсодержащих молекул целлюлозы дерева.
- Источник энергии – энергия механохимического процесса, усиленная кавитационными процессами воздействия на лигнин коры дерева, находящийся в аммиачной водной среде.

В результате исследований установлено, что наиболее технологически и экономически оправданным способом производства жидких гуминовых веществ является механохимическое воздействие, сопряженное с гидродинамической кавитационной обработкой торфа или древесных отходов в водно-щелочных средах аммиака (источник азота) в присутствии пероксида водорода (окислитель). В процессе происходит свободнорадикальное механоинициирование в водных растворах щелочей. Интенсивность механохимического воздействия определяет концентрацию образующейся перекиси водорода и свободных радикалов [6].

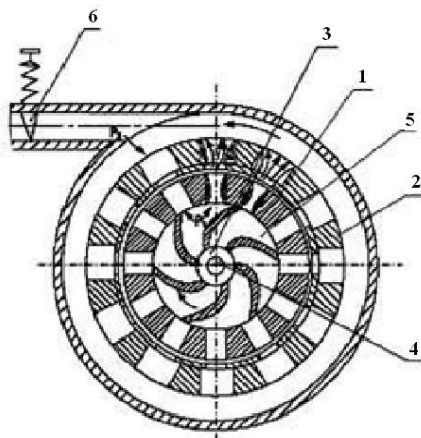
Для получения гуминовых кислот из продуктов окислительного аммонолиза торфа использовали роторно-дисперсионный кавитатор конструкции А.Д. Петракова [12]. Воздушно-сухой торф, кору сосны подвергли диспергированию на вибрмельнице МВ-30 (рисунки 1) [6].

Данное устройство представляет собой насос, приводом которого является трехфазный электродвигатель мощностью 11 кВт и частотой вращения ротора 3000 об./мин.



**Рисунок 1** – Вибромельница MB – 30:  
1 – рама, 2 – помольные камеры, 3 – электродвигатель, 4 – трансмиссия с эксцентриками, 5 – пружины.

Конструкция напоминает «Ультразвуковой активатор» А. Ф. Кладова [13]. Отличие от колец ротора и статора прототипа состоит в том, что отверстие в кольце статора теплогенератора А.Д. Петракова [12] чуть больше, чем соосное с ним отверстие в кольце ротора, и имеет ступеньку, названную «внезапно расширяющейся насадкой» (рисунок 2).



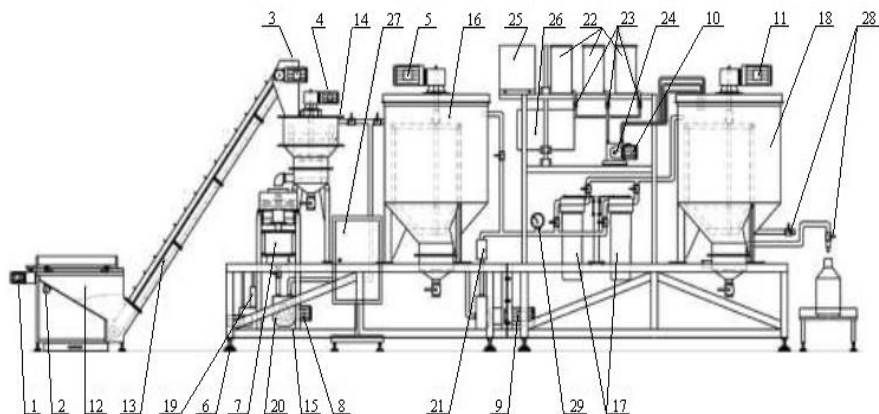
**Рисунок 2** – Схема роторно-дисперсионного аппарата:  
1 – кольцо ротора, 2 – статор, 3 – вал ротора, 4 – полость, 5 – лопатка ротора, 6 – регулятор давления.

При вращении вала ротора 3 нагреваемая жидкость засасывается в полость 4 и поступает в ротор, выполненный в виде двустороннего рабо-



чего колеса центробежного насоса. Лопатки 5 вращающегося ротора отбрасывают жидкость к кольцу ротора 1. Здесь жидкость проходит через множество цилиндрических радиальных отверстий в этом кольце, называемых автором изобретения «круглоцилиндрическими насадками Вентури». Обладая большой кинетической энергией, поток жидкости образует в этих отверстиях водоворотные зоны с пониженным давлением.

Авторами [14] разработана и апробирована установка по производству жидких гуминовых удобрений «Лигновит». На рисунке 3 приведена конструктивная схема узлов и агрегатов технологической линии по производству гуминовых удобрений.



**Рисунок 3** - Конструктивная схема узлов и агрегатов технологической линии по производству гуминовых удобрений:

1-привод вибросепаратора; 2-привод вибробункера; 3-привод транспортёра; 4-привод мешалки емкости гидратации; 5-привод мешалки реактора; 6-привод насоса подачи воды; 7-привод мельницы; 8-привод шлангового насоса; 9-привод насоса кавитатора; 10-привод насоса-дозатора; 11-привод мешалки накопительной ёмкости; 12-вибросепаратор; 13-транспортер ленточный скребковый; 14-емкость гидратации; 15-механический измельчитель торфа; 16-реактор; 17-блок фильтров; 18-накопительная ёмкость готового продукта; 19-насос подачи воды; 20-шланговый насос; 21-кавитационный диспергатор; 22-блок дозаторов микроэлементов; 23-электромагнитные клапаны; 24-насос-дозатор трёхканальный; 25-пульт управления дозаторами; 26-стол откидной для ноутбука; 27-пульт управления линией; 28-розлив готового продукта; 29-манометр.

Принципиальной основой установки является механохимический способ гумификации древесных отходов и торфа. Установка рассчитана на объём производства удобрения на уровне 250 тыс. л/год. Она состоит из трёх основных блоков: блок подготовки сырья, реакторный блок, блок выделения продукта и его розлива. В реакторе компоненты перемешиваются и переходят в раствор. В результате механохимического воздействия в реакторном блоке кроме гуминовых веществ остается не вступившая в реакцию твердая фаза. Далее продуктовая суспензия перека-

чивается кавитационным диспергатором ( $H1, H2$ ) в сборники суспензии ( $E1, E2$ ) через трёхходовой вентиль ( $KT3$ ), где происходит процесс отделения твёрдой фазы от жидкого продукта путем отстаивания осадка. По проекту за одну рабочую смену происходит их полное заполнение и разделение путем отстаивания твёрдой фазы в конической части ёмкости, объёмная доля которой составляет 30 %.

Полевые испытания опытной партии жидких удобрений «Гумовит» и «Лигновит» подтвердили высокую эффективность их применения на широком перечне сельскохозяйственных культур в различных агроклиматических и почвенных условиях. Установлено, что подобно гуминовым веществам природного образования, удобрения накапливаются в пахотном горизонте почвы, раскисляя его и повышая уровень плодородия. Сложный агромелиоративный эффект, оказываемый удобрениями, подтверждает их гуминовую природу. Установлено, что гуминовые вещества оказывают сопоставимый или больший эффект прибавки урожая при меньших их дозах внесения, в сравнении с большинством применимых в нашей стране коммерческих аналогов. В проведенных полевых опытах установлено, что удобрения оказывают значительное ростостимулирующее действие на ризосферу растения.

### 3. Заключение

Материалы статьи доказывают плодотворность фундаментальных исследований по сопряженным реакциям, которые служат развитию теории и созданию на её основе новых процессов. Так, газофазные процессы окислительного аммонолиза (современные производства нитрилов и амидов алифатических, ароматических и гетероциклических кислот) стимулировали разработку производств жидкофазного окислительного аммонолиза лигно-углеводного сырья (древесина, торф) с получением биоудобрений пролонгированного действия, улучшающих структуру почв.

**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.

### Информация об авторах:

Букейханов Н.Р. – доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО Московский государственный технологический университет "СТАНКИН", Москва, Россия, e-mail: bukeihanov2017@ yandex.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3667-1810>.

Михайловская Т.П. – кандидат химических наук, ассоциированный профессор, старший научный сотрудник, АО «Институт химических наук им. А.Б.

Бектурова», Алматы, Казахстан, e-mail: tanya2855@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-0987-0809>.

Чмырь И.М. – кандидат химических наук, ФГБОУ ВПО Московский государственный технологический университет "СТАНКИН", Москва, Россия, e-mail: bukeihanov2017@yandex.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-6864-5724>.

## Список литературы

1. Суворов Б.В., Рафиков С.Р., Кагарлицкий А.Д. Окислительный аммонолиз органических соединений. *Успехи химии*, **1965**, 34(9), 1526-1549. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC1965v034n09ABEH001549> (дата обращения 05.01.2022).
2. Суворов Б.В. *Окислительный аммонолиз органических соединений*. Алма-Ата, Наука КазССР, **1971**, 207. (дата обращения 05.01.2022).
3. Суворов Б.В., Букейханов Н.Р. *Окислительные реакции в органическом синтезе*. Москва, Химия, **1978**, 200. (дата обращения 05.01.2022).
4. Букейханов Н.Р., Ауелханкызы М., Мансуров З.А. *Некоторые проблемы конструирования и управления химическими процессами*. Алматы: Қазақ университеті, **2015**, 257. <https://pps.kaznu.kz/kz/Main/FileShow2/31613/129/1/884/0//> (дата обращения 05.01.2022).
5. Дудкин Д.В. *Взаимодействие лигноуглеводных материалов с окислителями в водном растворе аммиака при механическом воздействии*. Автореф. дисс. канд. хим. наук. Красноярск, **2004**, 28. <https://tekhnosfera.com/vzaimodeystvie-lignouglevodnyh-materialov-s-okislitelyami-v-vodnom-rastvore-ammiaka-pri-mehanohimicheskom-vozdeystvii> (дата обращения 08.01.2022).
6. Дудкин Д.В. *Основы теории и технологии механохимической переработки древесных отходов и торфа в препараты гуминовой природы*. Дисс. докт. тех. наук. Красноярск, **2020**, 341. [http://irbiscorp.spsl.nsc.ru/webirbis-cgi-cnb-new/cgiirbis\\_64.exe?Z21ID=&I21DBN=FORAD&P21DBN=FORAD&S21STN=1&S21REF=&S21FMT=&C21COM=S&S21CNR=20&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=R&S21STR=66.29](http://irbiscorp.spsl.nsc.ru/webirbis-cgi-cnb-new/cgiirbis_64.exe?Z21ID=&I21DBN=FORAD&P21DBN=FORAD&S21STN=1&S21REF=&S21FMT=&C21COM=S&S21CNR=20&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=R&S21STR=66.29) (дата обращения 08.01.2022).
7. Ефанов М.В., Першина Л.А., Клепиков А.Г. Окислительный аммонолиз лигноуглеводных материалов при их взаимодействии с персульфатом аммония в среде аммиака. *Химия раст. сырья*, **2000**, 4, 73-80. (дата обращения 11.11.2021).
8. <http://soz.bio:rynok-bioudobrenij..2025-godu-dostignet-38..> (дата обращения 19.12.2021).
9. Ефанов М.В., Ананьина И.В., Коньшин В.В., Сартаков М.П. Механохимический метод карбоксиметилирования торфа. *Журн. прикл. химии*, **2019**, 92(8), 1066-1069. DOI: 10.1134/S0044461819080152
10. Ефанов М.В., Клепиков А.Г. Получение N-содержащих лигноуглеводных соединений. *Химия природ. соединений*, **2001**, 37(1), 71-72. DOI: 10.1023/A:1017666913519 (дата обращения 12.11.2021).
11. Патент РФ 2215755. *Способ получения азотсодержащих производных лигноуглеводных материалов*. Ефанов М.В., Галочкин А.И., Дудкин Д.В., Першина Л.А., **2003**. (дата обращения 12.11.2021).
12. Патент РФ 2357791. *Роторный гидродинамический кавитационный аппарат*. Петраков А.Д., Радченко С.М., Яковлев О.П., **2009**. (дата обращения 15.12.2021).
13. Патент РФ 2085273. *Ультразвуковой активатор*. Кладов А.Ф., **1997**. (дата обращения 15.12.2021).
14. Дудкин Д.В., Федяева И.М. Малоотходная технология получения растворов гуминовых веществ из торфа различного ботанического состава и степени разложения. *Химия раст. сырья*, **2018**, 2, 175–182. DOI: 10.14258/jcrpm.2018023356

Түйіндеме

**ТАБИҒИ ШИКІЗАТТАРДЫ СҰЙЫҚ КҮЙІНДЕ ТОТЫҚТЫРУ  
АММОНОЛИЗИНІҢ МЕХАНОХИМИЯСЫ**

*Букейханов Н.Р.<sup>1\*</sup>, Михайловская Т.П.<sup>2</sup>, Чмырь И.М.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> ФМБЖК ББМ «STANKIN» Мәскеу мемлекеттік технологиялық университеті,  
Мәскеу, Ресей

<sup>2</sup> АҚ «А.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдарының институты», Алматы,  
Қазақстан

\*E-mail: bukeihanov2017@ yandex.ru

Мақаланың мақсаты Қазақстан Республикасы ҰҒА академигі Б.В. Суворов негізін қалаған тотығу аммонолизі реакциясы және оның сабақтасқан байыппен жүру ұсынысының құндылығын бағалауға арналған. Аталған реакция қазіргі кезде «оксиаммонолиз» немесе «аммооксидтену» деп те аталынады. Оның негізінде акрилонитрил, никотинотрил, ароматы қышқыл нитрилдерін алу өндірістік деңгейде жолға қойылды. Мақалада өсімдік дүниеліктері негізінде алынатын лигнокөмірсу-ларынан ұзақәсерететін азоты бар органоминералды тыңайтқыштарды алу жұмыс-тары қарастырылған. Шикізат ретінде ағаш пен өсімдік қалдықтарын сұйық күйінде аммонолиздік тотықтыру арқылы оларды азоты органикалық тыңайтқыштарға өң-деудің өте тиімді әдіс екендігі көрсетілді. Лигно-көмірсулы заттардың негізгі құрамдас бөліктерінің механикалық тұрғыда, яғни механикалы кавитациялық актив-тендіру нәтижесінде химиялық тотығу аммонолизіне ұшырауы зерттелген. Катали-заттар қатысында газ күйінде орын алатын үдеріске баламалы тұрғыда пайдаланы-латын компонентер - аммонийдің сулы ерітіндісі, целлюлозаның механохимиялық ыдырауы кезінде алынған белсенді оттегі үшін, химиялық реакцияның сабақтасқан байыппен жүретіндігі тұжырымдалынды. Органикалық шикізат ретінде шымтезек-тің кез келген түрін пайдалана отырып, гуминді заттардың ерітінділерін алудың экономикалық тұрғыдан тиімді және экологиялық таза технологиясы түзілді. Сұйық гуминді тыңайтқыштар шығаратын «Лигновит» қондырғысы жасақ-талынып, сынақтан өткізілді.

**Түйінді сөздер:** гуминдік заттар, шымтезек, тотығу аммонолизі, механохимия, технология.

**Abstract****MECHANOCHEMISTRY OF LIQUID-PHASE OXIDATIVE AMMONOLYSIS OF NATURAL RAW MATERIALS****Bukeikhanov N.R.<sup>1\*</sup>, Mikhailovskaya T.P.<sup>2</sup>, Chmyr I.M.<sup>1</sup>**<sup>1</sup> FSBEI HPE Moscow State Technological University "STANKIN", Moscow, Russia<sup>2</sup> JSC "Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturova", Almaty, Kazakhstan

\* E-mail: bukeikhanov2017@yandex.ru

Actually the reaction is also known as "oxyammonolysis", "ammooxidation". On its basis, industrial production of acrylonitrile, nicotinonitrile, aromatic acid nitriles has been created. The purpose of the article is to evaluate the fruitfulness of approaches to the creation of new processes by the type of oxidative ammonolysis reaction, which was developed by Academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan B.V. Suvorov and its course was substantiated by the mechanism of conjugated reactions. The article provides works on the production of nitrogen-containing organic fertilizers of prolonged action based on lignin-carbohydrate plant raw materials. It has been shown that liquid-phase oxidative ammonolysis of plant raw materials is an effective method for processing wood and plant wastes into nitrogen-containing organic fertilizers. Chemical transformations of the main components of lignin-carbohydrate products during oxidative ammonolysis with mechanochemical action, combined with cavitation of mechanical activation, have been studied. The coupled mechanism of the process is substantiated, in which components alternative to catalytic gas-phase oxidative ammonolysis are used: an aqueous solution of ammonium, active oxygen obtained during the mechanochemical destruction of cellulose. Economically feasible and environmentally safe technology of obtaining solutions of humic substances to use as organic raw materials any types of peat has been created. Liquid humic fertilizers production unit "Lignovit" has been developed and tested.

**Key words:** humic substances, peat, oxidative ammonolysis, mechanochemistry, technology.

**References**

1. Suvorov B.V., Rafikov S.R., Kagarlitskii A.D. *Okislitel'nyj ammonoliz organicheskikh soedinenij* [The oxidative ammonolysis of organic compounds]. *Russ.Chem. Rev. (Engl. Transl.)*, **1965**, 34 (9), 657-669. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC1965v034n09ABEH001549>(accessed 05.01.2022).
2. Suvorov B.V. *Okislitel'nyj ammonoliz organicheskikh soedinenij* [Oxidative ammonolysis of organic compounds]. Alma-Ata, Nauka KazSSR, **1971**, 207. (In Russ.). (accessed 05.01.2022).
3. Suvorov B.V., Bukeikhanov N.R. *Okislitel'nye reakcii v organicheskom sinteze*. [Oxidative reactions in organic synthesis]. Moscow, Chemistry, **1978**, 200. (In Russ.). (accessed 05.01.2022).
4. Bukeikhanov N.R., Auelkhankyzy M., Mansurov Z.A. *Nekotorye problemy konstruirovaniya i upravleniya himicheskimi processami* [Some problems in the design and control of chemical processes]. Almaty, Kazakh University, **2015**, 257. <https://pps.kaznu.kz/kz/Main/FileShow/2/31613/129/1/884/0/> (In Russ.). (accessed 05.01.2022).
5. Dudkin D.V. *Vzaimodejstvie lignouglevodnykh materialov s okislitel'nyimi v vodnom rastvorenii ammiaka pri mehanicheskom vozdeystvii* [Interaction of ligno-carbohydrate materials with oxidants in aqueous ammonia solution under mechanical action. Authoref. diss. cand. chem. sci.]. Krasno-

yarsk, **2004**, 28. <https://tekhnosfera.com/vzaimodeystvie-lignouglevodnyh-materialov-s-okislitelnyami-v-vodnom-rastvore-ammiaka-pri-mehanohimicheskom-vozdeystvii> (In Russ.). (accessed 08.01.2022).

6. Dudkin D.V. *Osnovy teorii i tehnologii mehanohimicheskoy pererabotki drevesnykh othodov i torfa v preparaty guminovoy prirody* [Fundamentals of the theory and technology of mechanochemical processing of wood waste and peat into preparations of a humic nature. Doct. techn. sci. diss.]. Krasnoyarsk, **2020**, 341. [http://irbiscorp.spsl.nsc.ru/webirbis-cgi-cnb-new/cgiirbis\\_64.exe?Z21ID=&I21DBN=FORAD&P21DBN=FORAD&S21STN=1&S21REF=&S21FMT=&C21COM=S&S21CNR=20&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=R=&S21STR=66.29](http://irbiscorp.spsl.nsc.ru/webirbis-cgi-cnb-new/cgiirbis_64.exe?Z21ID=&I21DBN=FORAD&P21DBN=FORAD&S21STN=1&S21REF=&S21FMT=&C21COM=S&S21CNR=20&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=R=&S21STR=66.29) (In Russ.). (accessed 08.01.2022).

7. Efanov M.V., Pershina L.A., Klepikov A.G. *Okislitel'nyy ammonoliz lignouglevodnykh materialov pri ih vzaimodeystvii s persulfatom ammoniya v srede ammiaka* [Oxidative ammonolysis of ligno-carbohydrate materials during their interaction with ammonium persulfate in ammonia]. *Chem. of plant raw materials*, **2000**, 4, 73-80. [http://www2.asu.ru/science/journal/chemwood/volume4/2000\\_04/0004\\_073.pdf](http://www2.asu.ru/science/journal/chemwood/volume4/2000_04/0004_073.pdf) (In Russ.). (accessed 30.03.2022).

8. <http://soz.bio-rynok-bioudobrenij...2025-godu-dostignet-38...> (accessed 19.12.2021).

9. Efanov M.V., Anan'ina I.V., Kon'shin V.V., Sartakov M.P. *Mehanohimicheskij metod karboksimetilirovaniya torfa* [Mechanochemical method for peat carboxymethylation]. *Russ. J. Appl. Chem., (Engl. Transl.)*, **2019**, 92(8), 1158-1160. (In Russ.). DOI: 10.1134 / S0044461819080152

10. Efanov M.V., Klepikov A.G. *Poluchenie N-soderzhashchih lignouglevodov*. [Preparation of N-containing lignocarbhydrates]. *Chem. Nat. Compd. (Engl. Transl.)*, **2001**, 37(1), 80-82. (In Russ.). DOI:10.1023/A:1017666913519

11. Patent RU 2215755. *Sposob polucheniya azotsoderzhashchih proizvodnykh lignouglevodnykh materialov* [Method for producing nitrogen-containing derivatives of ligno-carbohydrate materials]. Efanov M.V., Galochkin A.I., Dudkin D.V., Pershina L.A., **2003**. (In Russ.). <https://www.freepatent.ru/patents/2215755> (accessed 30.03.2022).

12. Patent RU 2357791. *Rotornyy gidrodinamicheskij kavitacionnyy apparat*. [Rotary hydrodynamic cavitation apparatus]. Petrakov A.D., Radchenko S.M., Yakovlev O.P., **2009**. (In Russ.). <https://patents.google.com/patent/RU2357791C1/ru> (accessed 30.03.2022).

13. Patent RU 2085273. *Ul'trazvukovoj aktivator* [Ultrasonic activator]. Kladov A.F. **1997**. (In Russ.). <http://allpatents.ru/patent/2085273.html> (accessed 30.03.2022).

14. Dudkin D.V., Fedyayeva I.M. *Maloohodnaya tehnologiya polucheniya rastvorov guminovykh veshhestv iz torfa razlichnogo botanicheskogo sostava i stepeni razlozheniya*. [Low-waste technology for obtaining solutions of humic substances from peat of various botanical composition and degree of decomposition]. *Chem. of plant raw materials*. **2018**, 2, 175–182. (In Russ.). DOI: 10.14258 / jcpm.2018023356

UDC 577.1; 577.1: 547.94

**ВЛИЯНИЕ ТИПА ВОДЫ НА КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ «СОЛЬ ОЙМАША-Н<sub>2</sub>O»*****Кайынбаева Р.А.\* , Джусипбеков У.Ж., Чернякова Р.М., Султанбаева Г.Ш., Кожабекова Н.Н., Агатаева А.А., Шакирова А.К.****АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан  
E-mail: raushan\_1972@mail.ru*

**Резюме:** Глушение является наиболее массовым видом воздействия на скважины, который представляет собой комплекс мероприятий по выбору, приготовлению и закачке в скважину специальных жидкостей глушения (ЖГ), обеспечивающих безопасное и безаварийное проведение профилактических работ. Природную соль месторождения Оймаша можно рассматривать в качестве дешевого сырьевого компонента для приготовления жидкости глушения. Работа посвящена изучению влияния типа воды и концентрации соли Оймаша на коррозионную стойкость стали марки Ст3. Исследования проводили гравиметрическим методом при комнатной температуре по стандартной методике. Химический анализ соли Оймаша показали, что соль Оймаша не слеживается, не комкуется, размер комочков не >1 см. Растворимость соли в морской Н<sub>2</sub>O на 2.25 % выше, чем в сточной Н<sub>2</sub>O. Максимальная плотность растворов ЖГ на основе морской (1190 кг/м<sup>3</sup>) и сточной (1163 кг/м<sup>3</sup>) Н<sub>2</sub>O достигается при равном расходе соли (247-245 кг/т). В солевых растворах содержание НВ не превышает 0.6 %, что исключает риски отложения солей. Проведенные исследования по влиянию различных типов воды на коррозионное поведение стали в присутствии соли Оймаша показали, что наиболее высокая V<sub>корр</sub> скорость коррозии наблюдается в морской Н<sub>2</sub>O, которая в 1.8 раза выше, чем в смешанной воде и в 2.3 раза больше по сравнению со сточной Н<sub>2</sub>O. Скорость коррозии в водах с добавкой соли Оймаша увеличивается по ряду: V<sub>морская</sub> > V<sub>смешанная</sub> > V<sub>сточная</sub> > V<sub>водопроводная</sub>.

**Ключевые слова:** соль Оймаша, водопроводная вода, морская вода, сточная вода, жидкость глушения скорость коррозии

---

**Citation:** Kaiynbayeva R.A., Jussipbekov U.Zh., Chernyakova R.M., Sultanbayeva G.Sh., Kozhabekova N.N., Agataeva A.A., Shakirova A.K. Influence of the type of water on the corrosion properties of the «Oimash salt–H<sub>2</sub>O» system. *Chem. J. Kaz.*, **2022**, 1(77), 15-24. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-1/2710-1185.53>

## 1. Введение

В настоящее время большинство месторождений находится на зрелой стадии разработки, когда проблема глушения скважин становится особенно актуальной [1]. Призабойная зона добывающих и нагнетательных скважин является важнейшей областью пласта, от состояния которой во многом зависят условия фильтрации и притока пластовой жидкости к забою скважины, потенциал отдельно взятой скважины и, в конечном счете, коэффициент извлечения нефти из месторождения. Основное негативное влияние на призабойную зону продуктивного пласта (ПЗП) оказывают технологические операции, проводимые в скважинах, и жидкости, которые при этом применяются. Среди прочих операций глушение является наиболее массовым

видом воздействия на скважины, который представляет собой комплекс мероприятий по выбору, приготовлению и закачке в скважину специальных жидкостей глушения (ЖГ), обеспечивающих безопасное и безаварийное проведение профилактических работ. В ходе геолого-промысловых работ каждая скважина подвергается глушению не реже одного раза в год из-за необходимости проведения подземных ремонтов, смены насосного оборудования, промывки забоя от загрязнений и т.д.

Следует отметить, что потребность в технологических жидкостях, способствующих сохранению и восстановлению коллекторских свойств пласта, остается всегда. Предотвращение осложнений возможно при условии применения в качестве ЖГ жидкостей и составов, обеспечивающих сохранение коллекторских характеристик призабойной зоны скважин. Желательно, чтобы применяемые составы были многофункционального назначения и приводили к увеличению притока нефти [2].

Наряду с растворами  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaCl}_2$  жидкостями глушения для заканчивания и ремонта скважин служат растворы  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CaBr}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и их смеси [3-5].

В работе [7] изучена возможность ухудшения проницаемости призабойной зоны в результате выпадения в поровых каналах  $\text{NaCl}$  в кристаллическом виде. Сделан вывод о возможной закупорке порового пространства пласта в результате перенасыщения раствора  $\text{NaCl}$  и перехода его в кристаллическое состояние вследствие более высокой растворимости хлоридов polyvalentных металлов, содержащихся в пласте [6, 7].

## 2. Результаты и обсуждение

Приведенные результаты физико-химических анализов (таблица 1), показали, что все типы воды, используемые для приготовления ЖГ относятся к хлоркальциевым по Сулину [8], к малорассольным [9] со средним



значением pH 5.5-5.7. В морской H<sub>2</sub>O отсутствует H<sub>2</sub>S, содержание Fe<sup>3+</sup> не превышает 0.15 мг/л. Сточная H<sub>2</sub>O и добываемая жидкость характеризуются низким содержанием H<sub>2</sub>S (0.1 мг/л), невысоким НП (3.19-7.7 мг/л), но повышенным количеством Fe<sup>3+</sup> (26-68 мг/л).

Содержание Fe<sup>3+</sup> в сточной H<sub>2</sub>O соответственно меньше в 2.4 и 2.6 раза, чем в добываемой жидкости. В морской H<sub>2</sub>O содержание Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и Na<sup>+</sup> меньше соответственно в (5.7-5.2), (1.04-1.5) и (2.9-3.3) раза, чем в сточной H<sub>2</sub>O и добываемой жидкости, а K<sup>+</sup> равнозначно добываемой жидкости, но в 2 раза больше, чем в сточной воде. В морской H<sub>2</sub>O содержание Cl<sup>-</sup> в (3.0-3.2) раза меньше, но SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в 32.7 и 145.7 раз выше по сравнению со сточной H<sub>2</sub>O и добываемой жидкостью.

**Таблица 1** – Химический анализ применяемых типов вод

Наименования показателя	Тип воды	
	морская	сточная
pH	5.5	5.5
содержание сероводорода, мг/л	отс.	0.1
плотность, г/см <sup>3</sup>	1.010	1.035
содержание кальция (Ca <sup>2+</sup> ), мг/л	521.00	2965.90
содержание магния (Mg <sup>2+</sup> ), мг/л	705.30	730.0
содержание натрия (Na <sup>+</sup> ), мг/л	4373.77	12748.98
содержание калия (K <sup>+</sup> ), мг/л	99.74	49.93
содержание железа (Fe <sup>3+</sup> ), мг/л	0.15	26.60
содержание хлоридов (Cl <sup>-</sup> ), мг/л	10724.0	32366.0
содержание сульфатов (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), мг/л	2640.18	80.65
содержание карбонатов (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ), мг/л	отс.	отс.
суммарная минерализация, мг-л	19724.0	62069.0
тип воды по Сулину	Cl-Ca	Cl-Ca
общая жесткость воды, мг-экв/л	64.0	200.0
содержание нефтепродуктов, мг/л	не обн.	3.19

Суммарная минерализация и общая жесткость морской H<sub>2</sub>O в (3,1-3,5) раз меньше, чем в двух других типах воды. Отсутствие в морской воде H<sub>2</sub>S, а также низкое содержание нефтепродуктов в сточной H<sub>2</sub>O исключают образование FeS и повышение коррозионной активности ЖГ. Поэтому предпочтительнее использовать морскую и сточную H<sub>2</sub>O.

Исследование физико-химических характеристик соли месторождения Оймаша (таблица 2) показали, что соль Оймаша не слеживается, не комкуется, размер комочков не >1 см.

Таблица 2 – Физико-химические характеристики соли месторождения Оймаша

Наименование показателя	Техническая соль «Оймаша»	
	морская	сточная
влажность, %	1.01	
слеживаемость	не склонен к слеживанию	
насыпная плотность, тн/м <sup>3</sup>	0.7	
тип воды для приготовления растворов	морская	сточная
растворимость в воде, %	98.22	95.97
расход соли для насыщения, кг/т	247.0	245.0
плотность насыщенного раствора при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	1190	1163
массовая доля щелочноземельных катионов (Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> ), %	отс.	отс.
массовая доля нерастворимых веществ, %	0.45	0.54
температура застывания, °C	-14	-14
совместимость с водой	образуется слабо мутный раствор белого цвета	образуется слабо мутный раствор белого цвета

Растворимость соли в морской H<sub>2</sub>O на 2.25 % выше, чем в сточной H<sub>2</sub>O. Максимальная плотность растворов ЖГ на основе морской (1190 кг/м<sup>3</sup>) и сточной (1163 кг/м<sup>3</sup>) H<sub>2</sub>O достигается при равном расходе соли (247-245 кг/т). В солевых растворах содержание нерастворимых веществ (НВ) не превышает 0.6 %, что исключает риски отложения солей. Температура кристаллизации солевых растворов (-14°C) соответствует температуре хранения и транспортировки ЖГ (-15°C). Исследуемая соль совместима с обоими типами H<sub>2</sub>O и при растворении образует слабо мутные растворы.

Гравиметрическим методом изучена V<sub>корр</sub> в водопроводной, сточной, морской и смешанной (сточная с морской H<sub>2</sub>O) воде (таблица 3). Смешанную воду в соотношении сточная H<sub>2</sub>O: морская H<sub>2</sub>O = 2:1 использовали в целях снижения дефицита пресной воды. Выявлено, что наиболее высокая V<sub>корр</sub> в морской H<sub>2</sub>O, которая в 1.8 раза выше, чем в водопроводной и смешанной воде и в 2.3 раза больше по сравнению со сточной H<sub>2</sub>O, т.е. V<sub>морская</sub> > V<sub>смешанная</sub> > V<sub>водопроводная</sub> > V<sub>сточная</sub>.

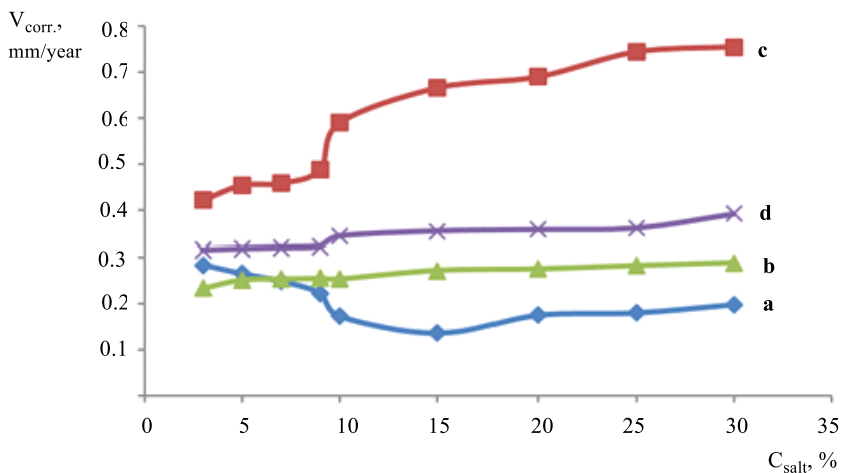
На рисунке приведены результаты изменения скорости коррозии в зависимости от концентрации соли Оймаша во всех типах вод. В водопроводной воде с увеличением концентрации соли скорость коррозии падает, достигая минимума (0.136 мм/год) при 15% соли (рисунок, а). Далее с повышением концентрации соли скорость постепенно увеличивается до значения 0.198 мм/год при высокой концентрации соли (30%). Причем, скорость коррозии в водопроводной воде без добавки соли (0.338 мм/год) в 2.5 раза выше, чем в растворе с 15 % ее содержанием.

**Таблица 3** – Скорость коррозии в используемых водах без добавки соли Оймаша

Тип воды	Потеря массы $\Delta m, \text{г}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$V_{\text{корр}}, \text{г/см}^2 \cdot \text{сут}$	$V_{\text{корр}}, \text{мм/год}$
водопроводная	0.0519	1.000	0.305	0.338
сточная	0.0407	1.000	0.235	0.261
морская	0.1350	1.012	0.184	0.601
смешанная	0.0435	1.000	0.306	0.340

В сточной воде (рисунок, **b**) с увеличением концентрации соли скорость коррозии практически не меняется. Однако при высокой концентрации соли (30 %) наблюдается увеличение скорости коррозии всего на 0.054 мм/год по сравнению с раствором с низкой концентрацией (3%). В области низких концентраций соли (3-5%) скорость коррозии в сточной воде меньше на 0.05-0.013 мм/год по сравнению с водопроводной водой, а при более высоких концентрациях соли (10-30%) – больше на 0.08-0.136 мм/год. Причем скорость коррозии в указанном растворе на 0.021 мм/год выше, чем в сточной воде без добавки соли Оймаша (0.261 мм/год).

Кривая **d** на рисунке отражает зависимость влияния концентрации соли на скорость коррозии в смешанной воде и носит аналогичный характер кривой зависимости  $V_{\text{корр}}$  в сточной воде (рисунок, **b**).



**Рисунок** – Зависимость скорости коррозии от концентрации соли Оймаша в различных водах: (a) – водопроводная, (b) – сточная, (c) – морская, (d) – смешанная.

Показано, что скорость коррозии в смешанной соледержащей воде незначительно повышается в области концентрации соли от 10-12%. Дальнейшее увеличение концентрации соли до 25% практически не оказывает влияние на  $V_{\text{корр}}$ . Свыше указанной концентрации наблюдается тенденция к росту  $V_{\text{корр}}$ . Скорость коррозии при низкой концентрации соли

(3%) уменьшается на 0.0117 мм/год по отношению к контрольному опыту (0.340 мм/год).

Коррозионная активность в морской воде с концентрацией соли Оймаша равной 3-10% уменьшается лишь на 0.011-0.002 мм/год по сравнению с контрольным опытом (0.601 мм/год), а с дальнейшим повышением  $C_{\text{соли}}$  скорость коррозии возрастает и приближается к значению контрольного опыта. На кривой зависимости скорости коррозии (рисунок, е) в растворе с 5% содержанием соли наблюдается небольшой максимум, а в области с 10-12% - значительный подъем кривой. В области высоких концентраций соли (15-30%) кривая зависимости скорости коррозии характеризуется небольшой тенденцией к росту.

Среди всех исследуемых типов вод наиболее высокая скорость коррозии наблюдается в морской воде (рисунок, е), которая во всем исследуемом интервале концентраций соли Оймаша выше в 1.3-3.8 раза, чем в водопроводной (рисунок, а), смешанной (рисунок, д) и сточной (рисунок, в) водах.

Скорость коррозии в водах с добавкой соли Оймаша увеличивается в ряду:  $V_{\text{морская}} > V_{\text{смешанная}} > V_{\text{водопроводная}} > V_{\text{сточная}}$ ; и в растворах с низким содержанием соли:  $V_{\text{морская}} > V_{\text{смешанная}} > V_{\text{сточная}} > V_{\text{водопроводная}}$ .

### 3. Экспериментальная часть

Исследования проводили гравиметрическим методом при комнатной температуре по стандартной методике [10]. Для проведения экспериментов использовали природную соль месторождения Оймаша (техническая соль, NaCl), воду водопроводную, сточную (закачиваемую в нефтяные пласты сточную воду), морскую (воду Каспийского моря, поступающую с расстояния 146 км по стальному водоводу на месторождение Узень) и смешанную воду (смесь сточной и морской воды).

Испытания для определения совместимости водно-солевых систем проводят в стеклянной прозрачной химической посуде с пробкой при комнатной температуре. Раствор с солевыми растворами интенсивно перемешивают встряхиванием. Признаком совместимости испытуемых растворов является отсутствие после тщательного перемешивания расслоения или осадкообразования. Оценка производится визуально на фоне листа белой бумаги в проходящем свете сразу после приготовления и периодически в течение интервала времени от 2 ч до 3 сут. Определение нерастворимых осадков произведено по методике [8]. Насыпная плотность соли Оймаша определялась по методике [9].

Массовую долю влаги определяли по методике [11], а присутствие щелочно-земельных металлов в солях по методике [12].

### 4. Заключение

Показано влияние типа воды на коррозионные свойства жидкости глушения. Установлено, что соль Оймаша повышает плотность исследуемых типов вод и не усиливает их коррозионные свойства. Определены допустимые концентрации соли для приготовления

композиционных систем. Выявлено, что наиболее высокая  $V_{\text{корр}}$  в морской  $\text{H}_2\text{O}$ , которая в 1.8 раза выше, чем в водопроводной и смешанной воде и в 2.3 раза больше по сравнению со сточной  $\text{H}_2\text{O}$ .

**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.

### Сведения об авторах:

Кайынбаева Раушан Алибековна – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник; e-mail: raushan\_1972@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2385-0839>

Джусипбеков Умирзак Жумасилович – член-корр НАН РК, профессор, доктор технических наук, заведующий лабораторией химии удобрений и солей; e-mail: [jussipbekov@mail.ru](mailto:jussipbekov@mail.ru); ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2354-9878>

Чернякова Раиса Михайловна – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник; e-mail: [chernyakova1947@mail.ru](mailto:chernyakova1947@mail.ru);

Султанбаева Гита Шамиловна – кандидат технических наук; старший научный сотрудник, e-mail: [sultanbaeva@mail.ru](mailto:sultanbaeva@mail.ru); ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-1413-7986>

Кожабекова Назым Нургудыровна – кандидат химических наук, младший научный сотрудник, e-mail: [kojabekova@mail.ru](mailto:kojabekova@mail.ru); ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7657-140>

Агатаева Актolkын Абдуалиевна – PhD, научный сотрудник, e-mail: [aktolkynabdual@gmail.com](mailto:aktolkynabdual@gmail.com); ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-6920-4795>

Шакирова Айнура Кызырбековна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник; e-mail: [sh\\_ainura1029@mail.ru](mailto:sh_ainura1029@mail.ru) ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1371-4700>

### Список литературы

1. Басарыгин Ю.М., Будников В.Ф., Булатов А.И., Проселков Ю.М. *Технологические основы освоения и глушения нефтяных и газовых скважин*. Москва. Недра, **2001**, 543. <https://www.geokniga.org/books/19618> (accessed on 2 February 2022).

2. Зейгман Ю.В. *Физические основы глушения и освоения скважин. Учебное пособие*. Уфа. Издательство УГНТУ, **1996**. 78. <https://search.rsl.ru/ru/record/01001753391> (accessed on 2 February 2022).

3. Булатов А.И., Макаренко П.П., Будников В.Ф., Басарыгин Ю.М. *Теория и практика заканчивания скважин: в 5 т.* Москва. Недра, **1998**, 5. 113. <https://www.twirpx.com/file/958974/> (accessed on 2 February 2022).

4. Горбунов А.Т., Тропин Э.Ю., Бочкарев В.К. Некоторые важные аспекты применения растворов для глушения скважин. *Интервал*, **2002**, 10, 70-76. <https://earthpapers.net/razrabotka-i-issledovanie-tehnologiy-ogranicheniya-i-likvidatsii-vodopeskoproyavleniy-v-neftyanyh-skvazhinah> (accessed on 2 February 2022).

5. Малютин С.А., Глущенко В.Н., Ибатуллина И.В., Черыгова М.А., Дингес В.Ю. Исследование характеристик водно-солевых жидкостей глушения на основе натриевых, кальциевых и магниевых солей. *Материалы I Международной научно-практической конференции «Нефтепромысловая химия», Москва, 2014*, 14. <https://docplayer.com/53647899-Cherygova-mariya-aleksandrovna.html> (accessed on 2 February 2022).

6. Гайворонский А.А., Цыбин А.Л. *Крепление скважин и разобщение пластов*. Москва, Недра, **1981**, 367. [https://rusneb.ru/catalog/004508\\_000035\\_\\_sakh\\_ounb\\_M3\\_490577/](https://rusneb.ru/catalog/004508_000035__sakh_ounb_M3_490577/) (accessed on 2 February 2022).

7. Ибрагимов Г.З., Сорокин В.А., Хисамутдинов Н.И. *Химические реагенты для добычи нефти*. Москва, Недра, Москва, Недра, **1986**, 240. <https://www.twirpx.com/file/403834/> (accessed on 2 February 2022).

8. ГОСТ 24024.2-80. *Метод определения нерастворимых в воде веществ*. Москва, Стандартинформ, **1981**, 8. <https://rosstandart.msk.ru/gost/001.071.060.010/gost-24024.2-80/>

9. ГОСТ 8269.0-97. *Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний*. Москва, Стандартинформ, **2018**, 56. <https://docs.cntd.ru/document/1200003066> (accessed on 2 February 2022).

10. ОСТ 39-099-79. *Ингибиторы коррозии. Метод оценки эффективности защитного действия ингибиторов коррозии в нефтепромысловых сточных водах*. Москва, Стандартинформ, **1983**, 22. <https://files.stroyinf.ru/Index2/1/4293822/4293822809.htm> (accessed on 2 February 2022).

11. *Методические указания. Определение массовой доли влаги в пищевых продуктах при оценке качества сырья, полуфабрикатов и готовых изделий*. Красноярск, **2006**, 10. [http://www.kgau.ru/sveden/2017/ipp/metod\\_190402\\_ukr\\_25.pdf](http://www.kgau.ru/sveden/2017/ipp/metod_190402_ukr_25.pdf) (accessed on 2 February 2022).

12. ГОСТ 26428-85. *Почвы. Методы определения кальция и магния в водной вытяжке*. Москва, Стандартинформ, **1985**, 8. <https://docs.cntd.ru/document/1200023489> (accessed on 2 February 2022).

### Түйіндеме

## ОЙМАШ ТҰЗЫ -Н<sub>2</sub>О» ЖҮЙЕСІНІҢ КОРРОЗИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ СУ ТҮРЛЕРІНІҢ ӘСЕРІ

*Қайыңбаева Р.Ә.\**, *Жүсіпбеков Ө.Ж.*, *Чернякова Р.М.*, *Султанбаева Г.Ш.*,  
*Қожабекова Н.Н.*, *Азатаева А.А.*, *Шакирова А.К.*

*АҚ «Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты», Алматы, Қазақстан*  
E-mail: raushan\_1972@mail.ru

Сөндіру ұнғымаларға әсер етудің ең кең тараған түрі, ол қауіпсіз және ақаусыз профилактикалық қызмет көрсетуді қамтамасыз ететін арнайы сөндіру сұйықтықтарын (ЖТ) таңдау, дайындау және ұнғымаға айдау бойынша шаралар кешенінен тұрады. Оймаш кен орнының табиғи тұзын сөндіру сұйықтықын дайындауға арзан шикізат ретінде қарастыруға болады. Жұмыста Ст 3 маркалы болаттың коррозияға төзімділігіне сулардың түрі мен Оймаш тұзының концентрациясының әсерін зерттеуге арналған. Зерттеулер стандартты әдіс бойынша бөлме температурасында гравиметриялық әдіспен жүргізілді. Оймаш тұзының химиялық талдауы Оймаш тұзының түйіршіктенбейтінін, ондағы кесектердің мөлшері >1 см емес екенін көрсетті. Тұздың теңіз Н<sub>2</sub>О-дағы ерігіштігі, ағызынды Н<sub>2</sub>О салыстырғанда 2,25% жоғарылығы анықталды. Сөндіру сұйықтығының максималды тығыздықты ерітінділерін теңіз суында (1190 кг/м<sup>3</sup>) және ағызынды Н<sub>2</sub>О (1163 кг/м<sup>3</sup>) тығыздығына жетеді оған жұмсалған тұз (247-245 кг/т) құрайды. Тұз ерітінділерінің құрамында ерімейтін заттар мөлшері 0,6%-дан аспайды, бұл тұздың шөгуге қауіпін жояды. Оймаш тұзының қатысында әртүрлі су түрлерінің болаттың коррозиялық әрекетіне әсері бойынша жүргізілген зерттеулер V<sub>корр</sub> коррозиясының ең жоғары жылдамдығы теңіздегі Н<sub>2</sub>О-да байқалатынын көрсетті, ол аралас суға қарағанда 1,8 есе және ағызынды Н<sub>2</sub>О 2,3 есе жоғары. Оймаш тұзы қосылған сулардағы коррозия жылдамдығы келесі ретпен артады: V<sub>теңіз</sub> > V<sub>аралас</sub> > V<sub>қалдық</sub> > V<sub>кұбыр</sub>.

**Түйінді сөздер:** Оймаш тұзы, құбыр суы, теңіз суы, ағызынды су, сөндіру сұйықтығы, коррозия жылдамдығы

### Abstract

## INFLUENCE OF THE TYPE OF WATER ON THE CORROSION PROPERTIES OF THE "OIMASH SALT -H<sub>2</sub>O " SYSTEM

*R.A. Kaiynbayeva\*, U.Zh. Jussipbekov, R.M. Chernyakova, G.Sh. Sultanbayeva, N.N. Kozhabekova, A.A. Agataeva, A.K. Shakirova*  
JSC "Institute of European Sciences named after A.B. Bekturov", Almaty, Kazakhstan  
E-mail: raushan\_1972@mail.ru

Jumming is the most widespread type of action on wells, which is a set of measures for selecting, preparation and injecting into the well special muffling fluids (M(J)F) that ensure safe and safe preventive work. The natural salt of the Oimasha deposit can be considered as a cheap raw material component for the preparation of a dampening fluid. The work focuses on the influence of water type and Oimash salt concentration on steel corrosion resistance of Art. 3 brand. Chemical analysis of Oimash salt showed that Oimasha salt does not cake, does not lump, the size of lumps does not > 1 cm. The solubility of the salt in marine H<sub>2</sub>O is 2.25% higher than in waste H<sub>2</sub>O. The maximum density of H<sub>2</sub>O solutions based on marine (1,190 kg/m<sup>3</sup>) and waste (1,163 kg/m<sup>3</sup>) H<sub>2</sub>O is achieved with equal salt consumption (247-245 kg/t). In saline solutions, the content of insoluble substances does not exceed 0.6%, which eliminates the risk of salt deposits. Studies on the influence of different water types on corrosion behaviour of steel in the presence of Oimash salt have shown that the highest V<sub>corrosion</sub> rate is observed in marine H<sub>2</sub>O, which is 1.8 times higher than in mixed water and 2,3 times more than wasted H<sub>2</sub>O. The corrosion rate in waters with the addition of Oimash salt increases in the following order: V<sub>marine</sub> > V<sub>mixed</sub> > V<sub>waste</sub> > V<sub>tap</sub>.

**Key words:** Oimash salt, tap water, sea water, waste water, jumming liquid, corrosion rate

## References

1. Basarygin Yu.M., Budnikov V.F., Bulatov A.I., Proselkov Yu.M. *Tekhnologicheskie osnovy osvoeniya i glusheniya neftyanyh i gazovyh skvazhin* (Technological bases of development and jamming of oil and gas wells). Moscow, Nedra, **2001**. 543. (in Russ.). (accessed on 2 February 2022).
2. Zeigman Yu. V. *Fizicheskie osnovy glusheniya i osvoeniya skvazhin* (Physical bases of jamming and development of wells: textbook). Ufa: UGNTU Publishing House, **1996**. 78. (in Russ.). <https://search.rsl.ru/ru/record/01001753391> (accessed on 2 February 2022).
3. Bulatov A.I., Makarenko P.P., Budnikov V.F., Basarygin Yu. *Teoriya i praktika zakanchivaniya skvazhin v 5 t.* (Theory and practice of well completions). Moscow, Nedra, **1998**, 5, 113. (in Russ.). <https://www.twirpx.com/file/958974/> (accessed on 2 February 2022).
4. Gorbunov A.T., Tropin E.Yu., Bochkarev V.K. *Nekotorye vazhnye aspekty primeneniya rastvorov dlya glusheniya skvazhin* (Some important aspects of the use of solutions for jamming wells). Interval, **2002**, 10, 70-76. (in Russ.). <https://earthpapers.net/razrabotka-i-issledovanie-tehnologiy-ogranicheniya-i-likvidatsii-vodopeskoproyavleniy-v-nefityanyh-skvazhinah> (accessed on 2 February 2022).
5. Malyutin S.A., Glushchenko V.N., Ibatullina I.V., Cherygova M.A., Dinges V.Yu. *Issledovanie harakteristik vodno-solevyh zhidkostey glusheniya na osnove natrievykh, kal'ciyvykh i magnievvykh soley. Materialy I Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii "Neftepro-*

*myslovaya himiya*" (Study of the characteristics of water-salt jamming liquids based on sodium, calcium and magnesium salts. *Trans. of the International Scientific and Practical Conference "Petroleum Chemistry"*). Moscow, **2014**, 14. (in Russ.). (accessed on 2 February 2022).

6. Gaivoronsky A.A., Tsybin A.L. *Kreplenie skvazhin i razobshchenie plastov* (Clamping of wells and separation of layers). Moscow, Nedra, **1981**, 367. (in Russ.). [https://rusneb.ru/catalog/004508\\_000035\\_\\_sakh\\_ounb\\_M3\\_490577](https://rusneb.ru/catalog/004508_000035__sakh_ounb_M3_490577) (accessed on 2 February 2022).

7. Ibragimov G.Z., Sorokin V.A., Khisamutdinov N.I. *Himicheskie reagenty dlya dobychi nefi* (Chemical reagents for oil production). Moscow, Nedra, **1986**, 240. (in Russ.). <https://www.twirpx.com/file/403834/> (accessed on 2 February 2022).

8. *GOST 24024.2-80. Metod opredeleniya nerastvorimyyh v vode veshchestv* (Method for determination of substances insoluble in water). Moscow, Standartinform Publ., **1981**, 8. (in Russ.). <https://rosstandart.msk.ru/gost/001.071.060.010/gost-24024.2-80/> (accessed on 2 February 2022).

9. *GOST 8269.0-97 Shcheben' i gravij iz plotnyh gornyyh porod i othodov promyshlennogo proizvodstva dlya stroitel'nyh rabot. Metody fiziko-mekhanicheskikh ispytaniy* (Crushed stone and gravel from dense rocks and industrial waste for construction work. *Methods of physical and mechanical tests*). Moscow, Standartinform Publ., **2018**, 56. (in Russ.). <https://docs.cntd.ru/document/1200003066> (accessed on 2 February 2022).

10. *OST 39-099-79. Ingibitory korrozii. Metod ocenki effektivnosti zashchitnogo dejstviya ingibitorov korrozii v nefjepromyslovyh stochnyh vodah* (Corrosion Inhibitors. Method for evaluating the effectiveness of the protective action of corrosion inhibitors in oil field waste water). Moscow, Standart inform Publ., **1983**, 22. (in Russ.). (accessed on 2 February 2022).

11. *Metodicheskie ukazaniya. Opredelenie massovoj doli vlagi v pishchevyh produktah pri ocenke kachestva syr'ya, polufabrikatov i gotovyh izdelij* (Methodical instructions. Determination of the mass fraction of moisture in food products in assessing the quality of raw materials, semi-finished products and finished products). Krasnoyarsk, **2000**, 10. (in Russ.). (accessed on 2 February 2022).

12. *GOST 26428-85. Pochvy. Metody opredeleniya kal'ciya i magniya v vodnoj vytyazhke* (Soils. Methods for determination of calcium and magnesium in water extract). Moscow, Standartinform Publ., **1985**, 8. (in Russ.). <https://docs.cntd.ru/document/1200023489> (accessed on 2 February 2022).



**Chemical Journal of Kazakhstan**

ISSN 1813-1107, eISSN 2710-1185

<https://doi.org/10.51580/2022-1/2710-1185.54>

Volume 1, Number 77 (2022), 25-36

УДК 544.6:544.653.22

**ELECTROCHEMICAL DISSOLUTION OF TITANIUM ELECTRODES  
POLARIZED BY ALTERNATING CURRENT IN A HYDROBROMIC  
ACID AQUEOUS SOLUTION****Nurdillayeva R.N.<sup>1\*</sup>, Bayeshov A.<sup>2</sup>, Abdikerim A.Zh.<sup>1</sup>, Zhylysbayeva G.N.<sup>1</sup>**<sup>1</sup>*Khoja Akhmet Yassawi International Kazakh-Turkish University, Turkistan, Kazakhstan;*<sup>2</sup>*“D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry” JSC, Almaty, Kazakhstan.**E-mail: raushan.nurdillayeva@ayu.edu.kz*

**Abstract.** The work shows the patterns of electrochemical dissolution of titanium electrodes polarized by alternating current in an aqueous solution of hydrobromic acid. The current density (200-1200 A/m<sup>2</sup>), hydrobromic acid concentration (1.0-5.0 M), electrolysis duration (0.25-2.0 hours), and electrolyte temperature depend on the current rate of the titanium electrode in the alternating current source (20°C-80°C) were considered. The maximum value of current yield was obtained at a current density of 400 A/m<sup>2</sup> when titanium electrodes were polarized by an alternating current and it was recorded that the current yield is reduced at a high current density. It is shown that the current output for titanium increases directly proportional to the concentration of hydrogen bromide, i.e., hydrogen ion content. The order of the reaction which occurs during the electrolysis of hydrobromic acid is determined. It is proved that the current output of dissolving titanium in the alternating current source decreases when the electrolysis time is increased, as the electrolysis products in the electrolyte settle down on the electrode surface. It is shown that as the temperature of the electrolyte solution is increased, the current output value for dissolving titanium rises to 48%. The activation energy determined according to the temperature kinetic regime was 17.76 kJ/mol, the process was carried out according to the diffusion-kinetic regime. It was shown that titanium is dissolved in hydrobromic acid aqueous solution to form titanium (III) ions. The influence of the main parameters on the electrochemical dissolution of a polarized alternating current titanium electrode in hydrobromic acid is investigated and effective ways of titanium dissolution are considered.

**Keywords:** titanium electrode, hydrobromic acid, alternating current, current output, electrolysis, current density

---

**Citation:** Nurdillayeva R.N., Bayeshov A., Abdikerim A.Zh., Zhylysbayeva G.N. Electrochemical dissolution of titanium electrodes polarized by alternating current in a hydrobromic acid aqueous solution. *Chem. J. Kaz.*, **2022**, *1(77)*, 25-36. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-1/2710-1185.54>.

## **1. Introduction**

Currently, titanium and its alloys are of great interest due to their important mechanical properties such as high strength and flexibility, low elastic modulus characteristics, corrosion resistance, and biocompatibility [1-2].

The corrosive properties of titanium are characterized by the fact that its surface is covered by a passive film of titanium dioxide which prevents metal from further oxidation while interacting with water or atmospheric air [3]. The physicochemical properties of the passive film are influenced by the electrolysis conditions, the composition of the electrolyte [4] and the pH of the solution [5], and the electric polarization [6].

In recent years, there has been increasing interest in experimental work to study and determine the dissolution patterns of the titanium electrode in various aqueous solutions. The properties of electrodes made of titanium powders and catalytically active titanium-based material in an aqueous solution of hydrochloric acid were studied using the voltammetric method. Electrochemical sensors have developed new methods for treating titanium used in gas-diffusion electrodes, and as a result, it was found that metallic titanium in the potential range of 0.5-1.7 can act as a conductor for catalytically active materials in  $\text{HClO}_4$  solutions [7]. The methods of cyclic voltammetry and potentiometry were used to study electrochemical processes occurring on the surface of a porous titanium electrode in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  acid with heavy metal ions, as a result of which it was shown that titanium metal has limited corrosion properties in phosphate acid solutions [8-9]. In citric acid with a pH value of 2.0, containing halogen ions, the property of Ti and  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$  alloys was investigated by voltammetric method, and a passive state at the electrode surface in the presence of chloride, bromide, and iodide ions were established. However, it was observed that the primary passive film on the electrode surface dissolves under the influence of fluoride ions [10]. Corrosion properties of the oxide film formed on the surface of titanium metal under anodic current in acid  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and acid  $\text{H}_3\text{PO}_4$  solutions were studied by the methods of potentiodynamic polarization and scanning electron microscopy. The study proved that the oxide layer formed on the surface of the titanium electrode is thin and amorphous [11]. To determine the electrochemical properties of titanium metal, there were conducted an experiment consisting of two stages which determine the influence of alternating current on the corrosion properties of the titanium in a solution containing halogen ions as a result, good metal surface solubility was observed under the action of low-voltage alternating current in HCl and HBr acid solutions [12]. The cathodic property of Ti (III) ions in NaCl-2CsCl melt is determined by cyclic voltammetry and chronopotentiometry methods in the presence of a tungsten electrode and it is shown that the reduction of Ti (III) ion is an irreversible process consisting of two diffusion-controlled stages [13]. The effect of 1.0 m chloric acid solution  $\text{HClO}_4$  containing fluoride ions on the corrosion properties of titanium metal has been studied by potentiodynamic polarization methods. As a result, the influence of the concentration of fluoride ions on the electrochemical dissolution of the oxide film formed on the surface of titanium was observed [14]. The aggressive halogenated medium was also studied

in the presence of a passivator in acidic solutions of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{HCl}$  to determine the electrochemical and corrosion properties of  $\text{Ti}$  and its compounds. The study proved that the passivity plays an important role in slowing down the corrosion of titanium metal in an acid solution [15]. To study the electrochemical properties of the oxide film formed in titanium and alloys, a potentiostatic anodization process in  $\text{HBr}$  solution was performed. The study proved that titanium metal tends to form a thick layered oxide film compared to its alloy [16]. Polarization of titanium electrode in solution containing 1.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fluoride ions was studied by dynamic voltammetry, resulting in a 3D electrochemical map that comprehensively characterizes the formation and transformation of new products in the dissolution process [17].

Our earliest research result reveals that the titanium electrode polarized by non-stationary currents can form titanium (III) ions in solutions with sulfate-, chloride-, phosphate-[18], fluoride-[19] ions. In our previous studies, it was established the regularities and mechanisms of electrochemical dissolution of titanium via taking cyclic and anodic potentiodynamic polarization curves in potassium bromide solution oxidized by sulfuric acid. [20]. In addition, the effects of direct and alternating current in an aqueous solution of 1.0 M potassium bromide oxidized with 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution were comparatively studied [21-22].

Having analyzed scientific papers on the study of the electrochemical properties of titanium and titanium-based alloys in the scientific database, it was found that the electrochemical properties of the titanium electrode in bromic acid solutions have not been fully studied. In this regard, the present study examined the patterns of electrochemical dissolution of titanium in an aqueous solution of hydrobromic acid on an alternating current source.

## 2. Experimental Part

In this work, to study the dissolution of the titanium electrode in hydrobromic acid, the electrolysis mode with connection to an alternating current source was used. The experiment was performed on a glass electrolyzer without electrode space. Two titanium plates paired as working electrodes were used in the study. Aqueous  $\text{HBr}$  acid solutions of different concentrations were used as electrolytes. Before each experiment, the titanium electrodes were cleaned with sandpaper, washed with distilled water, and dried. The study considered the influence of the main electrochemical parameters: current density, electrolyte concentration, solution temperature, and duration electrolysis on the current dissolution rate of titanium.

Preliminary studies revealed that titanium electrodes dissolved during alternating current electrolysis to form purple trivalent titanium ions.

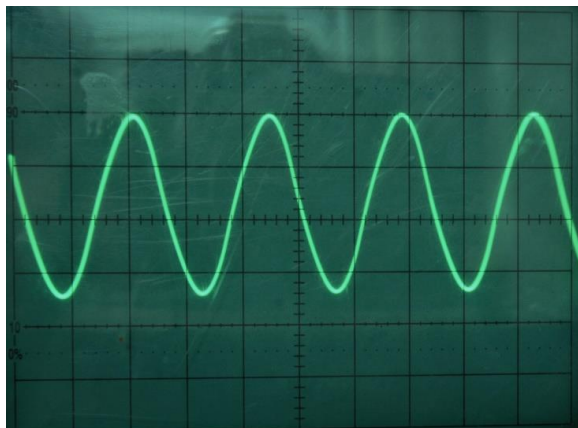
The current output (CO) of titanium dissolution polarized by alternating current was calculated by determining the dissolved mass of the electrodes during the anodic half-period of alternating current.

Qualitative analysis of the electrolyte composition is used in the electrochemical dissolution of titanium in hydrobromic acid solution. It is known that solutions of titanium (III) salts have purple color. The formed titanium (III)

ions are gradually oxidized in the atmosphere to the valence state (IV). Titanium ions were quantitatively studied using the colorimetric method. The concentration of titanium ions was determined by constructing a standard calibration curve. During electrolysis, the mass of dissolved titanium electrodes was determined.

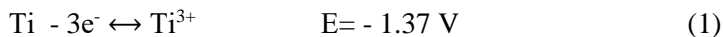
### 3. Results and discussion

Previous research results revealed that titanium is insoluble during anodic polarization because of titanium dioxide films which prevent it from electrolysis dissolution [19]. This research results show that titanium is dissolved intensively when polarized by alternating current. When titanium is covered with oxide layer is affected by alternating current, there occur cathodic and anodic processes on the surface of titanium electrode (Figure 1). When titanium is polarized by an alternating current at 50 Hz frequency, TiO<sub>2</sub> oxide layer is reduced at cathodic half period, and titanium is dissolved at anodic half period. As a result, titanium electrodes are dissolved and trivalent titanium ions and bromides are formed.



**Figure 1** – Oscillogram current-time passing alternating current with a frequency of 50 Hz in hydrobromic acid.

When titanium electrodes are polarized with an alternating current in hydrobromic acid solution during the half-cycle of the anode, an oxidation reaction takes place and titanium (III) ions are formed (1<sup>st</sup> reaction):



During the cathodic half-cycle period, hydrogen ions are discharged (2<sup>nd</sup> reaction):



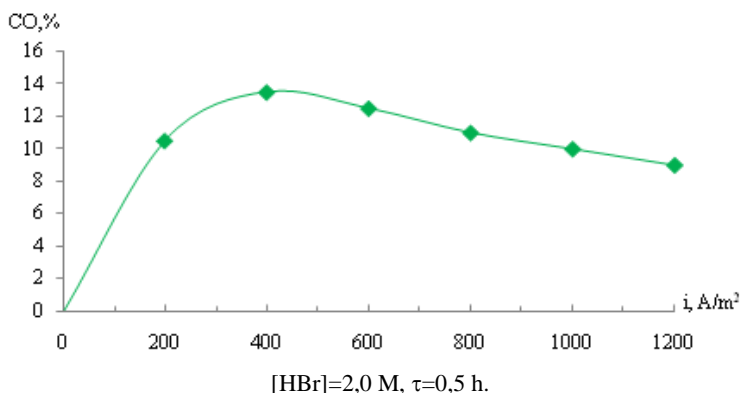
Titanium (III) ions in solution react with bromide ions to form titanium (III) bromide (3<sup>rd</sup> reaction):



Titanium ions formed in an aqueous solution of hydrogen bromide gradually pass into the tetravalent state.

The effect of current density on the electrochemical dissolution of a titanium electrode in an aqueous solution of hydrobromic acid in the alternating current mode is considered (Figure 2). The study showed that at a current density value of 200-400 A/m<sup>2</sup>, the current output (CO) has high values, and within 600-1200 A/m<sup>2</sup>, a decrease in current output. These data indicate that the titanium electrode dissolves much better than at high current densities. This can be explained by the fact that at high current densities, an oxide film is formed on the surface of the titanium electrode, which prevents titanium from dissolving.

The output increases at current densities up to 400 A/m<sup>2</sup> according to the Tafel equation, and at high current densities, it decreases due to the coating of the surface of titanium electrodes with oxide films.



**Figure 2** – The current density effect on the current output of titanium dissolution is polarized by alternating current.

The effect of hydrobromic acid concentration on the electrochemical dissolution of a titanium electrode polarized by alternating current was studied (Figure 3). As a result, it was shown that with an increase in the concentration of hydrobromic acid in the range of 1.0–5.0 M, the current output also increases from 6% to 22%. The reaction order of electrochemical dissolution of titanium in hydrobromic acid is calculated, accounting for 0.85 (table 1).

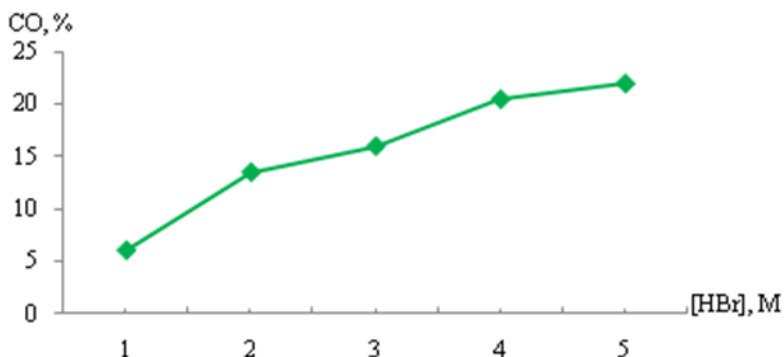
**Table 1** - Calculation results of electrochemical reaction sequence in hydrobromic acid

№	C, M	CO, %	lgC=x	lgCO=y	$x^2$	x·y
1	1	6	0	0.778	0	0
2	2	13.5	0.301	1.13	0.09	0.34
3	3	16	0.477	1.2	0.288	0.574
4	4	20.5	0.602	1.31	0.363	0.7936
5	5	22	0.699	1.34	0.488	0.94
Σ	-	-	2.079	5.758	1.169	2.647

Reaction sequence was calculated using values in 1<sup>st</sup> table

$$b = \frac{n\sum xy - \sum x \cdot \sum y}{n\sum x^2 - (\sum x)^2} = \frac{5 \cdot 2.647 - (5.758 \cdot 2.079)}{5 \cdot 1.169 - (2.079)^2} = 0.85$$

Preliminary experiments have shown that the titanium electrode is chemically insoluble in hydrogen bromide concentrations in the range of 2.0-5.0 M.



$i_{Ti}=400 \text{ A/M}^2, \tau=0,5 \text{ h}$

**Figure 3** – Hydrobromic acid concentration effect on current output of titanium electrode dissolution polarized by alternating current.

The influence of the electrolysis time on the dissolution of the titanium electrode in hydrobromic acid in the presence of alternating current is considered. As shown from Table 2, the current output of the titanium electrode decreases with increasing electrolysis time. This phenomenon can be explained by the fact that as the electrolysis time increases, accumulated titanium ions are formed and concentration inhibition occurs.

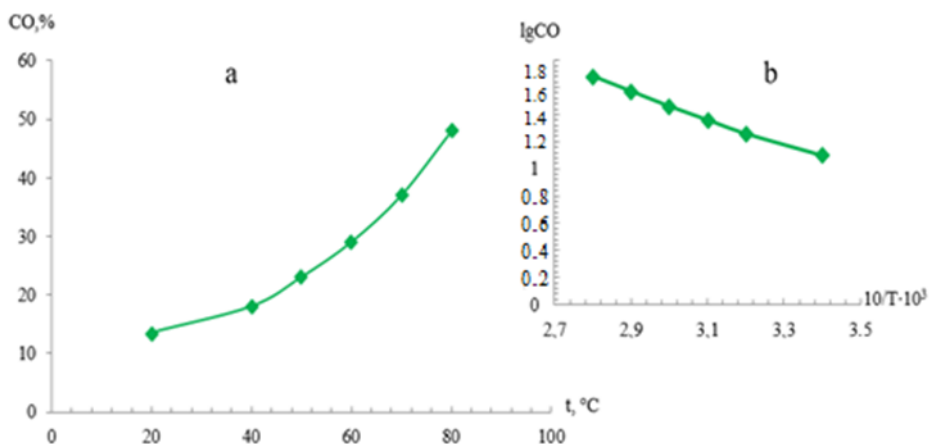
**Table 2** – The electrolysis duration effect on current output of titanium electrode dissolution polarized by alternating current,  $i=400 \text{ A/M}^2, [\text{HBr}]=2,0 \text{ M}$

$\tau, \text{ h.}$	0.25	0.5	1.0	1.5	2
CO, %	15.0	13.5	12.5	12.0	11.0

The effect of temperature on the electrochemical dissolution of a titanium electrode polarized by the alternating current is considered (Figure 4, a). The current output of the titanium electrode increases from 13.5% to 48% in the temperature range of 20°C-80°C for hydrobromic acid. An increase in the rate of a chemical reaction with an increase in the temperature of the solution is a natural phenomenon. The activation energy value determined by the temperature-kinetic

method ( $\lg CO - 1/T \cdot 10^3$ ) was 17.76 kJ/mol (Figure 4, b; Table 3). This value showed that the electrochemical process proceeds in the diffusion-kinetic mode.

It should be noted that titanium electrodes are chemically dissolved in an aqueous solution of hydrobromic acid at a temperature of 60°C, 0.0005 g, and at 80°C, 0.001 g each.



$i=400 \text{ A/M}^2$ ,  $[\text{HBr}]=2,0 \text{ M}$ ,  $\tau=0.5 \text{ h}$ .

**Figure 4** – The solution temperature effect on the current output of titanium electrode polarized by alternating current (a); Inverse temperature dependence of the current output logarithm of the titanium electrode current (b).

**Table 3** - Results of calculation of the electrochemical reaction mode in hydrobromic acid

№	t, °C	T, K	CO, %	$x = \frac{1}{T} \cdot 10^3$	y = lgCO	x · y	$x^2$
1	20	293	13,5	3.4129	1.130	3.857	11.6479
2	40	313	18	3.1949	1.255	4.01	10.2074
3	50	323	23	3.096	1.361	4.216	9.5852
4	60	333	29	3.003	1.462	4.391	9.018
5	70	343	37	2.9154	1.568	4.572	8.4995
6	80	353	48	2.8328	1.681	4.762	8.0247
Σ	-	-	-	18.455	8.457	25.808	56.9827

Using the values in 3<sup>rd</sup> table the corresponding coefficients were calculated and the values were -0,9364 and 4,2897, respectively (1.2).

$$a = \frac{n \Sigma xy - \Sigma x \cdot \Sigma y}{n \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} = \frac{6 \cdot 25,808 - 18,455 \cdot 8,457}{6 \cdot 56,9827 - (18,455)^2} = -0,9364 \quad (1)$$

$$b = \frac{\Sigma y - a \Sigma x}{n} = \frac{8,457 - (-0,9364) \cdot 18,455}{6} = 4,2897 \quad (2)$$

The equation of a straight line is expressed by 3<sup>rd</sup> equation:

$$y = -0.9364x + 4.2897 \quad (3)$$

The experimental error of the method was determined by 4<sup>th</sup> formula and its value was 0,0063.

$$\sigma = \Sigma(y - (ax + b))^2 = \Sigma(y - ((-0.9364)x + 4.2897))^2 \approx 0.0063 \quad 4)$$

The activation energy of the reaction was determined using these values and its value was 17,76 KJ/mol

$$E_a = -2.33 \cdot 8.314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot (-0.9364) = 17.76 \text{ KJ/mol}$$

The optimal electrochemical solubility of the titanium electrode in an aqueous solution of hydrobromic acid was recorded at a current density of 400 A/m<sup>2</sup>, a concentration of 5.0 M, and a temperature of 60°C. The melting current of titanium electrodes at these parameters was 48%.

#### 4. Conclusion

For the first time in the research work, the patterns of dissolution of titanium electrodes polarized by alternating current in an aqueous solution of hydrobromic acid were studied. The influence of the main parameters on the consumed current of the electrochemical dissolution of a titanium electrode in hydrobromic acid solutions is considered. The study showed that the current output of the titanium electrode slowly decreases with increasing current density and electrolysis time. During the electrochemical dissolution of titanium, it was found that the current output increases directly proportional to the concentration and temperature of hydrobromic acid. It was established that the electrolysis process proceeds in the diffusion-kinetic mode and the order of the reaction was calculated.

The research results showed that a titanium (III) bromide can be synthesized by the polarization of titanium electrodes using an alternating current in an aqueous solution of HBr.

The results of scientific research can be used to improve the treatment of titanium-based wastes and the synthesis of important titanium compounds in production.

**Funding:** The research was conducted at Khoja Akhmet Yassawi International Kazakh-Turkish University as part of initiative research work (State Registration number No0120RKI0185, registered at NCSTE RK).

**Acknowledgements:** The research was carried out in the research laboratory of Ecology and Chemistry Department of the Natural Science Faculty of Akhmet Yassawi University.



**Conflict of Interest:** The authors have no Conflict of Interest declared between the authors requiring disclosure in this article.

### Information about authors:

Nurdillayeva Raushan N. – Candidate of Chemical Science, Professor, Head of Ecology and Chemistry Department of Natural Sciences Faculty, Khoja Akhmet Yassawi International Kazakh-Turkish University, Turkistan, Kazakhstan; E-mail: raushan.nurdillayeva@ayu.edu.kz; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9444-737X>

Bayeshov Abduali – Doctor of Chemical Science, Professor, Academician of the National Academy of Sciences of the Republic Kazakhstan, «D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry» JSC, Almaty, Kazakhstan; E-mail: bayeshov@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0745-039X>

Abdikerim Aliya – Khoja Akhmet Yassawi International Kazakh-Turkish University, master student of educational program 7M05324-Chemistry, II course, Turkistan, Kazakhstan; E-mail: aliya.abdikerim@ayu.edu.kz; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9243-8450>

Zhylysbayeva Gulkhan – Candidate of Technical Science, Associate Professor, Khoja Akhmet Yassawi International Kazakh-Turkish University, Turkistan, Kazakhstan; E-mail: gulkhan.zhylysbayeva@ayu.edu.kz; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9800-3896>

### References

1. Veiga C., Davim J.P., Loureiro A.J.R. Properties and applications of titanium alloys: a brief review. *Rev. Adv. Mat. Sci.*, **2012**, 32, No. 2, 133-148. ISSN: 1606-5131.
2. Banerjee D. & Williams J.C. Perspectives on titanium science and technology. *Acta Mater.*, **2013**, 61, No. 3, 844-879. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.043>
3. Pound B.G. Passive films on metallic biomaterials under simulated physiological conditions. *J Biomed Mater Res - P A*, **2014**, 102, No. 5, 1595-1604. DOI: <https://doi.org/10.1002/jbm.a.34798>
4. Izquierdo J., Gonzales-Marrero M.B., Bozorg M., Fernandez-Perez B.M., Vasconcelos H.C., Santana J.J., Souto R.M. Multiscale electrochemical analysis of the corrosion of titanium and nitinol for implant applications. *Electrochim. Acta*, **2016**, 203, 366-378. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.146>
5. Souza M.E.P., Lima L., Lima C.R.P., Zavaglia C.A.C., Freire C.M.A. Effects of pH on the electrochemical behavior of titanium alloys for implant applications. *J Mater Sci: Mater Med*, **2009**, 20, No. 2, 549-552. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10856-008-3623-y>
6. Brooks E., Tobias M., Krautsak K., Ehrensberger M. The influence of cathodic polarization and simulated inflammation on titanium electrochemistry. *J Biomed Mater Res P B: Applied Biomaterials*, **2014**, 102, No. 7, 1445-1453. DOI: <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33123>
7. Kosohin O.V., Kushmyruk A.I., Miroshnychenko Yu.S., Linyucheva O.V. Electrochemical properties of titanium-based catalytically active electrodes in perchloric acid. *Mater. Sci.*, **2012**, 48, No. 2, 139-146. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11003-012-9483-0>
8. Kushmyruk A.I., Kosohin O.V., Linyucheva O.V., Reveko V.A. and Miroshnychenko Yu.S. Electrochemical behavior of porous titanium electrodes in phosphoric acid. *Mater. Sci.*, **2015**, 51, No. 3, 429-435. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11003-015-9859-z>
9. Kushmyruk A.I., Kosohin O.V., Linyucheva O.V., Kushmyruk T.S., Miroshnychenko Yu.S. Electrochemical behavior of porous titanium structures in phosphoric acid in the presence of ions of copper (II). *Mater. Sci.*, **2017**, 5, No. 52, 675-679. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11003-017-0008-8>
10. Schmidta A.M., Azambuja D.S. Electrochemical behavior of Ti and Ti6Al4V in aqueous solutions of citric acid containing halides. *Mater. Res.*, **2006**, 9, No. 4, 387-392. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392006000400008>

11. Fadl-allaha S.A., Mohsen Q. Characterization of native and anodic oxide films formed on commercial pure titanium using electrochemical properties and morphology techniques. *Appl. Surf. Sci.*, **2010**, 256, No. 20, 5849-5855. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.03.058>
12. Diamanti M.V., Ormellese M., Pedferri M. Alternating current anodizing of titanium in halogen acids combined with Anode Spark Deposition: Morphological and structural variations. *Corros. Sci.*, **2010**, 52, No. 5, 1824-1829. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.01.036>
13. Song Y., Jiao Sh., Hu L., Guo Zh. The cathodic behavior of Ti (III) ion in a NaCl-2CsCl. *Metall. Mater. Trans. B*, **2016**, 47, 804-810. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0521-9>
14. Kong D. The influence of fluoride on the physicochemical properties of anodic oxide films formed on titanium surfaces. *Langmuir*, **2008**, 24, No.10, 5324-5331. DOI: <https://doi.org/10.1021/la703258e>
15. Mogoda A.S., Ahmed Y.H., Badawy W.A. Corrosion inhibition of Ti-6Al-4V alloy in sulfuric and hydrochloric acid solutions using inorganic passivators. *Mater. Corrosion*, **2004**, 55, No. 6, 449-456. DOI: <https://doi.org/10.1002/maco.200303751>
16. Ghoneim A.A., Heakal F.E., Mogoda A.S., Awad A. Electrochemical properties of the anodic films formed on titanium and its Ti-6Al-4V alloy in HBr solution. *Surf. Interface anal.*, **2010**, 42, No. 12-13, 1695-1701. DOI: <https://doi.org/10.1002/sia.3370>
17. Kovacs N., Sziraki L., Vesztergom S., Lang G. Investigating products of titanium dissolution in the presence of fluoride ions with dual dynamic voltammetry. *J. Electrochem. Sci. Eng.*, **2018**, 8, No.2, 141-149. DOI: <https://doi.org/10.5599/jese.502>
18. Bayeshov A.B., Bayeshova A.K., Abduvalieva U.K. On the formation of titanium (III) phosphate during the polarization of titanium electrodes by alternating current in a solution of phosphoric acids. *Chem. Journal of Kazakhstan*, **2009**, 3, 177-182.
19. Bayeshov A.B., Sapieva M.M. Dissolution of titanium electrodes polarized by industrial alternating current in a solution of hydrochloric acid with fluoride ions. *News of NAS RK. Series chemistry and technology*, **2013**, 3, 29-34. ISSN: 2224-5286.
20. Nurdillayeva R.N., Bayeshov A.B., Khabibullayeva S.H. Study of on the electrochemical behavior of titanium in acidic bromide solution by recording the potentiodynamic polarization curves. *News of NAS RK. Series chemistry and technology*, **2019**, 5, 46-53. DOI: <https://doi.org/10.32014/2019.2518-1491.52>
21. Bayeshov A.B., Nurdillayeva R.N., Khabibullayeva S.H. Effect of the bromide ions titanium electrode dissolution polarized by alternating current in aqueous solutions. *News of NAS RK. Series chemistry and technology*, **2019**, 2, 66-72. DOI: <https://doi.org/10.32014/2019.2518-1491.21>
22. Nurdillayeva R.N., Bayeshova A.B., Khabibullayeva S.H. Anodic dissolution of titanium in sulfuric acid bromide solutions. *News of NAS RK. Series chemistry and technology*, **2020**, 1, 47-54. DOI: <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.6>

### Түйіндеме

## БРОМСУТЕК ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ СУЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕ АЙНЫМАЛЫ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН ТИТАН ЭЛЕКТРОДТАРЫНЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ЕРУІ

**Нүрділлаева Р.Н.<sup>1\*</sup>, Баешов А.<sup>2</sup>, Әбдікерім Ә.Ж.<sup>1</sup>, Жылысбаева Г.Н.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Қожа Ахмет Ясауи атындағы халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан,

<sup>2</sup> «Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан.

E-mail: [raushan.nurdillayeva@ayu.edu.kz](mailto:raushan.nurdillayeva@ayu.edu.kz)

Берілген жұмыста бромсутек қышқылының сулы ерітіндісінде айнымалы токпен поляризацияланған титан электродтарының электрохимиялық еру заңдылықтары көрсетілді. Титан электродының айнымалы ток көзінде еруінің ток бойын-

ша шығымына ток тығыздығының (200-1200 А/м<sup>2</sup>), бромсутек қышқылының концентрациясының (1,0-5,0 М), электролиз уақытының (0,25-2,0 сағ.) және электролит температурасының (20°C-80°C) әсерлері қарастырылды. Айнымалы токпен поляризацияланған титан электродының ток тығыздығы 400 А/м<sup>2</sup> болғанда, ток бойынша шығымының ең максимал мәні тіркелді және жоғары ток тығыздықтарында титанның еруінің ток бойынша шығымы төмендейтіні анықталды. Бромсутек қышқылының концентрациясының артуымен, яғни сутек иондарының мөлшері артқандықтан титанның еруінің ток бойынша шығымы да жоғарылайтыны көрсетілді. Бромсутек қышқылында электролиз барысында жүретін реакцияның реті анықталды. Айнымалы ток көзінде титанның еруінің ток бойынша шығымы электролиз уақыты өскен сайын электролит құрамындағы электролиз өнімдері электрод бетіне қайта отыратындықтан төмендейтіні дәлелденді. Электролит ерітіндісі температурасы артқан сайын, титанның еруінің ток бойынша шығымы 48%-ке дейін өсетіндігі көрсетілді. Температуралық-кинетикалық режиммен анықталған активтендіру энергиясының мәні 17,76 кДж/моль құрап, процестің диффузиялық-кинетикалық режимде жүретіндігі анықталды. Бромсутек қышқылының сулы ерітіндісінде титан (III) иондарын түзе электрохимиялық жолмен еритіндігі көрсетілді. Айнымалы токпен поляризацияланған титан электродының бромсутек қышқылында электрохимиялық еруіне негізгі параметрлердің әсері зерттеліп, титан еруінің тиімді жолдары қарастырылды.

**Түйін сөздер:** титан электроды, бромсутек қышқылы, айнымалы ток, ток бойынша шығым, электролиз, ток тығыздығы

#### Резюме

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ ТИТАНА ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ БРОМОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

*Нурдиллаева Р.Н.<sup>1\*</sup>, Баешов А.<sup>2</sup>, Абдикерим А.Ж.<sup>1</sup>, Жылысбаева Г.Н.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Международный казахско-турецкий университет имени Ходжи Ахмеда Ясави, Туркестан, Казахстан;*

<sup>2</sup> *АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», Алматы, Казахстан;*

*E-mail: raushan.nurdillayeva@ayu.edu.kz*

В данной работе показаны закономерности электрохимического растворения поляризованным переменным током титанового электрода в водном растворе бромоводородной кислоты. Рассмотрены влияния плотности тока (200-1200 А/м<sup>2</sup>), концентрации бромоводородной кислоты (1,0-5,0 М), продолжительности электролиза (0,25-2,0 ч.) и температуры электролита (20°C-80°C) на выход по току растворения титанового электрода в источнике переменного тока. При плотности поляризованного переменным током титанового электрода 400 А/м<sup>2</sup> зафиксировано максимальное значение выхода по току и установлено, что при высоких плотностях тока выход по току растворения титана уменьшается. Было показано, что с увеличением концентрации бромоводородной кислоты, т.е. с увеличением содержания ионов водорода, выход растворения титана по току также увеличивается. Определен порядок реакции, протекающей в процессе электролиза в бромоводородной кислоте. Доказано, что выход по току растворения титана в источнике переменного тока уменьшается по мере увеличения времени электролиза, так как продукты электролиза в составе электролита вновь оседают на поверхности

электрода. Установлено, что по мере повышения температуры раствора электролита выход по току растворения титана увеличивается до 48%. Доказано, что значение энергии активации, определяемое температурно-кинетическим режимом, составляет 17,76 кДж/моль и процесс протекает в диффузионно-кинетическом режиме. Обнаружено, что в водном растворе бромоводородной кислоты параллельно растворяются ионы титана (III). Исследовано влияние основных параметров на электрохимическое растворение поляризованного переменным током титанового электрода в бромоводородной кислоте и рассмотрены эффективные способы растворения титана.

**Ключевые слова:** титановый электрод, бромоводородная кислота, переменный ток, выход по току, электролиз, плотность тока

УДК 541.621.793.3;

**СЫРЬЕ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА  
ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА*****Рузиев У.Н.<sup>1</sup>, Гуро В.П.<sup>2\*</sup>, Шарипов Х.Т.<sup>2</sup>, Каюмов Б.Б.<sup>3</sup>,  
Ниязматов А.А.<sup>4</sup>***

<sup>1</sup>НПО «АО Алмалыкский ГМК» г. Чирчик; <sup>2</sup>ИОНХ АН РУз, г. Ташкент;  
<sup>3</sup>Новоийское отделение АН РУз, г. Навои; <sup>4</sup>ООО «VOCAR», г. Чирчик. Узбекистан  
E-mail: vpguro@gmail.com

**Резюме.** АО «Алмалыкский ГМК» производит изделия из твердых сплавов, используя в качестве сырья вольфрамовый концентрат из собственных техногенных отходов - кеков выщелачивания. Другой потенциальный ресурс – вольфрамовая руда месторождения Ингички. Было известно, что чистота сырья и наличие в компонентах твердого сплава ингибиторов роста зерна влияют на структуру. Представляло интерес оценка влияния примесей и легирующих компонентов твердых сплавов на их твердость, износостойкость и структуру. Объектами исследования были образцы вольфрамосодержащего сырья, легирующие компоненты твердых сплавов – соединений ванадия, рения, модифицированные ими образцы твердые сплавы типа «карбид вольфрама – кобальт». Контролировали их физико-механические параметры (твердость по Роквеллу, относительную износостойкость), структуру (EMPYREAN XDR, SEM-EDS EVO-MA Carl Zeiss Oxford Instrum), элементный состав (ICP-Alient 7500 ICP MS). Установлено, что модифицированные ванадием и рением твердые сплавы оказались на  $\approx 3\%$  более твердыми и до 90-100% более стойкими к износу, относительно серийного исходного не модифицированного образца. Дополнительная очистка вольфрамового ангидрида привела к росту сопротивления износу: с 38,5% (сплав «модифицированный 5% рением», до 57,0% (с однократной) и 65,3% (с трехкратной очисткой) сплава «модифицированного 5% рения с дополнительной очисткой», относительно не модифицированного твердого сплава.

**Ключевые слова:** карбид вольфрама, кобальт, твердый сплав, кек, вольфрамовый ангидрид, ванадий, рений.

---

**Citation:** Ruziev U.N., Guro V.P., Sharipov Kh.T., Kayumov B.B., Niyazmatov A.A. Raw materials for modified hard alloys based on tungsten carbide. *Chem. J. Kaz.*, **2022**, 1(77), 37-50. DOI: 10.51580/2022-1/2710-1185.55 (In Russ.).

## 1. Введение

Одно из назначений вольфрама – производство твердых сплавов (ТС), где используются сырьевой вольфрамовый концентрат (ВК) [1] и переработанные техногенные отходы, они же – «вторичный вольфрам» (скрап), чья доля на рынке равна 30% производства вольфрама. Скрап «новый» - текущие отходы, «старый» - лом W-изделий, включая ТС [2].

Помимо проблемы сырья, другой актуальной задачей отрасли является повышение ресурса ТС-инструмента. Трендом в этом направлении является наноструктурирование (НС) WC-Co композиций. Обзор публикаций по этой теме [3-5] выявил некоторые противоречия в интерпретациях, включая области существования спеченных ТС WC-Co, обладающих наносвойствами, и разницу в понятиях наноразмерных и НС материалов. В [6] предложено определение последних, как сформированных из наночастиц WC и связки. Спеченные ТС WC-Co, у которых размеры частиц WC находятся в диапазоне 5-40 нм, проявляют наносвойства. НС ТС WC-Co состоит из ядер  $\alpha$ , имеющих структуру макрочастиц WC, фазы  $\beta$  с особой структурой и свойствами, и связки  $\gamma$  - твердого раствора W и C в кобальте. Показано, что существующие технологии (твердо- и жидкофазное спекание, плазменное напыление и др.) не позволяют получить беспористые НС ТС WC-Co. Для предотвращения роста наночастиц, их необходимо заключать в оболочку, непроницаемую для W и C. Одной из возможных технологий реализации нано-ТС WC-Co является атомная (супрамолекулярная) сборка с помощью мегатронного плазматрона [6].

Влиять на структуру ТС WC-Co можно путем легирования элементами, проявляющими свойства ингибиторов роста зерна сплава при спекании при температуре формирования ТС (1400 °C), например ванадием [7-9].

*Цель работы:* оценка роли примесей в сырье изготовления ТС, а также влияние ряда легирующих компонентов на прочностные свойства ТС ВК-6.

*Задачами исследования стали:*

- оценка технологических возможностей и переработки месторождения Ингички и кеков выщелачивания W-концентратов со шламовых полей НПО ПРМиТС для производства твердых сплавов WC-Co;

- сравнительные измерения твердости по Роквеллу, износостойкости, структурных показателей образцов ТС ВК-6, легированных V, Re, изготовленных из W-сырья разной степени очистки.

В республике ресурсы W-сырья представлены рудами месторождения Ингички (СП ООО «Ingichki Metals») и шламами НПО ПРМиТС АО «Алмалыкский ГМК». По 1-му компонентом ВК является шеелит  $\text{CaWO}_4$  с примесью  $\text{WO}_3$ , Mn, Sr, Nb, Ta, Cr, F, Cu, U (до 1 Bq/g max),  $\text{ThO}_2$  (до 1 Bq/g max). По 2-му  $\text{WO}_3$ , 2,2 г/л, 0,0003% Re, 1,5 % Cu, 6 % Mo, 3% Fe (табл.1).

НПО ПРМиТС испытывает потребность в чистом и особо чистом вольфрамовом сырье, что вызвано невысоким пока качеством твердых сплавов для бурового и проходческого инструмента, в основном, марок ВК-8 и ВК-6. Кроме того сырье высокого качества необходимо для выпуска новой продукции, в том числе проволоки из сплавов W-Re, W-Mo и др. [10].

## 2. Экспериментальная часть

Использованы образцы W-сырья местных источников. Концентрация W(VI), Cu(II), Fe(III), Mo(VI), Re(VII) определялась фотоколориметрически (КФК-2) и спектрометрически (AAC Perkin-Elmer 3030B, ICP-Agilent 7500 ICP MS). Рентгенофазовый контроль - на EMPYREAN XDR с измерением «на просвет» и зондом элементного анализа. Использован сканирующий электронный микроскоп SEM-EDS EVO-MA Carl Zeiss, Oxford Instrum. Изготовление образцов ТС ВК-6 без и с легирующими добавками проводили по схеме: 1) получение порошков карбидов и Со из оксидов; 2) измельчение порошков карбидов и кобальта на шаровых мельницах в течение 2-х суток до 1-2 мкм; 3) просеивание и повторное измельчение; 4) приготовление смеси (порошки в пропорции, обеспечивающей состав); 5) холодное прессование; 6) спекание под нагрузкой при 1400 °С. Карбиды W, V, Re (для рения «карбидизация» условная, требует изучения) получены в одинаковых условиях по общей технологии. Для перекристаллизации ПВА использована установка фильтрования под вакуумом. Оценивали твердость (Роквелл HRA), сравнительную износостойкость серийного WC-Co и WC-VC-Co материалов при контакте образцов под равной нагрузкой с абразивом.

## 3. Результаты и обсуждение

Установлено, что ВК месторождение Ингички является потенциальным сырьем производства ТС после дополнительной очистки, направленной на повышение массовой доли оксида вольфрама ( $WO_3$ ) и снижения доли примесей, в т.ч. радионуклидов - Th, U и др. Решение ее основано на разнице в свойствах форм нахождения элементов в сырье. В природных минералах нередко сочетание уранинита  $UO_2$  и торинита  $ThO_2$ , которые являются упорными, трудно вскрываемыми минералами. Эти их свойства положены в основу технологий переработки такого шеелитового концентрата, т.к. радионуклиды (Th, U, Sr, Ra...) в нем содержатся в виде изоморфных примесей. Методы решения этой задачи следующие [11-13].

*Гидрометаллургический щелочной метод.* 1) Разложение сырья в NaOH в обогреваемых шаровых мельницах; 2) отстаивание, разбавление, фильтрация с получением твердого остатка, содержащего пустую породу и радионуклиды:  $Th(OH)_4$ ,  $U(OH)_4$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $SiO_2$  и др. (в отвал или временное хранение); 3) раствор после разложения сырья ( $Na_2WO_4$ ,  $Na_2SiO_3$ ) подвергается переработке с целью получения  $WO_3$  (очистка раствора от примесей аморфного кремнезема и др., термогидролиз очищенного раствора с получением  $WO_3 \cdot nH_2O$  и маточного раствора  $NaNO_3$  с примесью  $WO_2(NO_3)_2$ ; термодегидратация осадка с получением не радиоактивного  $WO_3$ ); 4) маточный раствор очищается от примеси вольфрама обработкой известковым молоком с получением искусственного шеелита, который

возвращается в голову процесса на щелочное разложение.

*Смешанный пиро-гидрометаллургический метод.* 1) Шихтование сырья с содой, спекание; 2) разложение водой, фильтрация с получением твердого остатка, содержащего пустую породу и основное количество радионуклидов:  $\text{Th}(\text{OH})_4$ ,  $\text{U}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и др., который отгружаются в отвал или на временное хранение; 3) раствор после разложения сырья (в основном  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) далее подвергается переработке с целью получения  $\text{WO}_3$ , для этого проводятся вышеописанные операции щелочного метода.

*Гидрометаллургический серноокислотный метод.* 1) Обработка сырья серной кислотой, фильтрация с получением нерадиоактивного ВК и сернокислого раствора, содержащего следы вольфрама, тория, урана; 2) очистка раствора от  $\text{CO}_2$  кипячением и продувкой воздухом; 3) очистка раствора от U, Th при pH 10-11 аммиаком, фильтрация с получением осадка актиноидов, который отгружается потребителю или в отвал, и маточного раствора  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{WO}_4]$ , 4) обработка маточного раствора кислотой, фильтрация, промывка, получение вольфрамовой кислоты.

Наиболее простым, по нашему мнению, является первый способ.

По второму источнику вольфрама в республике известно, что извлечение W, Re, Cu... из вторичного техногенного сырья (кеков шламовых полей НПО ПРМиТС) [14] осуществляется методами гидрометаллургии. В связи с растущим спросом на вольфрам и нерешенностью проблем очистки шеелитового концентрата Ингички, актуализировался интерес к переработке вольфрамосодержащих шламов [15-17] НПО ПРМиТС (таблица 1). Для решения этой задачи опробована схема: спекание кека с каустической содой, азотнокислосое выщелачивание с переводом Cu, Fe в раствор (таблица 2).

**Таблица 1** - Состав вольфрамового сырья республики

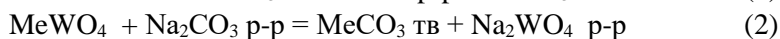
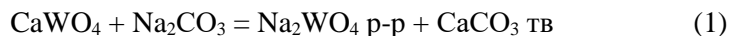
ВК вольфрамового месторождения Ингички, % масс.											
$\text{WO}_3$	As	Cl	Cu	Fe	Mn	Mo	P	Pb	S	Si	Sb
55.0	0.3	0.2	0.8	6.0	3.0	0.02	0.1	0.3	1.5	2.0	0.1
Bi	F	Sn	Zn	$\text{ThO}_2$	U-238, Bq/g			Th-232, Bq/g max			$\text{H}_2\text{O}$
	0.2	1.0	0.35	0.01	1.0			1.0			1.0
Кеки шламового поля НПО ПРМиТС АО «Алмалыкский ГМК»											
№ проб	Cu, %			Mo, %		Re, %		Fe, %		$\text{WO}_3$ , г/л	
1	1.36			5.41		0.0003		2.7		2.2	
2	0.88			6.96		0.0003		3.0		2.2	
3	0.51			6.14		0.0003		2.2		2.2	
4	0.43			0.10		<0.0003		2.1		2.2	



Таблица 2 - Операция процесса и степень извлечения металла

W кек	№	Извлечение, %				Концентрация элемента в растворе		
		Cu	Mo	Fe	W	WO <sub>3</sub> г/л	Fe мг/л	Cu мг/л
спекать кек с NaOH (1:3), 400 °С и водное выщелачивание, т:ж=1:5, τ=2, t=100	18	39	-	0	-	1.3	<1	<1(0.28)*
оставшийся после водного выщелачивания кек на азотнокислотное выщелачивание при т:ж=1:5, τ = 2, t = комн.	19	15	-	45	-	0.45	279 2	151 (120)*
100 г кека на азотнокислотное выщелачивание при т:ж=1:5, τ=2, t= комн.	20	22	-	55	-	0.98	513 1	258(315)*
оставшийся после азотнокислотного выщелачивания кек (1-я порция 30 г) на щелочное (с 20 % NaOH) выщелачивание, при т:ж=1:5, τ = 2, t = 70 С	21	72-94	-	91	85	3.2	1	1 (0.94)*
оставшийся после азотнокислотного выщелачивания кек (2-я порция 30 г) на аммиачное (с 25 % NH <sub>4</sub> OH) выщелачивание при т:ж=1:5, τ = 2, t = комн.	22	65-90	80	90	80	2.88	<1	2 (1.74)*
Примечание: В скобках приведены данные ИОНХ АН РУз; без скобок – данные Краснохолмской экспедиции.								

Она обеспечивает выщелачивание W-кеков, с 80-90% извлечением Mo,Cu,Fe,Ni,Re, возможностью селективной сорбции и разделения на ионитах. Однако, содово-азотнокисло-аммиачная схема выщелачивания W-кеков оказалась низкопроизводительной и высокочрезвычайно затратной. Более эффективна - автоклавно-содовая технология при температуре 225 °С, рабочем давлении 4,0 МПа, с электронагревом:



В связи с расходом кальцинированной соды по (4), необходим контроль т.н. «содового эквивалента», для кека с W>1.8 % он должен быть > 4.5 [11]. Расход стехиометрического количества соды (P) рассчитывается по

формуле:

$$P = (Q \cdot X \cdot 0,457 \cdot E) / 0,992 \quad (5)$$

где: Q - количество сухого кека, кг; X- содержание  $WO_3$ ,%; E- содовый эквивалент. Выщелачивание ведется до остаточного содержания  $WO_3$  в кеке 1,5 %; 0.457 – теоретически необходимое количество соды. Потребное количество соды с содержанием  $Na_2CO_3$  99.2 %, на 1 т  $WO_3$ , составляет:

$$P = (10000 \cdot 1.8 \% \cdot 0.457 \cdot 4.5) / 0,992 = 373.15 \text{ кг}$$

После автоклавно-содового выщелачивания в раствор переходит 60 %  $WO_3$ , который направляют на очистку от примесей:

$$10000 \text{ кг} \cdot 1,8 \% \cdot 55.96 \% = 100.73 \text{ кг } WO_3$$

Нейтрализацию ведут  $HNO_3$  до pH 7.0-7.5; растворы фильтруют:

$$100,73 \text{ кг } WO_3 \cdot 0.75\% = 75.55 \text{ кг } WO_3$$

Раствор  $Na_2WO_4$  подкисляют до pH 2.5-4.0 и направляют на сорбцию:

$$75.55 \text{ кг } WO_3 \cdot 90\% = 68.0 \text{ кг } WO_3$$

После сорбции направляют на десорбцию и очистку от мышьяка магнией и упаривают до кристаллов паравольфрамата аммония (ПВА):

$$68.0 \text{ кг } WO_3 \cdot 98\% = 66.64 \text{ кг } WO_3$$

Общий выпуск  $WO_3$  46.65 кг, расходы: 373.15 кг  $Na_2CO_3$ ; 46.65 кг  $WO_3$ = 8.0 кг  $Na_2CO_3$ /кг  $WO_3$ . Выход  $WO_3$  при переработке кека:  $100 \cdot 55.2 = 44.8$ . Выход  $WO_3$  при переработке первичных маточников  $14.2 \cdot 0.55 = 7.81$ .

Выход  $WO_3$  при переработке вторичных маточников:  $2 \cdot 0.55 = 1.1$ ;  $7.81 + 1.1 = 8.91$ . Выход  $WO_3$  при переработке: кремневых отвалов  $(0.9 + 0.2) \cdot 0.55 = 0.6$ ; сорбционного передела  $(0.9 + 0.3) \cdot 0.55 = 0.66$ ; аммиачного передела  $(0.5 + 0.1) \cdot 0.55 = 0.33$ . Извлечение  $WO_3$  из сырья, с потерями:  $44.8 + 8.91 + 0.6 + 0.66 + 0.33 = 55.3$  (таблица 3).

Норма расхода материалов на производство 1т  $WO_3$ , в пересчете на 100% продукт, приведена в таблица 4.

Установлено, что модифицирование ТС типа ВК-6 карбидом ванадия способно улучшить его физико-механические характеристики. Ведется разработка соответствующей технологии создания ТС нового поколения, на пути легирования ТС «ингибиторами роста зерна», к которым относят карбид ванадия [18-19] и, предположительно, рений. Улучшение физико-механических свойств ТС достигается его структурированием [20-22], повышением чистоты сырьевого вольфрама.

Выполнено 1) сравнение твердости и износостойкости серийного ТС ВК-6 с образцами модифицированного ТС ВК-6 (WC-VC-Co) (таблица 5), 2) поиск зависимости свойств от присутствия Re в ТС (WC-Re(C)-Co) (таблица 6).

**Таблица 3** - Расчет извлечения в  $WO_3$  из W-содержащих кеков

№ п/п	Наименование операции	Потери, %			Сумма
		возврат	б/возврат	общие	
1	автоклавное выщелачивание	-	30.3	30.3	55.3
2	очистка растворов $Na_2WO_4$ от примесей	0.9	2,6	3.5	
3	подготовка растворов $Na_2WO_4$ к сорбции	0.9	2	2.9	
4	сорбция вольфрама	-	0.4	0.4	
5	получение растворов $(NH_4)_2WO_4$	0.5	1.3	1.8	
6	упаривание $(NH_4)_2WO_4$ и кристаллизация	14.2	1.8	16	
7	сушка, прокалка ПВА	-	0.4	0.4	
8	автоклавное выщелачивание	-	2.5	2.5	8.65
9	очистка растворов $Na_2WO_4$ от примесей	0.2	0.85	1.05	
10	подготовка растворов $Na_2WO_4$ к сорбции	0.3	0.25	0.55	
11	сорбция вольфрама	-	0.14	0.14	
12	получение растворов $(NH_4)_2WO_4$	0.1	0.55	0.65	
13	упарка $(NH_4)_2WO_4$ и кристаллизация	2	1.71	3.71	
14	сушка, прокалка ПВА	0.001	0.05	0.051	

**Таблица 4** - Норма расхода материалов на производство 1т  $WO_3$  (на 100%)

Наименование сырья и материалов	Ед. изм.	Норма расхода
вольфрамсодержащие кеки в пересчете на 100% $WO_3$	т/т	1.8083
извлечение в годную продукцию	%	55.3
аммиак водный технический ГОСТ 98-92 в пересчете на 100%	т/т	1.8
азотная кислота Ts 00203068-08:2013 в пересчете на 100%	т/т	9.35
сода кальцинированная ГОСТ 5100-85 в пересчете на 100%	т/т	8.0
смола ВП-14К или МР-62	т/т	0.01
фильтр - диагональ ГОСТ 332-91	пм/т	35.0
фильтр - бельтинг ГОСТ 332-91	пм/т	45.0
хлориновая ткань	пм/т	20.0
магнезия жженная ГОСТ 844	т/т	0.027
проволока нихромовая	т/т	0.005

Как следует из таблицы 5, независимо от содержания ванадия в образцах, твердость их практически не меняется, превышая в диапазоне концентраций 1-15%  $VC$ , твердость ТС ВК-6 на 3%. По мере роста концентрации  $VC$  от 0 до 15%, износостойкость сплава монотонно растет, превышая базовую (100% в ВК-6) на 100 % прироста в случае содержания лигатуры  $VC$  15%.

**Таблица 5** - Твердость (HRA) и относительная износостойкость ( $\Delta$ , %) образцов ТС ВК-6, модифицированных карбидом ванадия, в диапазоне концентраций VC (1-15% масс)

Параметры	VC, % масс, в составе твердого сплава ВК-6								
	0	1	4	5	6	9	11	13	15
HRA	88	89.4	89.4	89.6	89.7	89.6	89.8	90.0	90.0
$\Delta$ , %	100*	117	156	176	178	161	178	185	200

Примечание: Износостойкость серийно ТС ВК-6 принята за 100%.

Как следует из таблицы 5, независимо от содержания ванадия в образцах, твердость их практически не меняется, превышая в диапазоне концентраций 1-15% VC, твердость ТС ВК-6 на 3%. По мере роста концентрации VC от 0 до 15%, износостойкость сплава монотонно растет, превышая базовую (100% в ВК-6) на 100 % прироста в случае содержания лигатуры VC 15%.

В таблице 6 приведены состав и свойства образцов из модифицированного рением твердого сплава ВК-6.

**Таблица 6** - Твердость (HRA) и относительная износостойкость ( $\Delta$ , %) образцов ТС ВК-6, модифицированных Re(C), до 5% масс

№ образца	Опытные образцы, состав, % масс			твердость, HRA	Относительная износостойкость ( $\delta$ ), %
	WC	C	Re		
образцы по заданию №2					
19	93	6	1	89,4	133,33
20	89	6	5	89,0	138,46
21	94	6	0	88,5	
22	94	6	0	88,5	
образцы по заданию №3					
23	89	6	5	89,1	
24	94	6	0	88,7	157
25	89	6	5	89,3	100
26	94	6	0	88,9	
27	89	6	5	89,7	165,3
28	94	6	0	89,3	

Изготовлены и аналогично испытаны образцы «ВК-6-модифицированный 1-5% масс. Re(C) с дополнительной очисткой» (таблица 7). Для последних образцов взяты 4 пробы порошка вольфрама металлического (из ПВА) – полуфабриката вольфрама НПО ПРМиТС) по схеме переочистки:

Таблица 7 - Результаты контроля чистоты проб полуфабрикатов

№ проб	Полуфабрикат	Концентрация примеси, %							
		Fe	Al	Si	Ca	Mg	Mo	As	Ni
120/1	WO <sub>3</sub>	0.009	0.001	0.01	0.04	0.04	0.25	0.002	0.002
121/2	WO <sub>3</sub>	0.0005	след	0.0018	0.003	0.002	0.045	след	след
122/3	WO <sub>3</sub>	след	след	0.001	0.001	0.0009	0.01	след	след
123/4	WO <sub>3</sub>	след	след	след	след	след	0.005	след	след
1	W	0.008	0.001	0.016	0.05	0.035	0.35	0.002	0.002
2	W	0.002	-	0.002	0.004	0.002	0.05	-	-
3	W	0.001	-	0.001	0.002	0.001	0.012	-	-
4	W	-	-	-	-	-	0.005	-	-

1) ПВА-0: растворение ПАВ-0 в HNO<sub>3</sub> до получения вольфрамовой кислоты; фильтрация; промывка вольфрамовой кислоты до нейтрального значения pH; фильтрация; растворение вольфрамовой кислоты в аммиачной воде; упарка раствора вольфрамата аммония; выделение кристаллов ПАВ;

2) ПАВ-1 - аналогично; сырьем служил ПАВ-0;

3) ПАВ-2 - аналогично; сырьем служил ПАВ-1;

4) ПАВ-3 - аналогично; сырьем служил ПАВ-2.

Сырьем служили образцы: WO<sub>3</sub>-0, WO<sub>3</sub>-1, WO<sub>3</sub>-2, WO<sub>3</sub>-3, полученные прокалкой при температуре 650-700°C пробы паравольфрамата аммония (ПАВ), соответственно: ПАВ-0, ПАВ-1, ПАВ-2, ПАВ-3. В токе водорода образцы WO<sub>3</sub>-0, WO<sub>3</sub>-1, WO<sub>3</sub>-2, WO<sub>3</sub>-3 восстановлены до вольфрама металлического: W-0, W-1, W-2, W-3. Из таблицы 6 следует, что очистка W-сырья твердого сплава WC-ReC-Co (при фиксированной концентрации карбида рения 5% масс.), по сравнению со сплавами: «ВК-6» и «ВК-6 модифицированный 5% рения без дополнительной очистки», привела к росту износостойкости: с 38.5% (сплав «ВК-6 модифицированный 5% рения»), до 57.0% (однократная) и 65.3% (трехкратная очистка) сплава «ВК-6 модифицированный 5% рения с дополнительной очисткой», относительно не модифицированного ТС ВК-6.

Полуфабрикаты WO<sub>3</sub>- 0, WO<sub>3</sub>- 1, WO<sub>3</sub>- 2, WO<sub>3</sub>-3; W-0, W-1, W-2, W-3 проанализированы (таблица 7). Из таблицы 7 можно заключить, что увеличение числа перечисток ПАВ повышает чистоту сырьевого вольфрама от вредных примесей.

### 3. Заключение

Установлено, что в качестве местного сырья для производства твердых сплавов на основе карбида вольфрама с кобальтовой связкой приемлемы вольфрамсодержащие кеки шламовых полей НПО ПРМиТС. Разработана технология их автоклавно-содового выщелачивания, обеспечивающая получение паравольфрамата аммония, удовлетворяющего требованиям к производству твердых сплавов. С учетом ограниченных объемов этого

сырья в перспективе требуется разработка технологии очистки и переработки другого ресурса – вольфрамовых концентратов месторождения Ингечки для вовлечения его в работу НПО ПРМиТС АО «Алмалыкский ГМК».

Модифицированные ванадием твердые сплавы WC-VC-Co (от 1.0 до 15.0% масс.), на примере сплава ВК-6, оказались на  $\approx 3\%$  более твердыми и до 90-100% более стойкими к износу, по сравнению со сплавом ВК-6, с равным содержанием кобальта. Модифицированные рением твердые сплавы WC-Re(C)-Co (в диапазоне концентрации Re(C): от 1 до 5% масс.), на примере сплава ВК-6, оказались также на  $\approx 3\%$  более твердыми и на 35% более стойкими к износу, по сравнению со сплавом ВК-6 с равным содержанием кобальта. Дополнительная очистка W-сырья твердого сплава WC-Re(C)-Co (при фиксированной концентрации Re(C) 5% масс.), по сравнению со сплавами: «ВК-6» и «ВК-6 модифицированный 5% Re(C) без дополнительной очистки», привела к росту сопротивления износу: с 38.5% (сплав «ВК-6 модифицированный 5% Re(C), до 57.0% (однократная) и 65.3% (трехкратная очистка) сплава «ВК-6 модифицированный 5% Re(C) с дополнительной очисткой», относительно немодифицированного ТС ВК-6.

**Конфликт интересов:** Между авторами отсутствует конфликт интересов.

### Информация об авторах:

Рузиев Улугбек Нематович - PhD, заместитель директора НПО АО «Алмалыкский ГМК», Узбекистан, Ташкентская область, г. Чирчик; E-mail: ionxanruz@mail.ru ORCID ID 0000 0002 8395 7750

Гуро Виталий Павлович – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией «Металлургических процессов и материалов» ИОНХ АН РУз; E-mail: vrguro@gmail.com ORCID: ID 0000-0001-5765-0408

Шарипов Хасан Турабович – доктор химических наук, профессор, директор ИОНХ АН РУз; E-mail: ionxanruz@mail.ru ORCID: ID 0000-0003-4084-1368

Каюмов Баходир Бабакул угли - докторант Навоийского отделения АН РУз; E-mail: bqayumov1993@gmail.com ORCID: ID 0000-0002-4333-0507

Ниязатов Адылмат Атахомович - научный консультант ООО «VOCAR», г. Чирчик. E-mail: adilm48@mail.ru ORCID: ID 0000-0002-1459-1644

### Список литературы

1. Пирматов Э. А. Физико-химические основы и разработка технологии комплексной переработки вольфрамсодержащего сырья. Автореф. дис. на соиск. учен. степ. д.т.н. спец. 05.16.02, Алматы, 2003, 50 с. [https://rusneb.ru/catalog/000200\\_000018\\_RU\\_NLR\\_bibl\\_476201/](https://rusneb.ru/catalog/000200_000018_RU_NLR_bibl_476201/)
2. Srivastava Rajiv Ranjan, Lee Jae-chun, Bae Mooki, and Kumar Vinay, Reclamation of tungsten from carbide scraps and spent materials. *J. Mater. Sci.*, (2019) 54, 83–107. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2876-1>
3. Фальковский В.А. Клячко Л.И., Смирнов В.А. *Нанокристаллические и ультрадисперсные порошки вольфрама, карбида вольфрама и вольфрамокобальтовые твердые сплавы на их основе*. Москва, Изд-во ФГУП ВНИИТС, 2004, 105 с. <https://cyberleninka.ru/article/n/analiz-sostoyaniya-i-perspektivy-proizvodstva-ultradispersnyh-i-nanokristallicheskih-poroshkov-karbida-volframa>

4. Панов В.С. Нанотехнологии в производстве твердых сплавов. *Izv. Vuz. Cvet. Met.*, **2007**, 2, 63-68. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=11688331&>
5. Zak Fang, Xu Wang, Taegong Ryu et al. Synthesis, sintering and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide. A review. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.*, **2009**, 27, 288-299. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2008.07.011
6. Лисовский А.Ф., *О создании наноструктурированных твердых сплавов WC-Co. ISSN 0203-3119 Сверхтвердые материалы*, г. Киев, Украина, Изд-во Национальной Академии наук Украины. **2010**, 6, 31-40. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/63496>
7. Poblano-Salas C.A., Cabral-Miramontes J.A., Gallegos-Melgar A., Ruiz-Luna H., Aguilar-Escobar J.D., Espinosa-Arbelaez D.G., Espinoza-Beltran F., Trapaga Martinez G., Munoz-Saldana J. Effects of VC additions on the mechanical properties of bimodal WC-Co HVOF thermal sprayed coatings measured by nanoindentation. *Int J Refract Hard Mater*, **2014**. Ref. RMHM3908; ПИ:SO263-4368(14)00222-4; doi:10.1016/j.ijrmhm.2014.08.016
8. Espinosa-Arbelaez D.G., Espinoza-Beltran F., Trapaga - Martinez G., Munoz-Saldana J., Poblano-Salasa C.A., Cabral-Miramontes J.A., Gallegos-Melgar A., Ruiz-Luna H., Aguilar-Escobar J.D. Effects of VC additions on the mechanical properties of bimodal WC-Co HVOF thermal sprayed coatings measured by nanoindentation. *Int J Refract Hard Mater.*, **2015**, 48, 167-178.
9. Arenas F., de Arenas I.B., Ochoa J., Cho S.-A. Influence of VC on the microstructure and mechanical properties of WC-Co sintered cemented carbides. *Int J Refract Hard Mater.*, **1999**, 17, 91-97.
10. Ruziev U., Asadov I. *Areas of activity of Scientific Production Association on rare metals and hard alloys with JSC "Almalyk Mining Metallurgical Company" as well as the prospects for cooperation in the field of deep processing of rare metals for production of export-oriented products with high added value. The 3rd Binational Workshop between Korea (KIRAM) - Uzbekistan (AMMC) on Rare Metals*. Dated 20th Apr, 2019, Chirchik, JSC AMMC, Uzbekistan, **2019**, 14-27.
11. Зеликман А.Н. *Металлургия тугоплавких редких металлов*. Москва, Metallurgiya, **1986**, 439. <https://library.tdtuof.uz/storage/web/source/1/onYDBY4DDj56ob5Z6-Qc0fbl5QtWrunu>
12. Зеликман А.Н., Никитина А.С. *Вольфрам*. Москва, Metallurgiya, **1978**, 272. <https://ilib.domains/?redirectUrl=/book/2409401/b7f2ee>
13. Никитина Л.С. Производство вольфрама из вторичного сырья. *Цветные металлы*. **1989**, 9, 84. [https://www.studmed.ru/kolobov-ga-vtorichnyy-volfram-konspekt-lekciy-metallurgiya-redkih-metallov-chast-1\\_d145b9dd825.html](https://www.studmed.ru/kolobov-ga-vtorichnyy-volfram-konspekt-lekciy-metallurgiya-redkih-metallov-chast-1_d145b9dd825.html)
14. Аллаберганов Р.Д., Расулова С. Н., Рузиев У.Н., Гуро В. П. Извлечение рения из хвостохранилища АО «Алмалыкский ГМК». *Узб. хим. журн.*, **2018**, 3, 22-29. <https://uzchemj.uz/ru/2018/vypusk-no5>
15. Асадов И.С., Гуро В.П., Ибрагимов М.А., Штырлов П.Ю. Извлечение молибдена, рения, меди из кеков переработки молибденовых концентратов. *Узб.хим.журн.*, **2010**, 4, 62-66.
16. Асадов И.С., Эрнараров М. Осаждение вольфрама из молибден - содержащих растворов. *Горный вестник Узбекистана*. **2010**, 1 (40), 103-105.
17. Рузиев У.Н., Расулова С.Н., Гуро В.П., Аллаберганов Р.Д. *Переработка шламов НПО АО «Алмалыкский ГМК» - рентабельный и природоохранный проект (Proceedings of the VII International Scientific-Practical Conference «Problems of rational use and protection of natural resources of Southern Aral Sea Region», Karakalpak Branch of Uzbekistan Academy of Sciences)*, Nukus, July 17-18, 2018. Нукус, Илим, **2018**, 2, 146-147.
18. Enoch N. Ogunmuyiwa, Natasha Sacks, Lennart Bergstrom & Farid Akhtar: Effect of 10wt%VC on the friction and sliding wear of spark. plasma sintered WC-12wt% Co cemented carbides. *Tribology Transactions*, **2016**, 1-29. DOI: 10.1080/10402004.2016.1159360
19. Poblano-Salas CA, Cabral-Miramontes JA, Gallegos-Melgar A. Effects of VC additions on the mechanical properties of bimodal WC-Co HVOF thermal sprayed coatings measured by nanoindentation, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* (**2014**), DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2014.08.016
20. Xiao Liang Shi, Hua Yang, Gangqin Shao, Xing long Duan, Zhen Xiong. Nanoindentation

study of ultrafine WC–10Co cemented carbide. *Materials characterization*, **2008**, 59, 374-379.

21. *Nanocrystalline Tungsten Carbide. Materials Science Forum*. **2000**, 343-346, 933-940. Trans. Tech. Publications, Switzerland. DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.343-346.933

22. Zak Fang Z., Wang Xu, Taegong Ryu, Kyu Sup Hwang, Sohn H.Y. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide. *Int. J. Refract. Hard Mater.*, **2009**, 27, 288-299.

### Түйіндеме

## ВОЛЬФРАМ КАРБИДІ НЕГІЗІНДЕ МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН ҚАТТЫ ҚОРЫТПАЛАР АЛЫНАТЫН ШИКІЗАТТАР

*Рузиев У.Н.<sup>1</sup>, Гуро В.П.<sup>2\*</sup>, Шарипов Х.Т.<sup>2</sup>, Каюмов Б.Б.<sup>3</sup>, Ниязатов А.А.<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>«Алмалық Тау-кен МК АҚ» Ғылыми өндірістік бірлестігі, Шыршық, Өзбекстан;

<sup>2</sup>Өзбекстан Республикасы ҒА, Жалпы және бейорганикалық химия институты, Ташкент;

<sup>3</sup>Өзбекстан Республикасы Ғылым академиясының Науаи филиалы, Навои қаласы;

<sup>4</sup>Жауапкершілігі шектеулі ұйым «VOCAR», Шыршық қ. Өзбекстан Республикасы  
E-mail: vpguro@gmail.com

«Алмалық ТМК» АҚ өзінің өндірістік қалдықтарынан – сілтісіздендіру пирожныйларынан вольфрам концентратын шикізат ретінде пайдалана отырып, қатты қорытпалардан өнім шығарады. Тағы бір әлеуетті ресурс – Ингички кен орнындағы вольфрам кені. Жұмыс мақсаты шикізаттың тазалығы және карбидті құрамдас бөліктерде дәннің өсу ингибиторларының болуы құрылымға әсер еткені белгілі болды. Қатты қорытпалардың қоспалары мен легирлеуші компоненттерінің олардың қаттылығына, тозуға төзімділігіне және құрылымына әсерін бағалау қызықты болды. Зерттеу объектілері құрамында вольфрам бар шикізат үлгілері, қатты қорытпалардың легирленген компоненттері – ванадий, рений қосылыстары, олармен модификацияланған үлгілер – «вольфрам карбиді – кобальт» типті қатты қорытпалар болды. Олардың физикалық-механикалық параметрлері (Роквеллдің қаттылығы, салыстырмалы тозуға төзімділігі), құрылымы (EMPYREAN XDR, SEM-EDS EVO-MA Carl Zeiss Oxford Instrum), элементтік құрамы (ICP-Aligent 7500 ICP MS) бақыланды. Орнатылған ванадиймен және рениймен модификацияланған қатты қорытпалар сериялық түпнұсқа модификацияланбаған үлгімен салыстырғанда ≈ 3% қаттырақ және тозуға төзімділігі 90-100% жоғары болып шықты. Вольфрам ангидридін қосымша тазарту тозуға төзімділіктің жоғарылауына әкелді: 38,5% ("5% рениймен модификацияланған қорытпа", 57,0% (бір рет тазалаумен) және 65,3% (үш тазалаумен)" 5 модификацияланған қорытпа % рений қосымша тазалаумен», модификацияланбаған карбидке қатысты.

**Түйін сөздер:** вольфрам карбиді, қатты қорытпалар, қақтар, шлам өрісі, вольфрам ангидридi, аммоний паравольфраматы



**Abstract****RAW MATERIALS FOR MODIFIED HARD ALLOYS BASED ON TUNGSTEN CARBIDE****Ruziev U.N.<sup>1</sup>, Guro V.P.<sup>2</sup>\*, Sharipov Kh.T.<sup>2</sup>, Kayumov B.B.<sup>3</sup>, Niyazmatov A.A.<sup>4</sup>**<sup>1</sup>JSC Almalyk MMC, Chirchik city, Uzbekistan<sup>2</sup>IGIC ASc RUz, Tashkent, Uzbekistan;<sup>3</sup>Navoi branch of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Navoi city, Uzbekistan;<sup>4</sup>LLC "VOCAR", Chirchik city, Uzbekistan

\*E-mail: vpguro@gmail.com

JSC "Almalyk MMC" produces products from hard alloys, using as a raw material tungsten concentrate from its own industrial waste - leaching cakes. Another potential resource is tungsten ore from the Ingichki deposit. It was known that the purity of the raw material and the presence of grain growth inhibitors in the carbide components affected the structure. It was of interest to evaluate the effect of impurities and alloying components of hard alloys on their hardness, wear resistance, and structure. The objects of study were samples of tungsten-containing raw materials, alloying components of hard alloys - compounds of vanadium, rhenium, samples modified by them - hard alloys of the "tungsten carbide - cobalt" type. Their physical and mechanical parameters (Rockwell hardness, relative wear resistance), structure (EMPYREAN XDR, SEM-EDS EVO-MA Carl Zeiss Oxford Instrum), elemental composition (ICP-Aligent 7500 ICP MS) were controlled. Installed. that the hard alloys modified with vanadium and rhenium turned out to be  $\approx 3\%$  harder and up to 90-100% more resistant to wear, compared to the serial original unmodified sample. Additional cleaning of tungsten anhydride led to an increase in wear resistance: from 38.5% (alloy "modified with 5% rhenium", to 57.0% (with a single cleaning) and 65.3% (with three cleanings) of the alloy "modified with 5% rhenium with additional cleaning", relative to unmodified carbide.

**Keywords:** tungsten carbide, hard alloys, cakes, sludge field, tungsten anhydride, ammonium paratungstate

**References**

1. Pirmatov EA Physico-chemical foundations and development of technology for complex processing of tungsten-containing raw materials. Abstract of thesis. dis. for the degree of Doctor of Technical Sciences. Specialty 05.16.02; Almaty. Kazakhstan, **2003**, 50.4 (In Russ.).
2. Srivastava Rajiv Ranjan, Lee Jae-chun, Bae Mooki, and Kumar Vinay, Reclamation of tungsten from carbide scraps and spent materials. *J. Mater. Sci.*, (**2019**), *54*, 83–107. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2876-1>
3. Falkovsky V.A . Klyachko L.I., Smirnov V.A. *Nanocrystalline and ultradispersed powders of tungsten, tungsten carbide and tungsten-cobalt hard alloys on their basis*. Moscow: Publishing house FGUP VNIITS, **2004**, 105 (In Russ.). <https://cyberleninka.ru/article/n/analiz-sostoyaniya-i-perspektivy-proizvodstva-ultradispersnyh-i-nanokristallicheskih-poroshkov-karbida-volframa>
4. Panov V.S., Nanotechnology in the production of hard alloys, *Izv. Universities. Non-ferrous metallurgy*, **2007**, *2*, 63-68 (In Russ.). <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=11688331&>
- 5 Z. Zak Fang, Xu Wang, Taegong Ryu, Kyu Sup Hwang, H.Y. Sohn. Synthesis, sintering and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide. A review. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* **2009**, *27*, 288-299. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2008.07.011
6. Lisovskiy A.F., *On the creation of nanostructured hard alloys WC-Co*. Superhard materials ISSN 0203-3119 (Ukraine), **2010**, *6*, 31-40 (In Russ.). <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/63496>
7. Poblano-Salas C.A., Cabral-Miramontes J.A., Gallegos-Melgar A, Ruiz-Luna H, Aguilar-Escobar J.D., Espinosa Arbelaez D.G., Espinoza-Beltran F, Trapaga Martinez G, Munoz-Saldana J. Effects of VC additions on the mechanical properties of bimodal WC-Co HVOF thermal

sprayed coatings measured by nanoindentation // *Int J Refract Hard Mater*, **2014**, Ref. RMHM3908; PII:S0263-4368(14)00222-4; doi:10.1016/j.ijrmhm.2014.08.016

8. Espinosa-Arbelaezc D.G., Espinoza-Beltranc F., Trapaga-Martinez G., Munoz-Saldanac J., Poblano-Salasa C.A., Cabral-Miramontesb J.A., Gallegos-Melgarc A., Ruiz-Lunac H., Aguilar-Escobara J.D.. Effects of VC additions on the mechanical properties of bimodal WC-Co HVOF thermal sprayed coatings measured by nanoindentation // *Int J Refract Hard Mater*, (2015). No. 48. 167–178 DOI:10.1016/J.IJRMHM.2014.08.016

9. Arenas F., Arenas I.B., Ochoa J., Cho S.-A. Influence of VC on the microstructure and mechanical properties of WC-Co sintered cemented carbides // *Int J Refract Hard Mater*, **1999**, 17, 91-97. [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(98\)00061-4](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(98)00061-4)

10. Ruziev U., Asadov I. *Areas of activity of Scientific Production Association on rare metals and hard alloys with JSC "Almalyk MMC" as well as the prospects for cooperation in the field of deep processing of rare metals for production of export-oriented products with high added value.* The 3rd Binational Workshop between Korea (KIRAM) Uzbekistan (AMMC) on Rare Metals / Dated 20th Apr, 2019, Chirchik city, Uzbekistan, **2019**, 14-27.

11. Zelikman A.N. *Metallurgy of refractory rare metals.* Moscow: Publishing house Metallurgy, **1986**, 439 (In Russ.). <https://library.tduof.uz/storage/web/source/1/onYDBY4DDj56ob5Z6-Qc0fb15QtWrunu>

12. Zelikman A.N., Nikitina A.S. *Tungsten.* Moscow: Publishing house Metallurgy, **1978**, 272 (In Russ.). <https://lib.domains/?redirectUrl=book/2409401/b7f2ee>

13. Nikitina L.S. Production of tungsten from secondary raw materials // *Non-ferrous metals.* **1989**, 9, 84 (In Russ.). [https://www.studmed.ru/kolobov-ga-vtorichnyy-volfram-konspekt-lekciy-metallurgiya-redkih-metallov-chast-1\\_d145b9dd825.html](https://www.studmed.ru/kolobov-ga-vtorichnyy-volfram-konspekt-lekciy-metallurgiya-redkih-metallov-chast-1_d145b9dd825.html)

14. Allabergenov R.D., Rasulova S.N., Ruziev U.N., Guro V.P. Extraction of rhenium from the tailing dump of JSC "Almalyk MMC". *Uzbek. chem. zhurn.*, **2018**, 3. 22-29 (In Russ.). <https://uzchemj.uz/ru/2018/vypusk-no5>

15. Asadov I.S., Guro V.P., Ibragimova M.A., Shtyrlv P.Yu. Extraction of molybdenum, rhenium, copper from cakes of processing of molybdenum concentrates. *Uzbek. chem. zhurn.*, **2010**, 4, 62-66 (In Russ.).

16. Asadov I.S., Ernazarov M. Tungsten deposition from molybdenum-containing solutions. *Mining Bulletin of Uzbekistan*, **2010**, 1 (40), 103-105 (In Russ.).

17. Ruziev U.N., Rasulova S.N., Guro V.P., Allabergenov R.D. *Sludge processing of NPO Almalyk MMC JSC is a profitable and environmental project. Proceedings of the VII International Scientific-Practical Conference «Problems of rational use and protection of natural resources of Southern Aral Sea Region», Karakalpak Branch of Uzbekistan Academy of Sciences, Nukus, July 17-18, Nukus, Publ. house ILYM.* **2018**, 2. 146-147 (In Russ.).

18. Enoch N. Ogunmuyiwa, Natasha Sacks, Lennart Bergstrom & Farid Akhtar, Effect of 10wt%VC on the friction and sliding wear of spark plasma sintered WC-12wt% Co cemented carbides / *Tribology Transactions*, **2016**, 1-29; DOI: 10.1080/10402004.2016.1159360, <http://dx.doi.org/10.1080/10402004.2016.1159360> [https://www.researchgate.net/publication/301332989\\_Effect\\_of\\_10wtVC\\_on\\_the\\_friction\\_and\\_sliding\\_wear\\_of\\_spark\\_plasma\\_sintered\\_WC12wtCo\\_cemented\\_carbides](https://www.researchgate.net/publication/301332989_Effect_of_10wtVC_on_the_friction_and_sliding_wear_of_spark_plasma_sintered_WC12wtCo_cemented_carbides)

19. Poblano-Salas CA, Cabral-Miramontes JA, Gallegos-Melgar A. Effects of VC additions on the mechanical properties of bimodal WC-Co HVOF thermal sprayed coatings measured by nanoindentation, *Int. J. Refract. Hard Mater.*, **2014**; doi: 10.1016/j.ijrmhm.2014.08.016

20. Xiao Liang Shi, Hua Yang, Gangqin Shao, Xing long Duan, Zhen Xiong. Nanoindentation study of ultrafine WC-10Co cemented carbide / *Mater Charact*, **2008**, 59, 374-379. DOI:10.1016/J.MATCHAR.2007.02.004

21. Nanocrystalline Tungsten Carbide. Materials Science Forum, **2000**, 343-346, 933-940 Trans Tech Publications, doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.343-346.933

22. Zak Fang Z., Wang Xu, Taegong Ryu, Kyu Sup Hwang, Sohn H.Y. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide. *Int. J. Refract. Hard Mater.*, **2009**, 27, 288-299. doi:10.1016/j.ijrmhm.2008.07.011

**Chemical Journal of Kazakhstan**

ISSN 1813-1107, eISSN 2710-1185

<https://doi.org/10.51580/2022-1/2710-1185.56>

Volume 1, Number 77 (2022), 51-58

УДК 666.712

**TECHNOLOGY FOR OBTAINING A BUILDING BRICK WITH THE USE OF WASTE POLYMERS AND RUBBER-TECHNICAL PRODUCTS**

*Satayeva S.S.\* , Khamzina B.E., Nazarova D.S., Yerzhanova Zh.T.,  
Jussupkaliyeva R.I., Abdylaliyeva A.K., Murzagaliyeva A.A.*

*West Kazakhstan Agrarian Technical University n.a. Zhangir Khan, Uralsk, Kazakhstan  
E-mail: sataeva\_safura@mail.ru*

**Abstract:** The last decades of human life were marked by a sharp increase in various technological processes in the economy and everyday life. This also affected the construction industry. In accordance with this, construction is one of the priorities of the national economy and meets the basic needs of the population. In work the technology of reception of a building brick with use of a waste of polymers and rubber products is considered. Polymer bricks were obtained for processing household waste. The following properties of polymer bricks were studied: short-term strength, moisture absorption, water resistance property, heat conductivity, sound insulation. It is proved that after the addition of polymers and rubber products to the brick, the performance indicators of the brick improved. The resulting polystyrene bricks are easy to handle, moisture resistant, light weight, hygienic, and resistant to mold and mildew growth, as well as other forms of bacteria that make them noteworthy and popular. Polystyrene bricks are often made from recycled materials, making the products as environmentally friendly as possible. Since the materials are recyclable, they can be used to create new polystyrene products in the future, helping to keep the cost of new products within reasonable limits. Polystyrene bricks are often made from recycled materials, making the products as environmentally friendly as possible. Since the materials are recyclable, they can be used to create new polystyrene products in the future, helping to keep the cost of new products within reasonable limits.

**Keywords:** building bricks, polymeric waste, performance properties of building bricks, strength, humidity, water resistance, thermal conductivity, sound insulation.

**1. Introduction**

"Construction is one of the most important industries for the people. Therefore, it is our duty to spend it intensively and to invest the buildings built for the benefit of the country", the President said in his message to the people. Accordingly, the construction industry is one of the main directions of national

---

**Citation:** Satayeva S.S., Khamzina B.E., Nazarova D.S., Yerzhanova Zh.T., Jussupkaliyeva R.I., Abdylaliyeva A.K., Murzagaliyeva A.A. Technology for obtaining a building brick with the use of waste polymers and rubber-technical products. *Chem. J. Kaz.*, **2022**, 1(77), 51-58. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-1/2710-1185.56>

economy and serves the needs of the population. In particular, shortage of housing, coverage of young families with apartments is one of the most pressing issues of our time.

N.A. Nazarbayev instructed to start the development of transport infrastructure, tourism, transport and logistics infrastructure of unique cities of the country in the Nurlı Zhol program. During the implementation of infrastructure projects, of course, the demand for building materials and raw materials will also increase. "In this regard, it is appropriate to discuss the technical regulations of the customs union" "on the safety of buildings and structures (construction objects), building materials and products"", which are available on the Internet of the Eurasian Economic Commission." The requirements of this technical regulation are intended for newly completed buildings and structures, capital repairs, engineering search processes, their design and engineering support system [1].

In his time, great chemist D.I. Mendeleev pointed out the necessity of creating waste-free production, saying that "there is no residue in chemistry, only raw raw materials". Indeed, the production of waste products is a key requirement of modernity.

Currently, household, industrial and industrial waste is used in various industries. So, for example, works [2-3] are devoted to theoretical and practical studies of the possibility of using glass waste from mineral wool production in the production of silicate bricks. Rational raw material compositions have been determined, the use of which makes it possible to increase the strength properties of the autoclaved silicate material while maintaining its quality level.

The authors of works [4-6] present an overview of the methods of processing polymer waste used at the enterprises of the Republic of Kazakhstan, consider their advantages and disadvantages, the stages of processing polymer waste, the requirements for recycling plastic, plastic products. Some additional devices for the recycling of polymer waste are considered and proposed for use.

As a result of the misuse of chemicals, chemical and environmental problems are facing humanity today. Particularly in the last century, due to the sharp increase in human productivity, the nature has suffered greatly. One of these is the residues of organic high molecular polymer substances. Remains of high molecular polymer substances are common in nature and are very harmful. Plastics are rarely used to burn rubbish, and it does not take into account the considerable damage to the environment. When plastics are burned, very high levels of carbon dioxide and other toxic gases are released and air polluted with excessive carbon dioxide emissions. This situation is extremely dangerous for human health [7].

In article [8] sources of formation of polymeric waste are considered. The main ways of utilization and processing to products are considered. Prospects of a solution of the problem of formation of waste from polymeric materials are shown and also modern approaches to the solution of the designated problem taking into account the interests of industrial branch and ecology are analysed.

In this regard, it is possible to obtain monomer sterol for obtaining polymer bricks by processing yogurt and disposable dishes, food containers and food waste (cooking film). Domestic wastes are common in the environment. Therefore, it is a good thing for society to obtain building materials (polymer brick) by utilizing and using waste efficiently.

Polymer brick bristle is an extra care item in the world of building materials. Features of polymer bricks: used without overbearing, with no high pressure, without columns, without rigues and much more; Low heat losses in the heating system; low temperatures and the presence of brownness in the summer; sound insulation; cold protection, brick resistant to frost and various external forces.

The main reason for the use of these wastes to obtain polymer brick bark is the products of copolymers. Polymer plays an important role among polymeric materials. Polymer properties: insulating ability, elasticity, easily processed. According to these properties of polystyrene, 70 % is used in construction (as thermal insulation) and 30 % for food, food storage and packaging coatings. Polymer can be sterile. Therefore, waste of yogurt and disposable dishes, food containers and food coatings has been processed.

Removal of styrene by mass of these wastes. It also supplies rubber tires and rubber waste by recycling rubber. Resistant to rubber - the brick has a strong resistance to external forces.

Polymer brick composition: The most important ingredient is cement, sand, styrene mass, rubber, antipyrene. Cement and sand cheap construction materials.

Removal of waste produced by sterolization is carried out by recycling vehicle tires, rubber waste and rubber. Resistant to rubber - the brick has a strong resistance to external forces. Due to the presence of this component, the brick we offer is available in seismic hazardous areas. Since the remaining components of the brick are removed from the waste, the flow of the polymer brick is minimized. That is, the products produced are economically profitable. The properties of the sterile mass derived from the experiment were studied (table 1).

**Table 1** - Styrene mass properties

Indicator	Unit of measure	Numeric value
Density	kg/m <sup>3</sup>	1050
Protective density	kg/m <sup>3</sup>	650
Water absorption	%	<0.1
Tensile strength	mPa	51
Tensile elastic modulus	mPa	3360
Shock resistance	kJ/m <sup>2</sup>	22
Melting point	°C	180-250

The building was used as a mixture of antipyrene (organic matter) to ensure the fire resistance of the brick. The bricks obtained by adding this mixture can be used when building different buildings and dwellings. It is worth noting that the former banned polymer bricks were not used in construction. Adding antipyrene can be made in brim with a fireproof and constructional brick, which is just half the weight of the styrene mass.

## 2. Experimental part

Three samples of different composition were tested for the experiment. All components have been added in different weight categories. The properties of the samples obtained (thermal absorption, frost resistance, weight, sound insulation, fire resistance, effect on external forces, water absorption) were investigated. The sample was sterile mass of 10, 20, 30 grams. Antipirene added up to just half the mass of styrene. Rubber was added in different weight categories. The whole sample contains cement mass above the sand mass [9]. According to the results of the study it was found that the properties of the 2 specimens meet the requirements. Component composition of bricks obtained from the study is shown in table 2.

**Table 2** - Brick component composition

Brick component composition	Investigated models		
	№ 1	№ 2	№ 3
Cement	50	40	30
Sand	32	24	16
Polymer	10	20	30
Rubber	3	6	9
Antipiren	5	10	15

The basic physical and chemical properties of the obtained samples were studied. The results obtained are shown in table 3.

**Table 3** - Determination of brick properties

Indicators	Model		
	1	2	3
Weight, 1 m <sup>2</sup> kg	150		
Tensile strength, MPA	8-10	15-20	25-30
Moisture absorption, %	< 0.71	< 0.54	< 0.32
Water resistance property	+	+	+
hermal conductivity coefficient, W/m <sup>2</sup>	0.50	0.62	0.87
Sound insulation	+	+	+

The obtained polymer bricks were compared with other building materials (table 4).

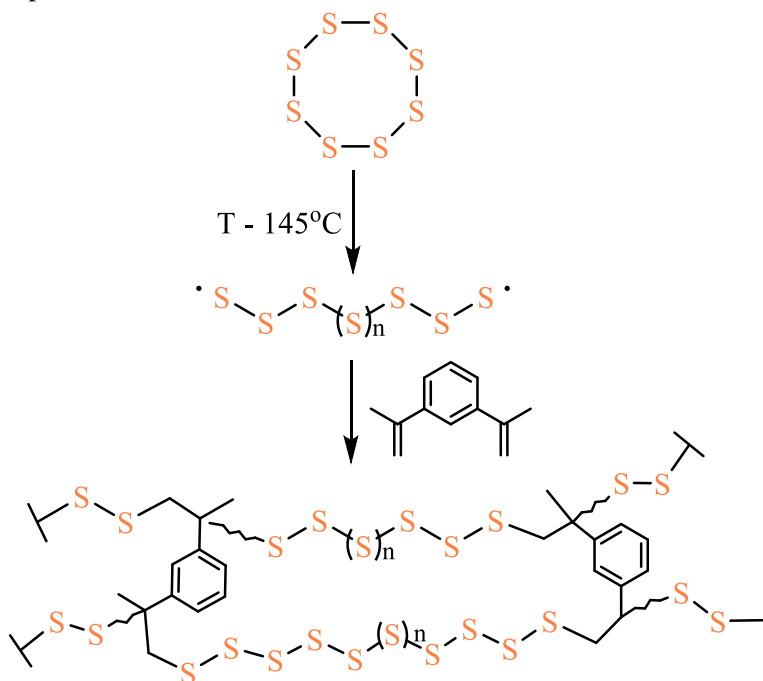
**Table 4** - Comparison of polymer bricks with other building materials

Brick types	Density kg/m <sup>3</sup>	Thermal conductivity coefficient W/m <sup>2</sup>	Thickness R=3,15	Weight 1 m <sup>2</sup> /kg
Ceramic bricks (full)	1700	0.81	2.55	4335
Ceramic brick(20%)	1400	0.43	1.35	1890
Silicate brick	1800	0.87	2.74	4932
Penobrick	550	0.175	0.55	3025
Keramzitbrick	850	0.38	1.18	1003
Wood	500	0.15	0.47	235
Polymerbrick(2-sample)	450	0.115	0.30	135

As shown in the Table 4, bricks density and weight are lower than other building materials. That is, the bricks can be used without overgrown construction, without columns, rigues and much more with high cost of money. Thickness is 9 times lower than other building materials. The shear strength is very high. According to these properties, the proposed bricks can be used effectively in construction [10].

### 3. Results and discussion

When obtaining polymer building bricks from household and industrial waste, a reaction occurs between rubber (which contains sulfur bridges) and styrene. There is a break of the double bond in the styrene molecule and the formation of sulfur bridges. As a result, the performance properties of polystyrene bricks are improved.



### 4. Conclusion

So, if the waste is used to collect, process and buy polymer bricks, then the raw material-monomer is economically inexpensive; If you create plastic materials for environmentally friendly, but on the contrary, the environment will improve the environment; domestic building materials can be obtained without wastes chemical technology.

Finally, the polymer construction brick was obtained by recycling household waste and rubber products for the purpose. In the proposed project, the proposed

project will focus on three major issues of today: construction, environmental problems, waste-free chemical technology.

The product, first and foremost, is economically profitable and the main feature of the construction industry is the domestic product.

**Acknowledgements:** We are grateful to the Department of Chemistry and Chemical Technology for their assistance in carrying out of this work.

### Information about authors:

Satayeva S.S. - Doctor Ph.D., Assoc Professor, e-mail: sataeva\_safura@mail.ru, ORCID: 0000-0002-2397-9069

Khamzina B. E. - Doctor Ph.D., Assoc Professor, e-mail: bayanh@mail.ru, ORCID: 0000-0002-8947-0492

Nazarova D.S. - Master of Engineering and Technology, e-mail: nazarova.ria@mail.ru, ORCID: 0000-0002-5026-6195

Yerzhanova Zh.T. – Teacher, e-mail: nazim2008@mail.ru, ORCID: 0000-0002-9853-8022

Jussupkaliyeva R. I. - Master of Engineering Science, e-mail: rozaid2@mail.ru, ORCID: 0000-0001-8916-0008

Abdygaliyeva A. K. - Master of Engineering Science, e-mail: ainagul\_132@mail.ru, ORCID: 0000-0002-2674-5268.

Murzagaliyeva A. A. - Master of Engineering Science, e-mail: alma\_7121972@mail.ru, ORCID: 0000-0002-8339-0590

### References

1. *Address of the president of the Republic of Kazakhstan N.A. Nazarbayev to the people of Kazakhstan "Kazakhstan in a new global reality: growth, reforms, development"*, **2015**.
2. Bozhenov P.I. *Technology of autoclave materials*. – Leningrad, Stroyizdat, **1978**, 368p.
3. Kalashnikov V.I., Khvastunov V.L., Kartashov A.A. *New geopolymer materials from rocks activated by small additions of slag and alkalis. Modern problems of building materials science: Materials of the eighth acad. readings. RAASN*. - Samara state. arch. - building. un-t. - Samara, **2004**, 205 -209.
4. Timofeyeva O., Buzova O. *Methods of processing polymer waste. Herald of the Kazakh-British technical university*, **2021**, 18(1), 62-67.
5. Timofeev G.P., Timofeeva O.G. On the issue of developing a system for managing solid household waste within the framework of sustainable development of the region. *Izvestia of the South-Western State University. Series: Technics and technologies*, **2012**, 2 - 3, 286-289.
6. Timofeev G.P., Nosova I.Yu., Tulupova A.A. Perspective technologies for recycling waste rubber products. *Actual problems of ecology and labor protection: collection of articles of the VIII International scientific and practical conference*, Kursk, **2016**, 377-382.
7. Kerber M.L. *Scientific view on expanded polystyrene. RXTY named after D.I. Mendeleyev*, **2012**, 21-27.
8. Stroganov V.F., Amelchenko M.O. Problem: polymers - progress or regress - of mankind development. *Polymers in construction: a scientific online journal*, **2018**, 6, 10-21.
9. Domokeyev A.G. *Production of building materials, products and structures*. Москва, Economics, **1997**, 280.
10. Stephen F., David B. *Polystyrene for fire protection antipyrene*. USA, **2007**, 35-40.



**Резюме****ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНОГО КИРПИЧА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ПОЛИМЕРОВ И РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ**

*Сатаева С.С.\**, *Хамзина Б.Е.*, *Назарова Д.С.*, *Ержанова Ж.Т.*,  
*Джусупкалиева Р.И.*, *Абдыгалиева А.К.*, *Мурзагалиева А.А.*

*Западно-Казахстанский аграрно-технический университет имени Жангир хана  
Уральск, Казахстан*

*E-mail: sataeva\_safura@mail.ru*

Последние десятилетия жизни человека ознаменовались резким ростом различных технологических процессов в экономике и быту. Это коснулось и строительную отрасль. В связи с этим строительство является одним из приоритетных направлений национальной экономики и удовлетворяет основные потребности населения. В работе рассмотрена технология получения строительного кирпича с использованием отходов полимеров и резинотехнических изделий. Полимерные кирпичи были получены путем переработки бытовых отходов. Изучены следующие свойства полимерных кирпичей: прочность при сжатии, влагопоглощение, водостойкость, теплопроводность, звукоизоляция. Доказано, что после добавления отходов полимеров и резинотехнических изделий эксплуатационные свойства кирпича улучшаются. Полученные полистирольные кирпичи просты в обращении, влагостойки, обладают легким весом, гигиеническими свойствами, устойчивы к росту плесени и грибка, а также других форм бактерий, которые делают их достойными внимания и популярными. Полистирольные кирпичи часто изготавливаются из переработанных материалов, что делает продукцию как можно более экологически чистой. Поскольку материалы пригодны для вторичной переработки, то их можно использовать для создания новых полистирольных изделий в будущем, что помогает удерживать стоимость новых продуктов в разумных пределах.

**Ключевые слова:** строительный кирпич, полимерные отходы, эксплуатационные свойства строительного кирпича, прочность при сжатии, влагопоглощение, водостойкость, теплопроводность, звукоизоляция.

Түйіндеме

**ПОЛИМЕР ҚАЛДЫҚТАРЫН ЖӘНЕ РЕЗЕҢКЕ-ТЕХНИКАЛЫҚ  
БҰЙЫМДАРДЫ ҚОЛДАНЫП ҚҰРЫЛЫС КІРПІШІНІҢ АЛУ  
ТЕХНОЛОГИЯСЫ**

*Сатаева С.С.\* , Хамзина Б.Е., Назарова Д.С., Ержанова Ж.Т.,  
Джусупкалиева Р.И., Абдығалиева А.К., Мурзағалиева А.А.*

*Жәңгір хан атындағы Батыс Қазақстан аграрлық-техникалық университеті Орал,  
Қазақстан*

*E-mail: sataeva\_safura@mail.ru*

Адам өмірінің соңғы онжылдықтары экономика мен тұрмыстағы әртүрлі технологиялық процестердің күрт өсуімен ерекшеленді. Бұл құрылыс саласына да әсер етті. Осыған сәйкес құрылыс ұлттық экономиканың басым бағыттарының бірі болып табылады және халықтың негізгі қажеттіліктерін қанағаттандырады. Жұмыста полимерлер мен резеңке бұйымдардың қалдықтарын қолдана отырып, құрылыс кірпішін алу технологиясы қарастырылды. Тұрмыстық қалдықтарды өңдеу арқылы полимерлі кірпіш алынды. Полимерлі кірпіштің келесі қасиеттері зерттелді: қысқандағы беріктігі, ылғал сіңіруі, суға төзімділігі, жылу өткізгіштігі, дыбыс окшаулағыштығы. Кірпішке полимерлер мен резеңке бұйымдарды қосқаннан кейін кірпіштің эксплуатациялық қасиеттері жақсаратыны дәлелденді. Алынған полистиролды кірпіштер өндеуге оңай, ылғалға төзімді, жеңіл салмақты, гигиеналық талаптарға сай келеді, сондай-ақ көгеру мен көгерудің өсуіне, сонымен қатар бактериялардың басқа түрлеріне төзімді болуы назар аудартады және танымал етеді. Көбінесе полистирол кірпіштері қайта өңделген материалдардан жасалады, бұл өнімдерді мүмкіндігінше экологиялық таза етеді. Материалдар қайта өндеуге жарамды болғандықтан, оларды болашақта жаңа полистирол өнімдерін жасау үшін пайдалануға болады, бұл жаңа өнімдердің құнын қолжетімді шектерде ұстауға көмектеседі. Сонымен полистиролды кірпіштер құрылыстың көптеген салаларында қолданылатын материал.

**Кілт сөздер:** құрылыс кірпіші, полимерлі қалдықтар, құрылыс кірпішінің пайдалану қасиеттері, беріктік, ылғалдылық, суға шыдамдылық, жылуөткізгіштік, дыбыс окшаулағыштық.

**Chemical Journal of Kazakhstan**

ISSN 1813-1107, eISSN 2710-1185

<https://doi.org/10.51580/2022-1/2710-1185.57>

Volume 1, Number 77 (2022), 59-73

УДК 547.7/.8:547.057

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ  
АЗОМЕТИНОВ, ПРОИЗВОДНЫХ 4-(О-ЛУПИНИЛ)  
БЕНЗАЛЬДЕГИДА**

*Нуркенов О.А.<sup>1\*</sup>, Нурмаганбетов Ж.С.<sup>1</sup>, Фазылов С.Д.<sup>1</sup>,  
Сейлханов Т.М.<sup>2</sup>, Газалиев А.М.<sup>1</sup>, Мулдахметов З.М.<sup>1</sup>,  
Сейдахметова Р.Б.<sup>3</sup>, Мендибаева А.Ж.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт органического синтеза и углекислотной РК, Караганда, Казахстан;

<sup>2</sup>Кокшетауский университет им. Ш. Уалиханова, Кокшетау, Казахстан;

<sup>3</sup>Карагандинский университет им. академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан  
E-mail: nurkenov\_oral@mail.ru

**Резюме.** В статье описаны результаты исследований по синтезу и особенностям строения 4-лупинилбензальдегидов и азометиновых производных алкалоида лупинина. Химическая модификация алкалоида лупинина осуществлялась по галогенметиленовой группе в положении С-1 хинолизинового остова. Реакции проводились в несколько стадий. Приведены результаты синтеза 4-лупинилбензальдегидов (4-гидроксибензальдегид и 4-гидрокси-3-этоксibenзальдегид) – синтонов в синтезе биологически активных веществ с высокими выходами целевых продуктов. Взаимодействием 4-лупинилбензальдегида с 4-хлорбензиламином и виниловым эфиром моноэтаноламина осуществлен синтез новых лупинилсодержащих азометинов. Строение полученных соединений установлено на основе анализа спектров ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, мультиплетность сигналов в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C определена по спектрам, записанным в режиме J-модуляции. Отнесение сигналов в спектрах проведено с привлечением различных современных методов корреляционной спектроскопии <sup>1</sup>H–<sup>1</sup>H (COSY), и <sup>1</sup>H–<sup>13</sup>C (HMBC, HSQC). Определены значения химических сдвигов, мультиплетность и интегральная интенсивность сигналов <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C в одномерных спектрах ЯМР. Проведен биоскрининг новых 4 - лупинилбензальдегидов и азометинов, среди которых выявлены вещества, обладающие высокой антимикробной активности. Антимикробная активность всех представленных образцов изучена на референт-

**Citation:** Nurkenov O.A., Nurmaganbetov Zh.S., Fazylov S.D., Seilkhanov T.M., Gazaliev A.M., Muldakhmetov Z.M., Seidakhmetova R.B., Mendibayeva A.Zh. Synthesis, structure and antimicrobial activity of azomethines, derivatives of 4-(o-lupinyl) benzaldehyde. *Chem. J. Kaz.*, 2022, 1(77), 59-73. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-1/2710-1185.57>

ных тест-микроорганизмах: факультативно-анаэробные грамположительные кокки *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, аэробные грамположительные спорообразующие палочки *Bacillus subtilis* ATCC 6633, грамотрицательные палочки факультативные анаэробы *Escherichia coli* ATCC 25922 аэробные *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 и к дрожжевому грибку *Candida albicans* ATCC 10231 методом диффузии в агар (лунок).

**Ключевые слова:** хинолизидиновые алкалоиды, хлорлупинин, 4-(О-лупинил) бензальдегиды, азометины, *цис*-сочленение хинолизидинового кольца, антимикробная активность, тест-штамм, инкубация

## 1. Введение

Развитие методов химической модификации растительных соединений открывает новые возможности создания оригинальных агентов, обладающих специфической биологической активностью. Широкий спектр биологических свойств их производных позволяет накапливать фактический материал для банка данных их структурных производных и использовать их в поиске новых лекарственных препаратов. Одним из таких важных в плане поиска новых биоактивных соединений является алкалоид лупинин, получаемый из растений родов *Lupinus* и *Anabasis* [1-3]. Наличие активной гидроксильной функции в молекуле лупинина позволяет синтезировать на его основе разнообразные производные [4]. Интересно еще и то, что лупинин, имея трансхинолизидиновое кольцо с аксиальной оксиметильной группой, при протонировании атома азота способен менять свою конфигурацию из *транс*- в *цис*-сочленение хинолизидинового кольца [5,6]. Это приводит к переходу аксиальной оксиметильной группы в экваториальное положение с изменением знака угла вращения, что может привести к проявлению новых видов активностей.

По фармакологическому действию лупинин оказывает бактерицидное, седативное действие и обладает кратковременными глистогонными, гипотензивными свойствами [3,4,6]. В [4,5] проведено фармакологические исследования соединения [(4-нитробензилиден)-имино]лупинина и [(2,4-дигидроксибензилиден)-имино]лупинина, которые проявили высокую антибиотическую активность в отношении чумного и холерного микробов. Ряд эфиров лупинина проявил местноанестезирующее действие, а также противотуберкулезную и антихолинэстеразную активности [6]. Для соединения 11-[(госсиполиден)-имино] лупинин показана высокая противоспидовая активность [7]. Среди известных производных лупинина наиболее изучены его эфиры [8], которые обладают выраженной противовирусной, противоопухолевой и гепатопротекторной активностью [9]. Поэтому интерес к лупинину и его новым производным все неослабевает.

В настоящей работе нами представлены результаты исследований по синтезу и изучению строения и антимикробных свойств новых азометиновых производных алкалоида лупинина. В научной литературе

имеются ограниченное количество сведений о синтезе, реакциях и применении азометиновых производных лупинина [5-8]. Интерес к азометиновым соединениям обусловлен широким спектром их практического применения. Ранее на основе лупинил-амин (заменой спиртовой группы лупинина в аминогруппу) синтезированы замещенные по атому азота производные [5], среди которых найдены соединения с противовоспалительной, гипертензивной [6], анальгетической, антималярийной [7,8] и антихолинэстеразной активностью [9,10].

Многие азометиновые соединения нашли широкое практическое применение в производстве различных лекарственных средств, относящихся к группам противомикробных и противопаразитарных препаратов (фурацилин, фтивазид, салюзид), противотуберкулезных препаратов (тиоацетазон) [11,12], а также используются в качестве рентгеноконтрастных средств (билимин) [12-14]. Все выше изложенное подчеркивает перспективность продолжения исследований в этом направлении. Целью данной работы является синтез и изучение строения и антимикробной активности новых азометиновых производных 4-(О-лупинил)бензальдегида.

## 2. Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  снимали на спектрометре JNM-ECA Jeol 400 (частота 399.78 и 100.53 МГц соответственно) с использованием растворителя  $\text{CDCl}_3$ . Химические сдвиги измерены относительно сигналов остаточных протонов или атомов углерода дейтерированного хлороформа. Ход реакции и чистоту полученного соединения контролировали методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol UV-254 в системе изопропиловый спирт-бензол-25% раствор аммиака 10:5:2. Пластинки проявляли парами йода.

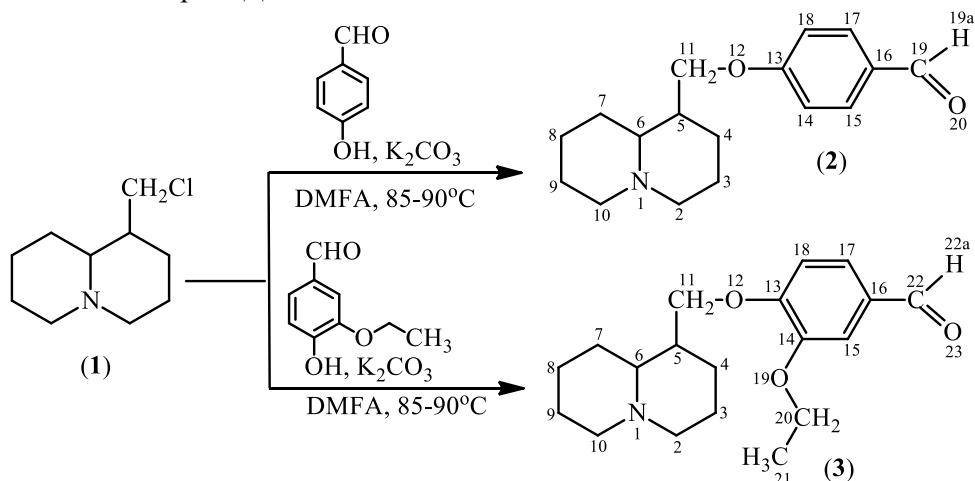
**Методика получения 4-(О-лупинил) бензальдегидов (2), (3).** К 7.06 ммоль хлорлупинина, растворенного в 25 мл диметилформаида, при перемешивании добавили 7.06 ммоль  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 7.06 ммоль функционально замещенные 4-гидроксибензальдегида. Реакционную смесь перемешивали в течение 8 ч при температуре 85-90°C (контроль, ТСХ). Реакционную массу выливали на чашку Петри и упаривали на воздухе. Остаток растворяли в хлороформе и несколько раз промывали с водой. Хлороформную вытяжку сушили над безводным  $\text{MgSO}_4$ , осушитель отфильтровали, растворитель упаривали в вакууме, остаток хроматографировали на Флеш колонке с силикагелем (бензол-хлороформ, 10:1). Выделили 0.892 г соединения 4-((октагидро-1*H*-хинолизин-1-ил)метокси)бензальдегида (2) и 0.80 г 3-этокси-4-((октагидро-1*H*-хинолизин-1-ил)метокси)бензальдегида (3) в виде желто-зеленых густых масел с выходами 67.3% и 74.0% соответственно.

**Общая методика получения азометинов (4), (5).** К 1.2 ммоль 4-((октагидро-1*H*-хинолизин-1-ил)метокси)бензальдегида (2), растворенного в 30 мл этанола, при перемешивании добавили 2.5 ммоль 4-хлорбензиламина или 2.5 ммоль винилового эфира моноэтаноламина. Реакционную смесь

перемешивали при кипячении 85-90°C в течение 17 часов (контроль, ТСХ). Реакционную массу упаривали на ротационном испарителе. Остаток хроматографировали на Флеш колонке с силикагелем (этилацетат-хлороформ, 10:1). Получено 0.270 г соединения 1-(4-хлорфенил)-N-(4-((октагидро-1*H*-хинолизин-1-ил)метокси)бензилиден)метанамина (4) и 0.265 г N-(4-((октагидро-1*H*-хинолизин-1-ил)метокси)бензилиден)-2-(винилокси)этанамина (5) в виде коричневых густых масел с выходами 78.4% и 77.4% соответственно.

### 3. Результаты и обсуждение

В настоящей работе для синтеза лупинилсодержащих азометинов нами в качестве исходных объектов были использованы 4-лупинилбензальдегиды (2), (3), которые получали кипячением смеси 4-гидроксибензальдегида (или 4-гидрокси-3-этоксibenзальдегида), хлорлупинина (1) и безводного карбоната калия в среде ДМФА в течение 48 ч.



Состав и строение синтезированных соединений 2, 3 подтверждены данными ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектроскопии.

В ИК спектрах соединений 2, 3 присутствуют характеристические полосы поглощения 2740-2880 см<sup>-1</sup> (*транс*-хинолизидин), 1705-1712 см<sup>-1</sup> (C=O).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H соединения 2 характеризуется присутствием широкого мультиплетного сигнала протонов H-2ax,2eq-10ax,10eq лупининовых циклов в области 1.22-3.02 м.д. Протоны оксиметиленовой цепочки H-11,11 резонировали уширенным синглетом при 4.13 м.д. Ароматические протоны H-14,18 и H-15,17 разместились мультиплетными сигналами в области 6.89-6.95 и 7.72-7.78 м.д. соответственно. Альдегидный протон H-19a регистрировался двумя синглетными сигналами при 9.75 и 9.82 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 1:2 соответственно.

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения **2** сигналы углеродных атомов ароматического фрагмента проявились при 116.82 (C-14,18), 128.28 (C-16), 132.23 и 132.87 (C-15,17) и 165.00 (C-13) м.д. Карбонильный углеродный атом C-19 регистрировался при 191.34 м.д. Углеродные атомы оксиметиленового звена и лупининового цикла в спектре не проявились. Строение соединения **2** было подтверждено также методами двумерной спектроскопии ЯМР COSY ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ), НМРС ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) и НМВС ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ), позволяющей установить спин-спиновые взаимодействия гомо- и гетероядерной природы. Наблюдаемые корреляции ЯМР COSY ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) и НМРС ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) в молекуле представлены на рисунке 1. В спектрах  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY соединения **2** наблюдаются спин-спиновые корреляции через три связи протонов соседних метин-метинных групп  $\text{H}^{14,18}$ - $\text{H}^{15,17}$  с координатами кросс-пиков 6.90, 7.76 и 7.76, 6.90 м.д. Гетероядерные взаимодействия протонов с атомами углерода через одну связь были установлены с помощью спектроскопии  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМРС для следующих присутствующих в соединении пар:  $\text{H}^{14,18}$ - $\text{C}^{14,18}$  (6.89, 117.28) и  $\text{H}^{15,17}$ - $\text{C}^{15,17}$  (7.72, 133.25) м.д. Гетероядерные взаимодействия протонов с атомами углерода через две и более связи были установлены с помощью спектроскопии  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  НМВС для следующих присутствующих в соединении пар:  $\text{H}^{19}$ - $\text{C}^{19}$  (9.74, 191.22) м.д.

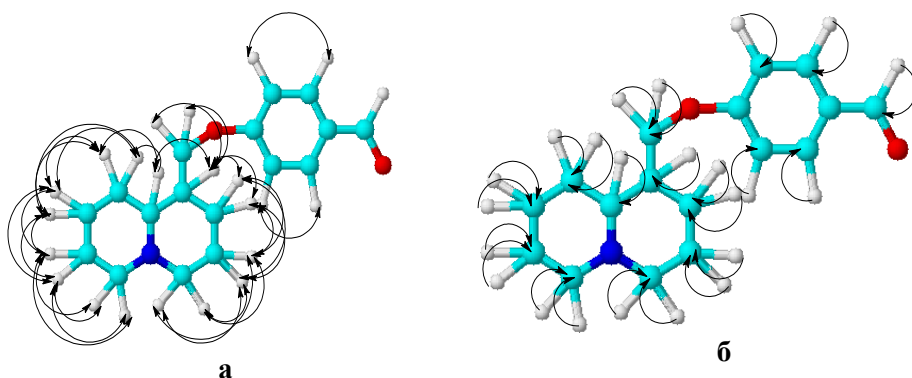


Рисунок 1 – Схема корреляций в спектрах COSY (а) и НМРС (б) соединений **2**.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **3** характеризуется присутствием широкого мультиплетного сигнала протонов H-2ax,2eq-10ax,10eq лупининовых циклов в области 1.20-2.82 м.д. (рисунок 2). В этом мультиплете расположились двумя интенсивными сигналами при 1.36 и 1.47 м.д. метильные протоны H-21,21,21. Две оксиметиленовые пары протонов H-11,11 и H-20,20 резонировали двухпротонными синглетом при 3.64 и мультиплетом при 4.04-4.09 м.д. соответственно. Ароматические протоны H-15 и H-17,18 регистрировались одно- и двухпротонными синглетами при 6.93 и 7.28 м.д.

соответственно. Альдегидный протон Н-22а регистрировался однопротонным синглетом при 9.71 м.д.

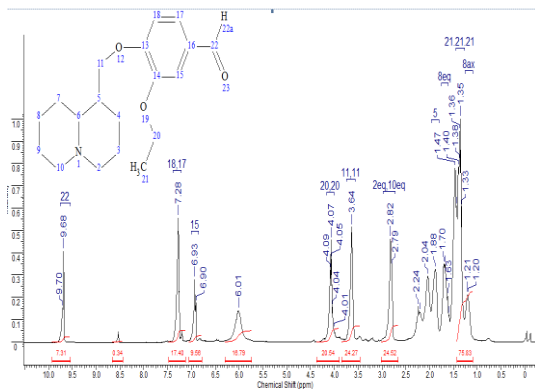
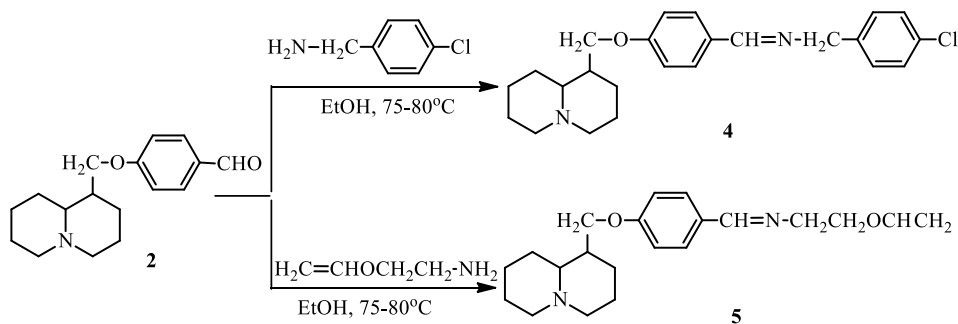


Рисунок 2 – Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н соединения 3.

Синтезированные 4-лупинилбензальдегиды **2**, **3** могут представлять собой весьма перспективные синтоны для включения биологически активной молекулы алкалоида лупинина в разнообразные производные.

Продолжая исследования в этом направлении, нами осуществлен синтез азометинов **4**, **5** взаимодействием 4-лупинилбензальдегида **2** с некоторыми первичными аминами, в частности, 4-хлорбензиламином и виниловым эфиром моноэтаноламина в спиртовой среде.



В ИК спектрах соединений **4**, **5** присутствуют полосы поглощения при  $\nu$  2740-2880  $\text{см}^{-1}$  (*транс*-хинолизинин), 1635-1662  $\text{см}^{-1}$  ( $-\text{N}=\text{CH}-$ ).

В ЯМР <sup>1</sup>Н спектрах азометинов **4**, **5** сигналы протонов ароматических колец резонируют в области  $\delta$  6.85-7.78 м.д., протоны азометиновой группы ( $-\text{CH}=\text{N}-$ ) проявляются в области  $\delta$  8.19-8.21 м.д., что характерно для (*E*)-изомеров азометинов лупинина. Так, спектр ЯМР <sup>1</sup>Н соединения **4** характеризуется присутствием широкого мультиплетного сигнала протонов Н-2ах,2еах,10еах,10еах лупининовых циклов в области 1.27-2.87 м.д. (рисунок



3). Два оксиметиленовых протона Н-11,11 резонируют двухпротонными синглетами при  $\delta$  3.96 м.д. Ароматические протоны Н-14,18 и Н-17,18 регистрируются двухпротонными мультиплетами при  $\delta$  6.76-6.90 и 7.56-7.64 м.д. соответственно. Непредельный углеродный протон Н-19 регистрируется однопротонным дуплетом при  $\delta$  8.19 м.д.

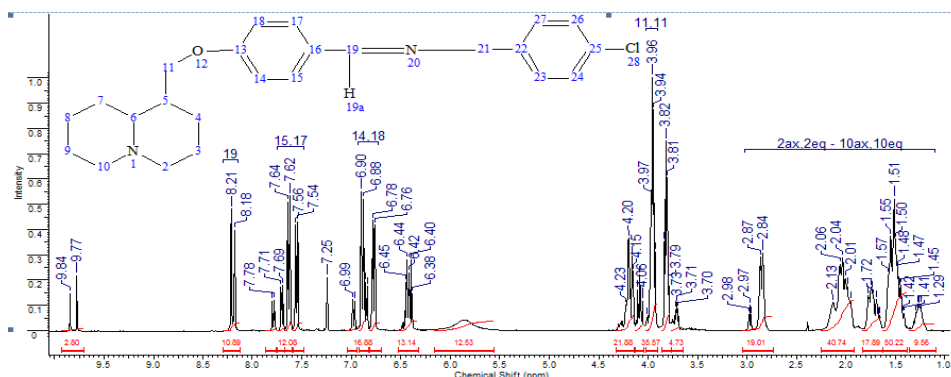


Рисунок 3 – Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения 4.

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения 4 сигналы углеродных атомов лупининовых циклов появились при  $\delta$  21.27 (C-3), 25.00 (C-8,9), 57.37 (C-2,10), 64.12 (C-6) м.д. (рисунок 4). Оксипропиловый углеродный атом C-11 проявился при  $\delta$  67.50 м.д. Ароматические углеродные атомы дают сигналы при  $\delta$  114.79 и 116.13 (C-14,18), 130.03 и 130.42 (C-15,17), 132.53 (C-16) и 132.53 (C-16) м.д. Ненасыщенный углеродный атом C-19 регистрируется при  $\delta$  163.66 м.д.

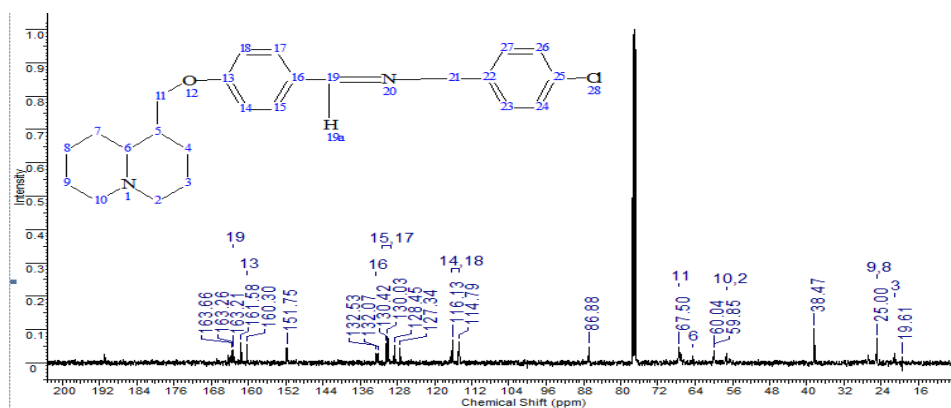


Рисунок 4 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения 4.

В спектрах  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY соединения 4 наблюдаются спин-спиновые корреляции через связи протонов соседних метилен-метиленовых и метин-

метинных групп  $H^{14,18}-H^{15,17}$  (6.86, 7.65 и 7.65, 6.86) м.д. (рисунок 5). Гетероядерные взаимодействия протонов с атомами углерода через одну связь были установлены с помощью спектроскопии  $^1H-^{13}C$  НМРС для следующих присутствующих в соединении пар:  $H^{14,18}-C^{14,18}$  (6.77, 116.39; 6,87, 115,20),  $H^{15,17}-C^3$  (7.52, 130.95; 7.64, 130.16),  $H^{19}-C^{19}$  (8.18, 163.67) м.д.

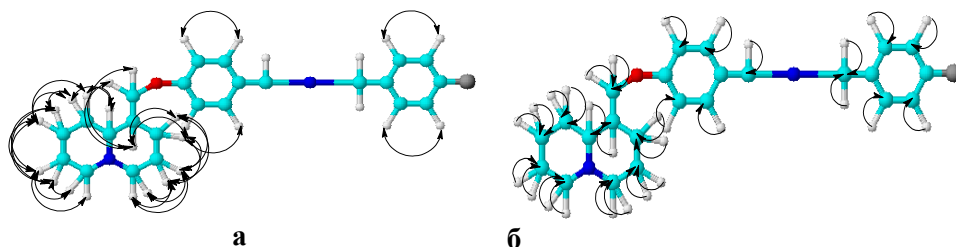


Рисунок 5 – Схема корреляций в спектрах COSY (а) и НМРС (б) соединений 4

Синтезированные 4-лупинилбензальдегиды **2**, **3** и азометины **4**, **5** прошли биологические испытания на антимикробную активность в НАО «Карагандинский университет» МОН РК.

Исследована антимикробная активность образцов соединений **2–5** в отношении штаммов грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, грамотрицательных бактерий *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* и к дрожжевому грибку *Candida albicans* методами диффузии в агар (лунок) и серийных разведений.

Оценка антимикробной активности образцов соединений **2–5** методом диффузии в агар. Антимикробная активность вышеуказанных образцов изучена на референтных тест-микроорганизмах: факультативно-анаэробные грамположительные кокки *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, аэробные грамположительные спорообразующие палочки *Bacillus subtilis* ATCC 6633, грамотрицательные палочки факультативные анаэробы *Escherichia coli* ATCC 25922 аэробные *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 и к дрожжевому грибку *Candida albicans* ATCC 10231 методом диффузии в агар (лунок). Тест-штаммы микроорганизмов, использованные в исследованиях, получены из Американской коллекции типовых культур. Препаратами сравнения служили бензилпенициллин натриевая соль, гентамицин для бактерий и нистатин для дрожжевого грибка *Candida albicans*. Метод диффузии в агар основан на оценке угнетения роста тест-микроорганизмов определенными концентрациями испытуемого средства [15,16].

Антимикробная активность каждого образца оценивалась по диаметру зон задержки роста тест-штаммов (мм) вокруг лунки, включая диаметр самой лунки. Статистическую обработку проводили методами параметрической статистики с вычислением средней арифметической и стандартной ошибки. Результаты исследования антимикробной

активности четырех образцов: ((октагидро-1*H*-хинолизин-1-ил)метокси)бензальдегида (2), 3-этоксид-4-((октагидро-1*H*-хинолизин-1-ил)метокси)бензальдегида (3), 1-(4-хлорфенил)-*N*-(4-((октагидро-1*H*-хинолизин-1-ил)метокси)бензилиден)метанамина (4) *N*-(4-((октагидро-1*H*-хинолизин-1-ил)метокси)бензилиден)-2-(винилокси)этанамин (5) методом диффузии в агар приведены в таблице 1.

**Таблица 1** - Антимикробная активность образцов соединений 2–5

Номер соединения и шифр образца	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538	<i>Bacillus subtilis</i> ATCC 6633	<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853	<i>Candida albicans</i> ATCC 10231
4-((Октагидро-1 <i>H</i> -хинолизин-1-ил)метокси)бензальдегид (2)	20 ± 0.1	16 ± 0.1*	23 ± 0.1*	15 ± 0.1	15 ± 0.2
3-Этоксид-4-((октагидро-1 <i>H</i> -хинолизин-1-ил)метокси)бен-зальдегид (3)	13 ± 0.1	-	15 ± 0.1	-	-
1-(4-Хлорфенил)- <i>N</i> -(4-((октагидро-1 <i>H</i> -хинолизин-1-ил)метокси)бензилиден)метан-амин (4)	17 ± 0.2	14 ± 0.1	21 ± 0.1*	14 ± 0.2	-
<i>N</i> -(4-((Октагидро-1 <i>H</i> -хинолизин-1-ил)метокси)бензилиден)-2-(винилокси)этанамин (5)	18 ± 0.2	-	22 ± 0.1*	15 ± 0.1	-
Бензилпенициллин натриевая соль	16 ± 0.1	14 ± 0.1	15 ± 0.1	-	-
Гентамицин	24 ± 0.1	21 ± 0.2	26 ± 0.1	27 ± 0.1	-
Нистатин	-	-	-	-	21 ± 0.2
Примечание: Достоверность различий составляет $p < 0.05$ по сравнению с группой сравнения.					

Оценка антимикробной активности образцов соединений 2–5 методом серийных двукратных разведений. Антимикробная активность образцов изучалась методом серийных двукратных разведений в жидкой среде - бульоне Мюллера-Хинтона в пределах от 20 до 0.63 мкг/мл. Для проведения метода серийных разведений использовали суспензии тест-штаммов в концентрации  $10^6$  КОЕ/мл. Результаты оценивали визуально, определяя наличие или отсутствие роста в среде, содержащей различные концентрации испытуемых образцов. Последняя пробирка ряда с задержкой роста (прозрачный бульон) соответствует минимальной подавляющей (бактериостатической концентрации) препарата в отношении данного штамма. Бактерицидную концентрацию определяли путем высева из двух последних разведений с отсутствием видимых признаков роста на плотную

питательную среду – агар Мюллера-Хинтона для определения жизнеспособных клеток. После засева чашки помещали в термостат на 18-24 ч, культивирование проводили при температуре равной 37°C. После оптимального для каждого микробного вида срока инкубации посевов отмечают наименьшую концентрацию вещества в пробирке, высев из которой не дал роста. Эту концентрацию принимали за минимальную бактерицидную концентрацию. Все эксперименты проводили в трех параллелях [15,16]. Результаты исследования антимикробной активности образцов - 4-((октагидро-1*H*-хинолизин-1-ил) метокси) бензальдегида (**2**), 3-этокси-4-((октагидро-1*H*-хинолизин-1-ил)метокси) бензальдегида (**3**), 1-(4-хлорфенил)-*N*-(4-((октагидро-1*H*-хинолизин-1-ил)метокси)бензилиден) метанамина (**4**) *N*-(4-((октагидро-1*H*-хинолизин-1-ил)метокси)бензилиден)-2-(винилокси)этанамина (**5**) представлены в таблице 2.

**Таблица 2** - Минимально подавляющая концентрация (МПК) образцов (2-5) в отношении референтных тест-штаммов

Номер соединения и шифр образца	МПК (мкг/мл)				
	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538	<i>Bacillus subtilis</i> ATCC 6633	<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853	<i>Candida albicans</i> ATCC 10231
4-((октагидро-1 <i>H</i> -хинолизин-1-ил) метокси)бензальдегид ( <b>2</b> )	6.3	12.5	6.3	25	25
3-этокси-4-((октагидро-1 <i>H</i> -хинолизин-1-ил)метокси) бен-зальдегид ( <b>3</b> )	-	-	2.5	-	-
1-(4-хлорфенил)- <i>N</i> -(4-((октагидро-1 <i>H</i> -хинолизин-1-ил)метокси) бензилиден)метанамина ( <b>4</b> )	12.5	50	6.3	50	-
<i>N</i> -(4-((октагидро-1 <i>H</i> -хинолизин-1-ил)метокси) бензилиден)-2-(винилокси) этанамина ( <b>5</b> )	12.5	-	6.3	25	-
бензилпенициллин натриевая соль	16 ± 0.1	14 ± 0.1	15 ± 0.1	-	-
гентамицин	24 ± 0.1	21 ± 0.2	26 ± 0.1	27±0.1	-
нистатин	-	-	-	-	21 ± 0.2

Примечание: Достоверность различий составляет  $p < 0.05$  по сравнению с группой сравнения.

В результате исследования антимикробной активности новых соединений установлено, что образцы 1-(4-хлорфенил)-*N*-(4-((октагидро-1*H*-хинолизин-1-ил) метокси) бензилиден) метанамина (**4**) и *N*-(4-((октагидро-1*H*-хинолизин-1-ил) метокси)бензилиден)-2-(винилокси)этанамина (**5**) проявляют умеренно-выраженную антимикробную активность в отношении грамположительного тест-штамма *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, их минимально подавляющие концентрации составили 12.5 мкг/мл.

Образцы соединений **4** и **5** также показывают выраженную антибактериальную активность в отношении грамотрицательного тест-штамма *Escherichia coli* ATCC 25922, их минимально подавляющая концентрация (МПК) составила – 6.3 мкг/мл. 4-((Октагидро-1*H*-хинолизин-1-ил) метокси) бензальдегид (**2**) обладает выраженной антимикробной активностью в отношении грамположительного тест-штамма *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 и грамотрицательного тест-штамма *Escherichia coli* ATCC 25922. Также образец соединения **2** проявляет антигрибковую активность в отношении дрожжевого грибка *Candida albicans* ATCC 10231 (МПК-25). Образцы соединений **2** и **5** проявляют антибактериальную активность в отношении грамотрицательного штамма *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 (МПК-25), сравнимую с гентамицином.

#### 4. Заключение

В работе представлены результаты исследований по синтезу и изучению строения и 4-лупинилбензальдегидов и азометиновых производных алкалоида лупинина путем модификации структуры хлорлупинина по хлорметиленовой группе С-1 хинолизинового остова. В результате проведенных исследований впервые осуществлен синтез 4-лупинилбензальдегидов - 4-гидроксibenзальдегида и 4-гидрокси-3-этоксibenзальдегида, являющихся важными структурообразующими субстратами в разработке новых биологически активных веществ. Взаимодействием 4-лупинилбензальдегидов с 4-хлорбензиламином и виниловым эфиром моноэтаноламина в спиртовой среде получены лупинилсодержащие азометины с высокими выходами. Среди синтезированных новых производных лупинина с азометиновым и 4-(О-лупинил)бензальдегидными фрагментами выявлены соединения, проявляющие выраженные антимикробные, антибактериальные и антигрибковые свойства. Анализ полученных данных биоиспытаний позволяет утверждать, что структурные особенности новых производных лупинина могут обеспечить дополнительные лиганд-рецепторные взаимодействия с биологически мишенями, и тем самым, изменять селективность биологического действия субстрата. Строение новых соединений подтверждено спектральными методами.

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

**Конфликт интересов:** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### Сведения об авторах

Нуркенов Оралгазы Актаевич - Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией, e-mail: nurkenov\_oral@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1878-2787>

Нурмаганбетов Жангельды Сейтович - Кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, e-mail: nzhangeldy@yandex.ru; ORCID ID:<https://orcid.org/0000-0002-0978-5663>

Фазылов Серик Драхметович - Академик НАН РК, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, e-mail: iosu8990@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4240-6450>

Сейлханов Тулеген Муратович - Кандидат химических наук, профессор, заведующий лабораторией, e-mail: tseilkhanov@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0079-4755>

Газалиев Арстан Мауленович - Академик НАН РК, доктор химических наук, профессор, заместитель директора, e-mail: iosu@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2161-0329>

Мулдахметов Зейнолла Молдахметович - Академик НАН РК, доктор химических наук, профессор, директор, iosu.rk@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9497-2545>

Сейдахметова Роза Батталовна - Кандидат медицинских наук, старший научный сотрудник, e-mail: rozabat@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1990-4961>

Меңдибаева Анель Жанатовна - Младший научный сотрудник, e-mail: anenyawa@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6123-3340>

## Список литературы

1. Тэннет Дж. *Общая органическая химия*. Москва, Химия, **1982**, 3, 376-378.
2. Michael J.P. Indolizidine and quinolizidine alkaloids. *Nat. Prod. Rep.*, **2008**, 25, 139-165.
3. Нуркенов О.А., Фазылов С.Д., Журинов М.Ж., Смакова Л.А., Толепшек И.С. Синтез и свойства эфиров алкалоида лупинина. *Докл. НАН РК*, **2012**, 4, 28-38.
4. Schunk W., Marman C., Klouking H-R., Songman S. Structure and properties of aromatic and fatty aromatic azomethines. *Kautschuk, Fasern, Kunststoff*, **1990**, 43, No. 11, 617-618.
5. Абдувахабов А.А., Далимов Д.Н., Утениязов К.У., Асланов Х.А. Лупинин. – Нукус, **1993**, 198.
6. Глеженов Р.Т. Синтез 8-бензодиоксановых азометинов алкалоида лупинина // *Химия природн. соед.*, **2007**, 4, 407-408.
7. Тилябаев З., Гафуров М.Б., Далимов Д.Н., Абдувахабов А.А. *Синтез фосфорилированных производных алкалоидов, их структура, биологическая активность и перспективы практического использования*. Ташкент, ФАН, **2017**, 185.
8. Nurkenov O.A., Fazylov S.D., Seilkhanov T.M., Nurmaganbetov Zh., Gazaliev A.M., Karipova G.Zh. Synthesis and structure of thiourea derivatives of functionally substituted pyridines. *Bulletin of the Karaganda university: Chemistry series*, **2021**, 101, 1, 4-11. <https://doi.org/10.31489/2021Ch1/4-11>
9. Нуркенов О.А., Нурмаганбетов Ж.С., Фазылов С.Д., Сатпаева Ж.Б., Турдыбеков К.М., Сейлханов Т.М., Талипов С.А. Синтез, строение и свойства новых О-ацилпроизводных алкалоида лупинина. *Химия природн. соед.*, **2019**, 3, 434-43. DOI: 10.1007/s10600-019-02726-3.
10. Mironets R.V., Garazd Ya.L., Garazd M.M. Synthesis of Conjugates of the Alkaloids Cytisine and Lupinine. *Chem. Nat. Compd*, **2019**, 55, 115-118. DOI:10.1007/s10600-019-02907-0.
11. Boido A., Vazzana I., Sparatore F., Cenicola M.L., Donnoli D., Marmo E. Preparation and pharmacological activity of some 1-lupinylbenzimidazoles and 1-lupinylbenzotriazoles. *Farmaco*, **1991**, 46, 775-788.

12. Tasso B., Budriesi R., Vazzana I., Ioan P., Micucci M., Novelli F., Tonelli M., Sparatore A., Chiarini A., Sparatore F. Novel quinolizidinyl derivatives as antiarrhythmic agents: 2. Further investigation. *J. Med. Chem.*, **2010**, *53*, 4668-4677.

13. Rusconi C., Vaiana N., Casagrande M., Basilico N., Parapini S., Taramelli D., Romeo S., Sparatore A. Synthesis and comparison of antiplasmodial activity of (+), (-) and racemic 7-chloro-4-(*N*-lupinyl) aminoquinoline. *Bioorg. Med. Chem.*, **2012**, *20*, 5980-5985.

14. Tonelli M., Catto M., Tasso B., Novelli F., Canu C., Iusco G., Pisani L., Stradis A.D., Denora N., Sparatore A., Boido V., Carotti A., Sparatore F. Multitarget therapeutic leads for Alzheimer's disease: Quinolizidinyl derivatives of bi- and tricyclic systems as dual inhibitors of cholinesterases and  $\beta$ -amyloid ( $A\beta$ ) aggregation. *Chem. Med. Chem.*, **2015**, *10*, 1040-1053. DOI: 10.1002/cmdc.201500104

15. Хабриев Р.У. *Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ*. Москва, Медицина, **2005**, 832.

16. *Государственная фармакопея Республики Казахстан*. Алматы, Жибек жолы, **2008**, *1*, 592.

#### Түйіндеме

### 4-(О-ЛУПИНИЛ) БЕНЗАЛЬДЕГИДТІҢ ТУЫНДЫЛАРЫ, АЗОМЕТИНДЕРДІҢ СИНТЕЗІ, ҚҰРЫЛЫМЫ ЖӘНЕ МИКРОБҚА ҚАРСЫ БЕЛСЕНДІЛІГІ

**Нүркенов О.А.<sup>1\*</sup>, Нұрмағанбетов Ж.С.<sup>1</sup>, Фазылов С.Д.<sup>1</sup>, Сейілханов Т.М.<sup>2</sup>,  
Ғазалиев А.М.<sup>1</sup>, Молдахметов З.М.<sup>1</sup>, Сейдахметова Р.Б.<sup>3</sup>, Меңдібаева А.Ж.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Қазақстан Республикасының органикалық синтез және көмір химиясы институты, Қарағанды, Қазақстан;

<sup>2</sup>Ш. Уәлиханов атындағы Көкшетау университеті, Көкшетау, Қазақстан;

<sup>3</sup>Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан

E-mail: nurkenov\_oral@mail.ru

Мақалада лупинин алкалоидының 4-лупинилбензальдегидті және азометинді туындыларының синтезі мен құрылымдық ерекшеліктері туралы зерттеулердің нәтижелері сипатталған. Лупинин алкалоидының химиялық модификациясы орналасқан хинолизин қаңқасының С-1 атомымен байланыстағы галогенметилген тобы бойынша жүзеге асырылды. Реакциялар бірнеше сатыда жүргізілді. 4-Лупинилбензальдегидтердің (4-гидроксibenзальдегид және 4-гидрокси-3-этоксibenзальдегид) 67.3% және 74.0% шығымдарымен биологиялық белсенді заттар синтезіндегі аралық синтондарының алыну нәтижелері келтірілген. 4-Лупинилбензальдегидтің 4-хлорбензиламинмен және моноэтаноламиннің винилді эфирімен өзара әрекеттесуі лупининнің жаңа азометиндерін 78.4% және 77.4% шығымдармен синтездеуді жүзеге асырды. Алынған қосылыстардың құрылысы <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C ЯМР спектрлерімен талдау негізінде дәлелденілді, <sup>13</sup>C ЯМР спектрлеріндегі сигналдардың мультиплеттілігі J-модуляция талабында жазылған спектрлер бойынша анықталды. Синтезделген қосылыстардың құрылысы ЯМР <sup>1</sup>H - және <sup>13</sup>C-спектроскопия әдістерімен, сондай-ақ екі өлшемді COSY (<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H) және HMQC (<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C) спектрлерінің деректерімен зерттелген. Химиялық ығысулардың мәндері <sup>1</sup>H және <sup>13</sup>C сигналдарының мультиплеттілігі және интегралды қарқындылығы бір өлшемді ЯМР спектрлерімен анықталды. Жаңадан алынған 4-лупинилбензальдегидтер мен азометиндердің биоскринингі жүргізілді, олардың арасында микробқа қарсы белсенділігі жоғары заттар анықталды. Барлық

ұсынылған үлгілердің микробқа қарсы белсенділігі анықтамалық тест микроорганизмдерінде зерттелген: факультативті-анаэробты грам-оң кокки *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, аэробты грам-оң спора түзетін таяқшалар *Bacillus subtilis* ATCC 6633, грам-теріс таяқшалар факультативті анаэробтар *Escherichia coli* ATCC 25922 аэробты *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 және ашытқы саңырауқұлақтарына *Candida albicans* ATCC 10231 агарға диффузия әдісімен.

**Түйінді сөздер:** хинолизидинді алкалоидтар, хлорлупинин, 4-(О-лупинил)бензальдегидтер, азометиндер, хинолизинді шеңбердің цис-қосарлануы, микробқа қарсы белсенділік, тест-штамм, инкубация.

### Abstract

#### SYNTHESIS, STRUCTURE AND ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF AZOMETHINES, DERIVATIVES OF 4-(O-LUPINYL) BENZALDEHYDE

Nurkenov O.A.<sup>1\*</sup>, Nurmaganbetov Zh.S.<sup>1</sup>, Fazylov S.D.<sup>1</sup>, Seilkhanov T.M.<sup>2</sup>, Gazaliev A.M.<sup>1</sup>, Muldakhmetov Z.M.<sup>1</sup>, Seidakhmetova R.B.<sup>3</sup>, Mendibayeva A.Zh.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, Kazakhstan;

<sup>2</sup>Kokshetau Ualikhanov University, Kokshetau, Kazakhstan;

<sup>3</sup>Karaganda Buketov University, Karaganda, Kazakhstan

E-mail: nurkenov\_oral@mail.ru

The article describes the results of studies on the synthesis and structural features of 4-lupinylbenzaldehydes and azomethine derivatives of the lupinine alkaloid. Chemical modification of the lupinine alkaloid was carried out by the halomethylene group in the C-1 position of the quinolysin backbone. The reactions were carried out in several stages. The results of the synthesis of 4-lupinylbenzaldehydes (4-hydroxybenzaldehyde and 4-hydroxy-3-ethoxy-benzaldehyde) synthons in the synthesis of substances with yields of 67.3% and 74.0% are presented. The interaction of 4-lupinylbenzaldehyde with 4-chlorobenzylamine and vinyl ester of monoethanolamine synthesized lupinyl-containing azomethines with yields of 78.4% and 77.4%. The structure of the obtained compounds was established based on the analysis of the <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra, the multiplicity of signals in the <sup>13</sup>C NMR spectra was determined from the spectra recorded in the J-modulation mode. The assignment of signals in the spectra was carried out using various modern methods of correlation spectroscopy <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H (COZY), and <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C (HMBC, HSQC). The values of chemical shifts, multiplicity and integral intensity of <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C signals in one-dimensional NMR spectra are determined. Bioscreening of new 4-lupinylbenzaldehydes and azomethines was carried out, among which substances with high antimicrobial activity were identified. The antimicrobial activity of all the presented samples was studied on reference test microorganisms: facultative anaerobic gram-positive cocci of *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, aerobic gram-positive spore-forming *Bacillus subtilis* ATCC 6633, gram-negative rods facultative anaerobes of *Escherichia coli* ATCC 25922 aerobic *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 and yeast fungus *Candida albicans* ATCC 10231 by diffusion into agar (wells).

**Keywords:** quinolizidine alkaloids, chlorlupinine, 4-(O-lupinil) benzaldehyde, azomethines, cis-articulation of the quinolizidine ring, antimicrobial activity, test strain, incubation



## References

1. Tennet Dzh. Obshchaya organicheskaya himiya. M.: Himiya, **1982**, 3, 376-378 (In Russ.).
2. Michael J.P. Indolizidine and quinolizidine alkaloids // *Nat. Prod. Rep.* **2008**, 25, 139-165.
3. Nurkenov O.A., Fazylov S.D., Zhurinov M.Zh., Smakova L.A., Toleppek I.S. Sintez i svojstva efirov alkaloida lupinina // *Dokl. NAN RK*, **2012**, 4, 28-38 (In Russ.).
4. Schunk W., Marman C., Klouking H-R., Songman S. Structure and properties of aromatic and fatty aromatic azomethines // *Kautschuk, Fasern, Kunststoffe*, **1990**, 43, 1, 617-618.
5. Abduvahabov A.A., Dalimov D.N., Uteniyazov K.U., Aslanov H.A. Lupinine. Nukus, **1993**, 198 (In Russ.).
6. Tlegenov R.T. Sintez 8-benzodioksanovyh azometinov alkaloida lupinina // *Himiya prirod. soed.*, **2007**, 4, 407-408 (In Russ.).
7. Tilyabaev Z., Gafurov M.B., Dalimov D.N., Abduvahabov A.A. Sintez fosforilirovannyh proizvodnyh alkaloidov, ih struktura, biologicheskaya aktivnost' i perspektivy prakticheskogo ispol'zovaniya. Tashkent: FAN, **2017**, 185 (In Russ.).
8. Nurkenov O.A., Fazylov S.D., Seilkhanov T.M., Nurmaganbetov Zh., Gazaliev A.M., Karipova G.Zh. Synthesis and structure of thiourea derivatives of functionally substituted pyridines // *Bulletin of the Karaganda university: Chemistry series.* **2021**. V. 101, No.1. P. 4-11. <https://doi.org/10.31489/2021Ch1/4-11>
9. Nurkenov O.A., Nurmaganbetov Zh.S., Fazylov S.D., Satpaeva Zh.B., Turdybekov K.M., Sejlhanov T.M., Talipov S.A. Sintez, stroenie i svojstva novykh O-acilproizvodnyh alkaloida lupinina // *Himiya prirod. soed.*, **2019**, 3, 434-436 (In Russ.). DOI: 10.1007/s10600-019-02726-3
10. Mironets R.V., Garazd Ya.L., Garazd M.M. Synthesis of Conjugates of the Alkaloids Cytisine and Lupinine // *Chem. Nat. Compd.* **2019**, 55, 1115-1118. DOI: 10.1007/s10600-019-02907-0
11. Boido A., Vazzana I., Sparatore F., Cenicola M.L., Donnoli D., Marmo E. Preparation and pharmacological activity of some 1-lupinylbenzimidazoles and 1-lupinylbenzotriazoles // *Farmaco*, **1991**, 46, 775-788.
12. Tasso B., Budriesi R., Vazzana I., Ioan P., Micucci M., Novelli F., Tonelli M., Sparatore A., Chiarini A., Sparatore F. Novel quinolizidinyl derivatives as antiarrhythmic agents: 2. Further investigation // *J. Med. Chem.* **2010**, 53, 4668-4677.
13. Rusconi C., Vaiana N., Casagrande M., Basilico N., Parapini S., Taramelli D., Romeo S., Sparatore A. Synthesis and comparison of antiplasmodial activity of (+), (-) and racemic 7-chloro-4-(N-lupinyl) aminoquinoline // *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, 20, 5980-5985.
14. Tonelli M., Catto M., Tasso B., Novelli F., Canu C., Iusco G., Pisani L., Stradis A.D., Denora N., Sparatore A., Boido V., Carotti A., Sparatore F. Multitarget therapeutic leads for Alzheimer's disease: Quinolizidinyl derivatives of bi- and tricyclic systems as dual inhibitors of cholinesterases and  $\beta$ -amyloid ( $A\beta$ ) aggregation // *Chem. Med. Chem.* **2015**, 10, 1040-1053. DOI: 10.1002/cmcd.201500104
15. Habriev R.U. Rukovodstvo po eksperimental'nomu (doklinicheskomu) izucheniyu novykh farmakologicheskikh veshchestv. M.: Medicina, **2005**, 832 (In Russ.).
16. *Gosudarstvennaya farmakopeya Respubliki Kazahstan*. Almaty, Zhibek zholy, **2008**, 1, 592 (In Russ.).

УДК 541.132

**ЛЕВАТИТ CNPLF – АВ-17-8 ӨНДІРІСТІК ИОНИТТЕРДІҢ  
БАСТАПҚЫ КҮЙЛЕРІНІҢ ИНТЕРПОЛИМЕРЛІК ЖҮЙЕСІНДЕГІ  
ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӘСЕРІ**

*Джумадилов Т.<sup>1</sup>, Химэрсэн Х.<sup>1,2\*</sup>, Хапонюк Ю.<sup>3</sup>*

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

<sup>2</sup>Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>3</sup>Гданьск технологиялық университеті, Польша

E-mail: huana88@mail.ru

**Түйін:** Қазіргі таңда сорбциялық технологияларда әр түрлі макромолекулалық сорбенттер қолданылады. Олардың маңызды бөлігі сирек жер металдарын іріктеп алуға және бөлуге бағытталған. Бұл жұмыстың мақсаты леватит CNPLF және АВ-17-8 өндірістік ионалмастырғыш шайырларының электрохимиялық қасиеттеріне бастапқы күйлерінің әсерін зерттеу болып табылады. Кондуктометрия және рН-метрия әдістерімен ионалмастырғыш шайырлардың электрохимиялық қасиеттері зерттелді. Иониттердің CNPLF<sub>ісіп</sub>- АВ-17-8<sub>ісіп</sub>, CNPLF<sub>ісіп</sub>- АВ-17-8<sub>құрғ</sub>F, CNPLF<sub>құрғ</sub>- АВ-17-8<sub>құрғ</sub> CNPLF<sub>құрғ</sub>- АВ-17-8<sub>ісіп</sub> интерполимерлі жүйелер құрылып, әрбір жүйенің электрөткізгіштігі мен рН-ы бақыланды. CNPLF<sub>ісіп</sub>- АВ-17-8<sub>ісіп</sub> жүйесінде ең жоғары мәндер 5:1 және 0:6 қатынастарында байқалады, мұнда 5:1 қатынасында интерполимерлік жүйелердің электр өткізгіштігі 5:1 минимум нүктесінен 2.5 есе, 0:6 қатынасында сәйкесінше 2 есе жоғары. CNPLF<sub>құрғ</sub>-АВ-17-8<sub>ісіп</sub> интерполимерлі жүйесінде максималды электрөткізгіштік катионит:анионит 5:1 қатынасында байқалады. Ал ең аз мәндер 4:2 және 2:4 қатынасында тіркелген. CNPLF<sub>ісіп</sub>- АВ-17-8<sub>құрғ</sub> интерполимерлі жүйесінде 3:3 және 2:4 қатынастарында максимум аймақтар пайда болған. Құрғақ және ісінген ион алмастырғыштардан тұратын интерполимерлі жүйелер үшін  $\chi$  және рН бойынша алынған тәжірибе нәтижелері бір компоненттің бастапқы күйінің өзгеруі ион алмастырғыштар мен интерполимерлі жүйелердің электрохимиялық әрекетін өзгертетінін көрсетеді, бұл өнеркәсіптік ион алмастырғыштардың қолданбалы қасиеттеріне әсер етеді.

**Citation:** Jumadilov T., Khimersen Kh., Haponiuk J. Influence of initial states on the electrochemical behavior of industrial ionites in the interpolymer system levatite cnplf – АВ-17-8. *Chem. J. Kaz.*, **2022**, *1(77)*, 74-86. (In Kaz.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-1/2710-1185.58>

**Түйін сөздер:** интерполимерлі жүйе, өндірістік иониттер, леватит CNPLF, АВ-17-8, кашықтан әрекеттесу, меншікті электрөткізгіштік, рН, өзара активтену

## 1. Кіріспе

Қазіргі таңда сорбциялық технологияларда әр түрлі макромолекулалық сорбенттер қолданылады [1]. Олардың маңызды бөлігі сирек жер металдарын іріктеп алуға және бөлуге бағытталған [2]. Гидрометаллургияда сорбциялық технологиялар ион алмастырғыш шайырларды қолдануға негізделген [3–7]. Ион алмастырғыштар – бұл ерімейтін, қатты полимерлер, электролит ерітінділерде және органикалық еріткіштерде белгілі бір дәрежеде ісінеді [8]. Зерттеу объектілеріне макромолекулалық сорбенттер ретінде кеңінен қолданылатын өнеркәсіптік ион алмастырғыш шайырлар леватит CNP LF (катион алмастырғыш) және АВ-17-8 (анион алмастырғыш) таңдалды.

Леватит CNP LF матрицасы тігілген полиакрилатқа негізделген әлсіз қышқылды макрокеукті катион алмастырғыш. Белсендірілген көмірмен бірге ауыз су картридждерінде, жоғары алмасу қабілетіне, тамаша механикалық және химиялық тұрақтылығына байланысты ауыз суды декарбонизациялау және жұмсартуда қолданылады. Бұл шайыр регенерациялаушы агенттердің көп мөлшерін қажет етпейтіндіктен, тамақпен жанасатын немесе тамақ өндірісінде қолданылатын ауыз су мен сұйықтықтарды декарбонизациялау үшін экономикалық тұрғыдан тиімді [9].

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 [10-13].

## 2. Тәжірибелік бөлім

*Құрал-жабдықтар.* Сулы ерітінділердің меншікті электр өткізгіштігімен рН-ын өлшеу үшін кондуктометр МАРК 603 (Ресей) және рН–метр Metrohm 827 рН-Lab (Швейцария) қолданылды.

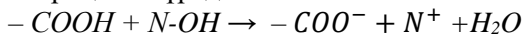
*Материалдар.* Зерттеу сулы ерітіндіде жүргізілді. Жұмысқа функционалды топтары қышқылдық және негіздік CNPLF және АВ-17-8 өндірістік иониттері қолданылды. Осы иониттердің негізінде CNPLF –АВ-17-8 интерполимерлі жұптар құрылды.

*Тәжірибе.* Тәжірибелер бөлме температурасында жүргізілді. Интерполимерлі жүйелердің электрохимиялық қасиеттерін зерттеу үшін әрбір құрғақ ион алмастырғыш жеке полипропилен торларына орналастырылды. Ион алмастырғыштардың ісіну уақыты 24 сағат, өзара

активтену уақыты 30 сағат. Ерітінділердің меншікті электр өткізгіштігі мен рН-ы ерітіндідегі ион алмастырғыштардың қатысында бақыланды.

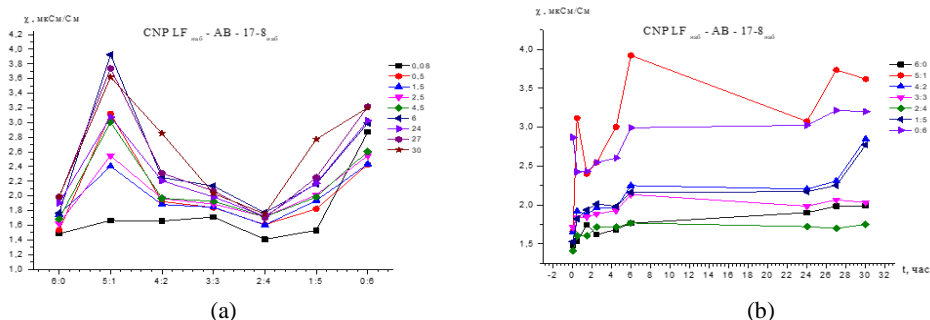
### 3. Нәтижелер және оны талқылау

Алдыңғы зерттеулерде полимерлердің құрылымындағы түйінаралық байланыстардың конформациялық күйінің сорбциялық қабілеттілікте маңызды рөл атқаратыны белгілі болды [14]. Электрөткізгіштік және рН-метрия әдістерін қолдана отырып, ион алмастырғыштардың қашықтан әрекеттесуі кезіндегі электрохимиялық әрекетін бағалауға болады. Электрохимиялық қасиеттер, өз кезегінде, ион алмастырғыштардың конформациялық күйіне әсер етеді. Осыған байланысты ион алмастырғыш макромолекулалардың электрохимиялық күйін талдау үшін ісінген күйдегі леватит CNPLF<sub>ісің</sub> және АВ-17-8<sub>ісің</sub> зерттелді. 1(a) суретінен катион алмастырғыш пен анион алмастырғыштың белгілі бір мольдік қатынастарында елеулі өзгерістер байқалатынын көруге болады. Ең алдымен, электр-өткізгіштік пен CNPLF және АВ-17-8 қатынасы арасында аддитивтілік жоқ екенін атап өткен жөн. Ең жоғары мәндер 5:1 және 0:6 қатынастарында байқалады, мұнда 5:1 қатынасында интерполимерлік жүйелердің электр өткізгіштігі 5:1 (леватит:анионит) минимум нүктесінен 2,5 есе, 0:6 қатынасында сәйкесінше 2,0 есе жоғары. Леватит > АВ-17-8 жағдайында келесі процесс жүреді:



H<sub>2</sub>O әлсіз диссоциацияға ұшырайтын болғандықтан тепе-теңдік оңға қарай ауысады. Ле-Шателье принципі бойынша су ортасында қосымша Н<sup>+</sup>иондары пайда болып, концентрациясы 5:1 қатынасына дейін өседі. Ал АВ-17-8 анионит үшін диссоциациялану мүмкіндігі жоғалады.

Леватит <АВ-17-8 кезінде басқа тепе-теңдік орнайды, мұнда ОН<sup>-</sup>топтарыН<sup>+</sup>иондарын бейтараптандыруға жұмсалады. 2:4 қатынасы АВ-17-8-дің леватитке қарағанда анағұрлым күшті полиэлектролит екенін көрсетеді.

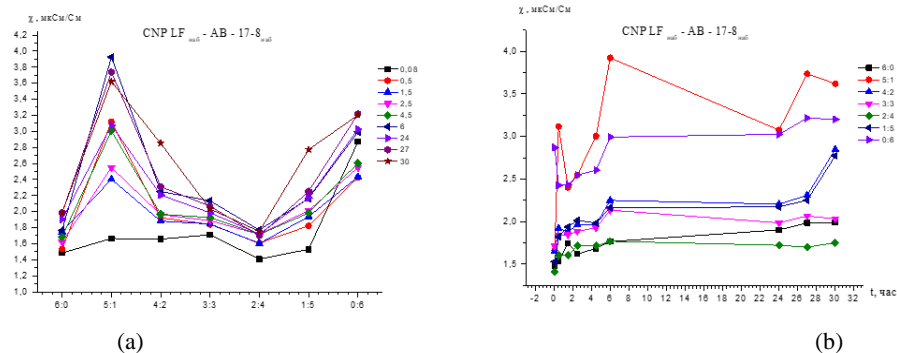


Сурет 1 – CNPLF<sub>ісің</sub> - АВ-17-8<sub>ісің</sub> интерполимерлі жүйелері қатысында су ерітінділерінің меншікті электр өткізгіштігінің уақытқа тәуелділігі.

Электрөткізгіштік иондардың жалпы концентрациясының өзгеруін (зарядына қарамай) көрсететіні белгілі. Электрөткізгіштік пен рН мәндерін салыстыру электрохимиялық параметрлердің өзгеру себебін анықтауға мүмкіндік береді, өйткені рН өзгеруі  $H^+$  иондарының концентрациясының өзгеру динамикасын көрсетеді, ал  $\chi$   $H^+$  және  $OH^-$  иондарының қосындысы болып табылады.

1(б) суретте бастапқы катион алмастырғыш пен анион алмастырғыштың электр өткізгіштігінің олардың леватит CNPLF және АВ-17-8 5:1, 4:2, 3:3, 2:4, 1:5 моль:моль арақатынасындағы уақыт бойынша өзгерісі көрсетілген. Алынған қисықтардан анионит АВ-17-8 мөлшері өскен сайын электрөткізгіштіктің күрт өзгеруі біртіндеп жоғалатыны байқалады. Өзгерістер 5:1 және 0:6 қатынасында сақталады. Бұл қатынастарда бастапқы уақытта 0,08-ден 6 сағатқа дейін электрөткізгіштіктің төмендеуі байқалады. Ал 4:2 және 1:5 қатынасында  $\chi$  мәнінің өсуін байқаймыз. Осылайша, меншікті электрөткізгіштіктің қышқылдық және негіздік компоненттердің бастапқы қатынасына және уақытқа тәуелділігін талдау нәтижелері зерттелген параметрдің 2.5 есеге дейін өзгеретінін көрсетті, бұл электростатикалық әрекеттесулердің әсерінен конформациялық күйдің және түйін аралық тізбектердің икемділігінің ықтимал өзгерісін көрсетеді.

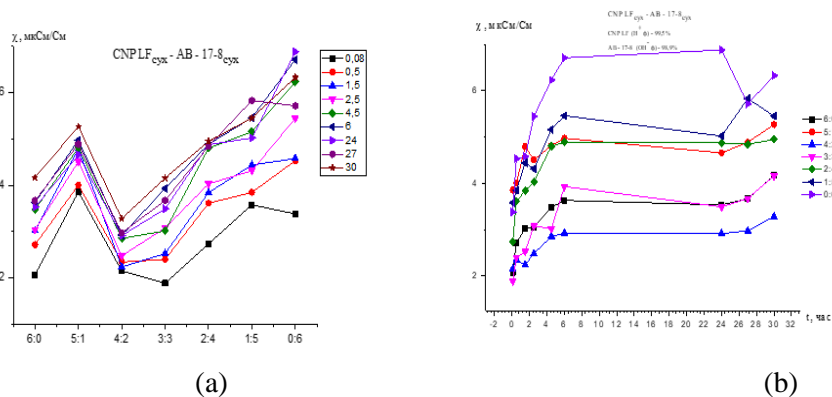
$H^+$  иондарының концентрациясын өлшеу нәтижелері 2-суретте көрсетілген. Суреттен көрініп тұрғандай, 5:1 қатынасындағы рН мәні (катионит:анионит) уақыт өте келе 0.08 сағатта 7.8-ден 30 сағатта 5,9-ға дейін төмендейді. Бұл рН өзгерістері қарастырылған уақыт аймағында  $H^+$  иондарының концентрациясы артып жатқанын көрсетеді. рН 7.8 мен 5.9 арасындағы айырмашылығы  $\Delta pH = 1.9$  логарифмдік шкалаға тең, сондықтан сандардан үлкен өзгерістер нашар көрінеді. Бұл нәтижелер жүйенің электр өткізгіштігінің осы уақыт ішінде төмендейтінін, ал протон концентрациясы жоғарылайтынын көрсетеді. 5:1 қатынасындағы меншікті электрөткізгіштіктің абсолютті мәндері катион алмастырғыштың құрамы анион алмастырғыштан 5 есе жоғары аумақта, 2:4-0:6 қатынастарына қарағанда (интерполимерлі жүйеде анион алмастырғыштың мөлшері басымырақ аудандарда) айтарлықтай жоғары.



Сурет 2 – CNPLF<sub>катион</sub> - АВ-17-8<sub>анион</sub> интерполимерлі жүйелері қатысында су ерітінділерінің рН мәндерінің уақытқа тәуелділігі.

2(b) суретте катионит мен аниониттің әртүрлі қатынастарындағы рН-мәндерінің уақытқа тәуелділігі көрсетілген. Алынған нәтижелерден бастапқы уақыт диапазонында 2.5 сағатта (1.5 сағаттан басқа) интерполимерлі жүйенің қатысында сулы ортаның рН-ның күрт жоғарылайтыны байқалады. Одан әрі рН мәні күрт түседі де қайтадан жоғарылайды. Сутегі иондарының концентрациясының төмендеуін көрсететін рН-мәнінің бастапқыда жоғарылауы, ең алдымен, протонның жоғалуынан пайда болған буынаралық ассоциациялардың бұзылып, ион алмастырғыштардың түйінаралық буындарының конформациялық трансформацияға ұшырауына байланысты болуы мүмкін. Ассоциациялар жойылған кезде  $H^+$  иондары қайтадан ион алмастырғыштардың  $H^+$  иондарымен ассоциация түзеді. Өзара әрекеттесу уақытының 24 сағатына дейін айтарлықтай өзгерістер жоқ, тек 24 сағаттан 30 сағатқа дейін күрт төмендегенін байқаймыз. Бұл суретте үлкен өзгерістер катионит:анионит 5:1 қатынасында кездеседі. Ал 6:0 қатынасында ең аз өзгеріс тіркелген.

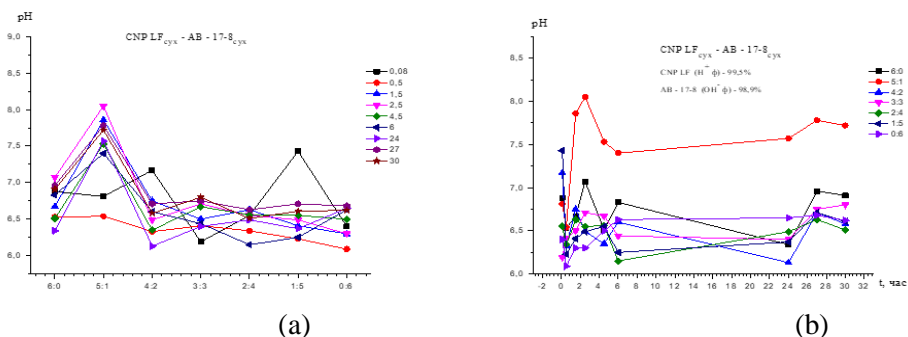
Зерттеудің келесі кезеңі конденсацияланған күйдегі интерполимерлі жүйелердің әртүрлі қатынасында рН және  $\chi$  тәуелділігін зерттеу болып табылады. 3-суретте әртүрлі әрекеттесу уақытындағы CNPLF - АВ-17-8 қатынасына электрөткізгіштіктің тәуелділігі көрсетілген. Алдыңғы суреттегі ісінген леватит CNPLF және ісінген АВ-17-8 үшін электрөткізгіштік мәнінің өзгеруі мұнда да кездеседі. 5:1 қатынасында біз электрөткізгіштіктің шамалы көтерілгенін байқаймыз. АВ-17-8 анион алмастырғыш шайыры үшін электрөткізгіштік мәнінің жоғарылауы байқалады. Өзара әрекеттесу уақыты ұлғайған сайын олардың мәні артқан. Ең аз мәндер эквимольдік күйде 3:3 (катионит:анионит) қатынасында көрінеді. Ең төменгі және ең жоғарғы мәндер арасындағы айырмашылық айтарлықтай үлкен. Мысалы, 0.08 сағатта  $\chi$  мәні 2-ден 7-ге дейін артады, бұл электрөткізгіштіктің 3.5 есе артқанын білдіреді. Өзара әрекеттесудің басқа уақыттарында да  $\chi$  осындай өсу байқалады.



Сурет 3 – Құрғақ күйдегі CNPLF және АВ-17-8 интерполимерлі жүйелері қатысында су ерігінділерінің меншікті электр өткізгіштігінің уақытқа тәуелділігі.

Катион алмастырғыш:анион алмастырғыш шайырлардың әртүрлі қатынасындағы электрөткізгіштіктің уақытқа тәуелділігі (3(б)-сурет) аниониттің мінез-құлқының басқа жүйелерден айтарлықтай ерекшеленетінін көрсетеді. АВ-17-8 анион алмастырғышының (кұрғақ) меншікті электр өткізгіштігі 4-7 мкС/См диапазонында, ал CNPLF құрғақ катион алмастырғышы мен интерполимерлі жүйелер үшін 2-ден 5-ке мкС/См дейінгі диапазонда жатыр.

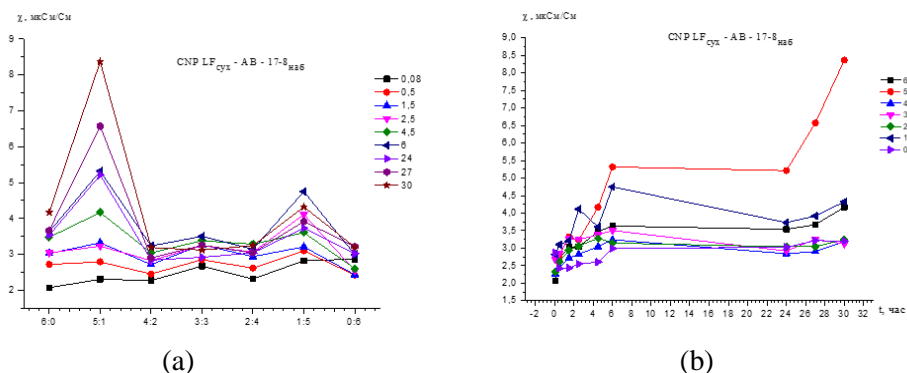
Қарастырылып отырған CNPLF<sub>кұрғ</sub>-AB-17-8<sub>кұрғ</sub> жүйесі үшін катионит:анионит қатынасына байланысты рН қисықтарын талдау рН мәндерінің электрөткізгіштік нәтижелерінен айтарлықтай айырмашылығы барын көрсетеді (4-сурет). Катион алмастырғыштың рН мәндері анион алмастырғышқа қарағанда әлдеқайда төмен. Ең төменгі рН мәндері әртүрлі әрекеттесу уақыттары үшін әр түрлі. Мысалы, минимум рН 0,08 сағатта 3:3, 0,5 сағат - 1:5, 6 сағат - 2:4 (катионит:анионит) байқалады.



Сурет 4 – CNPLF<sub>кұрғ</sub> - AB-17-8<sub>кұрғ</sub> интерполимерлі жүйелері қатысында су ерітінділерінің рН мәндерінің уақытқа тәуелділігі.

Ерітінділердің уақыт бойынша рН қисықтарында (4(б)-сурет) интерполимерлі жүйенің 5:1 қатынасындағы рН мәні басқаларынан айтарлықтай ерекшеленеді. Бұдан CNPLF<sub>кұрғ</sub>-AB-17-8<sub>кұрғ</sub> жүйесінде протонның төмендігін көруге болады.

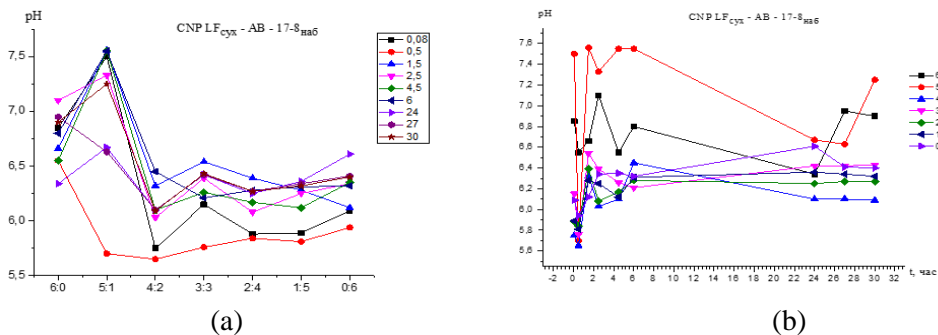
Келесі зерттеу CNPLF<sub>кұрғ</sub>-AB-17-8<sub>ісін</sub>-ден тұратын интерполимерлі жүйелердің электрохимиялық қасиеттерін бақылау (5-сурет). Мұнда электрөткізгіштік қисықтарының нүктелері ісінген ион алмастырғыштары бар интерполимерлі жүйелерге ұқсайды (1-сурет). Максималды электр-өткізгіштік катионит:анионит 5:1 қатынасында байқалады. Ал ең аз мәндер 4:2 және 2:4 қатынасында. Бұл жүйенің айрықша ерекшелігі CNPLF<sub>ісін</sub>-AB-17-8<sub>ісін</sub> жағдайына қарағанда интерполимерлі жүйелердің максималды мәндері мен ең төменгі мәндер арасындағы айырмашылық айтарлықтай жоғары.



Сурет 5 – CNPLF<sub>күрг</sub> - АВ-17-8<sub>ісін</sub> интерполимерлі жүйелері қатысында су ерітінділерінің меншікті электр өткізгіштігінің уақытқа тәуелділігі.

5 (b) суреттегі электрөткізгіштік қисықтары CNPLF<sub>күрг</sub> - АВ-17-8<sub>ісін</sub> әртүрлі бастапқы қатынастары үшін Н<sup>+</sup> иондарының концентрациясының уақытқа байлынысты өзгеру динамикасын сипаттайды. χ максималды мәні 5:1 және 0:6 қатынастарында байқалады. Қалған аудандарда электрөткізгіштік қатты өзгермеген.

CNPLF<sub>күрг</sub>-АВ-17-8<sub>ісін</sub> интерполимерлі жүйелерінің рН өзгеруі 6-суретте көрсетілген. Барлық қатынастар үшін (0.5 сағатты қоспағанда) сулы ортаның рН төмендеуі байқалады. 5:1 қатынасындағы нәтижелер басқалардан айтарлықтай ерекшеленеді. 0.08; 1.5; 4.5 және 6 сағатта максималды нүктелер тіркелген. Әрі қарай әрекеттесу уақытының ұлғаюымен рН мәні төмендейді, бұл ерітіндідегі протон мөлшерінің көбейгенін көрсетеді.



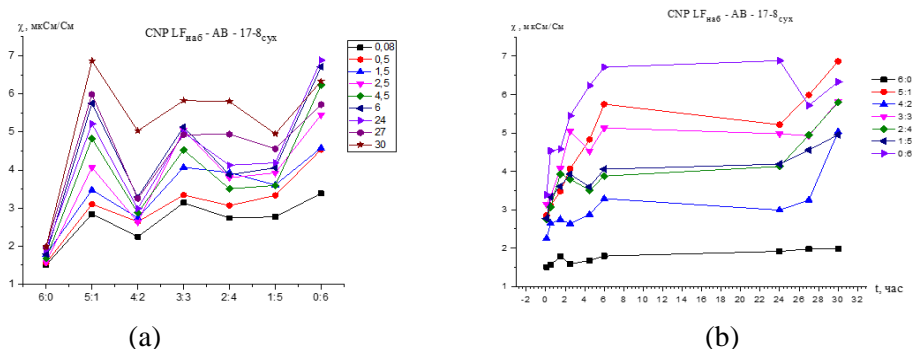
Сурет 6 – CNPLF<sub>күрг</sub> - АВ-17-8<sub>ісін</sub> интерполимерлі жүйелері қатысында су ерітінділерінің рН мәндерінің уақытқа тәуелділігі.

6(b) суретінің нәтижелері 6(a) суретіндегі нәтижелерге сәйкес келеді. Уақыт өте келе ең жоғары рН мәндері 5:1 қатынасында байқалады. Әрі қарай CNPLF<sub>күрг</sub> - АВ-17-8<sub>ісін</sub> бастапқы катион алмастырғыштың бірнеше мәндері кездеседі. Сондай-ақ, 2,5 сағатта өтпелі аймақтың пайда болғанын



көруге болады. Мұндай өзгерістер ион алмастырғыштардың түйінаралық буындарының конформациялық ауысуына байланысты пайда болады.

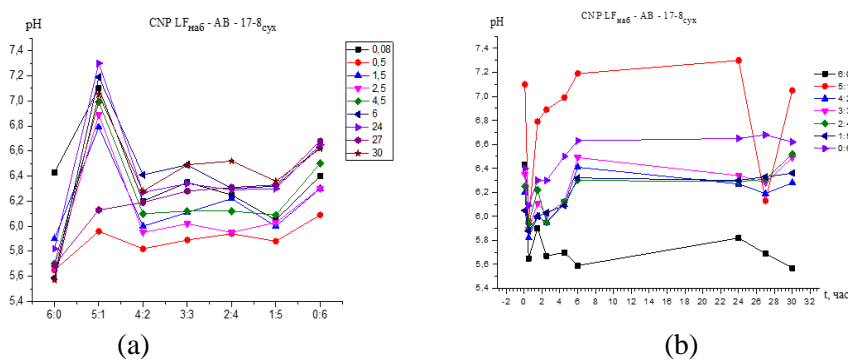
CNPLF<sub>ісін</sub> - АВ-17-8<sub>күрг</sub> жүйесі үшін алынған зерттеу нәтижелері (7-сурет) жоғарыда қарастырылған жүйелерден айтарлықтай ерекшеленеді. Жаңа жүйеде 3:3 және 2:4 қатынастарында максимум аймақтар пайда болған. Және бұл жүйе үшін де 5:1-дегі максимум нүктелер сақталған. Максималды электрөткізгіштік мәндері қашықтан әрекеттесудің 30 сағатында, ал минималды  $\chi$  0,08 сағатында байқалады.



Сурет 7 – CNPLF<sub>ісін</sub> - АВ-17-8<sub>күрг</sub> интерполимерлі жүйелері қатысында су ерітінділерінің меншікті электр өткізгіштігінің уақытқа тәуелділігі.

7(b) суретте максималды  $\chi$  0:6 қатынасында байқалады.  $\chi$ -тің минималды мәні 4:2 қатынасына тән, ол 7 (a) суретіндегі деректермен сәйкес келеді.

Жүйелердің 8(a)-суретте көрсетілген рН тәуелділігі бұрын алынған нәтижелермен іс жүзінде бірдей. Айырмашылық максимум және минимум аймағындағы қисықтардың реті бойынша ғана байқалады.



Сурет 8 – CNPLF<sub>ісін</sub> - АВ-17-8<sub>күрг</sub> интерполимерлі жүйелері қатысында су ерітінділерінің рН мәндерінің уақытқа тәуелділігі.

8(b) суретте 5:1 қатынасындағы нүктелер басқаларынан қатты ерекшеленеді. 6 сағатта  $H^+$  концентрациясы минимумға түсіп, іс жүзінде 24 сағатқа дейін өзгермеген, бірақ содан кейін күрт төмендеген, бұл 27 сағатта концентрацияның жоғарылағанын көрсетеді. Осылайша, алынған нәтижелер интерполимерлік жұпты құрайтын полиэлектrolиттердің электрохимиялық қасиеттеріне зерттелетін ион алмастырғыштардың бастапқы күйі, құрылымдары және құрылымы әсер ететінін көрсетеді.

### **Интерполимерлік жүйелердің $\chi$ -не бастапқы күйінің әсері.**

Катионит<sub>кұрғ</sub>-анионит<sub>кұрғ</sub> жүйесінде катион алмастырғыш шайырдың мөлшері басым аймақта электрөткізгіштіктің максимум нүктелері пайда болады (3-сурет, 5:1, CNPLF<sub>кұрғ</sub> – АВ-17-8<sub>кұрғ</sub>). Минимум электрөткізгіштік 4:2 қатынасында байқалады. Минималды нүктеден оң жақ аймақта жүйенің электр өткізгіштігі үнемі артып отырады және олардың мәндері 5:1 қатынасында бұрын байқалған  $\chi$  мәндерінен жоғары.

Құрғақ катион алмастырғыш пен ісінген анион алмастырғыштан тұратын интерполимерлі жүйелерді зерттегенде жүйелердің электрохимиялық қасиеттерінің күрт өзгергенін байқаймыз (5-сурет). 5:1 (катионит:анионит) қатынасындағы электрөткізгіштік мәндері құрғақ ион алмастырғыштары бар жүйелердің  $\chi$  –нен 1,5 есе жоғары. Осылайша, бұл нәтижелер жүйедегі бір компоненттің бастапқы күйінің өзгеруі интерполимерлі жүйелердің электрохимиялық қасиеттеріне тікелей әсер ететінін және олар ион алмастырғыштардың кейінгі конформациялық қасиеттерінде көрінетінін көрсетеді.

Келесі зерттелетін жүйенің алдыңғысынан айырмашылығы, интерполимерлік жүйедегі ион алмастырғыштардың бастапқы күйі керісінше: катион алмастырғыш ісінген күйде, анион алмастырғыш құрғақ күйде алынған (7-сурет). Суреттегі өлшеу нәтижелері мен қисықтардың жүру барысы алдыңғы зерттелген 2 жүйеге ұқсамайды. Біріншіден, мұнда 2 жоғары және 2 төменгі нүктелер бар. Бұрын табылған 5:1 қатынасындағы максимум нүктелерінен басқа, 3:3 (катионит:анионит) қатынасында максимум нүктелер пайда болған. 5:1-де электрөткізгіштік мәндері аздап төмендеген, екінші максимум нүктесінде олардың мәндері 5:1 қатынасындағыдан әлдеқайда төмен жатыр.

Соңғы сурет ісінген ион алмастырғыштардан тұратын интерполимерлі жүйелердің электрохимиялық қасиеттерінің өзгеруін сипаттайды (1-сурет). Мұнда келесі айырмашылықтар байқалады: 1) максималды нүктедегі  $\chi$  мәндері алдыңғы жүйелермен салыстырғанда айтарлықтай төмендейді; 2) Екінші максимум жойылған. Ал минималды нүкте 2:4 (катионит:анионит) қатынасында байқалады. Осылайша, құрғақ және ісінген ион алмастырғыштардан тұратын интерполимерлі жүйелер үшін  $\chi$  бойынша алынған тәжірибе нәтижелері бір компоненттің бастапқы күйінің өзгеруі ион алмастырғыштар мен интерполимерлі жүйелердің электрохимиялық әрекетін өзгертетінін көрсетеді.

#### 4. Қорытынды

Алынған нәтижелер мен тұжырымдардан интерполимерлі жүйелердегі ион алмастырғыштардың физика-химиялық және сорбциялық қасиеттерін зерттегенде компоненттердің бастапқы күйін ескеру қажет екендігі шығады.

**Қаржыландыру:** Жұмыс Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институтында BR10965255 жобасы бойынша Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің Ғылым комитеті жүзеге асыратын 2021-2023 жылдарға арналған ғылыми зерттеулерді мақсатты қаржыландыру бағдарламасы бойынша орындалды.

#### Information about authors:

Jumadilov T. - Doctor of Chemical Sciences, Professor, Chief Researcher at JSC «Institute of Chemical Sciences after A.B. Bekturov», Academician of the Russian Academy of Natural History, Almaty, Kazakhstan, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9505-3719>; e-mail: jumadilov@mail.ru

Khimersen Kh. - PhD student at Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5138-5997>, e-mail: huana88@mail.ru

Haponiuk J. - Full professor, Department of Polymer Technology, Faculty of Chemistry, Gdansk University of Technology, Gdansk, Poland, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6377-7050>, e-mail: jozef.haponiuk@pg.edu.pl

#### Әдебиеттер тізімі

1. 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>
2. 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>
3. Botelho Junior, A.B.; Pinheiro, É.F.; Espinosa, D.C.R.; Tenório, J.A.S.; Baltazar, M.d.P.G. Adsorption of lanthanum and cerium on chelating ion exchange resins: Kinetic and thermodynamic studies. *Sep. Sci. Technol.* **2021**, in press [CrossRef].
4. Martin D.M.; Jalaff L.D.; Garcia M.A.; Faccini M. Selective Recovery of Europium and Yttrium Ions with Cyanex 272-Polyacrylonitrile Nanofibers. *Nanomaterials*, **2021**, *9*, 1648.
5. Abu Elgoud E.M.; Ismail Z.H.; Ahmad M.I.; El-Nadi Y.A.; Abdelwahab S.M.; Aly H.F.; Abu Elgoud E.M.; Ismail Z.; Ahmad M.I.; El-Nadi Y.A.; et al. Sorption of Lanthanum(III) and Neodymium(III) from Concentrated Phosphoric Acid by Strongly Acidic Cation Exchange Resin (SQS-6). *Russ. J. Appl. Chem.* **2019**, *92*, 1581-1592.
6. Kolodynska D.; Hubicki Z.; Fila D. Recovery of rare earth elements from acidic solutions using macroporous ion exchangers. *Sep. Sci. Technol.* **2019**, *54*, 2059–2076.
7. Allahkarami E.; Rezaei B. Removal of cerium from different aqueous solutions using different adsorbents: A review. *Process. Saf. Environ. Prot.* **2019**, *124*, 345–362.
8. 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)

9. Pehlivan E., & Altun T. Ion-exchange of  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , and  $Ni^{2+}$  ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, *140*(1-2), 299–307. DOI:10.1016/j.jhazmat.2006.09.011

10. 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>

11. 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>

12. Jumadilov T., Khimersen K., Malimbayeva Z., Kondaurov R. Effective Sorption of Europium Ions by Interpolymer System Based on Industrial Ion-Exchanger Resins Amberlite IR120 and AB-17-8. *Materials*, **2021**, *14*(14), 3837. <https://doi.org/10.3390/ma14143837>

13. Altshuler H.N., Ostapova E.V., Malyshenko 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>

14. Jumadilov T., Totkhuskyzy B., Malimbayeva Z., Kondaurov R., Imangazy A., Khimersen K., Grazulevicius J. Impact of Neodymium and Scandium Ionic Radii on Sorption Dynamics of Amberlite IR120 and AB-17-8 Remote Interaction. *Materials*, **2021**, *14*, 5402. <https://doi.org/10.3390/ma14185402>

## Резюме

**ВЛИЯНИЕ ИСХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ИОНИТОВ В ИНТЕРПОЛИМЕРНОЙ СИСТЕМЕ ЛЕВАТИТ CNPLF – АВ-17-8**

*Джумадилов Т.<sup>1</sup>, Химэрсэн Х.<sup>1,2\*</sup>, Хапонюк Ю.<sup>3</sup>*

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

*<sup>2</sup>Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Алматы, Республика Казахстан*

*<sup>3</sup>Гданьский технологический университет, Польша*

*E-mail: huana88@mail.ru*

В настоящее время в сорбционных технологиях используются различные высокомолекулярные сорбенты. Важная их часть направлена на извлечения и разделение редкоземельных металлов. Целью данной работы является изучение влияния исходных состояний на электрохимические свойства промышленных ионообменных смол Леватит CNPLF и АВ-17-8. Электрохимические свойства ионообменных смол изучали методами кондуктометрии и рН-метрии. Были созданы интерполимерные системы ионообменных смол CNPLF<sub>наб</sub>-АВ-17-8<sub>наб</sub>, CNPLF<sub>наб</sub>-АВ-17-8<sub>сух</sub>, CNPLF<sub>сух</sub> - АВ-17-8<sub>сух</sub>, CNPLF<sub>сух</sub> - АВ-17-8<sub>наб</sub> и проведены контроль электропроводности и рН каждой системы. Наиболее высокие значения удельной электропроводности в системе CNPLF<sub>наб</sub>-АВ-17-8<sub>наб</sub> наблюдаются при соотношениях 5:1 и 0:6, где при соотношении 5:1 электропроводность интерполимерных систем в 2.5 раза больше, чем в точке минимума при соотношении 5:1, и приблизительно в 2 раза больше при соотношении 0:6 соответственно. Максимальная электропроводность для системы CNPLF<sub>сух</sub> - АВ-17-8<sub>наб</sub> наблюдается при соотношении катионит:анионит 5:1. Точки минимума находятся при соотношениях 4:2 и 2:4. В системе CNPLF<sub>наб</sub> - АВ-17-8<sub>сух</sub> установлены области максимума при соотношениях 3:3 и 2:4. Полученные экспериментальные результаты по электрохимическому поведению интерполимерных систем, состоящих из сухих и набухших ионитов, указывают, что изменения исходного состояния одного из компонентов существенно меняет электрохимическое поведение ионитов и интерполимерных систем, что отражается на прикладных свойствах промышленных ионитов.

**Ключевые слова:** интерполимерная система, промышленные иониты, леватит CNPLF, АВ-17-8, дистанционное взаимодействие, удельная электропроводность, рН измерение, взаимная активация

**Abstract**

**INFLUENCE OF INITIAL STATES ON THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF INDUSTRIAL IONITES IN THE INTERPOLYMER SYSTEM LEWATITE CNPLF – AB-17-8**

*Jumadilov T.<sup>1</sup>, Khimersen Kh.<sup>1,2\*</sup>, Haponiuk J.<sup>3</sup>*

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

<sup>2</sup> Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup> Gdansk University of Technology, Gdansk, Poland

E-mail: huana88@mail.ru

Currently, various high-molecular sorbents are used in sorption technologies. An important part of them is aimed at extracting and separating rare earth metals. The aim of this work is to study the effect of initial states on the electrochemical properties of industrial ion-exchange resins Lewatit CNPLF and AB-17-8. The electrochemical properties of ion-exchange resins were studied by conductometry and pH-metry. Interpolymer systems of ion-exchange resins CNPLF<sub>sw</sub>-AB-17-8<sub>sw</sub>, CNPLF<sub>sw</sub>-AB-17-8<sub>dry</sub>, CNPLF<sub>dry</sub> - AB-17-8<sub>dry</sub>, CNPLF<sub>dry</sub> - AB-17-8<sub>sw</sub> were created and control of electrical conductivity and pH of each system was carried out. The highest values of electrical conductivity in the CNPLF<sub>sw</sub>-AB-17-8<sub>nab</sub> system are observed at 5:1 and 0:6, where at 5:1 the electrical conductivity of interpolymer systems is 2.5 times greater than at the minimum point at 5:1, and about 2 times greater at 0:6 respectively. The maximum electrical conductivity for the system CNPLF<sub>dry</sub> - AV-17-8<sub>sw</sub> is observed at a ratio of cation exchanger:anion exchanger 5:1. The minimum points are at ratios of 4:2 and 2:4. In the CNPLF<sub>sw</sub> - AB-17-8<sub>dry</sub> system, the maximum areas were established at ratios of 3:3 and 2:4. The obtained experimental results on  $\chi$  and pH measurements for interpolymer systems consisting of dry and swollen ion exchangers indicate that changes in the initial state of one of the components significantly change the electrochemical behavior of ion exchangers and interpolymer systems, which affects the applied properties of industrial ion exchangers.

**Keywords:** interpolymer system, industrial ion exchangers, lewatic CNPLF, AB-17-8, remote interaction, electrical conductivity, pH, activation

**Chemical Journal of Kazakhstan**

ISSN 1813-1107, eISSN 2710-1185

<https://doi.org/10.51580/2022-1/2710-1185.59>

Volume 1, Number 77 (2022), 87-96

УДК 547.496.2

**ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ  
НАФТАЛИН-1-ИЛ-БИС (КАРБАМОДИТИОАТА НАТРИЯ)****Сычева Е.С.<sup>1\*</sup>, Муканова М.С.<sup>1</sup>, Сейлханов Т.М.<sup>2</sup>**<sup>1</sup>АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан<sup>2</sup>Кокиетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова,

Кокиетау, Казахстан

E-mail: yelena-sycheva@yandex.kz

**Резюме.** Интерес к многочисленным производным нафтиламина обусловлен широким спектром их биологической активности (ростстимулирующая, антимикробная, противораковая, антивирусная, антигипертензивная, антидиабетическая и др.). Целью работы является синтез биологически активных N-, S-, O-содержащих веществ в ряду ацетиленовых, алкокси- и ароксилалкиловых эфиров нафтиламина. Изучение химической модификации нафталин-1-ил-бис (карбамодитиоата натрия) путем проведения реакций ацилирования, пропаргилирования и алкилирования. В результате модификации дизамещенного дитиокарбамата  $\alpha$ -нафтиламина синтезированы новые производные нафтилбис-дитиокарбаминовой кислоты. Показано, что взаимодействие бисдитиокарбамата  $\alpha$ -нафтиламина с бензоилхлоридом, бромистым пропаргилом и алкил (2-метоксипропил, 2-этоксипропил, 2-феноксипропил, 3-феноксипропил) галогенидами приводит к образованию соответствующих тиоангидрида, дитиоацетиленового, алкокси- и ароксилалкиловых эфиров нафтилбисдитиокарбаминовой кислоты. Синтез проводили в среде ацетона при комнатной температуре в течение 1,5–3 ч. Ход реакции контролировали методом ТСХ. Установлено, что пропаргилирование, ацилирование и алкилирование дитиокарбаминового производного  $\alpha$ -нафтиламина протекают легко и с высокими выходами (66–91%). Структура синтезированных соединений установлена на основании данных спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C. Таким образом, синтезированы новые потенциально биологически активные производные нафтилбисдитиокарбаминовой кислоты, сочетающие в своей структуре фармакофорные группы.

**Ключевые слова:** дитиокарбамат нафтиламина, тиоангидрид, дитиоацетиленовый, алкоксилалкиловые, ароксилалкиловые эфиры.

**Citation:** Sycheva Ye.S., Mukanova M.S., Seilkhanov T.M. Chemical modification of naftaline-1-Il-Bis (sodium carbamodithioate). *Chem. J. Kaz.*, **2022**, 1(77), 87-96. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-1/2710-1185.59>

## 1. Введение

Среди огромного разнообразия органических синтонов особый интерес представляют производные нафталина, на основе которых синтезированы биологически активные вещества, в том числе получены пестициды, регуляторы роста растений и лекарственные препараты [1, 2]. Известно, что соединения, содержащие в своей структуре фармакофорную группу нафталина, обладают антимикробной, противовоспалительной, антивирусной, антипсихотической, антигипертензивной, антидиабетической, антинейродегенеративной, противосудорожной, антидепрессантной, противораковой и цитотоксической активностью [3-6].

Производные нафтиламина находят практическое применение в качестве ингибиторов *in vitro* взаимодействия интегразы ВИЧ и кофактора LEDGF/p75 [7], и роста цианобактерий рода *M. Aeruginosa* [8]. Люминесцентные микрочастицы допированного поли(1-нафтиламина) показали значительный потенциал для биологического и диагностического применения в медицине [9].

Производные нафтиламина известны не только в качестве лекарственных препаратов и средств защиты растений, но также находят широкое применение в аналитической химии и в других областях промышленности. Так, например, для колориметрического и флуорометрического обнаружения  $\text{Cu}^{2+}$  в широком диапазоне pH в растворителях ( $\text{DMCO}/\text{H}_2\text{O}$ ) [10], для флуоресцентного и селективного определения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  [11, 12], в качестве материалов для поглотителей солнечного света или светоизлучателей, оптического зондирования паров  $\text{I}_2$ , ингибиторов коррозии [13], коррозионностойких композитных покрытий на водной основе [14]. Используют для получения флуоресцентного зонда для обнаружения лизина среди природных аминокислот [15], красителя шелка [16], при консервировании пищевых продуктов от поражения золотистым стафилококком (*Staphylococcus aureus*) [17].

Одним из лидирующих направлений мировой практики является применение экологически чистых продуктов из биологического сырья и разработка методов повышения эффективности и безопасности уже используемых биологически активных веществ за счет их включения в супрамолекулярные комплексы. Так, например, комплекс включения N-фенил-1-нафтиламина с  $\beta$ -циклодекстрином используется в качестве спектроскопического зонда для обнаружения катиона переходного металла  $\text{Pd}^{2+}$  [18], электрода из наноглобул поли(1-нафтиламина) для сверхчувствительного химического сенсора этанола [19]. Нанокompозиты на основе 1-нафтиламина демонстрируют повышенную диэлектрическую проницаемость и электропроводность [20].

Таким образом, биологическая активность и применение производных нафтиламина подтверждают актуальность нашего исследования – синтез новых соединений на основе дитиокарбамата  $\alpha$ -нафтиламина.



## 2. Экспериментальная часть

Ход реакции и чистоту продуктов контролировали методом тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol UV-254», элюент – ацетон/гексан (1/5, 1/10), с проявлением пятен веществ парами йода. ИК спектры записаны на спектрометре «Nicolet 5700» в таблетках с KBr. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений сняты в дейтерированном хлороформе  $\text{CDCl}_3$  на спектрометре JNM-ECA 400 (Jeol) с рабочей частотой 400 ( $^1\text{H}$ ) и 100 МГц ( $^{13}\text{C}$ ).

*Нафталин-1-ил-бис-(проп-2-ин-1-ил-дитиокарбамоил) (1)*. К раствору 3.0 г (0.0088 моль) (нафталин-1-ил)-бис(карбамоилдитиоата натрия) в 25 мл ацетона прикапывали раствор 2.08 г (0.017 моль) бромистого пропаргила в 5 мл ацетона. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч при комнатной температуре, затем концентрировали. Остаток очищали перекристаллизацией из гексана. Получали 2.99 г (91 %) соединения 1 в виде масла,  $R_f=0.7$  (1/5, ацетон/гексан).  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NS}_4$ . Найдено, %: С 58.09; Н 3.37; N 3.59; S 34.36. Вычислено, %: С 58.18; Н 3.53; N 3.77; S 34.52.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.20 (1H, т,  $\equiv\text{CH}$ ), 3.79 (2H, д,  $\text{SCH}_2$ ), 7.37–8.03 (10 H, м, ArH).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (100 МГц, м.д.,  $\text{CDCl}_3$ ): 24.54 (S– $\text{CH}_2$ ); 70.58, 71.96 (C $\equiv$ C), 122.69, 123.63, 125.62, 127.27, 127.46, 127.55, 127.85, 128.57, 129.25, 134.01 (нафтил), 211.98 (C=S).

*Бензойный дитиокарбоксилат(нафталин-1-ил) карбамодитион тиоангидрид (2)* синтезирован аналогично. Получали 2.9 г (66 %) соединения 2 в виде масла,  $R_f=0,52$  (1/10, ацетон/гексан).  $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}_4$ . Найдено, %: С 59.89; Н 3.30; N 2.62; S 25.35. Вычислено, %: С 62.00; Н 3.40; N 2.78; S 25.46.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 7.34–8.04 (10H, м, ArH, 10H, м, (Ph) $_2$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , д.м.: 122.67, 123.58, 125.54, 127.25, 127.41, 127.50, 127.87, 128.58, 129.27, 134.02 (нафтил), 128.58, 129.27, 133.78 (Ph), 205.10 (C=O), 207.39 (C=S).

*2-Метоксиэтил((2-метоксиэтил)тио) карбонотиоил(нафталин-1-ил)карбамодитиоат (3)* синтезирован аналогично. Получали 2.58 г (71 %) соединения 3 в виде масла,  $R_f=0,56$  (1/5, ацетон/гексан).  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}_4$ . Найдено, %: С 52.37; Н 5.03; N 3.32; S 31.02. Вычислено, %: С 52.52; Н 5.14; N 3.40; S 31.16.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.33 (3 H, т,  $\text{OCH}_3$ ), 3.27 (2H, д,  $\text{SCH}_2$ ), 3.53 (2H, д,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.35–8.07 (10 H, м, ArH).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д., 35.45 ( $\text{SCH}_2$ ), 58.74 ( $\text{CH}_3$ ), 70.14 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 122.64, 123.53, 125.52, 127.19, 127.47, 127.78, 127.85, 128.50, 129.35, 134.11 (нафтил), 213.60, 214.53 (C=S).

*2-Этоксипропил((2-этоксипропил)тио)карбонотиоил(нафталин-1-ил)-карбамодитиоат (4)* синтезирован аналогично. Получали 3.88 г (88 %) соединения 4 в виде масла,  $R_f=0,62$  (1/10, ацетон/гексан).  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}_4$ . Найдено, %: С 54.47; Н 5.33; N 3.02; S 29.02. Вычислено, %: С 54.63; Н 5.73; N 3.19; S 29.17.  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.27 (3H, т,  $\text{OCH}_3$ ), 3.20 (2H, д,  $\text{SCH}_2$ ), 3.52, 4.50 (4H, д,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.26–7.95 (10 H, м, ArH).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 15.22 ( $\text{CH}_3$ ), 35.62 ( $\text{SCH}_2$ ), 66.36, 70.24 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ),

122.51, 123.46, 125.49, 127.14, 127.42, 127.73, 127.89, 128.46, 129.17, 133.93 (нафтил), 213.44, 214.46 (C=S).

*2-Феноксипропилнафталин-1-ил(((2-феноксипропил)тио)карбонотиоил)-карбамодитиоат (5)* синтезирован аналогично. Получали 5.06 г (80 %) соединения **6** в виде масла,  $R_f=0,69$  (1/5, ацетон/гексан).  $C_{28}H_{25}NO_2S_4$ . Найдено, %: С 62.57; Н 7.53; N 2.49; S 23.62. Вычислено, %: С 62.77; Н 4.70; N 2.61; S 23.94.  $^1H$  ЯМР (400 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.58 (2 H, д, SCH<sub>2</sub>), 4.25 (4 H, д, CH<sub>2</sub>O), 7.45–8.17 (10 H, м, ArH), 6.95–7.05, 7.32–7.35 (10 H, м, Ph).  $^{13}C$  ЯМР (100 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 35.16 (SCH<sub>2</sub>), 70.49 (CH<sub>2</sub>O), 122.86, 123.69, 125.63, 127.33, 127.60, 127.91, 128.62, 129.40, 129.72, 134.12 (нафтил), 114.80, 121.35, 129.72, 158.49 (Ph), 214.39 (C=S).

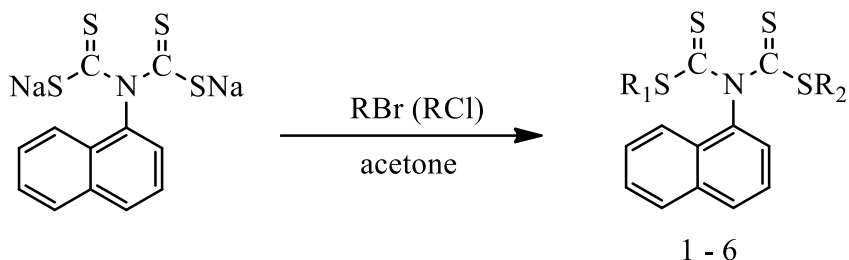
*3-Феноксипропилнафталин-1-ил(((3-феноксипропил)тио)-карбонотиоил)карбамодитиоат (6)* синтезирован аналогично. Получали 3.79 г (77 %) соединения **5** в виде масла,  $R_f=0,5$  (1/5, ацетон/гексан).  $C_{30}H_{29}NO_2S_4$ . Найдено, %: С 63.57; Н 5.03; N 2.19; S 22.42. Вычислено, %: С 63.91; Н 5.18; N 2.48; S 22.75.  $^1H$  NMR (400 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 2.82 (2H, д, CH<sub>2</sub>), 3.22 (2 H, д, SCH<sub>2</sub>), 4.57 (4H, д, CH<sub>2</sub>O), 7.48–8.00 (10 H, м, ArH), 6.87–6.89, 7.22–7.26 (10H, м, Ph).  $^{13}C$  NMR (100 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , ppm, 28.43 (CH<sub>2</sub>), 32.48 (SCH<sub>2</sub>), 70.65 (CH<sub>2</sub>O), 122.35, 124.50, 126.35, 127.84, 128.37, 128.70, 129.00, 129.20, 129.98, 134.11 (нафтил), 114.89, 121.11, 129.98, 158.88 (Ph), 214.55 (C=S).

### 3. Результаты и обсуждение

Известно, что ацетиленовые и карбонильные соединения обладают широким спектром биологической активности, и интерес к ним обусловлен применением их в качестве лекарственных препаратов и химических средств защиты сельскохозяйственных культур. Предполагая, что введение ацетиленовой и карбонильной группы в молекулу дитиокарбамата  $\alpha$ -нафтиламина может привести к расширению спектра биологической активности или ее усилению, нами синтезированы новые потенциально биологически активные производные нафтилбисдитиокарбаминовой кислоты.

С этой целью нами изучена модификация бисдитиокарбамата  $\alpha$ -нафтиламина и синтезированы бензойный тиоангидрид, дитиоацетиленовый, алкокси- и ароксилалкиловые эфиры нафтилбисдитиокарбаминовой кислоты.

Реакцию ацилирования, пропаргилирования и алкилирования проводили взаимодействием нафталин-1-ил-бис (карбамодитиоата натрия) с бензоилхлоридом, бромистым пропаргилом и алкилгалогенидами (2-метоксиэтил, 2-этоксиэтил, 2-феноксипропил, 3-феноксипропил) в среде ацетона при комнатной температуре в течение 1,5–3 часов. Схема синтеза представлена на рисунке 1.



- |                                 |                                   |
|---------------------------------|-----------------------------------|
| 1 $R^1 = R^2 = C_3H_5$ ;        | 4 $R^1 = R^2 = (CH_2)_2OC_2H_5$ ; |
| 2 $R^1 = R^2 = C(O)C_6H_5$ ;    | 5 $R^1 = R^2 = (CH_2)_2OC_6H_5$ ; |
| 3 $R^1 = R^2 = (CH_2)_2OCH_3$ ; | 6 $R^1 = R^2 = (CH_2)_3OC_6H_5$ . |

В результате ацилирования и пропаргилирования синтезированы с соответствующим выходом нафталин-1-ил-бис-(проп-2-ин-1-ил-дитиокарбамоил) 1 (91%) и бензойный дитиокарбоксилат(нафталин-1-ил)карбамодитионтиоангидрид 2 (66%), соответственно.

В индивидуальном виде получены с соответствующими выходами 2-метоксиэтил(((2-метоксиэтил)тио)карбонотиоил)(нафталин-1-ил)карбамодитиоат 3 (71%), 2-этоксиэтил(((2-этоксиэтил)тио)карбонотиоил)(нафталин-1-ил)карбамодитиоат 4 (88%), 2-феноксиэтилнафталин-1-ил(((2-феноксиэтил)тио)карбонотиоил)карбамодитиоат 5 (77%), 3-феноксипропил-нафталин-1-ил(((3-феноксипропил)тио)карбонотиоил)карбамодитиоат 6 (80%).

Структура соединений 1–6 установлена на основании анализа данных спектроскопии ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$ . Состав и индивидуальность синтезированных тиоангидрида, дитиоацетиленового, алкокси- и ароксиалкиловых эфиров нафтилбисдитиокарбаминовой кислоты подтверждены данными элементного анализа и ТСХ.

В спектре ЯМР  $^1H$  соединения 1 в области сильного поля  $\delta$  2,20 м.д. расположен сигнал ацетиленового протона в виде триплета. Протоны метиленовой группы резонируют в виде синглета в области  $\delta$  3,79 м.д. В области слабого поля  $\delta$  7,37–8,03 м.д. расположены химические сдвиги протонов нафталинового кольца. Химические сдвиги протонов нафталинового кольца и бензольного кольца соединения 2 расположены в области слабого поля  $\delta$  7.34–8,04 м.д.

Анализ данных спектра ЯМР  $^{13}C$  соединения 1 подтверждает его структуру. Атом углерода  $C=S$  связи резонирует в виде синглета в области  $\delta$  211,98 м.д. Сигналы атомов углерода ацетиленовой связи расположены в области  $\delta$  70,58 и 71,96 м.д. Химические сдвиги в области слабого поля  $\delta$  122,69; 123,63; 125,62; 127,27; 127,46; 127,55; 127,85; 128,57; 129,25; 134,01 м.д. отнесены к атомам углерода нафталинового кольца. Атомы углеродов  $C=O$  и  $C=S$  групп резонируют в области слабого поля  $\delta$  205,10 м.д. и 207,39 м.д. В спектре соединения 2 сигналы нафталиновых и бензольных

углеродных атомов расположены в слабopольной области спектра  $\delta$  122,67–137,98 м.д.

В спектрах ПМР соединений 3–6 протоны метиленовой группы, связанной непосредственно с атомом серы, резонируют в виде синглета в области  $\delta$  3.22–3.58 м.д. Химический сдвиг в виде синглета в области  $\delta$  3.55–4.57 м.д. отнесен к протонам метиленовой группы, связанной с атомом кислорода. В области слабого поля  $\delta$  6,87–8,17 м.д. расположены химические сдвиги протонов фенокси групп эфиров и протонов нафталинового ядра.

Анализ данных спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений 3–6 подтверждает их структуру. Атомы углерода метильных групп эфиров 3, 4 резонируют в области  $\delta$  15.22 и 58.74 м.д. Химические сдвиги атомов углерода метиленовых групп, связанных с атомом серы, расположены в области  $\delta$  32.84–35.62 м.д. Сигналы в области  $\delta$  66.36–70.65 м.д. в спектрах эфиров 3–6 отнесены к атомам углерода метиленовых групп, связанных с атомом кислорода. Сигналы атомов углерода нафтильной и фенильной групп расположены в области слабого поля  $\delta$  114.80–158.88 м.д. Атомы углерода C=S связей резонируют в области слабого поля  $\delta$  214.39–214.55 м.д.

#### 4. Заключение

В результате проведенных исследований проведены реакции ацилирования, пропаргилирования и алкилирования (нафталин-1-ил)-бис(карбамодиниоата натрия). Синтезированы новые тиоангидрид, дитиоацетиленовый, алкокси- и ароксиалкиловые эфиры нафтилбисдитиокарбаминовой кислоты. Установлено, что реакции ацилирования, пропаргилирования и алкилирования дитиокарбамата  $\alpha$ -нафтиламина протекают с высоким выходом (66–91 %).

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

**Конфликт интересов:** Конфликт интересов между авторами отсутствует.

#### Информация об авторах:

Sycheva Ye.S. – Candidate of Chemical Sciences, assenior researcher of the laboratory of Chemistry of Physiologically Active Compounds at the A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty, Kazakhstan, e-mail: yelena-sycheva@yandex.kz, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8409-2672>

Mukanova M.S. – Candidate of Chemical Sciences, head of the laboratory of Chemistry of Physiologically Active Compounds at the A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty, Kazakhstan, e-mail: chem\_mukan@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3128-1311>

Seilkhanov T.M. – Full Professor, Candidate of Chemical Sciences, Head of the laboratory of engineering profile NMR spectroscopy of Kokshetau State University

named after Sh. Ualikhanov MES RK, Kokshetau, Kazakhstan, e-mail: tseilkhanov@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0079-4755>

## Список литературы

1. Ержанов К.Б. Визер С.А., Сычева Е.С. Создание инновационных регуляторов роста растений широкого спектра действия. Алматы, **2017**, 158.
2. Сычева Е.С., Муканова М.С., Ю В.К., Ли Т. Соль гидрохлорида нафтокси-бутинилпиперазина, обладающая свойствами ретарданта. Патент РК, № 3810, **2019**.
3. Makar S., Saha T., Singh S. K. Naphthalene, aversatile platform in medicinal chemistry: Sky-high perspective. *Eur. J. Med. Chem.*, **2019**, *161*, 252-276. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.10.018>
4. Lianga Z., Qib Y., Guob Sh., Haoa K., Zhaob M., Guo N. Effect of AgWPA nanoparticles on the inhibition of *Staphylococcus aureus* growth in biofilms. *Food Control*, **2019**, *100*, 240-246. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.01.030>
5. Jana A., Brandão P., Mondal G., Bera P., Santra A., Jana A.D., Mokhamatam R.B., Manna S.K., Bhattacharyya N., Bera P. Synthesis, characterization, cytotoxicity effect and DNA cleavage study of symmetric dinuclearchloro and azido bridged copper(II) complexes of naphthyl-pyrazole based ligand. *Inorg. Chim. Acta*, **2018**, *482*, 621-634. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.06.054>
6. Marzaro G., Dalla Via L., García-Argáez A.N., Dalla Via M., Chilin A. Novel benzoquinoline derivatives via unpredicted condensation of ethyl propiolate and naphthylamines: Synthesis and topoisomerase inhibition activity. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2016**, *26*, (20), 4875-4878. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2016.09.031>
7. Crucitti G.C., Pescatori L., Messore A., Madia V.N., Pupo G., Saccoliti F., Scipione L., Tortorella S., Saverio F., Leva D., Cosconati S., Novellino E., Debyser Z., Christ F., Costi R., Santo R.D. Discovery of N-aryl-naphthylamines as in vitro inhibitors of the interaction between HIV integrase and the cofactor LEDGF/p75. *Eur. J. Med. Chem.*, **2015**, *101*, 288-294. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.06.036>
8. Cheng L., He Y., Tian Y., Liu B., Zhang Y., Zhou Q., Wu Z. Comparative biotoxicity of N-Phenyl-1-naphthylamine and N-Phenyl-2-naphthylamine on cyanobacteria *Microcystis aeruginosa*. *Chemosphere*, **2017**, *17*, 183-191. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.110>
9. Singh V.K., Hira S.K., Manna P.P., Singh R.A. Poly(*m*-chloroaniline) and poly (1-naphthylamine) based conjugated polymer for enhanced fluorescence imaging in diverse cell types. *Synth. Met.*, **2017**, *231*, 70-79. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.06.012>
10. Guo Z., Niu Q., Li T., Wang E. Highly chemoselective colorimetric/fluorometric dual-channel sensor with fast response and good reversibility for the selective and sensitive detection of Cu<sup>2+</sup>. *Tetrahedron*, **2019**, *75*, 3982-3992. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2019.06.019>
11. Lei W., Xie X., Hao Q., Xia M., Wang F. High-quality poly (N-phenyl-2-naphthylamine) films: Electrosynthesis and fluorescent properties. *Mater. Lett.*, **2010**, *64*(20), 2211–2214. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.07.045>
12. Ghosh S., Manna R., Dey S. Epoxy-based polymer incorporating 1-naphthylamine and sebacic acid moieties: A selective fluorescent sensor for ferric ions. *J. Mol. Struct.*, **2019**, *1180*, 406-410. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.12.005>
13. Elemike E.E., Nwankwo H.U., Onwudiwe D.C. Experimental and theoretical studies of (Z)-N-(2-chlorobenzylidene)naphthalen-1-amine and (Z)-N-(3-nitrobenzylidene)naphthalen-1-amine, and their corrosion inhibition properties. *J. Mol. Struct.*, **2018**, *1155*, 123–132. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.10.102>
14. Ahmad Sh., Ashraf S.M., Riaz U., Zafar S. Development of novel waterborne poly(1-naphthylamine)/poly(vinylalcohol)–resorcinol formaldehyde-cured corrosion resistant composite coatings. *Prog. Org. Coat.*, **2008**, *62* (1), 32-39. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.09.014>
15. Zhao H., Li L., Cao Y., Gong G., Zhou Y., Xing Gao X., Pu L., Zhao G. Spectroscopic studies of a BINAM-based sensor: Highly selective fluorescent recognition of lysine in water solution through a nucleophilic substitution reaction. *Tetrahedron Lett.*, **2019**, *60*, 1238-1242. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2019.03.064>

16. Chen W., Gao P., Jiang H., Cui Z. Novel reactive dyeing method for silk fibroin with aromatic primary amine-containing dyes based on the Mannich reaction. *Dyes and Pigments*, **2019**, *168*, 300-310. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.04.061>
17. Liang Z., Yanfei Q, Guo Sh., Hao K., Zhao M., Guo N. Effect of AgWPA nanoparticles on the inhibition of Staphylococcus aureus growth in biofilms. *Food Control*, **2019**, *100*, 240-246. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.01.030>
18. Maniyazagan M., Mohandoss S., Sivakumar K., Stalin T. N-phenyl-1-naphthylamine/ $\beta$ -cyclodextrin inclusion complex as a new fluorescent probe for rapid and visual detection of Pd<sup>2+</sup>. *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2014**, *133*, 73-79. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.04.183>
19. Ameen Sadia, Akhtar M. Shaheer, Umar Ahmad, Shin HyungShik. Effective modified electrode of poly (1-naphthylamine) nanoglobules for ultra-high sensitive ethanol chemical sensor. *Chem. Engineering J.*, **2013**, *229*, 267-275. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.112>
20. Femina K.S., George V.T. Synthesis, Characterization and studies on photocatalytic and dielectric properties of Copper – Poly(1-Naphthylamine) Nanocomposite // *Mater. Today: Proceedings*, **2019**, *9*, 120-126. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.02.046>

#### Түйіндеме

### НАФТАЛИН-1-ИЛ-БИС- (НАТРИЙ КАРБАМОДИТИОАТЫН) МОДИФИКАЦИЯЛАУ

**Сычева Е.С.<sup>1\*</sup>, Муқанова М.С.<sup>1</sup>, Сейлханов Т.М.<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup>Ш. Уәлиханов атындағы Көкшетау мемлекеттік университеті, Көкшетау, Қазақстан

E-mail: yelena-sycheva@yandex.kz

**Аңдатпа.** Көптеген нафтиламин туындыларына деген қызығушылық олардың биологиялық белсенділігінің (өсімді ынталандыратын, микробқа қарсы, ісікке, вирусқа, гипертензивтілікке диабетке қарсы және т.б.) кең спектрмен түсіндіріледі Бұл жұмыстың мақсаты нафтиламиннің ацетиленді, алкокси- және ароксиалкил эфирлерінің қатарында N-, S-, O-құрамдас биологиялық белсенді заттарды синтездеу болып табылады. Нафталин-1-ил-бис-(натрий карбамоди-тиоатының) ацилдену, пропаргилдену және алкилдену реакцияларын жүргізу арқылы химиялық модификациясын зерттеу. Диалмастырылған  $\alpha$ -нафтиламин дитиокарбатының модификациясы нәтижесінде нафтил-бис-дитиокарбамин қышқылының жаңа туындылары синтезделінді.  $\alpha$ -нафтиламин бис-дитиокарбатының бензоилхлоридімен, бромды пропаргилмен және алкил (2-метоксиэтил, 2-этоксиді, 3-феноксипропил, 2-феноксиді) галогенидтерімен өзара әрекеттесуі нафтил-бис-дитиокарбамин қышқылының тиісті тиоангидрид, дитиоацетилден, алкокси- және ароксиалкил эфирлерінің түзілуіне әкелетіні көрсетілген. Синтез ацетон ортасында бөлме температурасында 1,5–3 сағат ішінде жүргізілді, реакция барысы ЖҚХ көмегімен бақыланды.  $\alpha$ -Нафтиламиннің дитиокарбамин туындысын пропаргилдеу, ацилдеу және алкилдеу реакциялары оңай және жоғары шығымдармен (66 - 91%) жүретіні анық-талды. Синтезделген қосылыстардың құрылымы ЯМР <sup>1</sup>H және <sup>13</sup>C спектроскопиясы деректері негізінде дәлелденді. Осылайша, ықтимал биологиялық белсенді құрамында фармакофорлы топтар біріктірілген нафтил-бисдитиокарбамин қыш-қылы туындылары синтезделінді.

**Түйін сөздер:** нафтиламин дитиокарбаматы, тиоангидрид, дитиоацетиленді, алкоксиалкилді, ароксиалкилді эфирлер.

### Summary

## CHEMICAL MODIFICATION OF NAFTALINE-1-IL-BIS(SODIUM CARBAMODITHIOATE)

*Sycheva Ye.S.<sup>1\*</sup>, Mukanova M.S.<sup>1</sup>, Seilkhanov T.M.<sup>2</sup>*

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

<sup>2</sup>Sh. Ualikhanov Kokshetau State University, Kokshetau, Kazakhstan

E-mail: yelena-sycheva@yandex.kz

Interest in numerous naphthylamine derivatives is due to a wide range of their biological activity (growth-stimulating, antimicrobial, anticancer, antiviral, antihypertensive, antidiabetic, etc.). The aim of the work is the synthesis of biologically active N-, S-, O-containing substances in the series of acetylenic, alkoxy- and aroxyalkyl esters of naphthylamine. Study of chemical modification of naphthalene-1-yl-bis(sodium carbamodithioate) by acylation, propargylation and alkylation reactions. New derivatives of naphthylbisdithiocarbamic acid were synthesized as a result of the modification of disubstituted  $\alpha$ -naphthylamine dithiocarbamate. It was shown that the interaction of  $\alpha$ -naphthylamine bisdithiocarbamate with benzoic acid chloride, propargyl bromide and alkyl (2-methoxyethyl, 2-ethoxyethyl, 2-phenoxyethyl, 3-phenoxypropyl) halides leads to the formation of the corresponding thioanhydride, dithioacetylenic, alkoxy- and aroxyalkyl esters of naphthylbisdithiocarbamic acid. Synthesis was carried out in acetone at room temperature for 1.5–3 h. Reaction course was monitored by TLC method. It was established that propargylation, acylation and alkylation reactions of  $\alpha$ -naphthylamine dithiocarbamate derivative proceed easily and with high yields (66–91%). The structure of the synthesized compounds was established based on the data of <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. Thus, were synthesized new potentially biologically active naphthylbisdithiocarbamic acid derivatives, combining pharmacophore groups in their structure.

**Keywords:** naphthylamine dithiocarbamate, thioanhydride, dithioacetylenic, alkoxyalkyl, aroxyalkyl ethers.

### References

1. Yerzhanov K.B. Vizer S.A., Sycheva Ye.S. Sozdaniye innovatsionnykh regulatorov rosta rasteniy shirokogo spektra deystviya. Almaty, **2017**, 158 (In Russ.).
2. Sycheva Ye.S., Mukanova M.S., Yu V.K., Lee T. Sol' gidrokhlorida naftoksibutinilpiperazina, obladayushchaya svoystvami retardanta. Patent, No 3810, **2019**.
3. Makar S., Saha T., Singh S. K. Naphthalene, aversatile platform in medicinal chemistry: Sky-high perspective. *Eur. J. Med. Chem.*, **2019**, *161*, 252-276. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2018.10.018>
4. Lianga Z., Qib Y., Guob Sh., Hao K., Zhaob M., Guo N. Effect of AgWPA nanoparticles on the inhibition of Staphylococcus aureus growth in biofilms. *Food Control*, **2019**, *100*, 240-246. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.01.030>
5. Jana A., Brandão P., Mondal G., Bera P., Santra A., Jana A.D., Mokhamatam R.B., Manna S.K., Bhattacharyya N., Bera P. Synthesis, characterization, cytotoxicity effect and DNA cleavage study of symmetric dinuclearchloro and azido bridged copper(II) complexes of naphthyl-pyrazole based ligand. *Inorg. Chim. Acta*, **2018**, *482*, 621-634. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.06.054>

6. Marzaro G., Dalla Via L., García-Argáez A.N., Dalla Via M., Chilin A. Novel benzoquinoline derivatives via unpredicted condensation of ethyl propiolate and naphthylamines: Synthesis and topoisomerase inhibition activity. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2016**, *26*, (20), 4875-4878. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2016.09.031>
7. Crucitti G.C., Pescatori L., Messore A., Madia V.N., Pupo G., Saccoliti F., Scipione L., Tortorella S., Saverio F., Leva D., Cosconati S., Novellino E., Debysler Z., Christ F., Costi R., Santo R.D. Discovery of N-aryl-naphthylamines as in vitro inhibitors of the interaction between HIV integrase and the cofactor LEDGF/p75. *Eur. J. Med. Chem.*, **2015**, *101*, 288-294. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.06.036>
8. Cheng L., He Y., Tian Y., Liu B., Zhang Y., Zhou Q., Wu Z. Comparative biotoxicity of N-Phenyl-1-naphthylamine and N-Phenyl-2-naphthylamine on cyanobacteria *Microcystis aeruginosa*. *Chemosphere*, **2017**, *176*, 183-191. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.110>
9. Singh V.K., Hira S.K., Manna P.P., Singh R.A. Poly(m-chloroaniline) and poly (1-naphthylamine) based conjugated polymer for enhanced fluorescence imaging in diverse cell types. *Synth. Met.*, **2017**, *231*, 70-79. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.06.012>
10. Guo Z., Niu Q., Li T., Wang E. Highly chemoselective colorimetric/fluorometric dual-channel sensor with fast response and good reversibility for the selective and sensitive detection of Cu<sup>2+</sup>. *Tetrahedron*, **2019**, *75*, 3982-3992. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2019.06.019>
11. Lei W., Xie X., Hao Q., Xia M., Wang F. High-quality poly (N-phenyl-2-naphthylamine) films: Electrosynthesis and fluorescence properties. *Mater. Lett.*, **2010**, *64*(20), 2211-2214. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.07.045>
12. Ghosh S., Manna R., Dey S. Epoxy-based polymer incorporating 1-naphthylamine and sebacic acid moieties: A selective fluorescent sensor for ferric ions. *J. Mol. Struct.*, **2019**, *1180*, 406-410. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.12.005>
13. Elemike E.E., Nwankwo H.U., Onwudiwe D.C. Experimental and theoretical studies of (Z)-N-(2-chlorobenzylidene) naphthalen-1-amine and (Z)-N-(3-nitrobenzylidene)naphthalen-1-amine, and their corrosion inhibition properties. *J. Mol. Struct.*, **2018**, *1155*, 123-132. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.10.102>
14. Ahmad Sh., Ashraf S.M., Riaz U., Zafar S. Development of novel waterborne poly(1-naphthylamine)/poly(vinylalcohol)-resorcinol formaldehyde-cured corrosion resistant composite coatings. *Prog. Org. Coat.*, **2008**, *62* (1), 32-39. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.09.014>
15. Zhao H., Li L., Cao Y., Gong G., Zhou Y., Xing Gao X., Pu L., Zhao G. Spectroscopic studies of a BINAM-based sensor: Highly selective fluorescent recognition of lysine in water solution through a nucleophilic substitution reaction. *Tetrahedron Lett.*, **2019**, *60*, 1238-1242. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2019.03.064>
16. Chen W., Gao P., Jiang H., Cui Z. Novel reactive dyeing method for silk fibroin with aromatic primary amine-containing dyes based on the Mannich reaction. *Dyes and Pigments*, **2019**, *168*, 300-310. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.04.061>
17. Liang Z., Yanfei Q, Guo Sh., Hao K., Zhao M., Guo N. Effect of AgWPA nanoparticles on the inhibition of *Staphylococcus aureus* growth in biofilms. *Food Control*, **2019**, *100*, 240-246. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.01.030>
18. Maniyazagan M., Mohandoss S., Sivakumar K., Stalin T. N-phenyl-1-naphthylamine/ $\beta$ -cyclodextrin inclusion complex as a new fluorescent probe for rapid and visual detection of Pd<sup>2+</sup>. *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2014**, *133*, 73-79. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.04.183>
19. Ameen Sadia, Akhtar M. Shaheer, Umar Ahmad, Shin HyungShik. Effective modified electrode of poly (1-naphthylamine) nanoglobules for ultra-high sensitive ethanol chemical sensor. *Chem. Engineering J.*, **2013**, *229*, 267-275. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.112>
20. Femina K.S., George V.T. Synthesis, Characterization and studies on photocatalytic and dielectric properties of Copper - Poly(1-Naphthylamine) Nanocomposite // *Mater. Today: Proceedings*, **2019**, *9*, 120-126. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.02.046>



**Chemical Journal of Kazakhstan**

ISSN 1813-1107, eISSN 2710-1185

<https://doi.org/10.51580/2022-1/2710-1185.60>

Volume 1, Number 77 (2022), 97-105

UDC 661.1:541.18

**SYNTHESIS OF MODIFIERS FOR ASPHALT CONCRETE MIXTURES FROM PETROCHEMICAL WASTE**

*Dyuryagina A.N.\* , Byzova Yu.S., Lezhneva M.Yu.,  
Gorshkova T.A., Ostrovnoy K.A.*

*Non-profit limited company "Manash Kozybayev North Kazakhstan university",  
Petropavlovsk, Republic of Kazakhstan  
E-mail: adyuryagina@inbox.ru*

**Abstract.** The relevance of this study is determined by the problem of solutions in the field of secondary processing of various waste products of petrochemical production for the purpose of their subsequent application for the synthesis of a new product. Recycled materials can be successfully used for the road construction industry as part of asphalt concrete coatings. This approach will significantly reduce the level of environmental pollution, and is also beneficial from an economic point of view. The aim of this work was to synthesize an organic amine-derived surfactant from petrochemical waste, which in future studies will be used as a modifying additive for asphalt concrete coatings with improved performance properties. Using the method of probabilistic-deterministic planning of the experiment, the modes of obtaining amine derivatives of various compositions by the reaction of amination of higher aldehydes with gaseous ammonia in the presence of lower aldehydes are optimized. The synthesis products are recommended for use as modifiers for the development of asphalt concrete mixtures with improved structural and mechanical characteristics. Due to the introduction of the synthesized AC-1 modifier at the level of 0.1-0.2%, the structural and mechanical characteristics of asphalt concrete mixtures are improved, which allows the use of this cost-effective modifier in the production of road surfaces with improved performance properties.

**Keywords:** amine-containing surfactants, petrochemical waste, synthesis of modifiers, asphalt-concrete mixtures, road coatings.

**1. Introduction.**

The most common type of improved road surfaces are asphalt concrete coatings made using petroleum road bitumen. An increase in the traffic intensity of cars

---

**Citation:** Dyuryagina A.N., Byzova Yu.S., Lezhneva M.Yu., Gorshkova T.A., Ostrovnoy K.A. Synthesis of modifiers for asphalt concrete mixtures from petrochemical waste. *Chem. J. Kaz.*, **2022**, 1(77), 97-105 (In Engl.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-1/2710-1185.60>

leads to premature destruction of road surfaces, the service life of which is on average about 6 years.

One of the main causes of destruction of road surfaces is the unsatisfactory adhesion of bitumen to the surface of mineral materials, insufficient water and frost resistance of asphalt concrete. There are various ways to solve this problem, however, one of the most effective ways to ensure the required adhesion of bitumen to the surface of mineral materials is the use of surfactant additives in bitumen. Asphalt concrete mixtures with surfactant additives, adhesive bitumen additives and activators are used to increase the corrosion resistance of asphalt concrete pavements, increase the plasticity of asphalt concrete mixtures at all stages of the technological process, and increase the adhesion of the binder to mineral materials [1-2].

There is a large amount of waste from petrochemical industries that must be used as raw materials for the synthesis of various substances. This approach will significantly reduce the level of environmental pollution, as well as be beneficial from an economic point of view [3-6]. The aim of this work was to synthesize an organic amine derivative of a surfactant, which in further studies will be used as a modifying additive for asphalt concrete pavements with improved operational properties.

Organic amine derivatives are amphiphilic compounds whose molecules consist of at least two parts, one of which is soluble in liquid (the lyophilic part), and the second part is insoluble (the lyophobic part). Such a structure determines their surface-active properties [7-10].

Currently, amine-containing surfactants are widely used in industrial applications as modifying additives for various functional purposes. The effectiveness of surfactants based on organic amine derivatives largely depends on the characteristics (structure, length) of the hydrocarbon radical in composition. Purposeful synthesis of primary and secondary amines is carried out mainly by reactions of direct amination of organic chlorine derivatives with ammonia or by reactions of concentration of higher aldehydes with lower amines. The disadvantages of these methods include multi-stage operations, which require the preliminary production of intermediate products and, as a result, the high cost of their production [11-12].

Taking into account the high cost of preparative reagents and the increased demand for amines, two tasks were envisaged in the development of the synthesis:

1. To carry out the synthesis of organic amine derivatives using waste and waste materials of petrochemical production, in which a mixture of aldehydes is concentrated.

2. To provide conditions for mass transfer of reagents and quantitative assimilation of ammonia.

## 2. Experimental part.

During the research we used:

1. Dimer fraction of distillation residues of the column distillation of butyraldehydes DF-270, formed in the technology of oxosynthesis of alcohols. According to its chemical composition, DF-270 is a mixture of reactive oxygen-containing aliphatic compounds of the limiting (2-methylpropanal) and unsaturated (methylpropenal) character. For the synthesis, we selected representative fractions of DF-270 with a weighted average molecular weight of 223 and a density of 0.925 g/cm<sup>3</sup>. The molar ratio of higher to lower aldehydes varied in the sample in the range of 3.5-4.0 and the carbonyl and acid numbers at the level of 120-125 and 49-51 mg KOH/g, respectively. The total content of aldehydes in the samples was 55-60 %.

2. Residues from the production of butyl alcohols and 2 - ethylhexanol KOH - 92 (TU 38.302-75-03-92), which is a mixture of aldehydes (acetic – 5.6 %, oil – 4.4 %, crotonic – 1.1 %, 2-ethylbutenal – 12.8 %, hexanal – 2.4 %) and alcohols (2-ethylhexenol – 2.3 %, isohexanol – 1.6 %, 2-ethylhexanol – 4.0 %, butanol - the rest).

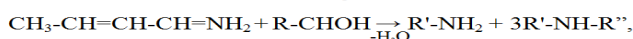
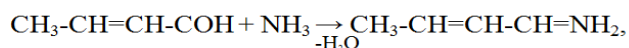
3. Crotonaldehyde with a basic substance content of 98.3%.

4. Gaseous ammonia from a cylinder (GOST 3760-79).

To intensify the mass transfer processes in the liquid and gas phases of the reaction space, we installed a sealed stainless-steel reactor (Kh18N10T) with a volume of 1.0 dm<sup>3</sup> (filling factor – 0.7). In the upper part, the reactor is equipped with an irrigation nozzle for continuous circulation and simultaneous stirring of the reaction mixture. To supply (under pressure) gaseous ammonia, a tubular dispersing device is located in the bottom of the reactor perimeter. Since the amination process is exothermic, the temperature in the reactor (25 °C) was maintained by circulating water through built-in heat exchangers. The synthesis was carried out at a fixed partial pressure of ammonia (0,025 MPa), which (as it was absorbed) was periodically fed to the reactor from a cylinder using a reducer.

To determine the optimal amination modes in the experiments, along with the duration factor ( $\tau$ , 0 – 60 min), the circulation rate of the solution was varied ( $\omega$ , 0.05 – 0.3 dm<sup>3</sup>/min) and the quantitative consumption of crotonaldehyde in relation to higher aldehydes in the DF-270 composition were varied (G, 0.8–1.2 mole/mole). It was ensured by varying the volumes of crotonaldehyde in the reaction mixture.

The composition of KON-92 includes a mixture of higher aldehydes. Higher aldehydes do not directly react with ammonia, therefore, a condensation reaction is carried out with the products of ammonia amination of croton aldehyde according to the following scheme:



where R-CHOH are higher aldehydes,

R' – butyl, R'' – 2-ethyl-2-hexenyl.

As a result of the synthesis, a mixture of substances is formed, but if the condition of a constant mass ratio "KOH-92 – crotonaldehyde – ammonia" is met, the target product is formed, which is a homogeneous light brown mass that dissolves in ethyl alcohol, white spirit, xylene, toluene, petroleum ether, kerosene and concentrated sulfuric and acetic acids.

The reactor was sealed, then ammonia was supplied from a cylinder, a circulation pump and a timer were turned on. The development of the aldehyde amination process was monitored by taking 5-7 ml samples at regular intervals (using a valve built into the circulation system). The degree of amination of higher aldehydes ( $\alpha$ , %) and the composition of the products were determined from the results of chemical (GOST 25266-82) and spectral (Fourier spectrometer FSM 1202) analyzes.

### 3. Results and discussion

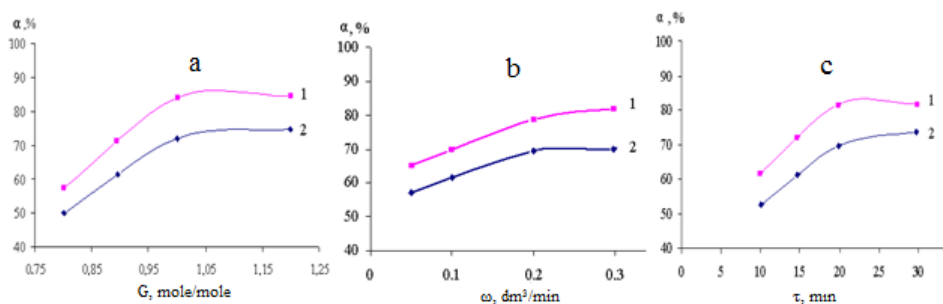
All experiments were performed in accordance with the plan-matrix of a 4-factor experiment at 3 levels of probabilistic-deterministic planning [13]. Experimental data on the degree of amination of higher aldehydes in the composition of DF-270 and KOH-92 are presented in table 1.

**Table 1** – Modes and indicators of amination of higher aldehydes in the composition of DF-270 and KOH-92

Experimental conditions			Amination degree,%	
G, mole/mole	$\omega$ , dm <sup>3</sup> /min	$\tau$ , min	DF -270	KOH-92
1.2	0.05	10	60.1	52.3
1.2	0.2	20	94.3	81.8
1.2	0.3	30	98.7	90.2
1.0	0.05	30	80.2	71.2
1.0	0.2	10	75.4	64.7
1.0	0.3	20	96.8	80.2
0.8	0.05	20	55.1	48.4
0.8	0.2	30	67.3	60.7
0.8	0.3	10	49.9	40.3

After sampling the experimental array, partial dependences were obtained (Fig.), reflecting the influence of  $\omega$ ,  $\tau$  and G on the degree of amination of higher aldehydes in the composition of KOH-92 and DF-270. The analysis showed that the processes of amination develop most intensively in the presence of DF-270; for the quantitative amination of aldehydes in the composition at G=1.0 mole/mole and  $\omega=0.2$  dm<sup>3</sup>/min, it took at least 30 minutes.

The duration of the amination of aldehydes in KOH-92 under the same conditions is 1.7–1.8 times longer and amounted to approximately 50 minutes. An increase in the circulation rate of the reaction mixture above 0.2 dm<sup>3</sup>/min is impractical, since the increase in the degree of conversion of aldehydes turned out to be insignificant. It is expedient to set the consumption of crotonaldehyde for the quantitative amination of higher aldehydes in the composition of KOH-92 and DF-270 at a level of 1.0 – 1.1 mole.



**Figure.** Influence of crotonaldehyde consumption (a), solution circulation rate (b) and synthesis duration (c) on the degree of amination of higher aldehydes in DF-270 (1) and KOH-92 (2)

To assess the resulting contribution of all three factors to the degree of amination of DF-270 and KOH-92, generalized equations were obtained, 1 and 2, respectively:

$$\alpha_1 = (-0.058 \cdot G^2 + 0.13 \cdot G - 0.055) \cdot (69.8 \cdot \omega + 62.4) \cdot (33.5 \cdot \tau + 0.28) \quad (1)$$

$$\alpha_2 = (-0.057 \cdot G^2 + 0.13 \cdot G - 0.055) \cdot (54.4 \omega + 55.5) \cdot (25.1 \cdot \tau + 0.33) \quad (2)$$

By differentiating the multi-factor dependencies 1 and 2, equations for calculating the rate of amination of aldehydes are obtained. The average amination rates of aldehydes in the composition of DF-270 and KOH-92 at the specified modes  $G=1.0$  mole/mole and  $\omega = 0.2$  dm<sup>3</sup>/min were 3.1 and 2.0 %/min.

Balance experiments were carried out in optimized modes and pilot batches of products were accumulated. The degree of conversion of aldehydes in the composition of DF-270 and KOH-92, in 35 and 55 minutes was at least 98.5 %. The amination product of KOH-92 (hereinafter AC-1) is a homogeneous light brown mass that dissolves in ethyl alcohol, white spirit, xylene, toluene, petroleum ether, kerosene and concentrated sulfuric and acetic acids. The amination product DF-270 (hereinafter AC-2) is a homogeneous dark brown mass with a boiling point over 200 °C. Chemical analysis showed that the total content of primary and secondary amines in the composition of AC-2 is 1.8-2.0 times higher than in AC-1.

One of the possible applications of organic amine derivatives is the modification of asphalt concrete mixtures. According to the results of preliminary tests, it was found that the introduction of AC-1 into the composition of asphalt concrete compositions significantly improves the quality characteristics of road surfaces - durability, adhesion, water resistance, compressive strength, swelling, heat resistance, etc. The above indicators are provided when using a different-grade mineral filler (crushed stone, sand). The following components were used for the preparation of the asphalt-concrete mixture: bitumen of the BND 90/130 brand, mineral filler consisting of granite-based crushed stone (10-20 mm fraction), surfactant AC-1.

The process of preparing the asphalt mixture includes heating the bitumen to 130-160 °C. A paste-like product AC-1 is introduced into the bitumen melt and mechanical mixing is carried out for 15-25 minutes. The resulting mixture is processed mineral filler to complete impregnation. Table 2 shows the compositions of the studied asphalt-concrete mixtures.

Table 2 – Compositions of asphalt concrete mixtures, wt.%

Component	Sample					
	1	2	3	4	5	6
Bitumen	6.5	5.0	5.6	6.0	6,5	5.6
AC-1	0.25	0.10	0.15	0.05	0.20	0.17
Mineral filler	93.25	94.9	94.25	93.95	93.6	94.23

The test results of these compositions are shown in table 3.

Table 3 – Structural and mechanical properties of asphalt concrete mixtures

Indicator	1	2	3	4	5	6
Water saturation	2.3	2.4	2.4	2.7	2.3	2.8
The coefficient of water resistance	1.8	1.5	1.6	1.8	1.8	1.2
Swelling	0.08	0.08	0.07	0.09	0.07	0.09
Compressive strength, kgf/cm	34	31	31	26	34	25
R50	29	26	27	22	29	22

As evidenced by the data obtained, a decrease in the consumption of AC-1 below 0.1 % leads to a deterioration in the indicators of the structural and mechanical properties of asphalt concrete mixtures (sample 4, table 3). An increase in the AC-1 consumption over 0.2 % does not impair the structural and mechanical properties of the mixtures, however, it is undesirable due to the overrun of the modifier.

#### 4. Conclusion

Thus, according to the results of the studies performed, we can conclude:

1. Used waste and waste materials of petrochemical production allow to synthesize a modifier for asphalt concrete mixtures.

2. The process of ammonia amination of higher aldehydes in the composition of the distillation residues KOH-92 and DF-270 is quantitatively realized in the presence of a lower aldehyde - crotonic.

3. The amination process is intensified in the modes of forced circulation of the reaction mixture. At a given partial pressure of ammonia of 0.025 MPa and a circulation rate of the reaction mixture of 0.2 dm<sup>3</sup>/min, no less than a 2-fold increase in the rate of the process and, at the same time, quantitative assimilation of ammonia were provided. The consumption of the latter does not exceed 1,1 mole per 1 mole of crotonaldehyde.

4. Due to the addition of the synthesized modifier AC-1 at the level of 0.1-0.2 %, the structural and mechanical characteristics of asphalt concrete mixtures are improved, which makes it possible to use this economically beneficial modifier in the production of road surfaces with improved operational properties.

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

### Information about authors:

Dyuryagina A.N. – Non-profit limited company "Manash Kozybayev North Kazakhstan university", Department of "Chemistry and Chemical Technologies", Petropavlovsk, Republic of Kazakhstan, e-mail: adyuryagina@inbox.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9109-8159>

Byzova Y.S.– Doctoral student. Non-profit limited company "Manash Kozybayev North Kazakhstan university", Department of "Chemistry and Chemical Technologies", Petropavlovsk, Republic of Kazakhstan, e-mail: yuliyabyzovva@gmail.com, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2072-0238>

Gorshkova T.A. – Student. Non-profit limited company "Manash Kozybayev North Kazakhstan university", Department of "Chemistry and Chemical Technologies", Petropavlovsk, Republic of Kazakhstan, e-mail: tanya.gorshkova.99@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8214-1100>

Ostrovnoy K.A. – Senior lecturer. Non-profit limited company "Manash Kozybayev North Kazakhstan university", Department of "Chemistry and Chemical Technologies", Petropavlovsk, Republic of Kazakhstan, e-mail: kostrovnoy@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3309-0965>

Lezhneva M.Y.– Docent. Non-profit limited company "Manash Kozybayev North Kazakhstan university", Department of "Chemistry and Chemical Technologies", Petropavlovsk, Republic of Kazakhstan, email: mlezhneva\_@mail.ru , ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-0328-7938>

### References

1. Hofko B., Handle F., Eberhardsteiner L., Hospodka M., Blab R., Fussl J., Grothe H. Alternative approach toward the aging of asphalt binder. *Transp. Res. Rec.* **2015**, 2505, 24-31, <https://doi.org/10.3141/2505-04>
2. Hofko B., Maschauer D., Steiner D., Mirwald J., Grothe H. Bitumen ageing – impact of reactive oxygen species. *Case Stud. Constr. Mater.*, **2020**, 13, e00390, <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2020.e00390>
3. Choudhary J., Kumar B., Gupta A. Utilization of solid waste materials as alternative fillers in asphalt mixes: a review. *Constr. Build. Mater.*, **2020**, 234, 117271, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117271>

4. Gedik A.A review on the evaluation of the potential utilization of construction and demolition waste in hot mix asphalt pavements. RCR Advances, **2020**, *161*, 104956, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104956>
5. White G. State of the art: asphalt for airport pavement surfacing. Int. J. Pavement Res., **2018**, No. 11, 77–98, <https://doi.org/10.1016/j.ijprt.2017.07.008>
6. Pérez-Jiménez F., Miró Recasens R., Martínez A. Effect of the nature and filler content on the behavior of the bituminous mastics. Road Mater. Pavement Des., **2008**, *9*, 417-431, <https://doi.org/10.1080/14680629.2008.9690177>
7. Lange K.R. Poverhnostno-aktivnye veshchestva: sintez, svoystva, analiz, primeneniye [Surfactants: synthesis, properties, analysis, application]. St. Petersburg, Profession Publ, **2004**, 240.
8. Liebum M.M., Hirasaki G., Nguyen Q.P. A systematic rheological study of alkyl amine surfactants for fluid mobility control in hydrocarbon reservoirs. Pet. Sci, **2018**, *15*, 538-551, DOI:10.1007/s12182-018-0217-2
9. Asadov Z.H., Rahimov R.A., Mammadova K.A., Ahmadova G.A., Ahmadbayova S.F. Synthesis and Colloidal-Chemical Properties of Surfactants Based on Alkyl Amines and Propylene Oxide. Tenside Surfact Det, **2015**, *52*, 287 - 293, DOI:10.3139/113.110377
10. Lankiewicz L., Roj A. A facile synthesis of primary and secondary amines. Pol. J. Chem, **2004**, *78*, 1067-1072, Corpus ID: 94800516 (accessed on 15 February 2022).
11. Pretsch E., Buhlmann F., Affolter K. Opredeleniye stroeniya organicheskikh soedinenij [Determination of the structure of organic compounds]. Moscow, Mir Publ., **2006**, 438.
12. Bahn S., Imm S., Neubert L., Zhang M., Neuman H., Beller M. Synthesis of primary amines from secondary and tertiary amines: ruthenium catalyzed amination using ammonia. Chem. Eur. J. **2011**, *17*, 4705-4708, <https://doi.org/10.1002/chem.201100007>
13. Malyshev V.P. Veroyatnostno-determinirovannoe planirovaniye eksperimenta [Probabilistic-deterministic planning of the experiment]. Alma-Ata, Science Publ., **1981**, 116.

#### Түйіндеме

### МҰНАЙ-ХИМИЯЛЫҚ ҚАЛДЫҚТАРДАН АСФАЛЬТ-БЕТОНДЫҚ ҚАТЫСТЫРМАЛАРДЫ МОДИФИКАТОРЛАР СИНТЕЗІ

*Дюрягина А.Н.\**, *Бызова Ю.С.*, *Лежнева М.Ю.*, *Островной К.А.*, *Горшкова Т.А.*

*"Манаш Қозыбаев атындағы Солтүстік Қазақстан университеті" коммерциялық емес акционерлік қоғамы*

*E-mail: aduryagina@inbox.ru*

Бұл зерттеудің өзектілігі - мұнай-химия өндірісінің әртүрлі қалдықтарын кейіннен жаңа өнімді синтездеу үшін қолдану мақсатында қайта өңдеу саласындағы мәселе шешімдер анықталады. Қайта өңделген материалдарды асфальтбетон жабындарының құрамында жол құрылысы индустриясы үшін сәтті пайдалануға болады. Бұл тәсіл қоршаған ортаның ластану деңгейін төмендетуге мүмкіндік береді, сонымен қатар экономикалық тұрғыдан тиімді. Осы жұмыстың мақсаты - мұнай-химия қалдықтарынан беттік белсенді заттың органикалық амин туындысын синтездеу болып табылды, оны әрі қарай зерттеу барысында өнімділік қасиеттері жақсартылған асфальтбетон жабындарына өзгертетін жетілдірілген қоспа ретінде қолданылады. Тәжірибені ықтималдық-детерминдік жоспарлау әдісін қолдана отырып, төменгі альдегидтердің қатысуымен жоғары альдегидтердің газ тәрізді аммиакпен аминдеу реакциясы арқылы әр түрлі құрамдағы амин туындыларын алу режимдері оңтайландырылған. Синтез өнімі жақсартылған құрылымдық-механикалық сипаттамалары бар асфальт-бетон қоспаларын өңдеуші ретінде



колдануға ұсынылады. 0,1-0,2% денгейінде синтезделген АС-1 модификаторының енгізілуімен асфальтбетон қоспаларының құрылымдық-механикалық сипаттамалары жақсаруына байланысты осы экономикалық жағынан тиімді модификаторды пайдалану қасиеттерін жетілдірілген жол төсемдері өндірісінде пайдалануға мүмкіндік туғызады.

**Түйінді сөздер:** құрамында амин бар беттік белсенді заттар, мұнай-химия қалдықтары, модификаторлар синтезі, асфальтбетон қоспалары, жол төсемдері.

### Резюме

## СИНТЕЗ МОДИФИКАТОРОВ ДЛЯ АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ СМЕСЕЙ ИЗ ОТХОДОВ НЕФТЕХИМИИ

*Дюрягина А.Н.\**, *Бызова Ю.С.*, *Лежнева М.Ю.*, *Островной К.А.*, *Горшкова Т.А.*  
*Некоммерческое акционерное общество "Северо-Казахстанский университет имени Манаша Козыбаева"*  
*E-mail: aduryagina@inbox.ru*

Актуальность настоящего исследования определяется проблемой решений в области вторичной переработки различных отходов нефтехимического производства с целью их последующего применения для синтеза нового продукта. Переработанные материалы могут успешно использоваться для дорожно-строительной отрасли в составе асфальтобетонных покрытий. Данный подход позволит существенно снизить уровень загрязнения окружающей среды, а также выгоден с экономической точки зрения. Целью настоящей работы являлся синтез органического аминопроизводного поверхностно-активного вещества из отходов нефтехимии, которое в дальнейших исследованиях будет применено в качестве модифицирующей добавки для асфальтобетонных покрытий с улучшенными эксплуатационными свойствами. С применением метода вероятностно-детерминированного планирования эксперимента оптимизированы режимы получения аминопроизводных различного состава по реакции аминирования высших альдегидов газообразным аммиаком в присутствии низших альдегидов. Продукты синтеза рекомендованы к использованию в качестве модификаторов для разработки составов асфальтобетонных смесей с улучшенными структурно-механическими характеристиками. За счет введения синтезированного модификатора АС-1 на уровне 0,1-0,2 % улучшаются структурно-механические характеристики асфальтобетонных смесей, что позволяет применять данный экономически выгодный модификатор при производстве дорожных покрытий с улучшенными эксплуатационными свойствами.

**Ключевые слова:** аминоксодержащие поверхностно-активные вещества, отходы нефтехимии, синтез модификаторов, асфальтобетонные смеси, дорожные покрытия.

МАЗМҰНЫ

<i>Букейханов Н.Р., Михайловская Т.П., Чмырь И.М.</i> Табиғи шикізаттарды сұйық күйінде тотықтыру аммонолизінің механохимиясы.....	5
<i>Қайыңбаева Р.Ә., Жүсіпбеков Ә.Ж., Чернякова Р.М., Султанбаева Г.Ш., Қожабекова Н.Н., Ағатаева А.А., Шакирова А.К.</i> Оймаш тұзы «-H <sub>2</sub> O» жүйесінің коррозиялық қасиеттеріне су түрлерінің әсері.....	15
<i>Нұрділлаева Р.Н., Баешов А., Әбдікерім Ә.Ж., Жылысбаева Г.Н.</i> Бромсутек қышқылының сулы ерітіндісінде айнымалы токпен поляризацияланған титан электродтарының электрохимиялық еруі.....	25
<i>Рузиев У.Н., Гуро В.П., Шарипов Х.Т., Каюмов Б.Б., Ниязматов А.А.</i> Вольфрам карбиді негізінде модификацияланған қатты қорытпалар алынатын шикізаттар.....	37
<i>Сатаева С.С., Хамзина Б.Е., Назарова Д.С., Ержанова Ж.Т., Джусупкалиева Р.И., Абдығалиева А.К., Мурзағалиева А.А.</i> Полимер қалдықтарын және резеңке-техникалық бұйымдарды қолданып құрылыс кірпішінің алу технологиясы .....	51
<i>Нүркенов О.А., Нұрмағанбетов Ж.С., Фазылов С.Д., Сейілханов Т.М., Ғазалиев А.М., Молдахметов З.М., Сейдахметова Р.Б., Меңдібаева А.Ж.</i> 4-(О-Лупинил) бензальдегидтің туындылары, азотиндердің синтезі, құрылымы және микробқа қарсы белсенділігі.....	59
<i>Джумадилов Т., Химэрсэн Х., Хапонюк Ю.</i> Леватит CNPLF – АВ-17-8 өндірістік иониттердің бастапқы күйлерінің интерполимерлік жүйесіндегі электрохимиялық қасиеттеріне әсері.....	74
<i>Сычева Е.С., Муқанова М.С., Сейлханов Т.М.</i> Нафталин-1-Ил-Бис- (натрий карбамодитиоатын) модификациялау.....	87
<i>Дюрягина А.Н., Бызова Ю.С., Лежнева М.Ю., Островной К.А., Горшкова Т.А.</i> Мұнай-химиялық қалдықтардан асфальт-бетондық қатыстырмаларды модификаторлар синтезі.....	97

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Букейханов Н.Р., Михайловская Т.П., Чмырь И.М.</i> Механохимия жидкофазного окислительного аммонолиза природного сырья.....	5
<i>Кайынбаева Р.А., Джусупбеков У.Ж., Чернякова Р.М., Султанбаева Г.Ш., Кожобекова Н.Н., Агатаева А.А., Шакирова А.К.</i> Влияние типа воды на коррозионные свойства системы «Соль Оймаша-Н <sub>2</sub> O» .....	15
<i>Нурдиллаева Р.Н., Баешов А., Абдикерим А.Ж., Жылысбаева Г.Н.</i> Электрохимическое растворение титана при поляризации переменным током в водном растворе бромоводородной кислоты.....	25
<i>Рузиев У.Н., Гуро В.П., Шарипов Х.Т., Каюмов Б.Б., Ниязматов А.А.</i> Сырье для модифицированных твердых сплавов на основе карбида Вольфрама...	37
<i>Сатаева С.С., Хамзина Б.Е., Назарова Д.С., Ержанова Ж.Т., Джусупкалиева Р.И., Абдыгалиева А.К., Мурзагалиева А.А.</i> Технология получения строительного кирпича с использованием отходов полимеров и резинотехнических изделий.....	51
<i>Нуркенов О.А., Нурмаганбетов Ж.С., Фазылов С.Д., Сейлханов Т.М., Газалиев А.М., Мулдахметов З.М., Сейдахметова Р.Б., Мендибаева А.Ж.</i> Синтез, строение и антимикробная активность азометинов, производных 4-(О-Лупинил) Бензальдегида.....	59
<i>Джумадилов Т., Химэрсэн Х., Хапонюк Ю.</i> Влияние исходных состояний на электрохимическое поведение промышленных ионитов в интерполимерной системе леватит CNPLF – АВ-17-8.....	74
<i>Сычева Е.С., Муканова М.С., Сейлханов Т.М.</i> Химическая модификация нафталин-1-Ил-Бис (карбамодитиоата натрия) .....	87
<i>Дюрягина А.Н., Бызова Ю.С., Лежнева М.Ю., Островной К.А., Горшкова Т.А.</i> Синтез модификаторов для асфальтобетонных смесей из отходов нефтехимии.....	97

CONTENTS

<i>Bukeikhanov N.R., Mikhailovskaya T.P., Chmyr I.M.</i> Mechanochemistry of liquid-phase oxidative ammonolysis of natural raw materials.....	5
<i>Kaiynbayeva R.A., Jussipbekov U.Zh., Chernyakova R.M., Sultanbayeva G.Sh., Kozhabekova N.N., Agataeva A.A., Shakirova A.K.</i> Influence of the type of water on the corrosion properties of the "Oimash salt -H <sub>2</sub> O " system.....	15
<i>R.N.Nurdillayeva, A.Bayeshov, A.Zh.Abdikerim, G.N. Zhylysbayeva</i> Electrochemical dissolution of titanium electrodes polarized by alternating current in a hydrobromic acid aqueous solution.....	25
<i>Ruziev U.N., Guro V.P., Sharipov Kh.T., Kayumov B.B., Niyazmatov A.A.</i> Raw materials for modified hard alloys based on tungsten carbide.....	37
<i>Satayeva S.S., Khamzina B.E., Nazarova D.S., Yerzhanova Zh.T., Jussupkaliyeva R.I., Abdygaliyeva A.K., Murzagaliyeva A.A.</i> Technology for obtaining a building brick with the use of waste polymers and rubber-technical products.....	51
<i>Nurkenov O.A., Nurmaganbetov Zh.S., Fazylov S.D., Seilkhanov T.M., Gazaliev A.M., Muldakhmetov Z.M., Seidakhmetova R.B., Mendibayeva A.Zh.</i> Synthesis, structure and antimicrobial activity of azomethines, derivatives of 4-(O-Lupinyl) benzaldehyde.....	59
<i>Jumadilov T., Khimersen Kh., Haponiuk J.</i> Influence of initial states on the electrochemical behavior of industrial ionites in the interpolymer system levatite CNPLF – AB-17-8.....	74
<i>Sycheva Ye.S., Mukanova M.S., Seilkhanov T.M.</i> Chemical modification of naftaline-1-II-Bis (sodium carbamodithioate).....	87
<i>Dyuryagina A.N., Byzova Yu.S., Lezhneva M.Yu., Gorshkova T.A., Ostrovnoy K.A.</i> Synthesis of modifiers for asphalt concrete mixtures from petrochemical waste....	97

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. Краткие сообщения (до 4–5 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 (<https://www.chemjournal.kz/>) 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.

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, будут учитываться формулировки рецензентов и решение издательской коллегии.

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 **обзоров, оригинальных статей и кратких сообщений** 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 (ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ, CHEMICAL JOURNAL OF KAZAKHSTAN)**, год, номер.

3.2. Далее через строку приводится международный стандартный сериальный номер журнала (ISSN 1813-1107, eISSN 2710-1185) и на следующей строке слева приводится DOI: который будет иметь значение после принятия статьи к печати.

3.3. Далее, после отступа строки указывается **заглавие статьи** прописными буквами, шрифт № 14 – полужирный, выравнивание текста по центру. Название должно максимально полно и точно описывать содержание статьи, включать ключевые слова, отражающие направление и/или основной результат исследования, но в то же время быть коротким и ясным и не содержать сокращений.

3.4. Далее, после отступа строки, указываются **инициалы и фамилии автора(-ов)** строчными буквами, шрифт № 12 полужирный, курсив, выравнивание текста по центру. Фамилия автора, с которым следует вести переписку, должна быть отмечена звездочкой (\*): *С.С. Сатаева\**, *А.М. Джубаналиева*.

3.5. Через строку шрифтом № 12, строчными буквами, курсивом с выравниванием текста по центру следуют **наименование(я) организации(й)** с указанием части названия организации, которая относится к понятию юридического лица (в английском тексте необходимо указывать официально принятый перевод названия), город, страна. В английском варианте адресные сведения должны быть представлены на английском языке, в т.ч. город и страна.

Строки с фамилиями авторов и названиями организаций содержат надстрочные индексы (после фамилии и перед названием организации), указывающие на место работы авторов.

На следующей строке курсивным начертанием, шрифт № 12, с выравниванием текста по центру указывается электронный адрес для переписки.

3.6. **Резюме (Abstract, Түйіндеме)** состоит из краткого текста (не менее 150–250 слов, шрифт № 12) на языке статьи. **Abstract** публикуется в международных базах, данных в отрыве от основного текста. Резюме должно быть автономным, все вводимые обозначения и сокращения необходимо расшифровать здесь же.

Приветствуется структурированное резюме, повторяющее структуру статьи и включающее: *введение, цели и задачи, методы, результаты и обсуждение, заключение (выводы)*. В то же время, цели и задачи описываются, если они не ясны из заглавия статьи, методы следует описывать, если они отличаются новизной. В резюме включаются новые результаты, имеющие долгосрочное значение, важные

открытия, опровергающие существующие теории, а также данные, имеющие практическое значение. Следует использовать техническую (специальную) терминологию вашей дисциплины.

Резюме дается без абзацного отступа строчными буквами; оно не должно содержать номера соединений, экспериментальные данные и ссылки на литературу.

**Резюме** только одно – в начале текста.

3.7. Далее на языке статьи без абзацного отступа строчными буквами шрифтом № 12, выравнивание текста по левому краю приводятся **ключевые слова** (от 5 до 10 шт.), обеспечивающие наиболее полное раскрытие содержания статьи.

3.8. В **кратких сообщениях** приводится резюме (150–200 слов), ключевые слова, но деления на разделы не требуется. Дается текст краткого сообщения на одном из трех языков с выполнением требований к УДК, названию статьи, перечню авторов, наименований организаций, в которых они работают, указанию автора для переписки. В тексте краткого сообщения приводятся конкретные **существенно новые результаты, требующие закрепления приоритета** с необходимыми экспериментальными подробностями. Затем следуют: информация о финансировании, благодарности, сведения о конфликте интересов, информация об авторах и список литературы.

3.9. Статья начинается с **введения**, в котором формулируется цель и необходимость проведения исследования, кратко освещается состояние вопроса со ссылками на наиболее значимые публикации с избеганием ссылок на устаревшие результаты. Излагаются открытия, сделанные в ходе данного исследования. Указывается структура статьи.

3.10. **Экспериментальная часть** содержит описание хода и результатов эксперимента, характеристику полученных соединений. В начале экспериментальной части приводятся названия приборов, на которых зарегистрированы физико-химические характеристики веществ и указываются условия измерения; также указываются либо источники использованных нетривиальных реагентов (например, «коммерческие препараты, название фирмы»), либо даются ссылки на методики их получения.

Каждый параграф экспериментальной части, описывающий получение конкретного соединения, должен содержать его полное наименование по номенклатуре ИЮПАК и его порядковый номер в статье. В методиках обязательно указывать количества реагентов в мольных и массовых единицах (для катализаторов – массу и мольные проценты), объемы растворителей. Методика эксперимента излагается в *прошедшем* времени.

Для известных веществ, синтезированных опубликованным ранее методом, необходимо привести ссылку на литературные данные. Для известных веществ, полученных новыми или модифицированными методами, должны быть представлены их физические и спектральные характеристики, использованные для подтверждения идентичности структуры, метод синтеза и ссылка на литературные данные.

Для всех впервые синтезированных соединений необходимо привести доказательства приписываемого им строения и данные, позволяющие судить об их индивидуальности и степени чистоты. В частности, должны быть представлены данные элементного анализа или масс-спектры высокого разрешения, ИК спектры и спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

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

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

**Пример методики:** 3-(2-Amino-6-methylpyridino)-3-carbonyl-3,4-dihydrocoumarin (**12**). To the alcoholic solution of 2.18 g (0.01 mol) of 3-carbethoxycoumarin, 1.08 g (0.01 mol) of 2-amino-6-methylpyridine was added with stirring. The mixture was boiled for 10 h. The 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, Rf 0.82 (1/2, EtOAc/hexane as eluent). Calculated, %: C 68.56; H 4.32; N 9.99 for C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Found, %: C 68.41; H 4.22; N 9.83. *Spectral data*.

**Внимание!** В статьях, посвященных синтезу новых соединений, допускается размещение **экспериментальной части** за разделом **Результаты и обсуждение**.

3.11. В разделе **Результаты и обсуждение**, который является наиболее важным, следует обсудить и объяснить полученные в работе **результаты**, проанализировать особенности синтеза, продемонстрировать и указать возможные ограничения. Провести сравнение полученных результатов с опубликованными ранее. Все новые соединения должны быть полностью охарактеризованы соответствующими спектральными и другими 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. Представленные данные должны подаваться интерпретации.

При обсуждении результатов следует придерживаться официальной терминологии IUPAC. Результаты рекомендуется излагать в прошедшем времени.

**Обсуждение** не должно повторять описание результатов исследования. В тексте должны быть использованы общепринятые в научной литературе сокращения. Нестандартные сокращения должны быть расшифрованы после первого появления в тексте. Единицы измерений должны быть указаны в Международной системе СИ.

3.12. Затем 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.

3.13. Приводится информация о **финансировании** исследований.

3.14. Выражается **благодарность** тем, кто помог вам в подготовке вашей работы.

3.15. В рукописи должно быть заявлено о том, имеется ли **конфликт интересов**

3.16. В **информации об авторах** указываются: ученая степень, звание, должность, e-mail, ORCID.



3.17. Статя заканчивается **списком литературы** со ссылками на русском (или казахском) языке и ссылками на языке оригинала. Ссылки на литературные источники в тексте приводятся порядковыми арабскими цифрами в квадратных скобках по мере упоминания. Каждая ссылка должна содержать только одну литературную цитату. Список литературы должен быть представлен наиболее свежими и актуальными источниками без излишнего самоцитирования (не более 20 процентов). Для статей желателен список из не менее 10 ссылок со строками доступа в интернете.

3.18. Обязательна **информация об авторах**. В ней указываются: ученая степень, звание, должность, e-mail, ORCID, **фамилия, имя, отчество** полностью на трех языках.

**Информация об авторах:**

Джусипбеков Умирзак Жумасилович – АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», заведующий лабораторией химии солей и удобрений, член-корреспондент Национальной академии наук Республики Казахстан, профессор; e-mail: jussipbekov@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2354-9878>.

Нургалиева Гульзипа Орынтаевна – доктор химических наук, АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан, e-mail: [n\\_gulzipa@mail.ru](mailto:n_gulzipa@mail.ru), ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2659-3361>.

Баяхметова Замира Кенесбековна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан, e-mail: [zimirabkz@mail.ru](mailto:zimirabkz@mail.ru), ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7261-2215>.

**Information about authors:**

Zhusipbekov Umerzak Zhumasilovich – JSC «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Head of the Laboratory of Chemistry of Salts and Fertilizers, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Professor; e-mail: jussipbekov@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2354-9878>.

Nurgaliyeva Gulzipa Oryntayevna – Doctor of chemical sciences, JSC «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Almaty, Republic of Kazakhstan, e-mail: [n\\_gulzipa@mail.ru](mailto:n_gulzipa@mail.ru), ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2659-3361>.

Baiakhmetova Zamira Kenesbekovna – Candidate of chemical sciences, leading researcher, JSC «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Almaty, Republic of Kazakhstan, e-mail: [zimirabkz@mail.ru](mailto:zimirabkz@mail.ru), ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7261-2215>.

**Авторлар туралы ақпарат:**

Жүсіпбеков Өмірзақ Жұмасылұлы - "Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты" АҚ, тұздар және тыңайтқыштар химиясы зертханасының меңгерушісі, Қазақстан Республикасы Ұлттық Ғылым академиясының корреспондент-мүшесі, профессор; e-mail: jussipbekov@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2354-9878>.

Нұрғалиева Гүлзипа Орынтайқызы - химия ғылымдарының докторы, "Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты" АҚ, Алматы, Қазақстан Республикасы, e-mail: [n\\_gulzipa@mail.ru](mailto:n_gulzipa@mail.ru). ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2659-3361>.

Баяхметова Замира Кеңесбекқызы - химия ғылымдарының кандидаты, жетекші ғылыми қызметкер, "Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты" АҚ,

Алматы, Қазақстан Республикасы, e-mail: zamirabkz@mail.ru . ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7261-2215>.

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

3.19. В конце статьи после списка литературы *дополнительно* приводится перевод **Резюме** на казахский (**Түйіндеме**) и на английский языки (**Abstract**). 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 через строку с абзацного отступа с выравниванием текста по ширине идет текст резюме, набранный строчным шрифтом № 12.

Далее 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.

3.20. Для статей, подаваемых на языке, отличном от английского (на казахском или русском языке), в конце статьи находится английский блок (**Abstract, Information about authors, References**).

3.21. 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,  $i$ :  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $80^\circ\text{C}$ ,  $5\text{h}$ . Такой же буквенный индекс должен быть указан над стрелкой соответствующей реакции.

4.2. Уравнения, схемы, таблицы, рисунки и ссылки на литературу нумеруются в порядке их упоминания в тексте и *должны быть вставлены в текст статьи* после первого упоминания. Таблицы и рисунки должны сопровождаться подписью; заголовки к схемам даются при необходимости.

4.3. По возможности следует готовить **рисунки** с помощью компьютера. Однотипные кривые должны быть выполнены в одинаковом масштабе на одном рисунке. Кривые на рисунках нумеруются арабскими цифрами, которые расшифровываются в подписях к рисункам. Для всех **рисунков** необходимо представить графические файлы в формате *jpeg* 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 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 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, кал, ккал, н. (нормальный), М. (молярный); концентрация растворов обозначается (г/см<sup>3</sup>, г/л, моль/л).

**Для всех впервые синтезированных соединений обязательны данные элементного анализа либо масс-спектры высокого разрешения.**

В *брутто-формулах* элементы располагаются в следующем порядке: С, Н и далее согласно латинскому алфавиту. Формулы молекулярных соединений и ониевых солей даются через точку (например, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.HCl). Пример записи констант и данных элементного анализа: т.кип. 78°C (100 мм рт. ст.), т.пл. 50°C (EtOH), d<sub>4</sub><sup>20</sup>0.9809, n<sup>20</sup><sub>D</sub>1.5256; Найдено, %: С 59.06; Н 7.05; I 21.00; N 8.01. C<sub>a</sub>H<sub>b</sub>I<sub>c</sub>N<sub>d</sub>O<sub>e</sub>. Вычислено, %: С 59.02; Н 7.01; I 21.20; N 8.22.

**ИК и УФ спектры.** В экспериментальной части для ИК и УФ спектров должны быть указаны характеристические частоты полос, длины волн максимумов поглощения, коэффициенты экстинкции (или их логарифмы) и условия, при которых записан спектр.

**Примеры записи:** ИК спектр (тонкий слой),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1650 (C=N), 3200–3440 (O–H). УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{\max}$ , нм (lg $\epsilon$ ): 242 (4.55), 380 (4.22).

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>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(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); для положения заместителей использовать обозначения 3-CH<sub>3</sub>; для обозначения положения атомов – C-3, N-4 и т.д. Если какой-нибудь сигнал в спектре описывается как дублет, триплет или дублет дублетов и т.п. (а не синглет или мультиплет), необходимо привести соответствующие КССВ. Если проведены дополнительные исследования для установления строения или пространственных взаимодействий атомов, должны быть указаны использованные двумерные методы. В описании спектров ЯМР <sup>13</sup>C отнесение конкретного сигнала к конкретному атому углерода приводится только тогда, когда определение проведено на основе двумерных экспериментов.

**Примеры записи:**

Спектр ЯМР<sup>1</sup>H (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.97 (3H, т,  $J=7.0$ , CH<sub>3</sub>); 3.91 (2H, <sup>к</sup>,  $J=7.0$ , COOCH<sub>2</sub>); 4.46 (2H, д,  $J=6.1$ , NCH<sub>2</sub>); 7.10–7.55 (6H, м, H-6,7,8, NHCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.80 (1H, с, HAr); 7.97 (1H, с, H-5'); 8.13 (1H, д. д,  $J=8.2$ ,  $J=2.3$ , H-5); 11.13 (1H, с, NH).

Спектр ЯМР<sup>13</sup>C (100 МГц, DMSO-*d*<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 36.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 48.5 (C-5); 62.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 123.0(CAr); 125.8 (д, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 26.1, C-3',5' Ar); 128.9 (CPh); 134.4 (C-5a); 168.3 (C=O).

**Масс-спектры** приводятся в виде числовых значений  $m/z$  и относительных значений ионного тока. Необходимо указывать метод и энергию ионизации, массовые числа характеристических ионов, их интенсивность по отношению к основному иону и по возможности их генезис. В случае химической ионизации при описании прибора необходимо указать газ-реагент. В масс-спектрах высокого разрешения найденные и вычисленные значения  $m/z$  приводятся с четырьмя

десятичными знаками; если найденное значение  $m/z$  соответствует не молекулярному иону, брутто-формула и вычисленное значение  $m/z$  также приводится для того же иона.

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

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

**Пример записи данных масс-спектра высокого разрешения:**

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

Вычислено,  $m/z$ : 282.1828.

4.6. **Данные рентгеноструктурного исследования** следует предоставлять в виде рисунка молекулы с пронумерованными атомами, например, C(1), N(3) (по возможности в представлении атомов эллипсо и дамипетловых 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 Russian или in Kazakh). 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». англоязычных и других иностранных журналов – в соответствии с сокращениями, рекомендуемыми издательством «Springer and Business Media»:

<http://chemister.ru/Chemie/journal-abbreviations.htm>. Для статей на русском и казахском языках название журнала «Химический Журнал Казахстана» следует сокращать: «Хим. Журн. Каз.» и «Қаз. Хим. Журн.» соответственно, а для статей на английском языке: «Chem. J. Kaz.». Приводятся фамилии и инициалы **всех авторов** (сокращения и *др.* и *et al* не допускаются).

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

**DOI.** Во всех случаях, когда у цитируемого материала есть цифровой идентификатор, его необходимо указывать в самом конце описания источника. Проверять наличие doi у источника следует на сайте <http://search.crossref.org> или <https://www.citethisforme.com>.

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

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

Для казахско- или русскоязычного источника:

Author A.A., Author B.B., Author C.C. Title of article. Title of Journal, **2005**, 10, No. 2, 49–53. (In Kazakh or In Russian).

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 Russian).

**Описание статьи с DOI:**

Zhang Z., Zhu D. Experimental Research on the localized electrochemical micromachining. *Rus. J. Electrochem.*, **2008**, 44, No. 8, 926–930. doi: 10.1134/S1023193508080077.

**Описание Интернет-ресурса:**

Kondrat'ev V.B. *Global'naya farmatsevticheskaya promyshlennost'* [The global pharmaceutical industry]. Available at: [http://perspektivy.info/rus/ekob/globalnaja\\_farmacevticheskaja\\_promyshlennost\\_2011-07-18.html](http://perspektivy.info/rus/ekob/globalnaja_farmacevticheskaja_promyshlennost_2011-07-18.html) (Accessed 23.06.2013).

или

*APA Style* (2011). Available at: <http://www.apastyle.org/apa-style-help.aspx> (accessed 5 February 2011).

или

*Pravila Tsitirovaniya Istochnikov* (Rules for the Citing of Sources) Available at: <http://www.scribd.com/doc/1034528/> (Accessed 7 February 2011).

**Описание статьи из электронного журнала:**

Swaminatan V., Lepkoswka-White E., Pao B.P. Browsers or buyers in cyberspace? An investigation of electronic factors influencing electronic exchange. *Journal of Computer-Mediated Communication*, **1999**, 5, No. 2. Available at: <http://www.ascusc.org/jcmc/vol.5/issue2/> (Accessed 24 April 2011).

**Описание статьи из продолжающегося издания (сборника трудов)**

Astakhov M.V., Tagantsev T.V. Eksperimental'noe issledovanie prochnost soedinenii «stal' - kompozit» [Experimental study of the strength of joints «steel-

composite»]. Trudy MGTU  
«*Matematicheskoe modelirovanie slozhnykh tekhnicheskikh sistem*» [Proc. Of the  
Bauman MSTU  
«Mathematic Modeling of the Complex Technical Systems»], 2006, No. 593, 125–130.

**Описание материалов конференций:**

Usmanov T.S., Gusmanov A.A., Mullagalin I.Z., Muhametshina R.Ju., Chervyakova A.N., Sveshnikov A.V. Features of the design of the field development with the use of hydraulic fracturing. *Trudy 6 Mezhdunarodnogo Simpoziuma «Novye resurso sberegayushchie tekhnologii nedropol'zovaniya i povysheniya neftegazootdachi»* [Proc. 6<sup>th</sup> Int. Symp. «New energy saving subsoil technologies and the increasing of the oil and gas impact»]. Moscow, 2007, 267–272. (In Russ.)

Нежелательно оставлять одно переводное название конференции (в случае если нет переведенного на английский язык названия конференции), так как оно при попытке кем-либо найти эти материалы, идентифицируется с большим трудом.

**Описание книги (монографии, сборника):**

Nenashev M.F. *Poslednee pravitel'stvo SSSR* [Last government of the USSR]. Moscow, Krom Publ., 1993, 221 p.

**Описание переводной книги:**

Timoshenko S.P., Young D.H., Weaver W. *Vibration problems in engineering*. 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 Yu. 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 vpolneniia 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 Russian).

**Описание патента:**

Patent RU 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.<sup>1</sup>, Nurgaliyeva G.O.<sup>1\*</sup>, Baiakhmetova Z.K.<sup>1</sup>, Aizvert L.G.<sup>2</sup>*

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

<sup>2</sup>Scientific and practical center of sanitary-epidemiological examination and monitoring of the Ministry of Health of the Republic of Kazakhstan Almaty, Kazakhstan

E-mail: n\_gulzipa@mail.ru

*Introduction.* Pollution by oil has a negative effect on chemical, physical, agrophysical, 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.

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

**References**

1. 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, <https://doi.org/10.1080/10934529.2012.689188>
2. 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).
3. Krzhizh L., Reznik D. Technology of cleaning the geological environment from oil pollution. *Jekologija proizvodstva*, **2007**, No. 10, 54. (in Russ.). [https://www.ripublication.com/ijaer18/ijaerv13n7\\_44.pdf](https://www.ripublication.com/ijaer18/ijaerv13n7_44.pdf) (accessed on 2 April 2021).
4. Nocentini M., Pinelli D., Fava F. Bioremediation of soil contaminated by hydrocarbon mixtures: the residual concentration problem. *Chemosphere*, **2000**, No. 41, 1115–1123, [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00057-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00057-6)



5. 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, <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.08.015>
54. 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–(in Russ.). <http://journal.asu.ru/cw/article/view/1659> (accessed on 2 April 2021).
8. Mokrousova M.A., Glushankova I.S. Remediation of drill cuttings and oil-contaminated soils using humic preparations. *Transport. Transportnye Sooruzhenija. Jekologija*, **2015**, No. 2, 57–72. (in Russ.). <https://www.dissercat.com/content/razrabotka-nauchnykh-osnov-primeneniya-guminovykh-veshchestv-dlya-likvidatsii-posledstvii> (accessed on 2 April 2021).
9. Teas Ch., Kalligeros S., Zanicos F., Stournas S. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spill clean up. *Desalination*, **2001**, No. 140, 259–264. <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. 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. Kazakhstan*, **2015**, No. 3, 234–240. <http://www.chemjournal.kz/images/pdf/2019/01/2019-1-2.pdf> (accessed on 2 April 2021).
12. Patent RU 2486166. *Sposob obezvrezhivanija neftezagrjaznennyh gruntov, sposob obezvrezhivanija otrabotannyh burovnyh shlamov* [The method of disposal of oil-contaminated soils, the method of disposal of waste drill cuttings]. Kumi V.V., **2013**. <http://www.freepatent.ru/patents/2491266> (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 Sc.*, **2015**, 48, 400–409. <https://doi.org/10.1134/S1064229315020052>.

### Ғылыми жарияланымның этикасы

«Қазақстанның химиялық журналы» (бұдан әрі – Журнал) баспасының алқасы мен бас редакторы «Жариялану этикасы жөніндегі комитет – (Committee on Publication Ethics – COPE)» (<http://publicationethics.org/about>), «Еуропалық ғылыми редакторлардың қауымдастығы» (European Association of Science Editors – EASE) (<http://www.ease.org.uk>) және Ғылыми жарияланым этикасының комитетінде (<http://publicet.org/code/>) қабылданылған халықаралық талаптарды ұстанады.

Баспа қызметіндегі әдепке сай емес іс - әрекеттерді (плагиат, жалған ақпарат және т.б.) болдырмауға және ғылыми жарияланымдардың жоғары сапасын қамтамасыз ету үшін, қол жеткізген ғылыми нәтижелерді жұртшылыққа жариялау мақсатында редакция алқасы, авторлар, рецензенттер, сондай-ақ баспа үдерісіне қатысатын мекемелер этикалық нормалар мен ережелерді сақтауға міндетті және олардың бұзылмауына барлық шараларды пайдалануы тиіс. Осы үдеріске қатысушылардың барлығының ғылыми жарияланымдар этикасының ережелерін сақтауы, авторлардың зияткерлік меншік объектілеріне құқықтарын қамтамасыз етуге, жарияланымдар сапасын арттыруға және авторлық құқықпен қорғалған материалдарды жеке тұлғалардың мүддесі үшін пайдалану мүмкіндігін жоюға көмектеседі.

Редакцияға жіберілген барлық ғылыми мақалалар міндетті түрде екі жақты құпия сараптамаға жіберіледі. Журналдың редакциялық алқасы мақаланың журнал тақырыбына және талаптарына сәйкестігін анықтайды, журналға тіркеу үшін оны алдын ала саралауға журналдың жауапты хатшысына жібереді. Ол қолжазбаның ғылыми құндылығын анықтап, мақала тақырыбына жақын ғылыми мамандықтары бар екі тәуелсіз сарапшыны анықтайды. Мақалаларды редакциялық алқа және редакциялық алқа мүшелері, сондай-ақ басқа елдерден тақырылған рецензенттер сараптайды. Мақаланы сараптау үшін рецензенттерді таңдау туралы шешімді бас редактор қабылдайды. Сараптау мерзімі 2-4 апта және рецензент өтініші бойынша оны 2 аптаға ұзартуға болады.

**Редакция мен рецензент** қарауға жіберілген жарияланбаған материалдардың құпиялылығына кепілдік береді. Жариялау туралы шешім журналдың редакциялық алқасы тексергеннен кейін қабылданады. Қажет болған жағдайда (редактор(лар) және/немесе рецензент(лер) тарапынан ескертулердің болуы) қолжазба авторларға қосымша түзетулерге жіберіледі, содан кейін ол қайта қаралады. Этика нормалары бұзылған жағдайда, мақаланы жариялаудан бас тарту құқығын Редакция өзіне қалдырады. Жауапты редактор мақалада плагиат деп есептеуге жеткілікті ақпарат болған жағдайда оны жариялауға рұқсат бермейді.

**Авторлар** редакцияға жіберілген материалдардың жаңа, бұрын жарияланбаған және түпнұсқа екендігіне кепілдік береді. Авторлар ғылыми нәтижелердің сенімділігі мен маңыздылығына, сондай-ақ ғылыми этика қағидаттарының сақталуына, атап айтқанда, ғылыми этиканы бұзылмауына (ғылыми деректерді қолдан жасау, зерттеу деректерін бұрмалауға әкелетін бұрмалау, плагиат және жалған бірлескен авторлық, қайталау, басқа адамдардың нәтижелерін иемдену және т.б.) тікелей жауапты.

Мақаланы редакцияға беру авторлардың мақаланы (түпнұсқада немесе басқа тілдерге немесе тілден аудармада) басқа журналға(ларға) жібермегенін және бұл материалдың бұрын жарияланбағанын білдіреді. Олай болмаған жағдайда мақала

авторларға «Авторлық құқықты бұзғаны үшін мақаланы жарияламау» деген шешіммен қайтарылады. Басқа автордың туындысының 10 пайыздан астамын, оның авторлығын және дереккөзге сілтемелерді көрсетпей сөзбе-сөз көшіруге жол берілмейді. Алынған үзінділер немесе мәлімдемелер автор мен дереккөзді міндетті түрде көрсете отырып ресімделуі керек. Шамадан тыс өзге материалдарды пайдалану, сондай-ақ кез келген нысандағы плагиат, соның ішінде дәйексіз дәйексөздер, басқа адамдардың зерттеулерінің нәтижелерін иемдену этикаға жатпайды және қабылданбайды. Зерттеу барысына қатынасқан барлық тұлғалардың үлесін мойындау қажет және мақалада зерттеуді жүргізуде маңызды болған жұмыстарға сілтемелер берілуі керек. Бірлескен авторлар арасында зерттеуге қатыспаған адамдарды көрсетуге жол берілмейді.

Автор(лар) жұмыстарында қателіктер байқалса, бұл туралы дереу редакторға хабарлап, түзету туралы ұсыныс беруі тиіс.

Қолжазбаны басып шығарудан бас тарту туралы шешім рецензенттердің ұсыныстарын ескере отырып, редакция алқасының отырысында қабылданады. Редакциялық алқаның шешімімен жариялауға ұсынылмаған мақала қайта қарауға қабылданбайды. Жариялаудан бас тарту туралы хабарлама авторға электрондық пошта арқылы жіберіледі.

Журналдың редакциялық алқасы мақаланы жариялауға рұқсат беру туралы шешім қабылдағаннан кейін редакциялық алқа бұл туралы авторға хабарлайды және жариялау шарттарын көрсетеді. Мақалаға берілген пікірлердің түпнұсқасы Журнал редакциясында 3 жыл сақталынады.

*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, члены редакционного совета, авторы, рецензенты, 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, но не более чем на 2 недели.

**Редакция и рецензент** гарантируют сохранение конфиденциальности неопубликованных материалов присланных на рассмотрение работ. Решение о публикации принимается редакционной коллегией Журнала после рецензирования. В случае необходимости (наличие замечаний редактора(-ов) и /или рецензента(-ов)) рукопись направляется авторам на доработку, 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(-ие) журнал(ы) и что этот материал не был ранее опубликован. В противном случае статья немедленно возвращается авторам с формулировкой «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 любой форме, 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 автором(-ами) 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 с учетом рекомендаций 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.

*Scientific Publication Ethics*

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

To avoid unfair practices in the publishing activities (plagiarism, false information, etc.) and in order to ensure the high quality of the scientific publications and public recognition of the scientific results, obtained by the author, the members of the Editorial Board, authors, reviewers, as well as institutions, involved in the publishing process, are obliged to comply with ethical standards, rules and regulations, and take all measures to prevent their violation. The compliance with the rules of the scientific publication ethics by all process participants contributes to ensuring the rights of authors to intellectual property, improving the quality of the publication and excluding the possibility of misuse of the copyrighted materials in the interests of the individuals.

All scientific articles submitted to the editors are subject to mandatory double-blind peer reviewing. The Editorial Board of the Journal determines the compliance of the article with the specificity of the Journal, the registration requirements and sends it for the first reviewing to the Executive Secretary of the Journal, who determines the scientific value of the manuscript and appoints two independent reviewers – the specialists with the scientific specializations closest to the topic of the article. The articles are reviewed by the members of the Editorial Board and the Editorial Staff, as well as the invited reviewers from the other countries. The decision to choose one or another reviewer for reviewing the article is made by the Editor-in-Chief. The reviewing period is 2-4 weeks, though at the request of the reviewer, it can be extended, but no more than for 2 weeks.

**The editors and the reviewer** guarantee the confidentiality of the unpublished materials submitted for reviewing. The decision to publish is made by the Editorial Board of the Journal after reviewing. If necessary (the presence of comments by the editor(s) and/or reviewer(s)) the manuscript is sent to the authors for revision, after which it is re-reviewed. The editors reserve the right to reject from the publication of the article in case of violation of the rules of ethics. The Executive Editor should not allow the information to be published if there is sufficient reason to believe that it is plagiarism.

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

The submission of an article to the editor means that the authors did not submit the article (in the original or translated into or from the other languages) to the other Journal(s), and that this material was not previously published. Otherwise, the article is immediately returned to the authors with the wording “Reject the article for the copyright infringement.” The word-for-word copying of more than 10 percent of the work of another author is not allowed without indicating his authorship and references to the source. The borrowed fragments or statements should be drawn-up with the obligatory

---

---

indication of the author and source. Excessive borrowing, as well as plagiarism in any form, including inaccurate quotations, paraphrasing, or appropriation of the rights to the results of the 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 provide links to the works, which were important in the research conduction. Among the co-authors, it is unacceptable to indicate persons, who did not participate in the research.

If the author(s) finds an error in the work, it is necessary to immediately notify the editor thereof, and together decide on the correction.

The decision to refuse from the publication of the manuscript is made at a Meeting of the Editorial Board, taking into account the recommendations of the reviewers. An article, which is not recommended by the decision of the Editorial Board for the publication, is not accepted for re-consideration. A notice of the refusal to publish is sent to the author by e-mail.

After the Editorial Board of the Journal makes a decision on the admission of the article for the publication, the Editorial Board informs the author thereof, and specifies the terms of the publication. The original reviews are kept in the Editorial Office of the Journal for 3 years.

Технический секретарь: *К. Д. Мустафинов*

Верстка на компьютере: *Н. М. Айтжанова*

Подписано в печать 11.03.2022.

Формат 70x100 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. 8.0п.л. Бумага офсетная. Тираж 300.

---

Типография ИП «Аруна»  
г. Алматы, Алмалинский район, ул. Нурмакова, 26/195 кв. 49  
e-mail: iparuna@yandex.ru