

ISSN 2710-1185 (Online)

ISSN 1813-1107 (Print)

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

# ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

---

---

## ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

---

---

### CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

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

**2 (78)**

АПРЕЛЬ – ИЮНЬ 2022 г.

ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА

ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ  
2022

## Журналдың бас редакторы

Бас аткарушы 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.**, Әзірбайжан ҰҒА корр.-мүшесі, х.ғ.д., проф. (Әзірбайжан); **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 Ә.Б. Бектұров атындағы  
Химия ғылымдары институты

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

2003 жылы құрылған. Жылына 4 рет шығады.

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

Басылған баспахана: ЖК «Аруна», Алматы қаласы, Алмалы ауданы,  
Нұрмақов, көш. 26/195-49; [iraruna@yandex.ru](mailto:iraruna@yandex.ru)

---

© АҚ «Ә.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](mailto:ics_rk@mail.ru)

Отпечатано в типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, Алмалинский район, ул. Нурмакова, 26/195 кв. 49;  
[iparuna@yandex.ru](mailto: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](mailto:ics_rk@mail.ru)

Printed in the printing house: IP "Aruna", Almaty, Almainsky district, st. Nurmakova, 26/195 sq. 49, [iparuna@yandex.ru](mailto:iparuna@yandex.ru)



## REMOVAL OF COPPER (II) IONS FROM SPENT SOLUTIONS BY GRANULAR GRAPHITE ELECTRODES

Nurdillayeva R.N.<sup>1\*</sup>, Askarov A.K.<sup>1</sup>, Zhylysbayeva A.N.<sup>2</sup>, Bayeshov A.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Khoja Akhmet Yassawi International Kazakh-Turkish University, Turkistan, Kazakhstan

<sup>2</sup> South Kazakhstan State Pedagogical University NJSC, Shymkent, Kazakhstan

<sup>3</sup> D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry JSC, Almaty, Kazakhstan

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

**Abstract:** The most abundant heavy non-ferrous metals in the industrial wastewaters and spent solutions are lead, copper, zinc, nickel, however, it depends on the type of the industry. This work proposes the concepts of an electrochemical method of divalent copper removal from the spent solutions with the help of granular graphite electrodes. The study has been conducted, changing the meanings of the five major parameters including the current density (i), the concentration of copper (II) ions (C), the surface area of graphite electrodes (S), the concentration of sulfuric acid in the solution (M) and the electrolysis duration ( $\tau$ ), affecting Cu (II) ions removal percentage from the solution. The experimental results show that the current density, surface area of the granular graphite electrodes and the time are the main factors, which affect the removal percentage of Cu (II), while the changes in the sulfuric acid concentration in the solution have a minor effect. The highest copper removal value is 97% and 54% current efficiency was observed in conditions:  $i = 150 \text{ A/m}^2$ ,  $\tau = 1.5 \text{ h}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.4 \text{ M}$ ,  $S = 150 \text{ cm}^2$  which is considered as an optimal condition for copper removal process by granular graphite electrode.

**Key words:** copper (II) ions, granular graphite electrode, spent solutions, heavy non-ferrous metals, removal degree, current efficiency

<i>Nurdillayeva Raushan Nurdillakzy</i>	<i>Candidate of Chemical Science, Professor, E-mail: raushan.nurdillayeva@ayu.edu.kz; ORCID ID: <a href="https://orcid.org/0000-0001-9444-737X">https://orcid.org/0000-0001-9444-737X</a></i>
<i>Askarov Akbar Khamdamovich</i>	<i>Master student, E-mail: akbar.askarov@ayu.edu.kz; ORCID ID: <a href="https://orcid.org/0000-0001-6182-188X">https://orcid.org/0000-0001-6182-188X</a></i>
<i>Zhylysbayeva Akkongyr Nurdillayevna</i>	<i>Candidate of Chemical Science, Associate Professor, E-mail: zhylysbayeva.akkongyr@okmpu.kz; ORCID ID: <a href="https://orcid.org/0000-0001-9114-7582">https://orcid.org/0000-0001-9114-7582</a></i>
<i>Bayeshov Abduali</i>	<i>Doctor of Chemical Science, Professor, Academician of the NAS RK, E-mail: bayeshov@mail.ru; ORCID ID: <a href="https://orcid.org/0000-0003-0745-039X">https://orcid.org/0000-0003-0745-039X</a></i>

### 1. Introduction

The industrial revolution with economic concerns has created some secondary problems such as heavy metal contaminated wastewater. And there has always been a need for a suitable, efficient, and cheap way of wastewater treatment with a high degree of success. Chemical precipitation, ion floatation, adsorption, coagulation, and some other chemical methods have been the most

**Citation:** Nurdillayeva R.N., Askarov A.K., Zhylysbayeva A.N., Bayeshov A. Removal of copper (II) ions from spent solutions by granular graphite electrodes. *Chem. J. Kaz.*, **2022**, 2(78), 5-15. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-2/2710-1185.61>

available methods for wastewater treatment [1].

Biopolymers and hydrogels are widely used for industrial applications because of their availability and safety. For instance, the modified biopolymer adsorbents, which are derived from chitosan, starch, and chitin, are proposed to be new material for water treatment from  $\text{Cu}^{2+}$  ions. Biosorption is highly effective for the aqueous solutions, containing low concentrations of  $\text{Cu}^{2+}$  and other metals because of its simplicity and high removal capacity [2]. Another adsorption method of wastewater treatment has been tested with magnetic/carbon nanocomposites by Andelescu A. and Nistor M.A. pH of the solution, a quantity of sorbent, the initial concentration of Cu (II), and temperature have been chosen as the main parameters. It has been observed that the removal efficiency of metal ions increases directly proportional to the adsorbent's quantity and temperature, and inversely proportional to the initial metal concentration [3]. The adsorption experiments, using DTC-modified rGO-PDTC/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposite, have achieved a high level of heavy metal removal. The spent nanocomposite after the adsorption and desorption process has been regenerated by the organic reaction. Nanocomposite has exhibited a good adsorption capability for the five cycles [4]. Manganese oxides are observed to be a good adsorbent for heavy metal ions, and they can be reused many times until the loss of the removal capacity. In his research, Yang X. used birnessite, which is the main manganese mineral. The research results have shown that the  $\text{Cu}^{2+}$  removal capacity of birnessite ( $44.3 \text{ mg g}^{-1}$ ) can be remarkably increased to  $372 \text{ mg g}^{-1}$  with the electrochemical redox reactions [5].

The practical use of fibrous materials in heavy metal treatment has been shown in the research of Du Z. and Zheng T. Raw jute fiber and carboxyl-modified jute fiber have been taken as two types of sorbents and have been compared in the same process conditions. The results have shown that the CMJF has exhibited 4.2 times higher adsorption capacity [6]. Magnetic chitosan/graphene oxide nanocomposite (MCGON) can be used as an adsorbent of  $\text{Cu}^{2+}$  from the aqueous solutions. MCGON has a high specific area, large pore volume, small particle size, and strong saturation magnetization. MCGON exhibited an adsorption capacity of  $217.4 \text{ mg g}^{-1}$ . The process has been practical and efficient due to the adsorbent's high saturation capacity [7].

Due to the use of the electrolysis-enhanced micro-electrolysis fluidized bed technology processes, it has been detected that copper is mostly removed in optimum conditions: flow rate –  $22 \text{ mm/s}$ , current-voltage  $-12\text{V}$ , initial  $\text{pH}=4$ , time- $30 \text{ min}$  [8]. Reusable and capable hollow magnetic polydopamine nanoparticles have been fabricated as an effective way of heavy water removal from the sewage and industrial effluents. The experiment results have shown that the heavy metal removal value has been above 70% and stayed the same after reusing the  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$  5 times.  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$  nanoparticles have been introduced as a beneficial method of Cu (II) and Pb (II) recovery [9]. Cu (II)

removal value reached a high of 99,9% by using mechanically activated  $\text{CaCO}_3$ . The sediment of treated wastewater  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  has been used as a copper-based antibacterial agent [10].

The advanced methods of treating Cu (II), containing the wastewater experiments by combining the internal micro-electrolysis (IME) and electrocoagulation processes have been conducted by Fu Chen, Zhanbin Luo. The effects of pH, time, current density, and Fe/C mass ratio have been tested during the experiment. As a result, by IME, 92% of Cu, 88% of Pb, and 72% of Zn have been removed within 30 min at initial pH=3. As a result of the coagulation process 99% of Cu, 99% of Pb, and 98% of Zn have been removed [11].

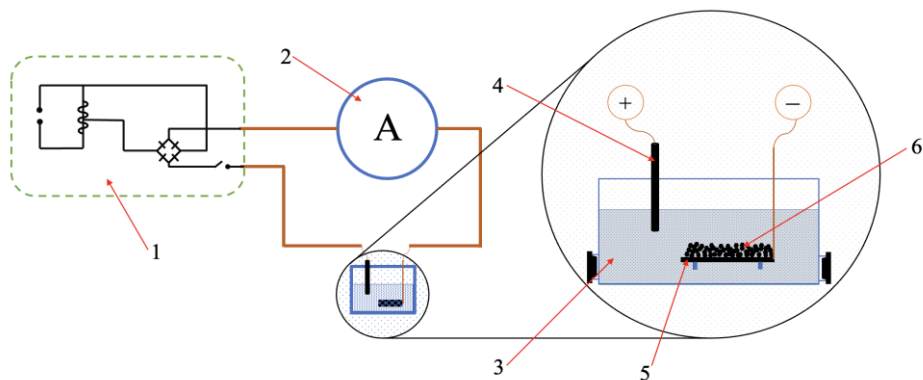
The electrochemical methods of wastewater treatment can be grouped into three categories as the transformation methods, separation methods, and combined methods. These methods are compact and efficient as they do not require a lot of space and have a high value of metal removal [12]. Our previous research results reveal the effectivity of the electrochemical method via using the granular graphite electrodes in wastewater treatment from Pb (II) ions [13]. Electrolytic recovery of copper from wastewater has been experimented and the effects of temperature, current density, anode material, organic contaminants have been measured. As a result of the 2D and 3D electrodes comparison, it has been observed that 2D electrodes used about 27.3 kWh while 3D electrodes used only 5.86 kWh for the same amount of copper recovery (1.443kg) [14]. I.A. Khattab and M.F. Shaffei have done some research for the electrochemical removal of  $\text{Cu}^{2+}$  from the effluent wastewater. A direct current has been used as a power supply and a graphite material has been used as an electrode. The experiment has been conducted in an electrolyte with an initial  $\text{Cu}^{2+}$  concentration of 100–350 mg/l and 750 ml/min flow rate. 0.5 M NaCl has been used as a supporting electrolyte and the pH value of the electrolyte has been 3. The current density range has been between 100-500 A/m<sup>2</sup>. As a result, under the optimal conditions (current density-500 A/ m<sup>2</sup>, electrolysis time = 30 min, pH = 3, initial [Cu] = 100 mg/l) removal percent has reached 96% [15].

Heavy metal-containing wastewater can be regenerated by two-stage electrochemical treatment. It is determined that the process of bioleaching heavy metals from sediment emits the processed water with a high level of dissolved metals and sulfate. The model cell with a platinum anode with an effective electrode area of 10 cm<sup>2</sup> and a graphite cathode with an effective area of 10 cm<sup>2</sup> has been used to achieve a high level of heavy metal treatment. The treatment process has consisted of two stages. The main load of heavy metals has been eliminated by cathode in the first stage and excessive sulfuric acid which is 3-4 g/l has been decreased to about 1 g/l with help of anode. The pH level has risen from 3.0 to 4–5. As a result of electrolyte with a time duration of 5.5 hours, an electric current density of 0.1 A/m<sup>2</sup>, more than 99% of Cu, Pb, Zn, and Cd have been removed [16].

Although it is possible to achieve a high value of Cu (II) ions removal, some methods cannot be widely used for the industrial purposes. The main reasons are high price and low efficiency. As the electrochemical way of Cu (II) ions removal with granular graphite electrodes has a high removal value and high current efficiency, it can be a promising approach for the effective treatment of industrial spent solutions.

## 2. Experimental part

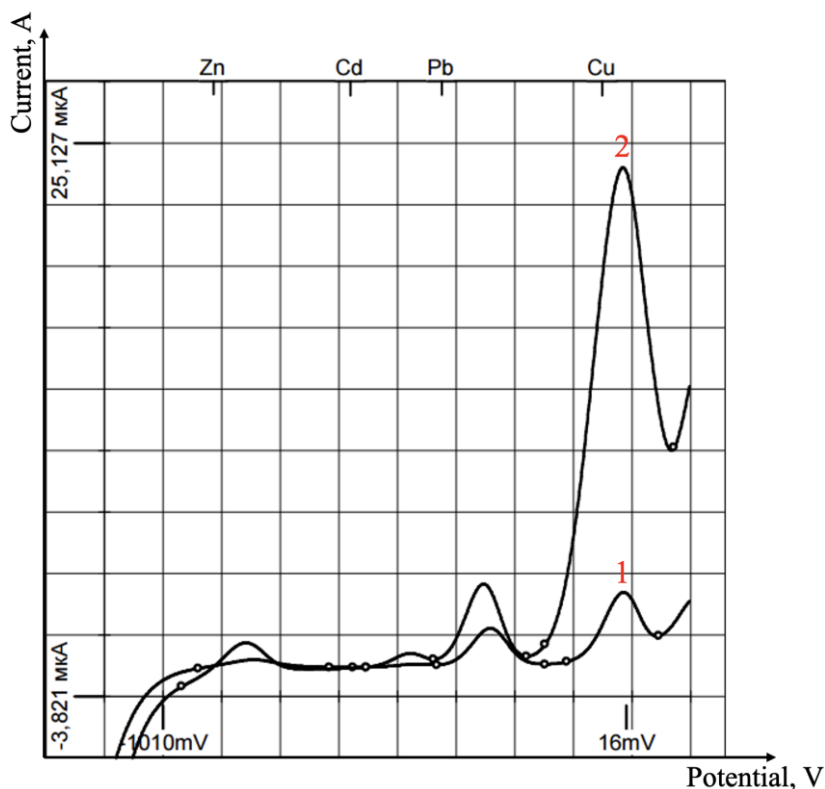
The necessary methods and appropriate methods were selected for conducting the research. A direct current was used to study the rules of the copper (II) ions removal process. A rod graphite electrode was taken as the anode and a granular graphite electrode as the cathode for the electrolyzer with a volume of 200 ml (Figure 1). A model solution containing 1g/l of  $\text{Cu}^{2+}$  ions, acidified with 0.2 M of sulfuric acid was used as an electrolyte. Current density ( $i$ ), electrolysis time ( $\tau$ ), the surface area of a granular graphite electrode ( $S$ ), the molar concentration of sulfuric acid ( $M$ ), and concentration of Cu (II) ions were taken as the main parameters affecting the electrolysis during the study.



1– rectifier; 2– amperemeter; 3– model solution; 4– rod graphite anode; 5– bed graphite electrode; 6– granular graphite cathode.

**Figure 1** – Model of the electrolyzer used for research.

A voltammeter CTA-1 was used to determine the low concentrations of  $\text{Cu}^{2+}$  ions in a solution from 0.001mg/l and above, with high accuracy. The process of determining the mass concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  ions in electrolyzed solution with a CTA-1 analyzer was shown in Figure 2.



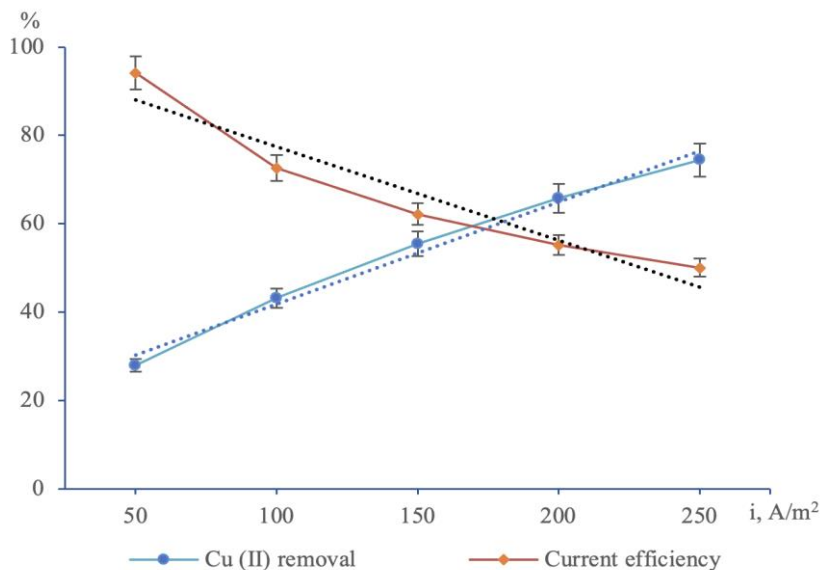
**Figure 2** – The expression of reduction maximum of  $\text{Cu}^{2+}$  ions during voltametric analysis: 1– voltametric curve of background solution; 2– voltametric curve of sample solution containing  $\text{Cu}^{2+}$  ions

### 3. Results and discussions

The research work is based on the removal of copper (II) ions by the electrolytic reduction from the spent solutions to metallic copper at the granular graphite cathode:



The effect of current density on the copper (II) ions removal degree has been investigated by direct current. The current density interval was 50-250  $\text{A}/\text{m}^2$ . It has been observed that an increase in current density has resulted in a steady rise in the removal of  $\text{Cu}^{2+}$  ions from electrolytes (Figure 3). Despite the high removal level at a high current density, an erosion of graphite electrode and a reduction of current efficiency have been noted at a high 200-250  $\text{A}/\text{m}^2$ . This is due to an increase in the hydrogen emission rate which is electrolyzed at the same time with a copper at the cathode at high current densities. Therefore, the current density of 150  $\text{A}/\text{m}^2$  has been assumed to be an optimal value.



$\tau = 0.5$  h.,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.2$  M,  $S = 100$  cm<sup>2</sup>,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1$  g/l

**Figure 3** – Influence of the current density on the copper removal degree.

The dependence of copper (II) ions removal degree from the solution on the initial  $\text{Cu}^{2+}$  ions concentration has been studied. As a result of electrolysis carried out for 0.5 hours at a current density of 150 A/m<sup>2</sup> and the initial copper (II) ions concentration between 0.5 and 2.5 g/l, it has been observed that the removal percentage of  $\text{Cu}^{2+}$  ions decreases as the concentration increases. However, it has been revealed that the value of current efficiency increases directly proportional to the initial copper (II) ions concentration (Table 1).

**Table 1** – Influence of the initial copper (II) ions concentration on the copper removal degree,  $i = 150$  A/m<sup>2</sup>,  $\tau = 0.5$  h.,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.0$  M,  $S = 100$  cm<sup>2</sup>

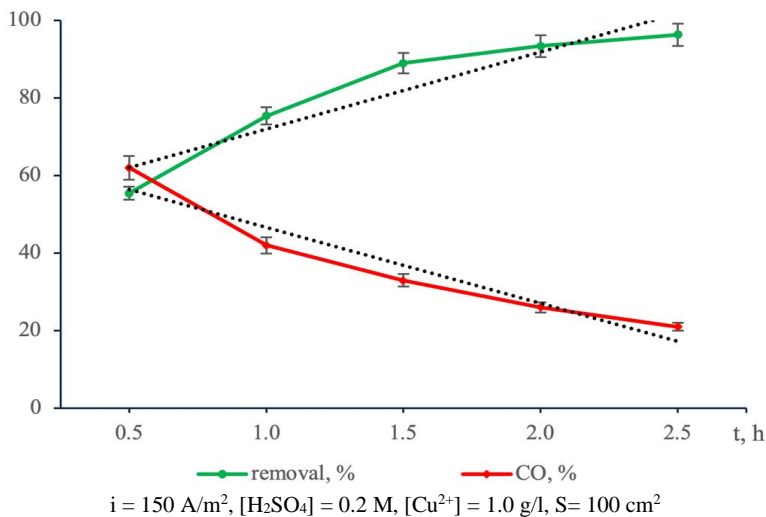
$[\text{Cu}^{2+}]$ g/l	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Copper (II) ions removal percentage, %	62.5 ± 0.5	55.5 ± 0.4	42.0 ± 0.2	36.5 ± 0.2	31.8 ± 0.2
Current efficiency, %	35.0 ± 0.2	70.6 ± 0.5	80.6 ± 0.4	81.8 ± 0.4	89.1 ± 0.5

The result of experiments, which have been conducted to study the influence of the concentration of the sulfuric acid in the solution has shown that an increase in the acid concentration results in a slight growth of copper (II) ions removal level. This circumstance can be attributed to the high electrical conductivity of sulfuric acid with increasing acid concentration (Table 2).

**Table 2** – Influence of sulfuric acid concentration on the copper (II) ions removal degree,  $i = 150 \text{ A/m}^2$ ,  $\tau = 0.5 \text{ h}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1.0 \text{ g/l}$ ,  $S = 100 \text{ cm}^2$

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ , M	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
Copper (II) ions removal percentage, %	$55.5 \pm 0.3$	$58.6 \pm 0.2$	$62.8 \pm 0.2$	$65.1 \pm 0.3$	$66.4 \pm 0.4$
Current efficiency, %	$62.2 \pm 0.4$	$65.6 \pm 0.3$	$70.4 \pm 0.3$	$72.9 \pm 0.4$	$74.4 \pm 0.4$

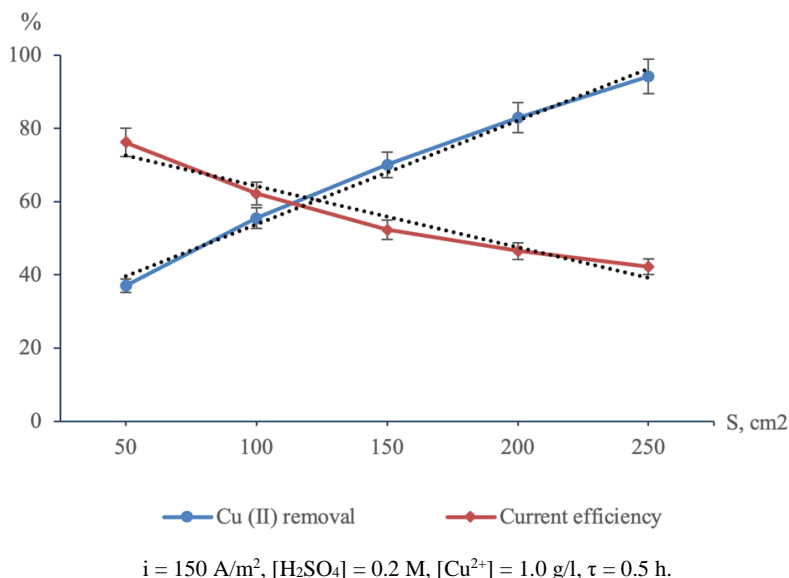
The influence of the duration of electrolysis has been studied by direct current under the conditions of current density  $150 \text{ A/m}^2$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.2 \text{ M}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1.0 \text{ g/l}$  and surface area of granular graphite electrode has been  $100 \text{ cm}^2$ . As a result of the experiment, it has been found that as the electrolysis duration increases, the degree of copper (II) ions removal also increases. The maximum value of copper (II) ions removal degree has been 96.3% in 2.5 hours of the electrolysis process (Figure 4). After the electrolysis for 0.5 hours duration, the current efficiency of copper (II) ions removal has reached 62%, while the current efficiency of copper (II) ions removal after the electrolysis for 2.5 hours has been 21%. The reduction of current efficiency can be attributed to the decrease in the initial copper (II) ions concentration in the solution over time.



**Figure 4** –Influence of electrolysis duration on the copper (II) ions removal degree.

The following research work has been carried out to determine the influence of the surface area of a granular graphite electrode on the copper (II) ions removal percentage at a current density of  $150 \text{ A/m}^2$  with an electrolysis duration of 0.5 hours (Figure 5). It has been observed that copper (II) ions removal value is proportionate to the surface area of the electrode. The results have shown that electrolysis with the participation of the granular graphite electrodes with a surface area of  $50 \text{ cm}^2$  has had a 76.2% current efficiency, and the current

efficiency decreases as the surface area of granular graphite electrode increases. The efficient surface area of granular electrodes decreases as volume increases in size.



**Figure 5** –Influence of the surface area of the granular graphite electrode on the copper (II) ions removal degree.

By comparing the obtained results, the values obtained as the optimal point of each parameter are -  $i = 150 \text{ A/m}^2$ ,  $S = 150 \text{ cm}^2$ ,  $\tau = 1.5 \text{ h}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.4 \text{ M}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 1.5 \text{ g/l}$ . Electrolysis by the given values has shown 97% copper (II) ions removal degree, and 54% current efficiency.

#### 4. Conclusion

As a result of the scientific research, the influence of the main factors affecting the degree of copper removal from electrolytes has been determined. It has been noted that:

- $\text{Cu}^{2+}$  removal percentage decreases and current efficiency raises as the initial concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  ions increases;
- $\text{Cu}^{2+}$  ions removal percentage and a current efficiency raise as the concentration of sulfuric acid in the solution increases;
- The removal percentage of  $\text{Cu}^{2+}$  ions increases, and current efficiency reduces as the duration of electrolysis gradually increases;
- The removal percentage of  $\text{Cu}^{2+}$  ions increases, and current efficiency decreases as the surface area of granular graphite electrode expands;
- The removal percentage of  $\text{Cu}^{2+}$  ions rises, and the current efficiency reduces as the current density increases. Comparing the results, it has been found



that the method of using granular graphite electrodes is a very effective way of cleaning the spent solutions with a high copper concentration.

The results of the study have shown that with the help of granular graphite electrodes it is possible to remove 97% of copper (II) ions from a solution and make the spent solution suitable for technical use.

The results of scientific research can be used in the cleaning areas of the high  $\text{Cu}^{2+}$  ions containing solutions.

**Funding:** The research has been conducted at Khoja Akhmet Yassawi International Kazakh-Turkish University as part of initiative research work (the State Registration number No 0120RKI0185, registered at NCSTE RK).

**Acknowledgements:** The research has been 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.

## ҚОЛДАНЫЛҒАН ЕРІТІНДІЛЕРДІ МЫС (II) ИОНДАРЫНАН ТҮЙІРШІКТІ ГРАФИТТІ ЭЛЕКТРОДТАР КӨМЕГІМЕН ТАЗАЛАУ

*Нүрділлаева Р.Н.<sup>1\*</sup>, Аскаров А.Х.<sup>1</sup>, Жылысбаева А.Н.<sup>2</sup>, Баешов А.<sup>3</sup>*

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

<sup>2</sup>Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік педагогикалық университеті КЕАК, Шымкент, Қазақстан

<sup>3</sup>Д.В.Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты АҚ, Алматы, Қазақстан

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

**Түйіндемe.** Өндіріс түріне қарай қолданылған ерітінділер мен ақаба сулар құрамында ең көп кездесетін ауыр және түсті металдар қорғасын, мыс, мырыш, никель болып табылады. Берілген зерттеу жұмысында түйіршікті графит электродтар көмегімен қолданылған ерітінділерден мыс (II) иондарынан тазартудың электрохимиялық әдісі ұсынылды. Зерттеуде қолданылған ерітінді құрамындағы мыс (II) иондарының тазалану дәрежесіне әсер ететін негізгі бес параметрдің, оның ішінде ток тығыздығы (i), мыс (II) иондарының концентрациясы (C), графит электродтарының беттік ауданы (S), ерітіндідегі күкірт қышқылының концентрациясы (M) және электролиз ұзақтығы (τ) мәндерін өзгерте отырып жасалды. Тәжірибе нәтижелері ток тығыздығы, түйіршікті графит электродтарының беттік ауданы және электролиз уақытының ерітіндінің мыс (II) иондарынан тазалану дәрежесіне ең көп әсер ететін факторлар екендігі, ал ерітіндідегі күкірт қышқылының концентрациясы айтарлықтай әсер етпейтіндігі көрсетті. Мыс (II) иондарынан тазалану дәрежесінің ең жоғары мәні 97% және ток бойынша шығымы 54 % мәні келесі шарттарда анықталды:  $i = 150 \text{ A/m}^2$ ,  $\tau = 1.5 \text{ сағ.}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.4 \text{ M}$ ,  $S = 150 \text{ см}^2$  және осы мәндер қолданылған ерітіндіні мыс (II) иондарын түйіршікті графит электродтары қатысында тазалаудың оңтайлы жағдайы ретінде белгіленді.

**Түйінді сөздер:** мыс (II) иондары, түйіршікті графит электроды, қолданылған ерітінділер, ауыр түсті металдар, тазалану дәрежесі, ток бойынша шығым.

<i>Нүрділлаева Раушан Нүрділлақызы</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты, профессор</i>
<i>Аскаров Акбар Хамдамович</i>	<i>Магистрант</i>
<i>Жылысбаева Аққоңыр Нүрділлақызы</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты, доцент</i>
<i>Баешов Әбдуәлі</i>	<i>Химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі</i>

**ОЧИСТКА ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ МЕДИ (II)  
ГРАНУЛИРОВАННЫМИ ГРАФИТОВЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ****Нурдиллаева Р.Н.<sup>1\*</sup>, Аскарлов А.Х.<sup>1</sup>, Жылысбаева А.Н.<sup>2</sup>, Баешов А.<sup>3</sup>**<sup>1</sup>Международный казахско-турецкий университет имени Ходжи Ахмеда Ясави, Туркестан, Казахстан<sup>2</sup>НАО Южно-Казахстанский государственный педагогический университет, Шымкент, Казахстан<sup>3</sup>АО Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского, Алматы, Казахстан  
E-mail: raushan.nurdillayeva@ayu.edu.kz

**Резюме.** Наиболее распространенными тяжелыми цветными металлами в отработанных растворах и сточных водах в зависимости от типа промышленности являются свинец, медь, цинк, никель. В данной работе предложено электрохимический способ очистки ионов меди (II) из отработанных растворов с помощью гранулированных графитовых электродов. Исследование было проведено с изменением значений пяти основных параметров, включая плотность тока ( $i$ ), концентрацию ионов меди (II) ( $C$ ), площадь поверхности графитовых электродов ( $S$ ), концентрацию серной кислоты в растворе ( $M$ ) и продолжительности электролиза ( $\tau$ ) влияющую на степень извлечения ионов  $Cu$  (II) из раствора. Результаты экспериментов показывают, что плотность тока, площадь поверхности графитовых электродов и время являются основными факторами, влияющими на степень очистки  $Cu$  (II), в то время как изменения концентрации серной кислоты в растворе оказывают незначительное влияние. Наибольшее значение очистки от ионов меди 97% и выход по току 54 % установлено в условиях:  $i = 150 \text{ A/m}^2$ ,  $\tau = 1,5 \text{ ч}$ ,  $[H_2SO_4] = 0,4 \text{ M}$ ,  $S = 150 \text{ см}^2$ , что предложено оптимальным условием для процесса очистки меди гранулированными графитовыми электродами.

**Ключевые слова:** ионы меди (II), гранулированные графитовые электроды, отработанные растворы, тяжелые цветные металлы, степень очистки, выход по току

<b>Нурдиллаева Раушан Нурдиллакызы</b>	<i>Кандидат химических наук, профессор</i>
<b>Аскарлов Акбар Хамдамович</b>	<i>Магистрант</i>
<b>Жылысбаева Акконыр Нурдиллаевна</b>	<i>Кандидат химических наук, доцент</i>
<b>Баешов Абдуали</b>	<i>доктор химических наук, профессор, академик НАН РК</i>

**References**

- Shrestha R., Ban S., Devkota S., Sharma S., Joshi R., Tiwari A.P., Kim H.Y., Joshi M.K. Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2021**, 9, No. 4, 105688. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105688>
- Krstic V., Urosevic T., Pesovski B. A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions. *Chem. Eng. Sci.*, **2018**, 192, 273-287. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.07.022>
- Andelescu A., Nistor M.A., Muntean S.G., Radulescu-Grad M.E. Adsorption studies on copper, cadmium, and zinc ion removal from aqueous solution using magnetite/carbon nanocomposites. *Sep. Sci. Technol.*, **2018**, 53, No. 15, 2352-2364. DOI: <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1457696>
- Fu W., Huang Z. Magnetic dithiocarbonate functionalized reduced graphene oxide for the removal of  $Cu$  (II),  $Cd$  (II),  $Pb$  (II), and  $Hg$  (II) ions from aqueous solution: Synthesis, adsorption, and regeneration. *Chemosphere*, **2018**, 209, 449-456. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.087>
- Yang X., Liu L., Tan W., Qiu G., Liu F. High-performance  $Cu^{2+}$  adsorption of birnessite using electrochemically controlled redox reactions. *J. Hazard. Mater.*, **2018**, 354, 107-115. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.069>
- Du Z., Zheng T., Wang P. Experimental and modeling studies on fixed bed adsorption for  $Cu$  (II) removal from aqueous solution by carboxyl modified jute fiber. *Powder Technol.*, **2018**, 338, 952-959. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.06.015>
- Hosseinzadeh H., Ramin S. Effective removal of copper from aqueous solutions by modified magnetic chitosan/graphene oxide nanocomposites. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2018**, 113, 859-868. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.03.028>

8. Zhan Q., Xu X., Zhao J., Li T.G. The treatment of copper – containing wastewater by electrolysis-enhanced micro-electrolysis fluidized bed method. *Open J. Biol. Mater. Res.*, **2014**, 926-930, 4402-4405. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.926-930.4402>
9. Wang N., Yang D., Wang X., Yu S., Wang H., Wen T., Song G., Yu Z., Wang X. Highly efficient Pb (II) and Cu (II) removal using hollow Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA nanoparticles with excellent application capability and reusability. *Inorg. Chem. Front.*, **2018**, 5, No. 9, 2174–2182. DOI: <https://doi.org/10.1039/c8qi00541a>
10. Zhang T., Wen T., Zhao Y., Hu H., Xiong B., Zhang Q. Antibacterial activity of the sediment of copper removal from wastewater by using mechanically activated calcium carbonate. *J. Clean. Prod.*, **2018**, 203, 1019–1027. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.278>
11. Chen F., Li X., Luo Z., Ma J., Zhu Q., Zhang S. Advanced treatment of copper smelting wastewater by the combination of internal micro-electrolysis and electrocoagulation. *Sep. Sci. Technol.*, **2018**, 1-8. DOI: <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1463265>
12. Zhylysbayeva A, Nurdillayeva R., Bayeshov A. Electrochemical methods of wastewater treatment from heavy metals/ In *Integrated Water Cycle Management in Kazakhstan*. P. 145-149. Eds. Meyer B.C. & Lundy L. Almaty: Al-Farabi Kazakh National Publishing House, **2014**, 304 p. ISBN: 978-601-04-0900-2
13. Nurdillayeva R.N., Zhylysbayeva A.N., Askarova A.K., Bayeshov A. Electrochemical method of lead (II) ions removal from wastewater using granular graphite electrodes. *Bulletin of the University of Karaganda - Chemistry*, **2022**, 106, No. 2. <https://doi.org/10.31489/2022Ch2/2-22-17>
14. Chellammal S., Raghu S., Kalaiselvi P., Subramanian G. Electrolytic recovery of dilute copper from a mixed industrial effluent of high strength COD. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, 180, No. 1–3, 91–97. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.103>
15. Khattab I.A., Shaffei M.F., Shaaban N.A., Hussein H.S., Abd El-Rehim S.S. Electrochemical removal of copper ions from the dilute solutions, using the packed bed electrode, Part I. *Egypt J Pet.*, **2013**, 22, No. 1, 199-203. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2012.09.011>
16. Fischer R., Seidel H., Morgenstern P., Forster H.J., Thiele W., Krebs P. Treatment of Process Water, Containing Heavy Metals with the Two-stage Electrolysis Procedure in a Membrane Electrolysis cell. *Eng. Life. Sci.*, **2005**, 2, 163–168. DOI: <https://doi.org/10.1002/elsc.200420067>

## GLYCINE LEACHING KINETICS OF CHALCOCITE IN ALKALINE MEDIUM IN THE PRESENCE OF HYDROGEN PEROXIDE

*Nurtazina N.D.<sup>1\*</sup>, Azhigulova R.N.<sup>1</sup>, Uvarov N.F.<sup>2</sup>*

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

<sup>2</sup>*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of SB RAS, Novosibirsk, Russia*

*E-mail: [nurtazina.nn@gmail.com](mailto:nurtazina.nn@gmail.com)*

**Abstract.** The leaching of copper-containing raw materials with environmentally friendly reagents under near-environmental conditions is an important problem of modern hydrometallurgy. In this regard this article presents kinetic regularities of leaching of sulfide mineral – chalcocite (Cu<sub>2</sub>S), using the simplest amino acid – glycine (Gly) in the alkaline medium at 25 °C. It is assumed that the leaching is mainly due to the complexation of copper (II) glycinate. The influence of different parameters on the amino acid leaching process such as the concentrations of glycine, sodium hydroxide, hydrogen peroxide, the reagent ratio and duration of the experiment have been studied. The results of atomic absorption analysis has indicated a significant increasing of the copper recovery efficiency from chalcocite, when the oxidant hydrogen peroxide is added to the alkaline glycine solution system. After 30 minutes the degree of copper recovery has reached 30.79 % in the system “Cu<sub>2</sub>S-0.1M Gly-0.1M NaOH-0.1M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>”, while without hydrogen peroxide about 4 % of copper has been leached. The research results allow one to recommend glycine as a promising reagent for the hydrometallurgical copper production process.

**Key words:** leaching, oxidation, kinetics, chalcocite, glycine, lysine, hydrogen peroxide, alkaline medium

---

*Nurtazina Nargiza Dosmurzayevna* PhD student, e-mail: [nurtazina.nn@gmail.com](mailto:nurtazina.nn@gmail.com), ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9216-607X>

---

*Azhigulova Ryskul Niniylovna* Candidate of Chemical Sciences, Senior Lecturer, e-mail: [razhigulova@gmail.com](mailto:razhigulova@gmail.com), ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4498-8439>

---

*Uvarov Nikolai Favstovich* Doctor of Chemical Sciences, Professor, e-mail: [uvarov1956@gmail.com](mailto:uvarov1956@gmail.com), ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8209-7533>

---

## КИНЕТИКА ГЛИЦИНОВОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ХАЛЬКОЗИНА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

*Нуртазина Н.Д.<sup>1\*</sup>, Ажигулова Р.Н.<sup>1</sup>, Уваров Н.Ф.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

<sup>2</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*

*E-mail: [nurtazina.nn@gmail.com](mailto:nurtazina.nn@gmail.com)*

---

**Citation:** Nurtazina N.D., Azhigulova R.N., Uvarov N.F. Glycine leaching kinetics of chalcocite in alkaline medium in the presence of hydrogen peroxide. *Chem.J.Kaz.*, **2022**, 2(78), 16-25 (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-2/2710-1185.62>

**Резюме:** Выщелачивание медьсодержащего сырья экологически безопасными реагентами в условиях близких к условиям окружающей среды является важной проблемой современной гидрометаллургии. В связи с этим в данной статье представлены кинетические закономерности выщелачивания сульфидного минерала – халькозина ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) с использованием простейшей аминокислоты – глицина (Gly) в щелочной среде при температуре 25 °С. Считается, что выщелачивание в большей мере происходит за счет комплексообразования глицинатов меди (II). Было изучено влияние различных параметров на процесс аминокислотного выщелачивания такие как концентрации глицина, гидроксида натрия, перекиси водорода, соотношение реагентов и продолжительность опыта. Результаты атомно-абсорбционного анализа указали на значительный рост эффективности извлечения меди из халькозина в случае добавления окислителя – перекиси водорода в систему щелочного раствора глицина. В течение 30 минут степень извлечения меди достигла 30.79 % в системе « $\text{Cu}_2\text{S}$ -0.1M Gly-0.1M NaOH-0.1M  $\text{H}_2\text{O}_2$ », в то время как без перекиси водорода было выщелочено около 4 % меди. Результаты проведенных исследований позволяют рекомендовать глицин в качестве перспективного реагента при гидрометаллургическом способе получения меди.

**Ключевые слова:** выщелачивание, окисление, кинетика, халькозин, глицин, лизин, перекись водорода, щелочная среда

<i>Нуртазина Наргиза Досмурзаевна</i>	<i>PhD докторант</i>
<i>Ажигулова Рыскуль Ниниловна</i>	<i>к.х.н., старший преподаватель</i>
<i>Уваров Николай Фавстович</i>	<i>д.х.н., профессор</i>

## 1. Введение

Халькозин является вторичным сульфидным минералом меди. Добыча данного минерала считается выгодной из-за высокого содержания в нем меди (79.8 %). В последнее время интерес представляют гидрометаллургические способы получения металлов из руд, концентратов, продуктов обогащения и минералов [1-2]. Быстрое и перспективное развитие гидрометаллургии связано с тем, что в большинстве случаев она обеспечивает высокий коэффициент использования сырья и выделения ценных компонентов, требует меньших энергетических и экономических затрат, а также снижает загрязнение окружающей среды вредными веществами в сравнении с пирометаллургическим методом [3]. В гидрометаллургическом процессе важнейшей стадией является выщелачивание, в котором руды, концентраты, полупродукты и отходы производства обрабатываются водными растворами химических реагентов с последующим выделением из раствора металла и его соединений. За последние пять лет внимание исследователей ориентированы на использование органических соединений в качестве растворяющих реагентов в процессах выщелачивания [4-6]. Органические реагенты обладают повышенной селективностью за счет способности образовывать с металлами комплексные соединения, а также характеризуются незначительной коррозионной активностью. Так простейшая аминокислота – глицин стал перспективным реагентом для выщелачивания меди [7-9]. Известно, что аминокислоты в зависимости от pH среды могут находиться в форме катиона в кислой среде, цвиттер-иона в нейтральной среде и в виде аниона в щелочной среде [10]. Область высоких значений pH (>9.77) способствует взаимодействию положительных ионов меди с

отрицательными ионами глицина. В связи с этим процесс выщелачивания халькозина целесообразно проводить в щелочной среде, в которой доминирует форма глицинат-анионов, образующие с ионами меди (II) устойчивые хелатные комплексы глицинатов меди ( $\log \beta_2=15.15$ ) [11] (схема). Эта реакция комплексообразования может быть усилена путем добавления перекиси водорода в качестве окислителя.

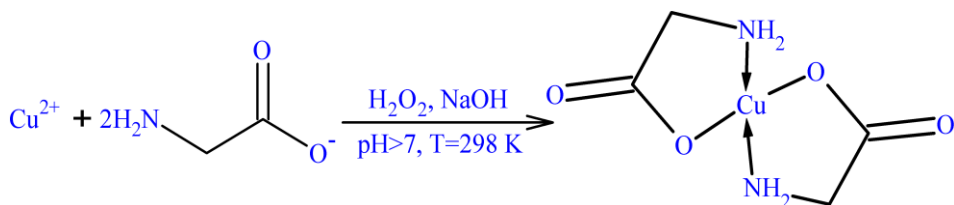


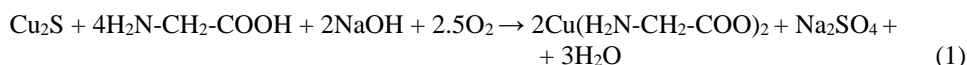
Схема – Образование хелатного комплекса глицината меди (II).

На сегодняшний день достаточно мало исследований по выщелачиванию халькозина в щелочных растворах глицина. Кроме того, результаты глицинового выщелачивания халькозина в присутствии перекиси водорода вовсе отсутствуют. Вследствие этого настоящее исследование было направлено на изучение кинетики выщелачивания меди из твердой фазы халькозина в раствор с использованием щелочных растворов глицина и перекиси водорода при атмосферном давлении и температуре.

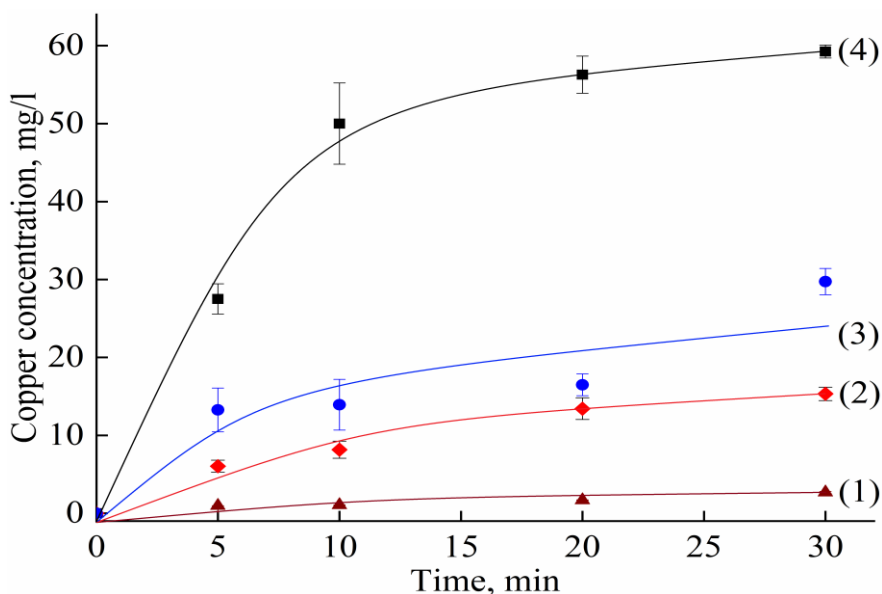
## 2. Результаты и обсуждение

*2.1. Выщелачивание халькозина в нейтральной, кислой и щелочной средах.* Об эффективности использования глицин-щелочной среды свидетельствуют кинетические кривые выщелачивания халькозина в четырех различных системах растворителей – «1М NaOH», «1М Gly», «1М Gly-0.1М HCl» и «1М Gly-1М NaOH» (рисунок 1). При увеличении продолжительности опыта концентрация извлеченных ионов меди из твердой фазы в раствор увеличивается во всех системах. Из графика видно, что раствор гидроксида натрия практически не растворяет халькозин, тогда как глицин в нейтральной среде извлекает до 29.74 мг/л меди в течение 30 мин. В случае растворения халькозина в системе «1М Gly-0.1М HCl» концентрация меди в растворе составила 15.32 мг/л при 30 мин. Извлечение меди в кислотном растворе глицина оказалось ниже, чем в нейтральном и щелочном растворах глицина. Это обусловлено тем, что при  $\text{pH} < 2.35$  глицин существует в форме катиона глициния ( $^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ), который не взаимодействует с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ . А при выщелачивании халькозина в системе «1М Gly-1М NaOH» за 30 мин было извлечено 59.25 мг/л меди, это в 3.87 раз больше, чем в системе с кислотой. Вышеописанные результаты подтверждают результативность применения глицина в сочетании с

гидроксидом натрия для поддержания высоких значений pH в системе, при которых имеется достаточное количество глицинат-анионов, вступающих в реакцию комплексообразования глицинатов меди (II). Процесс растворения халькозина в присутствии глицина в щелочной среде можно представить следующим уравнением:

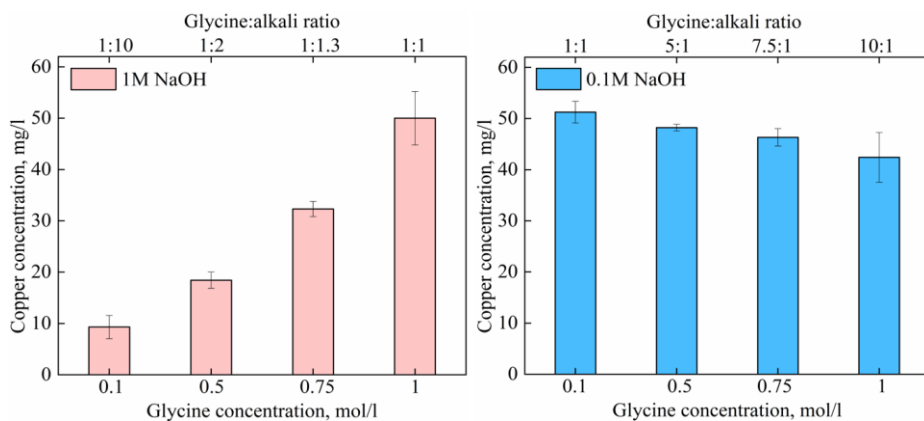


2.2. Влияние концентрационного соотношения глицин:щелочь. Для определения оптимальной глицин-щелочной системы выщелачивание халькозина проводили при различных концентрационных соотношениях Gly:NaOH в течение 10 мин. В системе «Cu<sub>2</sub>S-Gly-1M NaOH» (рисунок 2, слева) сильно заметно, что эффективность извлечения меди из минерала изменяется. С ростом концентрации глицина от 0.1 М до 1 М в системе увеличивается количество глицинат-анионов при необходимом для этого значении pH в связи с чем растет концентрация извлеченных ионов меди в растворе. А в случае использовании 0.1 М NaOH (рисунок 2, справа) при таком же увеличении концентрации глицина происходит незначительное падение концентрации меди в растворе.



**Рисунок 1** – Зависимость концентрации ионов меди в различных системах выщелачивателей: (1) – «1M NaOH», (2) – «1M Gly-0.1M HCl», (3) – «1M Gly», (4) – «1M Gly-1M NaOH» от продолжительности процесса.

В результате было установлено, что соотношение Gly к NaOH как 1:1 или избыток глицина относительно щелочи (Gly:NaOH = 5:1, 7.5:1, 10:1) являются наиболее действенными при выщелачивании халькозина. А при избытке гидроксида натрия в сравнении с глицином (Gly:NaOH = 1:1.3, 1:2, 1:10) эффективность выщелачивания меди падает от 50.00 мг/л до 9.31 мг/л. Предположено это связано с падением растворимости атмосферного кислорода при повышении количества OH-ионов в системе растворителя «Gly-1M NaOH» по сравнению в системе «Gly-0.1M NaOH» в 1.45 раз [12]. Считается, что атмосферный кислород вносит определенный вклад как окислитель. Таким образом при использовании глицина с 1 M NaOH, во-первых, падает эффективность атмосферного кислорода как окислителя, а во-вторых, содержится недостаточное количество глицинат-анионов из-за избытка щелочи. Следует отметить, что 10-кратный избыток глицина в отношении щелочи также может привести к падению эффективности выщелачивания. Очевидно, это связано с уменьшением значений pH из-за избытка глицина. Аналогичная закономерность была получена ранее в работе по выщелачиванию борнита в глицин-щелочной среде [13]. С учетом результатов на рисунке 2 эффективной растворяющей системой является «0.1M Gly-0.1M NaOH».

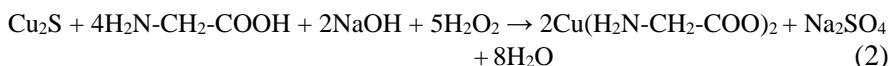


**Рисунок 2** – Зависимость концентрации извлеченных ионов меди в системе «Cu<sub>2</sub>S-Gly-NaOH» от концентрации глицина и соотношения глицин:щелочь.

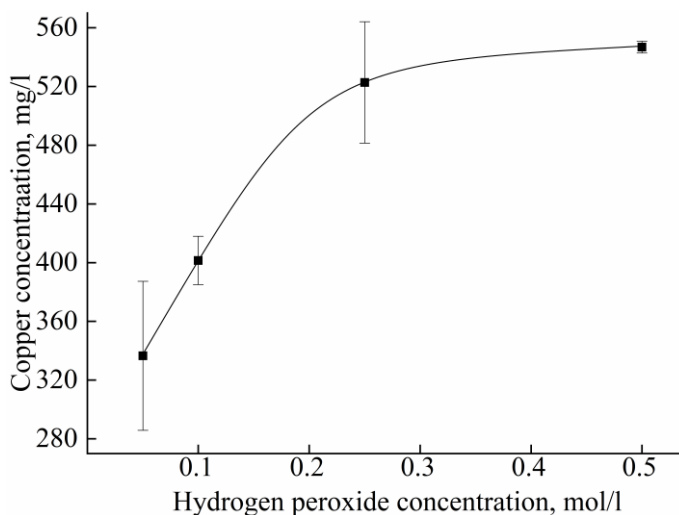
**2.3. Влияние окислителя – перекиси водорода.** На рисунке 3 отражено влияние перекиси водорода на выщелачивание халькозина в щелочном растворе глицина при продолжительности опыта 10 мин. Результаты показали, что концентрация извлеченной меди возросла более чем 6.57 раз по сравнению с опытами без использования пероксида. Другими словами увеличение концентрации окислителя от 0.05 M до 0.5 M приводит к заметному росту концентрации ионов меди в выщелачивающем растворе от



336.54 мг/л до 546.75 мг/л соответственно. Такое улучшение кинетики выщелачивания скорее всего обусловлено тем, что в щелочных условиях путем катализа медно-аминокислотного комплекса по реакции Фентона образуются гидроксильные радикалы, которые являются более мощными окислителями, чем пероксид водорода [14]. Следовательно образование этих гидроксильных радикалов увеличивает растворение меди в системе «Cu<sub>2</sub>S-0.1M Gly-0.1M NaOH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>». Растворение халькозина в щелочном растворе глицина и перекиси водорода протекает по следующей возможной реакции:



2.4. *Выщелачивание халькозина щелочными растворами глицина и лизина.* После подтверждения эффективности использования глицина в качестве выщелачивающего агента была рассмотрена другая аминокислота – лизин (Lys). Выбор лизина обоснован тем, что он, как и глицин является относительно недорогим реагентом, а также обладает хорошей растворимостью в воде. На рисунке 4 представлены кинетические кривые растворения халькозина в присутствии глицина и лизина, по которым можно сравнить растворяющие способности двух аминокислот.



**Рисунок 3** – Зависимость концентрации извлеченных ионов меди в системе «Cu<sub>2</sub>S-0.1M Gly-0.1M NaOH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>» от концентрации перекиси водорода.

При использовании системы «0.1M Lys-0.1M NaOH-0.1M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>» значения концентраций ионов меди в растворе ниже, чем в системе «0.1M Gly-0.1M NaOH-0.1M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>». Возможно, это связано с тем, что лизин по кислотно-основным свойствам относится к основным аминокислотам, несущим

положительный заряд, препятствующий комплексообразованию лизинатов меди (II).

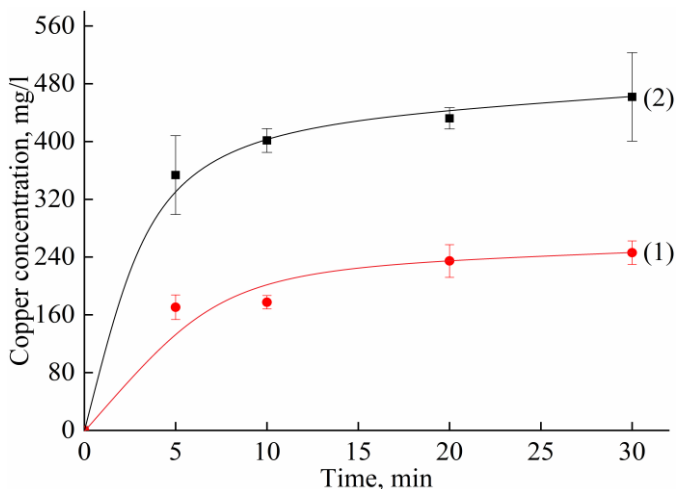


Рисунок 4 – Зависимость концентрации ионов меди в системе щелочных растворов лизина (1) и глицина (2) от продолжительности процесса.

### 3. Экспериментальная часть

3.1. *Материалы.* В данном исследовании использован мономинеральный образец сульфидного минерала меди – халькозина ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) Джеккаганского месторождения со средним размером частиц 60 мкм. Чистоту минерала анализировали на сканирующем электронном микроскопе (SEM, Quanta 200 FEI Company, США), оснащенный микрозондовой приставкой EDAX и она составила 94 % (75.00 % меди, 13.91 % серы). В качестве выщелачивающего агента были использованы аминокислоты – глицин (Gly, «экстра чистый») и лизин (Lys, 99 %) компании TITAN BIOTECH LTD (Индия). Такой выбор обоснован тем, что они обладают хорошей комплексообразующей способностью, являются доступными, нетоксичными и нелетучими реагентами. Для поддержания щелочной среды в систему растворяющего реагента был добавлен гидроксид натрия («технический», ОАО «РЕАКТИВ», Россия). Перекись водорода («медицинская», ТОО «Фирма Скат», Казахстан) выступала в роли окислителя в процессе выщелачивания.

3.2. *Исследование выщелачивания.* Выщелачивание халькозина проводили на установке с двумя интенсивно встряхиваемыми стеклянными термостатированными реакторами типа «каталитическая утка» вместимостью 150 мл при 25 °С. В реакционный сосуд вносили порошкообразный минерал массой 100 мг и нагревали реакторы до температуры опыта. Затем приливали 50 мл растворяющего реагента с

известной концентрацией и соответствующей температурой. Далее реакторы закрывали и включали лабораторный автотрансформатор для встряхивания реакционных сосудов и регулирования скорости перемешивания реакционной смеси 150÷160 об./мин в течение определенного промежутка времени. Температуру поддерживали с точностью  $\pm 0.5$  °С с помощью термостата-циркулятора LOIP LT-100. После опыта растворы из реакторов фильтровали. Методом атомно-абсорбционной спектроскопии (Shimadzu AA-6200, Япония) анализировали фильтраты на наличие ионов меди, перешедших из твердой фазы в раствор.

#### 4. Заключение

По результатам исследования можно сделать вывод, что эффективность глицинового выщелачивания халькозина зависит от нескольких факторов. Во-первых, процесс необходимо проводить только в щелочной среде, во-вторых, должно соблюдаться концентрационное соотношение «1:1» между глицином и гидроксидом натрия в системе. В-третьих, добавление перекиси водорода позволяет в разы интенсифицировать извлечение ионов меди из твердой фазы халькозина в раствор в сравнении с результатами без использования окислителя. Таким образом, в работе показана возможность использования аминокислот, в частности глицина и лизина как перспективных, экологически безопасных растворяющих реагентов и перекиси водорода в качестве окислителя для выщелачивания меди из халькозина Джезказганского месторождения в условиях близких к условиям окружающей среды.

**Финансирование:** Исследование не получало никаких грантов от финансирующих организаций государственного, коммерческого или некоммерческого секторов.

**Благодарности:** Авторы благодарят сотрудника лаборатории анализа металлов ЦФХМА КазНУ им. аль-Фараби А.К. Оразалина и к.х.н., доцента кафедры физической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института О.В. Проскурину за оказанную помощь при проведении атомно-абсорбционного исследования и при анализе поверхности минерала методом SEM-EDS соответственно.

**Конфликт интересов:** Авторы заявляют об отсутствии финансового или личного конфликта интересов, который мог бы повлиять на работу, представленную в статье.

#### СУТЕГІ АСҚЫН ТОТЫҒЫНЫҢ ҚАТЫСУЫМЕН СІЛТІЛІ ОРТАДА ХАЛЬКОЗИНДІ ГЛИЦИНМЕН ШАЙМАЛАУ КИНЕТИКАСЫ

*Нуртазина Н.Д.<sup>1\*</sup>, Ажигулова Р.Н.<sup>1</sup>, Уваров Н.Ф.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>РФА СБ қатты дене химиясы және механохимия институты, Новосибирск, Ресей

E-mail: [nurtazina.nn@gmail.com](mailto:nurtazina.nn@gmail.com)

**Түйіндеме.** Құрамында мыс бар шикізатты экологиялық қауіпсіз реагенттермен қоршаған орта жағдайларына жакын жағдайларда шаймалау қазіргі гидрометаллургияның маңызды мәселесі болып табылады. Осыған байланысты, бұл мақалада 25 °С температурада сілтілі ортада қарапайым амин қышқылы – глицинді (Gly) қолдану арқылы сульфидті минерал – халькозинді (Cu<sub>2</sub>S)

шаймалаудың кинетикалық заңдылықтары келтірілген. Шаймалау көбінесе мыс (II) глицинаттарының комплекс түзуіне байланысты болады деп есептеледі. Глицин, натрий гидроксиді, сутегі асқын тотығы концентрациялары, реагенттердің қатынасы және тәжірибенің ұзақтығы сияқты әртүрлі параметрлердің аминқышқылдық шаймалау процесіне әсері зерттелді. Атомдық-абсорбциялық талдау нәтижелері глицинді сілтілі ерітінді жүйесіне тотықтырғыш – сутегі асқын тотығы қосылған жағдайда халькозиннен мыс алу тиімділігінің едәуір артқанын көрсетті. 30 минут ішінде мыс алу дәрежесі «Cu<sub>2</sub>S-0.1M Gly-0.1M NaOH-0.1M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>» жүйесінде 30.79 %-ға жетті, ал мыстың 4 %-ға жуығы сутегі асқын тотығынсыз шайылды. Жүргізілген зерттеулердің нәтижелері глицинді мыс алудың гидрометаллургиялық әдісінде перспективті реагент ретінде ұсынуға мүмкіндік береді.

**Түйінді сөздер:** шаймалау, тотығу, кинетика, халькозин, глицин, лизин, сутегі асқын тотығы, сілтілі орта

*Нуртазина Наргиза Досмурзаевна* PhD докторант

*Ажизулова Рыскуль Ниниловна* х.э.к., аға оқытушы

*Уваров Николай Фавстович* х.э.д., профессор

## Список литературы

1. Coban O., Baslayici S., Bugdayci M., Acma M.E. Hydrometallurgical nickel and cobalt production from lateritic ores: Optimization and comparison of atmospheric pressure leaching and pug-roast-leaching processes. *Acta Metall. Slovaca*, **2021**, 27, No. 1, 17–22. DOI: 10.36547/ams.27.1.740
2. Fedotov P.K., Senchenko A.E., Fedotov K.V., Burdonov A.E. Hydrometallurgical processing of gold-containing ore and its enrichment products. *Metallurgist*, **2021**, 65, No. 1–2, 214–227. DOI: 10.1007/s11015-021-01150-9
3. Bhargava S.K., Pownceby M.I., Ram R. Hydrometallurgy. *Metals*, **2016**, 6, No. 5, 17–19. DOI: 10.3390/met6050122
4. Ghomi M.A., Mozammel M., Moghanni H., Shahkar L. Atmospheric leaching of chalcopyrite in the presence of some polar organic reagents: A comparative study and optimization. *Hydrometallurgy*, **2019**, No. 189, 105120. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.105120
5. Rahimi G., Rastegar S.O., Rahmani Chianeh F., Gu T. Ultrasound-assisted leaching of vanadium from fly ash using lemon juice organic acids. *RSC Adv.*, **2020**, 10, No. 3, 1685–1696. DOI: 10.1039/c9ra09325g
6. Carlesi C., Harris R.C., Abbott A.P., Jenkin G.R.T. Chemical Dissolution of Chalcopyrite Concentrate in Choline Chloride Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent. *Minerals*, **2022**, 12, No. 1, 65. DOI: 10.3390/min12010065
7. Azadi M.R., Karrech A., Elchalakani M., Attar M., Microfluidic study of sustainable gold leaching using a glycine solution. *Hydrometallurgy*, **2019**, No. 185, 186–193. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.02.009
8. Wu H., Feng Y., Huang W., Li H., Liao S. The role of glycine in the ammonium thiocyanate leaching of gold. *Hydrometallurgy*, **2019**, No. 185, 111–116. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.01.019
9. Tanda B.C., Oraby E.A., Eksteen J.J. Kinetics of malachite leaching in alkaline glycine solutions. *Miner. Process. Extr. Metall.*, **2018**, 130, No. 1, 16–24. DOI: 10.1080/25726641.2018.1505211
10. Sheikhan L., Akhond M., Absalan G. Specification of zwitterionic or non-zwitterionic structures of amphoteric compounds by using ionic liquids. *Acta Chim. Slov.*, **2020**, 67, No. 2, 415–420. DOI: 10.17344/ACSI.2019.5366
11. Azadi M.R., Karrech A., Attar M., Elchalakani M. Data analysis and estimation of thermodynamic properties of aqueous monovalent metal-glycinate the complexes. *Fluid Phase Equilib.*, **2019**, 480, 25–40. DOI: 10.1016/j.fluid.2018.10.002
12. Groisman A.S., Khomutov N.E. Solubility of oxygen in electrolyte solutions. *Russ. Chem. Rev.*, **1990**, 59, No. 8, 707–727. DOI: 10.1070/rc1990v059n08abeh003550
13. Нуртазина Н.Д., Сыздыкова Л.И. Кинетика выщелачивания борнита в присутствии глицина. *Вестник КазННТУ*, **2021**, 143, № 4, 117–126. DOI: <https://doi.org/10.51301/vest.su.2021.i4.15>

14. Hariharaputhiran M., Zhang J., Ramarajan S., Keleher J.J., Li Y., Babu S.V. Hydroxyl Radical Formation in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Amino Acid Mixtures and Chemical Mechanical Polishing of Copper. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, *147*, No. 10, 3820–3826. DOI: 10.1149/1.1393979

## References

1. Coban O., Baslayici S., Bugdayci M., Acma M.E. Hydrometallurgical nickel and cobalt production from lateritic ores: Optimization and comparison of atmospheric pressure leaching and pug-roast-leaching processes. *Acta Metall. Slovaca*, **2021**, *27*, No. 1, 17–22. DOI: 10.36547/ams.27.1.740
2. Fedotov P.K., Senchenko A.E., Fedotov K.V., Burdonov A.E. Hydrometallurgical processing of gold-containing ore and its enrichment products. *Metallurgist*, **2021**, *65*, No. 1–2, 214–227. DOI: 10.1007/s11015-021-01150-9
3. Bhargava S.K., Pownceby M.I., Ram R. Hydrometallurgy. *Metals*, **2016**, *6*, No. 5, 17–19. DOI: 10.3390/met6050122
4. Ghomi M.A., Mozammel M., Moghanni H., Shahkar L. Atmospheric leaching of chalcopyrite in the presence of some polar organic reagents: A comparative study and optimization. *Hydrometallurgy*, **2019**, No. 189, 105120. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.105120
5. Rahimi G., Rastegar S.O., Rahmani Chianeh F., Gu T. Ultrasound-assisted leaching of vanadium from fly ash using lemon juice organic acids. *RSC Adv.*, **2020**, *10*, No. 3, 1685–1696. DOI: 10.1039/c9ra09325g
6. Carlesi C., Harris R.C., Abbott A.P., Jenkin G.R.T. Chemical Dissolution of Chalcopyrite Concentrate in Choline Chloride Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent. *Minerals*, **2022**, *12*, No. 1, 65. DOI: 10.3390/min12010065
7. Azadi M.R., Karrech A., Elchalakani M., Attar M., Microfluidic study of sustainable gold leaching using glycine solution. *Hydrometallurgy*, **2019**, No. 185, 186–193. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.02.009
8. Wu H., Feng Y., Huang W., Li H., Liao S. The role of glycine in the ammonium thiocyanate leaching of gold. *Hydrometallurgy*, **2019**, No. 185, 111–116. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.01.019
9. Tanda B.C., Oraby E.A., Eksteen J.J. Kinetics of malachite leaching in alkaline glycine solutions. *Miner. Process. Extr. Metall.*, **2018**, *130*, No. 1, 16–24. DOI: 10.1080/25726641.2018.1505211
10. Sheikhan L., Akhond M., Absalan G. Specification of zwitterionic or non-zwitterionic structures of amphoteric compounds by using ionic liquids. *Acta Chim. Slov.*, **2020**, *67*, No. 2, 415–420. DOI: 10.17344/ACSI.2019.5366
11. Azadi M.R., Karrech A., Attar M., Elchalakani M. Data analysis and estimation of thermodynamic properties of aqueous monovalent metal-glycinate complexes. *Fluid Phase Equilib.*, **2019**, *480*, 25–40. DOI: 10.1016/j.fluid.2018.10.002
12. Groisman A.S., Khomutov N.E. Solubility of oxygen in electrolyte solutions. *Russ. Chem. Rev.*, **1990**, *59*, No. 8, 707–727. DOI: 10.1070/rc1990v059n08abeh003550
13. Nurtazina N.D., Syzdykova L.I. Kinetika vshchelachivaniya bornita v prisutstvii glicina [Kinetics of bornite leaching in the presence of glycine]. *VESTNIK KAZNRTU*, **2021**, *143*, No. 4, 117–126. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.51301/vest.su.2021.i4.15>
14. Hariharaputhiran M., Zhang J., Ramarajan S., Keleher J.J., Li Y., Babu S.V. Hydroxyl Radical Formation in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Amino Acid Mixtures and Chemical Mechanical Polishing of Copper. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, *147*, No. 10, 3820–3826. DOI: 10.1149/1.1393979

## ANTI-FUNGAL ACTIVITY OF ANTHRAQUINONE DERIVATIVES (Part 1)

*Kharlamova T.V.*

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

*E-mail: [kharlamovatv@mail.ru](mailto:kharlamovatv@mail.ru)*

**Abstract.** *Introduction.* The problems of treatment and prevention of infectious diseases, due to the diversity of biological forms of pathogens, the constant emergence of multi-resistant forms, the emergence of new types of dangerous pathogens, determine the relevance of the problem of creating new antimicrobial agents. Over the past few decades, there has been an increase in the incidence of fungal infections worldwide, as well as an increase in the resistance of some types of fungi to various antifungal drugs, used in medical practice. *The purpose* of the review is to provide information on the current state of fungal diseases and the search for new antifungal structures among natural compounds, in particular anthraquinone derivatives. *Objects.* Derivatives of 9,10-anthraquinone: chrysophanol, emodin, physcion, rhein, aloe-emodin). *Results.* Currently, special attention has been paid to natural sources of antimicrobial agents, which can be considered as an alternative to the traditionally used drugs. Nature is a valuable source of new compounds and a rich arsenal of biologically active metabolites for the search for new drugs. Chemistry of anthraquinone derivatives is an independent and extensive field of organic and bioorganic chemistry with a wide range of practical applications. Quite a large number of compounds of the anthraquinone series have been found in plants, animals, and microorganisms. Many natural and synthetic derivatives of anthraquinones exhibit a variety of pharmacological activities, among which the compounds with antitumor, cytostatic, anti-inflammatory, hormonal, antiviral, and other activities have been identified. The review analyzes the antifungal effects of various types of natural anthraquinone molecules (chrysophanol, emodin, physcion, rhein, aloe-emodin), as well as some structurally related derivatives, to assess the effect of structural parameters of molecules on their activity. *Conclusion.* Natural objects contain a variety of biologically active derivatives of 9,10-anthraquinone. They can be considered as promising structures for the search for new antifungal agents.

**Key words:** 9,10-anthraquinone derivatives, natural compounds, medicinal plants, antifungal activity.

---

*Kharlamova T.V. Doctor of Chemical Sciences, Chief Researcher, e-mail: [kharlamovatv@mail.ru](mailto:kharlamovatv@mail.ru), ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6508-9104>*

---

### ПРОТИВОГРИБКОВАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА Сообщение 1

*Харламова Т.В.*

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

*E-mail: [kharlamovatv@mail.ru](mailto:kharlamovatv@mail.ru)*

**Резюме:** *Введение.* Проблемы лечения и профилактики инфекционных заболеваний, обусловлены многообразием биологических форм возбудителей, постоянным появлением полирезистентных форм, появлением новых видов опасных возбудителей, определяют актуальность проблемы соз-

---

**Citation:** Kharlamova T.V. Anti-fungal activity of anthraquinone derivatives (Part 1) *Chem. J. Kaz.*, 2022, 2(78), 26-47. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-2/2710-1185.63>

дания новых антимикробных средств. За последние десятилетия во всем мире отмечается рост заболеваемости грибковыми инфекциями, а также повышение резистентности некоторых видов грибов к различным противогрибковым препаратам, применяемым в медицинской практике. *Цель обзорной работы* - представить информацию о современном состоянии грибковых заболеваний и поиску новых антигрибковых структур среди природных соединений, в частности производных антрахинона. *Объекты*. Производные 9,10-антрахинона: хризофанол, эмодин, фисцион, реин, алоэ-эмодин). Результаты. В настоящее время особое внимание стали уделять природным источникам антимикробных средств, которые могут рассматриваться как альтернатива традиционно применяемым препаратам. Природа является ценным источником новых соединений и представляет богатый арсенал биологически активных метаболитов для поиска новых лекарственных средств. Химия производных антрахинона представляет собой самостоятельную и обширную область органической и биоорганической химии с широким спектром практических приложений. Довольно большое количество соединений антрахинонового ряда обнаружено в растениях, животных и микроорганизмах. Многие природные и синтетические производные антрахинонов проявляют разнообразную фармакологическую активность, среди которых идентифицированы соединения с противоопухолевой, цитостатической, противовоспалительной, гормональной, противовирусной и другими активностями. В обзоре проанализированы противогрибковые эффекты различных типов молекул природного антрахинона (хризофанол, эмодин, фисцион, реин, алоэ-эмодин), а также некоторых структурно родственных производных для оценки влияния структурных параметров молекул на их активность. Заключение. Природные объекты содержат разнообразные биологически активные производные 9,10-антрахинона. Они могут рассматриваться как перспективные структуры для поиска новых антигрибковых средств.

**Ключевые слова:** производные 9,10-антрахинона, природные соединения, лекарственные растения, противогрибковая активность.

---

*Харламова Т.В.*

*Доктор химических наук, главный научный сотрудник*

---

## 1. Введение

Грибковые инфекции по-прежнему являются серьезной проблемой для современного здравоохранения, а в последние десятилетия отмечается значительный их рост, поскольку устойчивость к классическим противогрибковым препаратам стала более очевидной [1-4]. Это связано со многими факторами и, в частности, с широким применением в медицинской практике антибиотиков широкого спектра действия и других групп лекарственных средств, ограниченным арсеналом доступных противогрибковых средств, повышение устойчивости к противогрибковым препаратам, рост числа пациентов с ослабленным иммунитетом и др. [1,2,5,6]. В связи с этим существует большая потребность в поиске и разработке противогрибковых средств, принадлежащих к широкому спектру структурных классов, избирательно действующих на новые мишени с наименьшими побочными эффектами.

Антрахиноны представляют собой важный класс природных соединений, которые идентифицированы в высших растениях (*Hypericaceae*, *Polygonaceae*, *Rhamnaceae*, *Rubicaceae* и др.), лишайниках, грибах и др. Помимо их применения в качестве красителей, производные антрахинона на протяжении длительного времени использовались в народной медицине, а исследования их биологической активности показало, что они обладают

разнообразными фармакологическими свойствами включая слабительных эффект, противоопухолевую, пртивовоспалительную, антимикробную, антивирусную и другие виды активности [7]. В данном обзоре рассматривается антигрибковое действие наиболее распространенных в природных объектах антрахиноновых молекул, таких как хризофанол, эмодин, фисцион, реин и алое-эмодин, а также некоторых структурно родственных производных для оценки влияния структурных параметров молекул на их активность.

## 2. Современное состояние проблемы

Развитию инфекционного процесса, вызванного условно-патогенным грибом, обычно предшествует первичная болезнь или снижение иммунного статуса. В группах высокого риска находятся пациенты с нарушенной иммунной функцией, пациенты с множественными сопутствующими заболеваниями и пациенты в условиях интенсивной терапии [8]. При этом, как утверждают авторы, на глобальном уровне кожные заболевания являются четвертой по значимости причиной не фатальных заболеваний, что убедительно доказывает необходимость включения профилактики и лечения кожных заболеваний в будущие глобальные стратегии здравоохранения. Грибковые инфекции остаются серьезной проблемой и связаны с высокой заболеваемостью и смертностью. Так, по данным [9-11], инвазивные грибковые инфекции представляют собой серьезную угрозу здоровью человека и связаны ежегодно не менее чем с 1.5 миллионами смертей во всем мире. Смертность от инвазивного кандидоза составляет 30-40%, а для диссеминированного криптококкоза и для инвазивного аспергиллеза - 20-30% [12,13]. Такие инфекции очень распространены у пациентов с ослабленным иммунитетом в результате агрессивной терапии: противораковой химиотерапии, длительным лечением кортикостероидами, терапии обусловленной трансплантацией органов, иммунодепрессивными инфекциями, такими как ВИЧ/СПИД. Около 90% этих смертей вызвано биологическими видами, принадлежащими к родам *Candida*, *Aspergillus*, *Cryptococcus*, *Pneumocystis*, *Mucor* и *Rhizopus*. Однако имеются и новые виды грибковых патогенов, принадлежащие к *Zygomycetes*, *Fusarium* или *Scedosporium*, которые становятся важными этиологическими возбудителями инвазивных микозов [14-16]. В своем обзоре Thornton C.R. [15] указывает, что *Aspergillus fumigatus* является наиболее важным и хорошо документированным патогеном, вызывающим ряд сложных респираторных заболеваний, включая инвазивный аспергиллез легких, часто приводящий к летальному исходу у пациентов с острым лейкозом или перенесших трансплантации костного мозга, твердых органов или других органов, с ослабленным иммунитетом. В последнее время сообщается, что плесневые грибы, не связанные с *Aspergillus*, также являются возбудителями диссеминированных заболеваний, а виды *Fusarium*, *Scedosporium*, *Lomentospora* и мукормицетов



в прочно утвердились в качестве патогенов у иммуносупрессивных и иммунокомпетентных индивидуумов [14-16]. Грибки также вызывают поверхностные инфекции (поражающие кожу и поверхности слизистой оболочки), которые имеют более высокую частоту, чем инвазивные инфекции, ухудшающие качество жизни пораженных людей. Поверхностные микозы вызываются *Malasseria globose* и *M. mex.* Кожные и подкожные микозы, поражающие ороговевшие структуры, вызываются такими видами дерматофитов, как *Trichophyton*, *Epidermophyton* и *Microsporium* [17]. Инфекции слизистой оболочки в основном вызваны условно-патогенными дрожжевыми грибами, которые принадлежат к роду *Candida*, наиболее часто встречающейся.

Противогрибковые средства (антимикотики) – лекарственные средства, обладающие фунгицидным или фунгистатическим действием и применяемые для профилактики и лечения микозов. Для лечения грибковых заболеваний используют ряд лекарственных средств, различных по происхождению (природные или синтетические), спектру и механизму действия, противоприбковому эффекту (фунгицидный или фунгистатический), показаниям к применению (местные или системные инфекции), способам назначения (внутрь, парентерально, наружно). Существует несколько классификаций лекарственных средств, относящихся к группе антимикотиков: по химической структуре, механизму действия, спектру активности, фармакокинетике, переносимости, особенностям клинического применения и др. [18-21]. В соответствии с химическим строением противоприбковые средства классифицируют следующим образом: полиеновые антибиотики (нистатин (nystatin), натамицин (natamycin), амфотерицин В (amphotericin B), микогептин, леворин); производные имидазола (клотримазол (clotrimazole), миконазол (miconazole), кетоконазол (ketoconazole), изоконазол, эконазол, бифоназол, оксиконазол, бутаконазол); производные триазола (флуконазол (fluconazole), итраконазол (itraconazole), вориконазол (voriconazole), posaconazole, Eflinacnazole, Isavuconazole); аллиламины (производные N-метилнафталина) (тербинафин (terbinafine), нафтифин (naftifine)); эхинокандины (каспофунгин, микафунгин, анидулафунгин); препараты других групп (гризеофульвин, аморолфин, циклопирокс, флуцитозин, хлорнитрофенол) [18-21].

Однако у этих противоприбковых средств есть различные недостатки с точки зрения токсичности, спектра действия, безопасности и фармакокинетических свойств [1,22].

Грибы являются эукариотическими организмами и существует ограниченное число мишеней для разработки противоприбковых препаратов. В результате арсенал противоприбковых средств чрезвычайно ограничен. Азолы, полиены и эхинокандины составляют основу противоприбковой терапии для пациентов с опасными для жизни микозами. Одним из основных факторов, осложняющих противоприбковую терапию, является образование грибковых

биоленок-микробных сообществ, проявляющих устойчивость к большинству противогрибковых средств. Сходство между клетками грибов и млекопитающих является основной причиной повышенной токсичности, часто связанной с противогрибковой терапией [23,24]. Появление штаммов, устойчивых к действующим противогрибковым агентам, привело к большим усилиям по разработке новых лекарств с различными механизмами действия. Однако, по сравнению с разработкой новых антибактериальных лекарств, разработка противогрибковых препаратов является более сложной задачей, потому что грибы являются эукариотами, и многие потенциальные мишени для лечения также обнаруживаются у людей, значительно повышая риск токсичности для хозяина [2,5,6,25].

### 3. Природные соединения в качестве источника потенциальных противогрибковых препаратов

В связи с тенденцией к росту грибковых заболеваний (как поверхностных, так и тяжелых висцеральных микозов, ассоциированных с ВИЧ-инфекцией, онкогематологическими заболеваниями), развитием устойчивости возбудителей к имеющимся средствам, выявлением видов грибов, ранее считавшихся непатогенными (потенциальными возбудителями микозов считаются около 400 видов грибов), возросла потребность в эффективных противогрибковых средствах. Все это подчеркивает необходимость поиска новых лекарств для лечения этих инфекций [26].

Разработка этих новых противогрибковых препаратов включает в себя различные этапы и методики. Оценка противогрибковой активности и цитотоксичности *in vitro* - это первые шаги в скрининге. Также существует возможность применения противогрибковых комбинаций для улучшения терапии и снижения токсичности. Применение нового противогрибкового кандидата может быть использовано в сочетании с фотодинамической терапией или с использованием нанотехнологий в качестве союзника. Испытания *in vivo* могут быть выполнены для оценки эффективности и токсичности с использованием традиционных и альтернативных моделей на животных. Доступные методы оценки противогрибковой активности и безопасности натуральных продуктов, а также последние достижения в применении натуральных продуктов для противогрибковой терапии представлены в работе [27].

Природа является неисчерпаемым источником новых соединений, имеющих разнообразную биологическую активность и нацеленных на различные мишени, в том числе и обладающих антигрибковым действием [28]. Растения, животные, наземные или морские организмы являются хорошими источниками потенциальных противогрибковых средств из-за их обширной биосинтетической способности [29-31]. Многочисленные исследования показали, что растительные экстракты содержат разнообразные биоактивные компоненты. Метаболиты, вырабатываемые

растениями, являются многообещающей альтернативой, поскольку растения генерируют широкий спектр соединений либо в процессе своего развития, либо в ответ на стресс или атаку патогена. Так, в обзорной работе Newman D.J. и Cragg G.M. [32] представили информацию о том, что природные соединения могут выступать в качестве ценных противогрибковых веществ, а также быть использованы в качестве моделей для синтеза новых соединений.

Современные исследования в области обнаружения биологически активных соединений в лекарственных растениях включают в себя многогранный подход, сочетающий ботанические, фитохимические, биологические и молекулярные методы. Так, по данным [33] в последние десятилетия около четверти лекарств, используемых во всем мире, были выявлены из природных источников. Например, амфотерицин В, полиен, был открыт в 1950-х годах из культур *Streptomyces nodosus* [34]. Микафунгин - противогрибковый препарат, производный грибов *Coleophoma empetri* [35], а каспифунгин получают путем ферментации грибов *Glarea lozoyensi*. Оба являются противогрибковыми препаратами, относящимися к классу эхинокандинов [36].

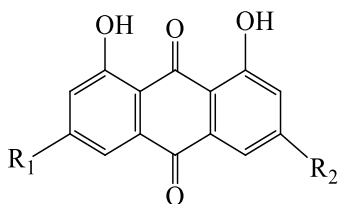
#### 4. Противогрибковая активность антрахинонов

Антрахиноны представляют самую многочисленную группу природных пигментов хиноидной природы [37], которая насчитывает около 700 соединений. Они выделены из растений, грибов, лишайников, морских организмов и других природных источников [38-40]. Среди производных антрахинона выявлены вещества обладающие слабительным, противоопухолевым, антибактериальным, диуретическим, эстрогенным, иммуномодулирующим, противовирусным и другими видами активности [38-44]. На сегодняшний день антрахиноны по-прежнему играют важную роль в медицине [17-20].

Ввиду широкого распространения антрахинонов в природных объектах [37-40] и их потенциала в качестве антимикробных средств [41,45-47] в обзоре сделан акцент на антигрибковое действие производных этого класса веществ.

Анализ научных публикаций показал, что продолжают исследования по выделению, установлению структуры, биологической активности экстрактов и отдельных вторичных метаболитов содержащихся в *Rubia* [48], *Morinda* [49], *Aloe* [50-54], *Cassia* [55,56], *Rhamnus* [57], *Rheum* [58-61], *Rumex* [62-64], *Hypericum spp.* [65], *Bulbine (Asphodelaceae)* [44] и других антрахинонсодержащих растениях. Имеются данные о тестировании как индивидуальных соединений данного ряда, так и растительных экстрактов, содержащих этот класс соединений, в качестве основных маркеров. Большинство из них проявляют активность против группы наиболее распространенных патогенов.

Хризофанол (1), эмодин (2), фисцион (3), реин (4), алоэ-эмодин (5) являются одними из наиболее широко представленных в природных объектах производными антрахинона. Они обнаружены у видов *Rumex*, которые включают *R. acetosa*, *R. acetosella*, *R. confertus*, *R. crispus*, *R. hydrolapathum* и *R. obtusifolius*, с наибольшей локализацией в корнях растений. Идентифицированы они также в корневищах и корнях ревеня (*Radix et Rhizoma Rhei*), например, *Rheum palmatum* L., *R. tanguticum* Maxim. ex Regel и *R. officinale* Baill, выделены из растений *Bulbine* (*Asphodelaceae*), *Aloe*, *Cassia*, *Rhamnus*, грибов родов *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Chaetomium*, *Penicillium* и *Penicilliosis*, лишайников и др. [44,50-64,67,68].



1-5

- 1 R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub> хризофанол (chrysophanol)
- 2 R<sub>1</sub>=OH, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub> эмодин (emodin)
- 3 R<sub>1</sub>=OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub> фисцион (physcion)
- 4 R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=COOH реин (rhein)
- 5 R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>OH алоэ-эмодин (aloe-emodin)

Авторы исследования [69] изучили антиоксидантную и антимикробную активность метанольного экстракта коры *Rhamnus alaternus* L., *R. fallax* Boiss, *R. intermedia* Steud. et Hochst. и *R. pumila*. Наиболее распространенными антрахинонами в исследуемых экстрактах были хризофанол (1) в *R. alaternus* (3.14 мг/г), эмодин (2) в *R. pumila* (0.399 мг/г) и фисцион (3) в *R. fallax* (2.70 мг/г) и *R. intermedia* (0.285 мг/г). Показано, что все экстракты показали активность по отношению к *Candida albicans* ATCC 10231 (MIC 0.625 мг/мл), *Aspergillus niger* ATCC 16404 (MIC 2.5 мг/мл) и *Microsporium gypseum* MFBF 3 (для *R. alaternus* MIC 0.325 мг/мл, для *R. fallax*, *R. intermedia* и *R. pumila* MIC 0.625 мг/мл). Таким образом, наиболее чувствительными были виды дерматофитов (*Microsporium gypseum*) с величинами MIC 0.625 мг/мл или ниже для всех экстрактов. Микроскопический грибок рода *Microsporium* вызывает дерматомикоз, а высокая частота идентификации недуга связана с тем, что микроорганизм, вызывающий его, является крайне заразным и содержится в довольно высоких концентрациях в почве, на некоторых видах растений и животных [69].

Хризофанол (1), фисцион (3), реин (4), алоэ-эмодин (5), выделенные из корневищ *Rheum emodi*, проявляли противогрибковую активность в отношении *Candida albicans*, *Cryptococcus neoformans*, *Trichophyton mentagrophytes* и *Aspergillus fumigatus* со значениями MIC в интервале 25-50 мкг/мл, в то время как для метанольного экстракта *Rheum emodi* значение MIC составляло 250 мкг/мл. Наименьшее значение MIC зафиксировано по

отношению к *T. mentagrophytes* для хризофанола (1) фисциона (3) и реина (4) и составило 25 мкг/мл [70].

Кандидоз является наиболее распространенной дрожжевой инфекцией, причем *Candida albicans* является первостепенным возбудителем. Согласно данным исследования [71] эмодин (2) в разных концентрациях по-разному влияет на метаболизм роста *C. albicans*: низкая концентрация (0-10 мкг/мл) плохо ингибирует рост *C. albicans*, а высокая концентрация (15-35 мкг/мл) заметно ингибирует рост грибка и демонстрируют отчетливый потенциал.

Активность эмодина в концентрации 5 мМ в отношении *C. albicans* ATCC10231 описана и в работе [72] (ингибирование 76%). Однако следует отметить, что 9,10-антрахинон, антраруфин (anthrarufin) (1,5-дигидрокси-9,10-антрахинон, хризазин (chrysazin) (1,8-дигидрокси-9,10-антрахинон), пурпурин (purpurin) (1,2,4-тригидроксиантрахинон), реин (4) и алое-эмодин (5), также используемые в эксперименте, не показали ингибирования *C. albicans*. Таким образом, оценивая влияние структурных характеристик на активность следует отметить, что помимо гидроксильных групп в 1 и 8 положении антрахиноновой системы, необходимо наличие –ОН или –СН<sub>3</sub> в 3/6 положении на антрахиноновой системы.

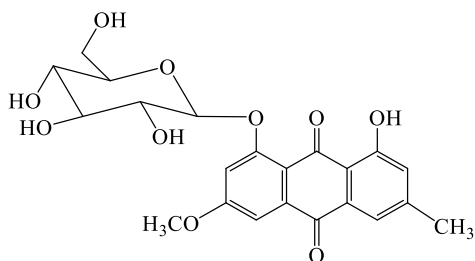
Эмодин (2) подавлял рост *C. albicans* и других референтных штаммов, таких как *C. krusei*, *C. parapsilosis* и *C. tropicalis* [88]. Фунгицидная активность в отношении этих видов была показана при значениях МИС между 12.5 и 200 мкг/мл. Кроме того, эмодин (2) обладает противовирусным потенциалом, уменьшая образование гифов, подавляя адгезию, которая является первой и критической фазой грибковой инфекции, и дестабилизируя полностью установившуюся биопленку [73].

Эмодин (2) представляет собой молекулу способную взаимодействовать с несколькими основными молекулярными мишенями, например, NF-κB, АКТ/mTOR и STAT3. Соединение также может действовать как ингибитор некоторых протеинкиназ, обладая особым сродством к протеинкиназе СК2. В исследовании [73] проведена оценка противогрибковых свойств эмодина (2) и его активности в отношении протеинкиназы СК2, выделенной из клеток кандиды. Результаты показали, что соединение подавляло рост клеток референтных штаммов, а также клинических штаммов кандиды, с минимальной ингибирующей концентрацией и минимальными значениями фунгицидной концентрации от 12.5 до 200 мкг/мл. Эмодин (2), добавленный в культуру кандиды, ингибировал фосфорилирование многих клеточных белков, предположительно из-за ингибирования протеинкиназы СК2. Примечательно, что фермент, выделенный из клеток кандиды, был восприимчив к эмодину с IC<sub>50</sub> 2.8 мкг/мл [73]. Таким образом, с точки зрения высокой плейотропной природы эмодина было подтверждено, что это соединение является эффективным ингибитором протеинкиназы СК2, выделенной из клеток *C. albicans*.

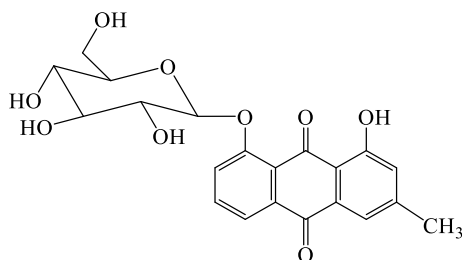
Противогрибковая активность эмодаина (2) в отношении референтных и клинических штаммов *C. albicans* была подтверждена в исследовании [74]. Минимальная ингибирующая концентрация в отношении стандартного штамма составила 12.5 мкг/мл. Контрольные антибиотики, каспофунгин и амфотерицин В, ингибировали рост дрожжей в концентрациях 0.15 мкг/мл и 1 мкг/мл соответственно. Показано, что эмодин (2) подавлял рост всех клинических штаммов. Активность в отношении этих видов была показана при значениях МИС между 6.25 и 50 мкг/мл [74].

Клеточная стенка дрожжей выполняет множество функций, в частности обеспечивая жесткость и форму клеток, метаболизм, ионный обмен и взаимодействие с защитными механизмами хозяина. Клеточная стенка грибка представляет собой уникальную структуру, построенную из  $\alpha$ - и  $\beta$ -связанных глюкозидов, хитина, полисахаридов и мукополисахаридов. Многие из этих биополимеров необходимы для правильного функционирования грибковых клеток. Ферменты, синтезирующие эти биополимеры, могут служить противогрибковыми мишенями [75]. Исследование Janeczko M. показало, что эмодин (2) снижает активность (1,3)- $\beta$ -D-глюкозил-синтазы и увеличивает повреждение клеточной стенки. Метод синергитического тестирования продемонстрировал в основном независимость действия обоих тестируемых противогрибковых агентов, т. е. эмодаина (2) и каспофунгина (caspofungin), используемых в комбинации [74].

Из *Rumex abyssinicus* с помощью колоночной хроматографии выделены гидроксиантрахиноны (1-3,5) и сумма гликозидированных форм (6,7). Исследована антимикробная активность экстрактов, соединений и их комбинаций с флуконазолом относительно *Candida albicans* и *Candida neoformans*. Для метанольного, этилацетатного и бутанольного экстрактов величина МИС составила 64 и 32 мкг/мл соответственно. Значения МИС соединений (1-3,5) находились в пределах 8-64 мкг/мл, а наиболее активные производные - эмодин (2) и фисцион (3), для которых значение МИС для обоих штаммов составило 8 мкг/мл. Комбинация гликозидов (6) и (7) показала значения МИС 16 мкг/мл относительно *Candida albicans* и МИС=8 мкг/мл для *Candida neoformans* [76].



6



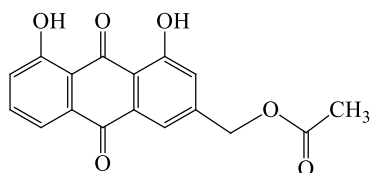
7

Результаты исследования взаимодействия между метанольным экстрактом, соединениями (2,3) и флуконазолом относительно *Candida* показали, что эффект ассоциации метанольного экстракта (FICA 0.125 FICEx 0.0625 FIC 0.18 Synergistic для *C.albicans* и FICA 0.0625 FICEx 0.0625 FIC 0.125 для *C. neoformans*) и фисциона (3) (FICA 0.0625 FIC2 0.0625 FIC 0.125 Synergistic для *C.albicans* и *C. neoformans*) носит синергетический характер, а для эмодаина (2) (FICA 0.25 FIC4 0.5 FIC 0.75 Additive) - аддитивный [76].

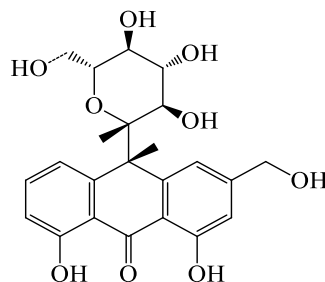
Из метанольного экстракта корневищ *Rheum emodi* были выделены несколько фракций, в которых с помощью ВЭЖХ были идентифицированы эмодин (2), реин (4) и диметиловый эфир хризофанола. Доминирующими производными в первой субфракции был эмодин (2) и реин (4), во второй – диметиловый эфир хризофанола, а в третьей-эмодин (2). Показано, МИС эмодаина (2) составила 125 и 250 мкг/мл в отношении *C. albicans* MTCC277 и *C. albicans* ATCC90028, соответственно, тогда как значение МИС фракций по отношению к *C. albicans* ATCC90028 было 3.13 мкг/мл, а по отношению к *C. albicans* - 1.56 и 3.13 мкг/мл. Наиболее активной была фракция содержащая диметиловый эфир хризофанола. Исследован синергический потенциал очищенного эмодаина (2) и фракций с флуконазолом и амфотерицином В в отношении двух штаммов грибов *C. albicans* который продемонстрировал, что все комбинации показали синергетический эффект с FICI  $\leq 0,5$ . Наилучшая синергетическая комбинация наблюдалась фракции 2 с амфотерицином В, что вызывало 156-кратное снижение МИС амфотерицина В против *C. albicans*. Также наблюдалось 69-кратное снижение МИС фракции 2 с флуконазолом и фракции 1 с амфотерицином В относительно *C. albicans* [77].

В ряде исследований также сообщалось, что фисцион (3) обладает значительной фунгицидной активностью. Так, J.Y. Liu с соавторами [78] сообщили, что фисцион (3) подавлял рост *Candida albicans* с МИС 125.0 мкг/мл, а также *Trichophyton rubrum* и *Aspergillus niger* в высокой концентрации (МИС>300 и >150 мкг/мл). В другом исследовании, S.K. Agarwal с соавторами показали, что фисцион (3) проявил значительную противогрибковую активность против *Candida albicans*, *Cryptococcus neoformans* и *Trichophyton mentagrophytes* (МИС=25-50 мкг/мл) [70], а в работе [79] приводятся результаты ингибирующего действие на *Candida tropicalis*, *Candida parapsilosis* и *Cryptococcus neoformans* (МИС=100, 50 и 12.5 мкг/мл).

Из плодов *Siraitia grosvenorii* Swingle используемых в традиционной медицине в Китае, наряду с другими производными, выделен алое-эмодин (5) и его ацетат (8), которые проявили активность относительно *C. albicans* со значением МИС=6.10 мкг/мл [80].



8



9

Антимикробная фотодинамическая терапия (antimicrobial photodynamic therapy, aPDT) привлекает внимание исследователей в качестве многообещающего подхода в борьбе с лекарственно-устойчивыми микробами. Авторы исследования [81] провели оценку фотодинамических эффектов, опосредованные алоэ-эмодином (5) на чувствительных к азолам и устойчивых к азолам *C. albicans in vitro*. Показано, что в присутствии света алоэ-эмодин (5) эффективно инактивировал клетки *C. albicans* в зависимости от концентрации. После инкубации с 10 мкМ алоэ-эмодина (5) и облучение светом 96 Дж/см<sup>2</sup>, было достигнуто снижение выживаемости для чувствительных к азолам и устойчивых к азолам *C. albicans*. Исследование поглощения алоэ-эмодина (5) грибковыми клетками с помощью различных видов микроскопии показало, что производное (5) обладает более сильной способностью проникать в клетки *C. albicans* после светового облучения и может вызывать повреждение клеточной стенки, цитоплазмы и ядра. Эти результаты позволяют предположить, что алоэ-эмодин (5) является потенциальным средством для использования в aPDT устойчивых к лекарственным препаратам штаммов *C. albicans* [81].

Полученные данные по активности показывают, что структурные различия антрахинонов и их взаимодействие с клеточной стенкой грибов может влиять на разницу значений МИС. Более того, различия в составе клеточной стенки также может оказывать влияние на взаимодействие между тестируемыми производными и грибковыми клетками. Так, например, клеточная стенка *C. albicans*, состоит из (1,3)- $\beta$ -D-глюканов и (1,6)- $\beta$ -D-глюканов, тогда как клеточная стенка *C. neoformans* содержит (1,3)- $\alpha$ -D-глюканы, которые могут привести к различным значениям МИС.

Описано появление толерантных штаммов *Cryptococcus neoformans* к противогрибковым препаратам. В работе [82] представлены результаты оценки *in vitro* влияния хризофанол (1), алоэ-эмодина (5), а также барбалоина (9), являющегося биоактивным гликозидированным 1,8-дигидроксиантрахиноном (1,8-dihydroxy-10-( $\beta$ -D-glycopyranosyl)-3-(hydroxy-methyl)-9(10H)-anthraquinone), на *Cryptococcus neoformans*, который представляет вид дрожжеподобных грибов и является возбудителем криптококкоза у человека. Кроме того, было оценено



взаимодействие этих антрахинонов с амфотерицином В (amphotericin В) и итраконазолом (itraconazole). Первоначально минимальные ингибирующие концентрации (МИС) этих соединений были определены в отношении 17 штаммов *C. neoformans*. Алоэ-эмодин (5), барбалоин (9) и хризофанол (1) показали минимальные ингибирующие концентрации 236.82–473.65 мкМ (64–128 мкг/мл), 153–306 мкМ (64–128 мкг/мл) и  $\geq 1007$  мкМ ( $\geq 256$  мкг/мл) соответственно. Авторы показали, что различие в химическом строении может повлиять на химическое взаимодействие соединения с *C. neoformans* из-за различий в полярности заместителей, например в 3 положении (С-3), и структурными компонентами грибов. Кроме того, алоэ-эмодин (5), барбалоин (7) и хризофанол (1) показали фармакологический синергизм ( $FICI < 0,5$ ) с амфотерицином В, а взаимодействие итраконазола с алоэ-эмодином (5) было аддитивным ( $0,5 < FICI$ ). Взаимодействие итраконазол-барбалоин (9) было синергическим (2/15) и аддитивным (5/15), тогда как взаимодействие итраконазол-хризофанол (1) (2/15) и итраконазол-эмодин (2) (1/15) было аддитивным. Таким образом, антрахиноны, особенно алоэ-эмодин (5) и барбалоин (7), проявляют *in vitro* противогрибковую активность в отношении *C. neoformans* и потенцирует противогрибковую активность амфотерицина В [82].

## 5. Заключение

Исследование антигрибковой активности молекул связано с тенденцией к росту грибковых заболеваний, развитием устойчивости возбудителей к имеющимся средствам, выявлением видов грибов, ранее считавшихся непатогенными. Поиск новых природных соединений и более широкие фармакологические исследования известных структур стали перспективным направлением современных исследований. Антрахиноны можно рассматривать как привилегированные молекулы, поскольку среди них выявлены разнообразные по биоактивности производные. За счет их структурных особенностей они могут связываться с несколькими мишенями с высоким сродством. В этом обзоре представлена антигрибковая активность хризофанола (1), эмодина (2), фисциона (3), реина (4), алоэ-эмодина (5), которые являются одними из наиболее широко представленных в природных объектах производными антрахинона, а также некоторых их производных. Показано, что одним из факторов определяющим активность соединений 9,10-антрахинона является специфическое расположение заместителей в основной структуре молекулы. Так, для соединений (1-5) наличие гидроксигрупп в 1 и 8 положении, а также заместителя в 3 положении антрахиноновой системы имеет решающее значение для проявления антигрибковых свойств.

Отмечен также синергизм действия антрахинонов с некоторыми препаратами [73,77,79], который проявляется в усилении действия при их совместном применении с другими средствами. Он может проявляться простым суммированием или потенцированием эффектов. Суммированный

(аддитивный) эффект наблюдается при простом сложении эффектов каждого из компонентов. Так, эффект ассоциации метанольного экстракта *Rumex abyssinicus* и фисиона (3) с флуконазолом относительно *Candida albicans* и *Candida neoformans* носит синергетический характер, а для эмодаина (2) – аддитивный [73]. Алоэ-эмодин (5), барбалоин (9) и хризофанол (1) показали фармакологический синергизм с амфотерицином В относительно штаммов *Cryptococcus neoformans*, что подчеркивает потенцирующий эффект этих соединений на этом противогрибковом препарате [79]. Предполагается, что антрахиноны прерывают перекрестное связывание  $\beta$ -глюканов в клеточной стенке *C. neoformans*, что может улучшить доступ амфотерицина В к плазматической мембране грибов, делая его эффективным даже при использовании в более низких концентрациях, как например, описано ранее для *C. albicans* после воздействия эмодаина [74,83]. Аддитивный характер носило взаимодействие итраконазола с алоэ-эмодином (5), а итраконазол-барбалоин (9) по отношению к штаммам *Cryptococcus neoformans* было синергическим и аддитивным, тогда как взаимодействие итраконазол-хризофанол (1) и итраконазол-эмодин (2) – аддитивным [79]. Перспективным направлением является исследование антрахинонов в качестве веществ для противогрибкового лечения в условиях фотодинамической терапии (aPDT) лекарственно-устойчивых штаммов *C. albicans*, что продемонстрировано на примере алоэ-эмодаина (5)[80].

Многочисленные исследования показали, что природные объекты содержат разнообразные биологически активные производные 9,10-антрахинона. Доступные методы оценки антигрибковой активности и безопасности натуральных продуктов, а также последние достижения в методах выделения и идентификации природных соединений являются многообещающей альтернативой для поиска новых антигрибковых средств в их ряду.

**Финансирование:** Работа выполнена в АО Институт 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 проекту BR10965255.

**Конфликт интересов:** Конфликт интересов отсутствует.

## ЗЕҢГЕ ҚАРСЫ БЕЛСЕНДІЛІГІ БАР АНТРАХИНОН ТУЫНДЫЛАРЫ (1 хабарлама)

Харламова Т.В.

Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты АҚ, Алматы, Қазақстан  
E-mail: kharlamovav@mail.ru

**Түйіндемe.** *Kipicne.* Инфекциялық аурулардың алдын алынуы және емдеу мәселелері, қоздырғыштардың биологиялық формаларының алуан түрлілігіне, полирезистентті формалардың жаңа қауіпті қоздырғыш түрлерінің үнемі пайда болуына негізделгендіктен, бұл жаңа

антимикробтық құралдарды құру мәселесінің өзектілігін анықтайды. Соңғы бірнеше онжылдықта әлем бойынша саңырауқұлақ инфекцияларының көбеюі, сондай-ақ бұл саңырауқұлақтардың медициналық тәжірибеде қолданылатын әртүрлі зеңге қарсы препараттарға төзімділігінің жоғарылауы байқалады. Шолу жұмысының басты мақсаты - қазіргі таңдағы зең ауруларының жағдайы жайлы ақпарат ұсынып, табиғи қосылыстар, соның ішінде антрахинон туындыларының арасынан зеңге қарсы жаңа құрылымдар іздестіру. *Нысандар.* 9,10-антрахинон туындылары, хризифанол, эмодаин, фисион, реин, алоэ-эмодаин. *Нәтижелер.* Қазіргі уақытта дәстүрлі түрде қолданылатын препараттарға балама ретінде ұсынуға болатын, табиғи көздерден жасалынған антимикробтық препараттарға көп көңіл бөлінуде. Табиғат жаңа қосылыстарды іздестірудің құнды, биологиялық активті метаболиттердің бай дереккөзі болып табылады. Антрахинон туындыларының химиясы органикалық және кең қолданысқа ие биоорганикалық химияның дербес және ауқымды аймағы болып табылады. Антрахинон қатарының көптеген қосылыстары жануарлар, өсімдіктер мен микроағзаларда табылған. Көптеген табиғи және синтетикалық антрахинон туындылары әртүрлі фармакологиялық активтілік танытады, соның ішінде ісікке қарсы, цитостатикалық, қабынуға қарсы, гормональды, вирусқа қарсы және де тағы басқа активтілік танытқан қосылыстар сәйкестендірілген. Шолу жұмысында әртүрлі табиғи антрахинон молекулаларының (хризифанол, эмодаин, фисион, реин, алоэ-эмодаин) зеңге қарсы қарсы әсеріне талдау жасалынды. *Қорытынды.* Табиғи нысандар әртүрлі биологиялық активті 9,10 антрахинон туындыларын қамтиды. Оларды зеңге қарсы жаңа препараттар іздестіру барысында перспективті құрылымдар ретінде қарастыруға болады.

**Түйінді сөздер:** 9,10-антрахинон туындылары, табиғи қосылыстар, дәрілік өсімдіктер, зеңге қарсы белсенділік.

---

*Харламова Т.В.*

*химия ғылымдарының докторы, бас ғылыми қызметкер*

---

## Список литературы

1. Wiederhold N.P. The antifungal arsenal: alternative drugs and future targets. *Int. J. Antimicrob. Agents.* **2018**, *51*, 333–339. DOI: [10.1016/j.ijantimicag.2017.09.002](https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2017.09.002)
2. Campoy S., Adrio J.L. Antifungals. *Biochem. Pharmacol.*, **2017**, *133*, 86-96. DOI: [10.1016/j.bcp.2016.11.019](https://doi.org/10.1016/j.bcp.2016.11.019)
3. *Атлас грибковых заболеваний.* Под ред. К.А. Кауфман, Д.Л. Манделла (Kauffmann C.A., Mandell G.L.). Пер. с англ. под ред. Ю.В. Сергеева. М.: ГЭОТАР-Медиа. **2010**. 240 с.
4. Кулько А.Б. Спектр возбудителей глубоких микозов человека. *Онкогематология.* **2012**, *3*, 55–61. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/spektr-vozbuditeley-glubokih-mikozov-cheloveka> (дата обращения: 05.01.2022).
5. Roemer T., Krysan D.J. Antifungal drug development: challenges, unmet clinical needs, and new approaches. *Cold Spring Harb. Perspect. Med.*, **2014**, *4*, a019703. DOI: [10.1101/cshperspect.a019703](https://doi.org/10.1101/cshperspect.a019703)
6. Seyedmousavi S., Rafati H., Ilkit M., Toloee A., Hedayati M.T., Verweij P. **Systemic Antifungal Agents: Current Status and Projected Future Developments.** *Methods Mol. Biol.*, **2017**, *1508*, 107–139. DOI: [10.1007/978-1-4939-6515-1\\_5](https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6515-1_5).
7. Malik E.M., Müller C.E. Anthraquinones as pharmacological tools and drugs. *Med. Res. Rev.*, **2016**, *36* (4), 705–748. DOI: [10.1002/med.21391](https://doi.org/10.1002/med.21391)
8. Hay R.J., Johns N.E., Williams H.C., Bolliger I.W., Dellavalle R.P., Margolis D.J., Marks R., Naldi L., Weinstock M. A., Wulf S.K., Michaud C., Murray C.J. L., Naghavi M. The global burden of skin disease in 2010: An analysis of the prevalence and impact of skin conditions. *J. Invest. Dermatol.*, **2014**, *134*(6), 1527–1534. DOI: [10.1038/jid.2013.446](https://doi.org/10.1038/jid.2013.446)
9. Pianalto K.M., Alspaugh J.A. New horizons in antifungal therapy. *J. Fungi*, **2016**, *2*, 1–24. DOI: [10.3390/jof2040026](https://doi.org/10.3390/jof2040026)
10. Brown G.D., Denning D.W., Gow N.A.R., Levitz S.M., Netea M.G., White T.C. Hidden killers: human fungal infections. *Sci. Transl. Med.*, **2012**, *4*, 165rv13. DOI: [10.1126/scitranslmed.3004404](https://doi.org/10.1126/scitranslmed.3004404)
11. Diekema D., Arbefeville S., Boyken L., Kroeger J., Pfaller M. The changing epidemiology of healthcare-associated candidemia over three decades. *Diagn. Microbiol. Infect. Dis.*, **2012**, *73*, 45–48. DOI: [10.1016/j.diagmicrobio.2012.02.001](https://doi.org/10.1016/j.diagmicrobio.2012.02.001)

12. Marr K.A., Schlamm H.T., Herbrecht R., Rottinghauscott S.T., Bow E.J., Cornely O.A., Heinz W.J., Jagannatha S., Koh L.P., Kontoyiannis D.P., Lee D-G., Nucci M., Pappas P.G., Slavin M.A., Queiroz-Telles F., Selleslag D., Walsh T.J., Wingard J.R., Maertenset J.A. Combination antifungal therapy for invasive aspergillosis. *Ann. Intern. Med.*, **2015**, *162*, 81–89. DOI: 10.7326/M13-2508
13. Denning D.W., Hope W.W. Therapy for fungal diseases: opportunities and priorities. *Trends Microbiol.*, **2010**, *18*, 195–204. DOI: 10.1016/j.tim.2010.02.004
14. Castelli M.V., Butassi E., Monteiro M.C., Svetaz L.A., Vicente F., Susana A., Zacchino S.A. Novel antifungal agents: a patent review (2011-present). *Expert Opin. Ther. Pat.*, **2014**, *24*, 1–16. DOI: 10.1517/13543776.2014.876993
15. Thornton C.R. Detection of the 'Big Five' mold killers of humans: *Aspergillus*, *Fusarium*, *Lomentospora*, *Scedosporium* and *Mucormycetes*. *Adv. Appl. Microbiol.*, **2020**, *110*, 1–61. DOI: 10.1016/bs.aambs.2019.10.003
16. Vandeputte P., Ferrari S., Coste A.T. Antifungal resistance and new strategies to control fungal infections. *Int. J. Microbiol.*, **2012**, *26*. ID 713687. DOI: 10.1155/2012/713687.
17. Антимикробные и противогрибковые лекарственные средства/ Под ред. Ю.В. Немыгина. М.: Ремедиум, **2002**. С. 57–59.
18. Машковский М.Д. *Лекарства XX века*. М.: Новая Волна, **1998**. С. 150, 159–161.
19. Машковский М.Д. *Лекарственные средства*: в 2 т. 14-е изд. М.: Новая Волна, **2000**. Т. 2. С. 352-366.
20. *Регистр лекарственных средств России. Пациент*/ Под ред. Г.Л. Вышковского. М.: РЛС–2006, **2005**. С. 218-221. [Справочник лекарственных средств РЛС [Reference book of drugs (in Russ.)]. URL: <https://www.rlsnet.ru>]
21. Perfect J.R. Is there an emerging need for new antifungals? *Expert Opin. Emerg. Drugs*, **2016**, *21*, 129–131. DOI: 10.1517/14728214.2016.1155554
22. Pierce C.G., Srinivasan A., Uppuluri P., Ramasubramanian A.K., Lopez-Ribot J.L., Antifungal therapy with an emphasis on biofilms. *Curr. Opin. Pharmacol.*, **2013**, *13*, 726–730. DOI: 10.1016/j.coph.2013.08.008
23. Ostrosky-Zeichner, L., Casadevall, A., Galgiani, J.N., Odds, F.C., Rex, J.H., An insight into the antifungal pipeline: selected new molecules and beyond. *Nat. Rev. Drug Discov.*, **2010**, *9*, 719–727. DOI: 10.1038/nrd3074
24. Denning D.W., Bromley M.J. How to bolster the antifungal pipeline. *Science*, **2015**, *347*, 1414–1416. DOI: 10.1126/science.aaa6097
25. Liu B., Stevens-Green R., Johal D., Buchanan R., Geddes-McAlister J. Fungal pathogens of cereal crops: Proteomic insights into fungal pathogenesis, host defense, and resistance. *J. Plant Physiol.*, **2022**, *269*, 153593. DOI: 10.1016/j.jplph.2021.153593
26. Nami S., Aghebati-Maleki A., Morovati H., Aghebati-Maleki L. Current antifungal drugs and immunotherapeutic approaches as promising strategies to treatment of fungal diseases. *Biomed. Pharmacother.*, **2019**, *110*, 857–868. DOI: 10.1016/j.biopha.2018.12.009.
27. Scorzoni L., Sangalli-Leite F., de Lacorte Singulani J., Alves de Paula e Silva A.C., Costa-Orlandi C.B., Fusco-Almeida A.M., Soares Mendes-Giannini M.J. Searching new antifungals: The use of in vitro and in vivo methods for evaluation of natural compounds. *J. Microbiol. Methods*, **2016**, *123*, 68–78. DOI: 10.1016/j.mimet.2016.02.005
28. Arif T., Bhosale J.D., Kumar N., Mandal T.K., Bendre R.S., Lavekar G.S., Dabur R. Natural products–antifungal agents derived from plants. *J. Asian Nat. Prod. Res.*, **2009**, *11*(7), 621–638. DOI: 10.1080/10286020902942350
29. Kumar A, Khan F, Saikia D. Exploration of medicinal plants as sources of novel anticandidal drugs. *Curr. Top. Med. Chem.*, **2019**, *19*(28), 2579–2592. DOI: 10.2174/15680266196666191025155856
30. Rajeshkumar R., Sundararaman M. Emergence of *Candida spp.* and exploration of natural bioactive molecules for anticandidal therapy-status quo. *Mycoses.*, **2012**, *55*, e60-73. DOI: 10.1111/j.1439-0507.2011.02156.x
31. Cruz M.C., Santos P.O., Barbosa A.M., de Mélo D.L., Alviano C.S., Antonioli A.R., Alviano D.S., Trindade R.C. Antifungal activity of Brazilian medicinal plants involved in popular treatment of mycoses. *J. Ethnopharmacol.*, **2007**, *111*, 409–412 DOI: 10.1016/j.jep.2006.12.005
32. Newman D.J., Cragg G.M. Natural products as sources of new drugs over the nearly four decades from 01/1981 to 09/2019. *J. Nat. Prod.*, **2020**, *83*(3), 770–803. DOI: 10.1021/acs.jnatprod.9b01285

33. Balunas M.J., Kinghorn A.D. Drug discovery from medicinal plants. *Life Sci.*, **2005**, *78*, 431-441. DOI: [10.1016/j.lfs.2005.09.012](https://doi.org/10.1016/j.lfs.2005.09.012)
34. Trejo W.H., Bennett R.E. *Streptomyces nodosus* sp.n., the amphotericin producing organism. *J. Bacteriol.*, **1963**, *85*, 436-439. DOI: [10.1128/jb.85.2.436-439.1963](https://doi.org/10.1128/jb.85.2.436-439.1963)
35. Jarvis B., Figgitt D.P., Scott L.J. Micafungin. *Drugs*, **2004**, *64*, 969–982. DOI: [10.2165/00003495-200464090-00004](https://doi.org/10.2165/00003495-200464090-00004)
36. Abruzzo G.K., Gill C.J., Flattery A.M., Kong L., Leighton C., Smith J.G., Pikounis V.B., Bartizal K., Rosen H. Efficacy of the echinocandin caspofungin against disseminated aspergillosis and candidiasis in cyclophosphamide-induced immunosuppressed mice. *Antimicrob. Agents Chemother.*, **2000**, *44*, 2310–2318. DOI: [10.1128/AAC.44.9.2310-2318.2000](https://doi.org/10.1128/AAC.44.9.2310-2318.2000)
37. Thomson R.H. *Naturally Occuring Quinones*. New York: Chapman & Hall, **1987**. P. 345-524.
38. Duval J., Pecher V., Poujol M., Lesellier E. Research advances for the extraction, analysis and uses of anthraquinones: a review. *Ind. Crops Prod.*, **2016**, *94*, 812-833. DOI: [10.1016/j.indcrop.2016.09.056](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.09.056)
39. Diaz-Muñoz G., Miranda I.L., Sartori S.K., de Rezende D.C., Diaz M.A.N. Anthraquinones: an overview. In the book: *Studies in Natural Products Chemistry*. **2018**, 313–338. DOI: [10.1016/b978-0-444-64056-7.00011-8](https://doi.org/10.1016/b978-0-444-64056-7.00011-8)
40. Hussain H., Al-Harrasi A., Green I.R., Hassan Z., Ahmed I. Recent advances in the chemistry and biology of natural dimeric quinones. In the book: *Studies in Natural Products Chemistry*, **2015**, *46*, Chapter 10, 447-517. DOI: [10.1016/B978-0-444-63462-7.00010-5](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63462-7.00010-5)
41. Харламова Т.В. Идентификация новых производных антрахинона с антибактериальной активностью. *Хим. журн. Казахстана*, **2020**, *3*, 122–153.
42. Patel O.P.S., Beteck R.M., Legoabe L.J. Antimalarial application of quinones: a recent update. *Eur. J. Med. Chem.*, **2021**, *210*, 113084. DOI: [10.1016/j.ejmech.2020.113084](https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2020.113084)
43. Vyas P., Yadav D.K., Khandelwal P. *Tectona grandis* (teak) – a review on its phytochemical and therapeutic potential. *Nat. Prod. Res.*, **2019**, *33(16)*, 2338–2354. DOI: [10.1080/14786419.2018.1440217](https://doi.org/10.1080/14786419.2018.1440217)
44. Bode O., Prinsloo G. Ethnobotany, phytochemistry and pharmacological significance of the genus *Bulbine* (*Asphodelaceae*). *J. Ethnopharmacol.*, **2020**, *260*, 112986. DOI: [10.1016/j.jep.2020.112986](https://doi.org/10.1016/j.jep.2020.112986)
45. Silva L.N., Zimmer K.R., Macedo A.J., Trentin D.S. Plant natural products targeting bacterial virulence factors. *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 9162–236. DOI: [10.1021/acs.chemrev.6b00184](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00184)
46. Genilloud O. Natural products discovery and potential for new antibiotics. *Cur. Opin. Microbiol.*, **2019**, *51*, 81–87. DOI: [10.1016/j.mib.2019.10.012](https://doi.org/10.1016/j.mib.2019.10.012)
47. Dai J., Han R., Xu Y., Li N., Wang J., Dan W. *Recent progress of antibacterial natural products: future antibiotics candidates*. *Bioorg. Chem.*, **2020**, *101*, 103922. DOI: [10.1016/j.bioorg.2020.103922](https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2020.103922)
48. Singh R., Chauhan S.M. 9,10-Anthraquinones, other biologically active compounds from the genus *Rubia*. *Chem. Biodiversity*, **2004**, *1*, 1241–1264. DOI: [10.1002/cbdv.200490088](https://doi.org/10.1002/cbdv.200490088)
49. Zhang J., Xin H., Xu Y., Shen Y., He Y-Q., Hsien-Yeh, Lin B., Song H., Juan-Liu, Yang H. Qin L., Zhang Q., Du J. *Morinda officinalis* How. – a comprehensive review of traditional uses, phytochemistry and pharmacology. *J. Ethnopharmacol.*, **2018**, *213*, 230–255. DOI: [10.1016/j.jep.2017.10.028](https://doi.org/10.1016/j.jep.2017.10.028)
50. Baruah A., Bordoloi M., Baruah P.H.D. Aloe vera: a multipurpose industrial crop. *Ind. Crops Prod.*, **2016**, *94*, 951–963. DOI: [10.1016/j.indcrop.2016.08.034](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.08.034)
51. Akaberi M., Sobhani Z., Javadi B., Sahebkar A., Emami S.A. Therapeutic effects of *Aloe spp.* in traditional and modern medicine: a review. *Biomed. Pharmacother.*, **2016**, *84*, 759–772. DOI: [10.1016/j.biopha.2016.09.096](https://doi.org/10.1016/j.biopha.2016.09.096)
52. Radha M.H., Laxmipriya N.P. Evaluation of biological properties and clinical effectiveness of *Aloe vera*: a systematic review. *J. Tradit. Complement. Med.*, **2014**, *5(1)*, 21–26. DOI: [10.1016/j.jtcme.2014.10.006](https://doi.org/10.1016/j.jtcme.2014.10.006)
53. Majumder R., Das C. K., Mandal M. *Lead bioactive compounds of Aloe vera as potential anticancer agent*. *Pharmacol. Res.*, **2019**, *148*, 104416. DOI: [10.1016/j.phrs.2019.104416](https://doi.org/10.1016/j.phrs.2019.104416)
54. Adetunji T.L., Olisah C., Adegaju O.D., Olawale F., Adetunji A.E., Siebert F., Siebert S. The genus *Aloe*: a bibliometric analysis of global research outputs (2001–2020) and summary of recent research reports on its biological activities. *S. Afr. J. Bot.*, **2022**. DOI: [10.1016/j.sajb.2022.01.030](https://doi.org/10.1016/j.sajb.2022.01.030)

55. Yadav J.P., Arya V., Yadav S., Panghal M., Kumar S., Dhankhar S. *Cassia occidentalis* L.: a review on its ethnobotany, phytochemical and pharmacological profile. *Fitoterapia*, **2010**, *81*(4), 223–230. DOI: 10.1016/j.fitote.2009.09.008
56. Sharma A., Kumar A., Jaitak V. Pharmacological and chemical potential of *Cassia fistula* L. - a critical review. *J. Herb. Med.*, **2021**, *26*, 100407. DOI: 10.1016/j.hermed.2020.100407
57. Nekkaa A., Benaissa A., Mutelet F., Canabady-Rochelle L. *Rhamnus alaternus* plant: extraction of bioactive fractions and evaluation of their pharmacological and pPhytochemical properties. *Antioxidants*, **2021**, *10*(2), 300. DOI: 10.3390/antiox10020300
58. Zargar B.A., Masoodi M.H., Ahmed B., Ganie S.A. Phytoconstituents and therapeutic uses of *Rheum emodi wall. ex Meissn. Food Chem.*, **2011**, *128*(3), 585–589. DOI: 10.1016/j.foodchem.2011.03.083
59. Rokaya M.B., Münzbergová Z., Timsina B., Bhattarai K.R. *Rheum australe* D. Don: a review of its botany, ethnobotany, phytochemistry and pharmacology. *J. Ethnopharmacol.*, **2012**, *141*(3), 761–774. DOI: 10.1016/j.jep.2012.03.048
60. Ghorbani A., Amiri M.S., Hosseini A. Pharmacological properties of *Rheum turkestanicum* Janisch. *Heliyon*, **2019**, *5*(6), e01986. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e01986
61. Zheng Q., Wu H., Guo J., Nan H., Chen S., Yang J., Xu X. Review of rhubarbs: chemistry and pharmacology. *Chin. Herb. Med.*, **2013**, *5*(1), 9–32. DOI: 10.7501/j.issn.1674-6384.2013.01.003
62. Bello O.M., Fasinu P.S., Bello O.E., Ogbesejana A.B., Adetunji C.O., Dada A.O., Ibitoye O.S., Aloko S., Oguntoye O.S. Wild vegetable *Rumex acetosa* Linn.: its ethnobotany, pharmacology and phytochemistry – a review. *S. Afr. J. Bot.*, **2019**, *125*, 149–160. DOI: 10.1016/j.sajb.2019.04.018
63. Wegiera M., Smolarz H.D., Wianowska D., Dawidowicz A.L. Anthracene derivatives in some species of *Rumex* L. genus. *Acta Soc. Bot. Pol.*, **2007**, *76*, 103–108. DOI: 10.5586/asbp.2007.013
64. Vasas A., Orbán-Gyapai O., Hohmann J. The genus *Rumex*: review of traditional uses, phytochemistry and pharmacology. *J. Ethnopharmacol.*, **2015**, *175*, 198–228. DOI: 10.1016/j.jep.2015.09.001
65. Saddiqe Z., Naem I., Maimoona A. A review of the antibacterial activity of *Hypericum perforatum* L. *J. Ethnopharmacol.*, **2010**, *131*(3), 511–521. DOI: 10.1016/j.jep.2010.07.034
66. Su S., Wu J., Gao Y., Luo Y., Yang D., Wang P. The pharmacological properties of chrysophanol, the recent advances. *Biomed. Pharmacother.*, **2020**, *125*, 110002. DOI: 10.1016/j.biopha.2020.110002
67. Semwal R.B., Semwal D.K., Combrinck S., Viljoen A. Emodin - a natural anthraquinone derivative with diverse pharmacological activities. *Phytochemistry*, **2021**, *190*, 112854. DOI: 10.1016/j.phytochem.2021.112854
68. Li X., Liu Y., Chu S., Yang S., Peng Y., Ren S., Wen B., Chen N. Physcion and physcion 8-O- $\beta$ -glucopyranoside: a review of their pharmacology, toxicities and pharmacokinetics. *Chem.-Biol. Interact.*, **2019**, *310*, 108722. DOI: 10.1016/j.cbi.2019.06.035
69. Kosalec I., Kremer K.D., Locatelli M., Epifano F., Genovese S., Carlucci G., Randic M., Končić M.Z. Anthraquinone profile, antioxidant and antimicrobial activity of bark extracts of *Rhamnus alaternus*, *R. fallax*, *R. intermedia* and *R. pumila*. *Food Chem.*, **2013**, *136*, 335–341. DOI: 10.1016/j.foodchem.2012.08.026
70. Agarwal S.K., Singh S.S., Verma S., Kumar S. Antifungal activity of anthraquinone derivatives from *Rheum emodi*. *J. Ethnopharmacol.*, **2000**, *72*(1–2), 43–46. DOI: 10.1016/S0378-8741(00)00195-1
71. Kong W.J., Wang J.B., Jin C., Zhao Y.L., Dai C.M., Xiao X.H., Li Z.L. Effect of emodin on *Candida albicans* growth investigated by microcalorimetry combined with chemometric analysis. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2009**, *83*(6), 1183–1190 DOI: 10.1007/s00253-009-2054-0
72. Friedman M., Xu A., Lee R., Nguyen D.N., Phan T.A., Hamada S.M. Panchel R., Tam C.C., Kim J.H., Cheng L.W., Land K.M. The inhibitory activity of anthraquinones against pathogenic protozoa, bacteria, and fungi and the relationship to structure. *Molecules*, **2020**, *25*(13), 3101. DOI: 10.3390/molecules25133101.
73. Janeczko M., Mas Yk.M., Kubiński K., Golczyk H. Emodin, a natural inhibitor of protein kinase CK2, suppresses growth, hyphal development, and biofilm formation of, *Candida albicans*. *Yeast*, **2017**, *34*(6), 253–265. DOI: 10.1002/ya.3230
74. Janeczko M. Emodin reduces the activity of (1,3)- $\beta$ -D-glucan synthase from *Candida albicans* and does not interact with caspofungina. *Pol. J. Microbiol.*, **2018**, *67*, 463–470. DOI: 10.21307/pjm-2018-054



75. Wiederhold N.P. The antifungal arsenal: alternative drugs and future targets. *Int. J. Antimicrob. Agents*, **2018**, *51*(3), 333–339. DOI: 10.1016/j.ijantimicag.2017.09.002
76. Kengne I.C., Feugap L.D.T., Njouendou A.J., Ngnokam C.D.J., Djamalladine M.D., Ngnokam D., Voutquenne-Nazabadioko L., Tamkou J.D. *Antibacterial, antifungal and antioxidant activities of whole plant chemical constituents of Rumex abyssinicus*. *BMC Complement. Med. Ther.*, **2021**, *21*(1), 164. DOI: 10.1186/s12906-021-03325-y
77. Rolta R., Kumar V., Sourirajan A., Upadhyay N.K., Dev K. Bioassay guided fractionation of rhizome extract of *Rheum emodi* wall as bioavailability enhancer of antibiotics against bacterial and fungal pathogens. *J. Ethnopharmacol.*, **2020**, *257*, 112867. DOI: 10.1016/j.jep.2020.112867
78. Liu J.Y., Song Y.C., Zhang Z., Wang L., Guo Z.J., Zou W.X., Tan R.X. *Aspergillus fumigatus* CY018, an endophytic fungus in *Cynodon dactylon* as a versatile producer of new and bioactive metabolite. *J. Biotechnol.*, **2004**, *114*, 279–287. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2004.07.008
79. Tamokou D., Tala M.F., Wabo H.K., Kuate J.R., Tane P. Antimicrobial activities of methanol extract and compounds from stem bark of *Vismia rubescens*. *J. Ethnopharmacol.*, **2009**, *124*, 571–575. DOI: 10.1016/j.jep.2009.04.062
80. Zheng Y., Huang W., Yoo J.G., Ebersole J.L., Huang C.B. Antibacterial compounds from *Siraitia grosvenorii* leaves. *Nat. Prod. Res.*, **2011**, *25*, 890–897. DOI: 10.1080/14786419.2010.490212
81. Ma W., Liu C., Li J., Hao M., Ji Y., Zeng X. The effects of aloe emodin-mediated antimicrobial photodynamic therapy on drug-sensitive and resistant *Candida albicans*. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2020**, *19*(4), 485–494. DOI: 10.1039/c9pp00352e
82. Brilhante R.S.N., Araújo G.S., Fonseca X.M.Q.C., Morgana de Melo Guedes G., Aguiar L., Castelo-Branco D.S.C.M., Cordeiro R.A., Sidrim J.J.C., Neto W.A.P., Rocha M.F.G. Antifungal effect of anthraquinones against *Cryptococcus neoformans*: detection of synergism with amphotericin B. *Medical. Mycology*, **2021**, *59*(6), 564–570. DOI: 10.1093/mmy/myaa081
83. Rossato L., Loreto E.S., Venturini T.P., Azevedo M.I., Al-Hatmi A.M.S., Santurio J.M., Alves S.H. In vitro evaluation of antifungal combination against *Cryptococcus neoformans*. *Diagn. Microbiol. Infect. Dis.*, **2019**, *94*, 155–156. DOI: 10.1016/j.diagmicrobio.2018.12.003

## References

1. Wiederhold N.P. The antifungal arsenal: alternative drugs and future targets. *Int. J. Antimicrob. Agents*. **2018**, *51*, 333–339. DOI: 10.1016/j.ijantimicag.2017.09.002
2. Campoy S., Adrio J.L. Antifungals. *Biochem. Pharmacol.*, **2017**, *133*, 86–96. DOI: 10.1016/j.bcp.2016.11.019
3. Atlas gribovyyh zabolevanij. Pod red. K.A. Kaufman, D.L. Mandella. Per. s angl. pod red. Ju.V. Sergeeva. M.: GJeOTAR-Media. 2010. 240 s. (in Russ)
4. Kul'ko A.B. Spektr vzbuditelej glubokih mikofov cheloveka. *Onkogematologija*. 2012, *3*, 55–61. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/spektr-vzbuditeley-glubokih-mikofov-cheloveka> (data obrashhenija: 05.01.2022). (in Russ)
5. Roemer T., Krysan D.J. Antifungal drug development: challenges, unmet clinical needs, and new approaches. *Cold Spring Harb. Perspect. Med.*, **2014**, *4*, a019703. DOI: 10.1101/cshperspect.a019703
6. Seyedmousavi S., Rafati H., Ilkit M., Tolooe A., Hedayati M.T., Verweij P. *Systemic antifungal agents: current status and projected future developments*. *Methods Mol. Biol.*, **2017**, *1508*, 107–139. DOI: 10.1007/978-1-4939-6515-1\_5.
7. Malik E.M., Müller C.E. Anthraquinones as pharmacological tools and drugs. *Med. Res. Rev.*, **2016**, *36* (4), 705–748. DOI: 10.1002/med.21391
8. Hay R.J., Johns N.E., Williams H.C., Bolliger I.W., Dellavalle R.P., Margolis D.J., Marks R., Naldi L., Weinstock M. A., Wulf S.K., Michaud C., Murray C.J. L., Naghavi M. The global burden of skin disease in 2010: an analysis of the prevalence and impact of skin conditions. *J. Invest. Dermatol.*, **2014**, *134*(6), 1527–1534. DOI: 10.1038/jid.2013.446
9. Pianalto K.M., Alspaugh J.A. New horizons in antifungal therapy. *J. Fungi*, **2016**, *2*, 1–24. DOI: 10.3390/jof2040026
10. Brown G.D., Denning D.W., Gow N.A.R., Levitz S.M., Netea M.G., White T.C. Hidden killers: human fungal infections. *Sci. Transl. Med.*, **2012**, *4*, 165rv13. DOI: 10.1126/scitranslmed.3004404

11. Diekema D., Arbefeville S., Boyken L., Kroeger J., Pfaller M. The changing epidemiology of healthcare-associated candidemia over three decades. *Diagn. Microbiol. Infect. Dis.*, **2012**, 73, 45–48. DOI: 10.1016/j.diagmicrobio.2012.02.001
12. Marr K.A., Schlamm H.T., Herbrecht R., Rottinghauscott S.T., Bow E.J., Cornely O.A., Heinz W.J., Jagannatha S., Koh L.P., Kontoyiannis D.P., Lee D-G., Nucci M., Pappas P.G., Slavin M.A., Queiroz-Telles F., Selleslag D., Walsh T.J., Wingard J.R., Maertenset J.A. Combination antifungal therapy for invasive aspergillosis. *Ann. Intern. Med.*, **2015**, 162, 81–89. DOI: 10.7326/M13-2508
13. Denning D.W., Hope W.W. Therapy for fungal diseases: opportunities and priorities. *Trends Microbiol.*, **2010**, 18, 195–204. DOI: 10.1016/j.tim.2010.02.004
14. Castelli M.V., Butassi E., Monteiro M.C., Svetaz L.A., Vicente F., Susana A., Zacchino S.A. Novel antifungal agents: a patient review (2011-present). *Expert Opin. Ther. Pat.*, **2014**, 24, 1–16. DOI: 10.1517/13543776.2014.876993
15. Thornton C.R. Detection of the 'Big Five' mold killers of humans: *Aspergillus*, *Fusarium*, *Lomentospora*, *Scedosporium* and *Mucormyces*. *Adv. Appl. Microbiol.*, **2020**, 110, 1–61. DOI: 10.1016/bs.aambs.2019.10.003
16. Vandeputte P., Ferrari S., Coste A.T. Antifungal resistance and new strategies to control fungal infections. *Int. J. Microbiol.*, **2012**, 26. ID 713687. DOI: 10.1155/2012/713687.
17. *Antimikrobnye i protivogribovnye lekarstvennye sredstva.* / Pod red. Ju.V. Nemytina. M.: Remedium, **2002**. S. 57–59. (in Russ)
18. Mashkovskij M.D. *Lekarstva XX veka.* M.: Novaja Volna, **1998**. S. 150, 159-161. (in Russ)
19. Mashkovskij M.D. *Lekarstvennye sredstva: v 2 t. 14-e izd.* M.: Novaja Volna, **2000**. T. 2. S. 352-366. (in Russ)
20. *Registr lekarstvennyh sredstv Rossii.* Pacient/ Pod red. G.L. Vyshkovskogo.- M.: RLS–2006, 2005. S. 218-221. [Spravochnik lekarstvennyh sredstv RLS [Reference book of drugs (in Russ.)]. URL: <https://www.rlsnet.ru>] (in Russ)
21. Perfect J.R. Is there an emerging need for new antifungals? *Expert Opin. Emerg. Drugs*, **2016**, 21, 129–131. DOI: 10.1517/14728214.2016.1155554
22. Pierce C.G., Srinivasan A., Uppuluri P., Ramasubramanian A.K., Lopez-Ribot J.L., Antifungal therapy with an emphasis on biofilms. *Curr. Opin. Pharmacol.*, **2013**, 13, 726-730. DOI: 10.1016/j.coph.2013.08.008
23. Ostrosky-Zeichner, L., Casadevall, A., Galgiani, J.N., Odds, F.C., Rex, J.H., An insight into the antifungal pipeline: selected new molecules and beyond. *Nat. Rev. Drug Discov.*, **2010**, 9, 719-727. DOI: 10.1038/nrd3074
24. Denning D.W., Bromley M.J. How to bolster the antifungal pipeline. *Science*, **2015**, 347,1414–1416. DOI: 10.1126/science.aaa6097
25. Liu B., Stevens-Green R., Johal D., Buchanan R., Geddes-McAlister J. Fungal pathogens of cereal crops: proteomic insights into fungal pathogenesis, host defense, and resistance. *J. Plant Physiol.*, **2022**, 269, 153593. DOI: 10.1016/j.jplph.2021.153593
26. Nami S., Aghebati-Maleki A., Morovati H., Aghebati-Maleki L. Current antifungal drugs and immunotherapeutic approaches as promising strategies to treatment of fungal diseases. *Biomed. Pharmacother.*, **2019**, 110, 857–868. DOI: 10.1016/j.biopha.2018.12.009.
27. Scorzoni L., Sangalli-Leite F., de Lacorte Singulani J., Alves de Paula e Silva A.C., Costa-Orlandi C.B., Fusco-Almeida A.M., Soares Mendes-Giannini M.J. Searching new antifungals: the use of in vitro and in vivo methods for evaluation of natural compounds. *J. Microbiol. Methods*, **2016**, 123, 68–78. DOI: 10.1016/j.mimet.2016.02.005
28. Arif T., Bhosale J.D., Kumar N., Mandal T.K., Bendre R.S., Lavekar G.S., Dabur R. Natural products–antifungal agents derived from plants. *J. Asian Nat. Prod. Res.*, **2009**, 11(7), 621–638. DOI: 10.1080/10286020902942350
29. Kumar A, Khan F, Saikia D. Exploration of medicinal plants as sources of novel anticandidal drugs. *Curr. Top. Med. Chem.*, **2019**, 19(28), 2579–2592. DOI: 10.2174/15680266196666191025155856
30. Rajeshkumar R., Sundararaman M. Emergence of *Candida spp.* and exploration of natural bioactive molecules for anticandidal therapy-status quo. *Mycoses.*, **2012**, 55, e60-73. DOI: 10.1111/j.1439-0507.2011.02156.x
31. Cruz M.C., Santos P.O., Barbosa A.M., de Mélo D.L., Alviano C.S., Antonioli A.R., Alviano D.S., Trindade R.C. Antifungal activity of Brazilian medicinal plants involved in popular treatment of mycoses. *J. Ethnopharmacol.*, **2007**, 111, 409–412 DOI: 10.1016/j.jep.2006.12.005



32. Newman D.J., Cragg G.M. Natural products as sources of new drugs over the nearly four decades from 01/1981 to 09/2019. *J. Nat. Prod.*, **2020**, 83(3), 770–803. DOI: 10.1021/acs.jnatprod.9b01285
33. Balunas M.J., Kinghorn A.D. Drug discovery from medicinal plants. *Life Sci.*, **2005**, 78, 431–441. DOI: 10.1016/j.lfs.2005.09.012
34. Trejo W.H., Bennett R.E. *Streptomyces nodosus* sp.n., the amphotericin producing organism. *J. Bacteriol.*, **1963**, 85, 436–439. DOI: 10.1128/jb.85.2.436-439.1963
35. Jarvis B., Figgitt D.P., Scott L.J. Micafungin. *Drugs*, **2004**, 64, 969–982. DOI: 10.2165/00003495-200464090-00004
36. Abruzzo G.K., Gill C.J., Flattery A.M., Kong L., Leighton C., Smith J.G., Pikounis V.B., Bartizal K., Rosen H. Efficacy of the echinocandin caspofungin against disseminated aspergillosis and candidiasis in cyclophosphamide-induced immunosuppressed mice. *Antimicrob. Agents Chemother.*, **2000**, 44, 2310–2318. DOI: 10.1128/AAC.44.9.2310-2318.2000
37. Thomson R.H. *Naturally Occuring Quinones*. New York: Chapman & Hall, **1987**. P. 345–524.
38. Duval J., Pecher V., Poujol M., Lesellier E. Research advances for the extraction, analysis and uses of anthraquinones: a review. *Ind. Crops Prod.*, **2016**, 94, 812–833. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.09.056
39. Diaz-Muñoz G., Miranda I.L., Sartori S.K., de Rezende D.C., Diaz M.A.N. Anthraquinones: an overview. In the book: *Studies in Natural Products Chemistry*. **2018**, 313–338. DOI:10.1016/b978-0-444-64056-7.00011-8
40. Hussain H., Al-Harrasi A., Green I.R., Hassan Z., Ahmed I. Recent advances in the chemistry and biology of natural dimeric quinones. In the book: *Studies in Natural Products Chemistry*, **2015**, 46, Chapter 10, 447–517. DOI: 10.1016/B978-0-444-63462-7.00010-5
41. Harlamova T.V. Identifikacija novyh proizvodnyh antrahinona s antibakterial'noj aktivnost'ju. *Him. zhurn. Kazahstana*, **2020**, 3, 122–153. (in Russ)
42. Patel O.P.S., Beteck R.M., Legoabe L.J. Antimalarial application of quinones: a recent update. *Eur. J. Med. Chem.*, **2021**, 210, 113084. DOI: 10.1016/j.ejmech.2020.113084
43. Vyas P., Yadav D.K., Khandelwal P. *Tectona grandis* (teak) – a review on its phytochemical and therapeutic potential. *Nat. Prod. Res.*, **2019**, 33(16), 2338–2354. DOI: 10.1080/14786419.2018.1440217
44. Bode O., Prinsloo G. Ethnobotany, phytochemistry and pharmacological significance of the genus *Bulbine* (*Asphodelaceae*). *J. Ethnopharmacol.*, **2020**, 260, 112986. DOI: 10.1016/j.jep.2020.112986
45. Silva L.N., Zimmer K.R., Macedo A.J., Trentin D.S. Plant natural products targeting bacterial virulence factors. *Chem Rev.*, **2016**, 116, 9162–9236. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00184
46. Genilloud O. Natural products discovery and potential for new antibiotics. *Current Opinion in Microbiology*, **2019**, 51, 81–87. DOI: 10.1016/j.mib.2019.10.012
47. Dai J., Han R., Xu Y., Li N., Wang J., Dan W. Recent progress of antibacterial natural products: future antibiotics candidates. *Bioorg. Chem.*, **2020**, 101, 103922. DOI: 10.1016/j.bioorg.2020.103922
48. Singh R., Chauhan S.M. 9,10-Anthraquinones, other biologically active compounds from the genus *Rubia*. *Chem. Biodiversity*, **2004**, 1, 1241–1264. DOI: 10.1002/cbdv.200490088
49. Zhang J., Xin H., Xu Y., Shen Y., He Y.-Q., Hsien-Yeh, Lin B., Song H., Juan-Liu, Yang H. Qin L., Zhang Q., Du J. *Morinda officinalis* How. – a comprehensive review of traditional uses, phytochemistry and pharmacology. *J. Ethnopharmacol.*, **2018**, 213, 230–255. DOI: 10.1016/j.jep.2017.10.028
50. Baruah A., Bordoloi M., Baruah P.H.D. *Aloe vera*: A multipurpose industrial crop. *Ind. Crops Prod.*, **2016**, 94, 951–963. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.08.034
51. Akaberi M., Sobhani Z., Javadi B., Sahebkar A., Emami S.A. Therapeutic effects of *Aloe spp.* in traditional and modern medicine: a review. *Biomed. Pharmacother.*, **2016**, 84, 759–772. DOI: 10.1016/j.biopha.2016.09.096
52. Radha M.H., Laxmipriya N.P. Evaluation of biological properties and clinical effectiveness of *Aloe vera*: a systematic review. *J. Tradit. Complement. Med.*, **2014**, 5(1), 21–26. DOI: 10.1016/j.jtcm.2014.10.006

53. Majumder R., Das C. K., Mandal M. Lead bioactive compounds of Aloe vera as potential anticancer agent. *Pharmacol. Res.*, **2019**, *148*, 104416. DOI: [10.1016/j.phrs.2019.104416](https://doi.org/10.1016/j.phrs.2019.104416)
54. Adetunji T.L., Olisah C., Adegbaolu O.D., Olawale F., Adetunji A.E., Siebert F., Siebert S. The genus *Aloe*: a bibliometric analysis of global research outputs (2001–2020) and summary of recent research reports on its biological activities. *S. Afr. J. Bot.*, **2022**. DOI: [10.1016/j.sajb.2022.01.030](https://doi.org/10.1016/j.sajb.2022.01.030)
55. Yadav J.P., Arya V., Yadav S., Panghal M., Kumar S., Dhankhar S. *Cassia occidentalis* L.: a review on its ethnobotany, phytochemical and pharmacological profile. *Fitoterapia*, **2010**, *81*(4), 223–230. DOI: [10.1016/j.fitote.2009.09.008](https://doi.org/10.1016/j.fitote.2009.09.008)
56. Sharma A., Kumar A., Jaitak V. Pharmacological and chemical potential of *Cassia fistula* L. - a critical review. *J. Herb. Med.*, **2021**, *26*, 100407. DOI: [10.1016/j.hermed.2020.100407](https://doi.org/10.1016/j.hermed.2020.100407)
57. Nekkaa A., Benaissa A., Mutelet F., Canabady-Rochelle L. *Rhamnus alaternus* plant: extraction of bioactive fractions and evaluation of their pharmacological and phytochemical properties. *Antioxidants*, **2021**, *10*(2), 300. DOI: [10.3390/antiox10020300](https://doi.org/10.3390/antiox10020300)
58. Zargar B.A., Masoodi M.H., Ahmed B., Ganie S.A. Phytoconstituents and therapeutic uses of *Rheum emodi* wall. ex Meissn. *Food Chem.*, **2011**, *128*(3), 585–589. DOI: [10.1016/j.foodchem.2011.03.083](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.03.083)
59. Rokaya M.B., Münzbergová Z., Timsina B., Bhattarai K.R. *Rheum australe* D. Don: a review of its botany, ethnobotany, phytochemistry and pharmacology. *J. Ethnopharmacol.*, **2012**, *141*(3), 761–774. DOI: [10.1016/j.jep.2012.03.048](https://doi.org/10.1016/j.jep.2012.03.048)
60. Ghorbani A., Amiri M.S., Hosseini A. Pharmacological properties of *Rheum turkestanicum* Janisch. *Heliyon*, **2019**, *5*(6), e01986. DOI: [10.1016/j.heliyon.2019.e01986](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01986)
61. Zheng Q., Wu H., Guo J., Nan H., Chen S., Yang J., Xu X. Review of rhubarbs: chemistry and pharmacology. *Chin. Herb. Med.*, **2013**, *5*(1), 9–32. DOI: [10.7501/j.issn.1674-6384.2013.01.003](https://doi.org/10.7501/j.issn.1674-6384.2013.01.003)
62. Bello O.M., Fasinu P.S., Bello O.E., Ogbesejana A.B., Adetunji C.O., Dada A.O., Ibitoye O.S., Aloko S., Oguntoye O.S. Wild vegetable *Rumex acetosa* Linn.: its ethnobotany, pharmacology and phytochemistry – a review. *S. Afr. J. Bot.*, **2019**, *125*, 149–160. DOI: [10.1016/j.sajb.2019.04.018](https://doi.org/10.1016/j.sajb.2019.04.018)
63. Wegiera M., Smolarz H.D., Wianowska D., Dawidowicz A.L. Anthracene derivatives in some species of *Rumex* L. genus. *Acta Soc. Bot. Pol.*, **2007**, *76*, 103–108. DOI: [10.5586/asbp.2007.013](https://doi.org/10.5586/asbp.2007.013)
64. Vasas A., Orbán-Gyapai O., Hohmann J. The genus *Rumex*: review of traditional uses, phytochemistry and pharmacology. *J. Ethnopharmacol.*, **2015**, *175*, 198–228. DOI: [10.1016/j.jep.2015.09.001](https://doi.org/10.1016/j.jep.2015.09.001)
65. Saddiqe Z., Naeem I., Maimoona A. A review of the antibacterial activity of *Hypericum perforatum* L. *J. Ethnopharmacol.*, **2010**, *131*(3), 511–521. DOI: [10.1016/j.jep.2010.07.034](https://doi.org/10.1016/j.jep.2010.07.034)
66. Su S., Wu J., Gao Y., Luo Y., Yang D., Wang P. The pharmacological properties of chrysophanol, the recent advances. *Biomed. Pharmacother.*, **2020**, *125*, 110002. DOI: [10.1016/j.biopha.2020.110002](https://doi.org/10.1016/j.biopha.2020.110002)
67. Semwal R.B., Semwal D.K., Combrinck S., Viljoen A. Emodin - a natural anthraquinone derivative with diverse pharmacological activities. *Phytochemistry*, **2021**, *190*, 112854. DOI: [10.1016/j.phytochem.2021.112854](https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2021.112854)
68. Li X., Liu Y., Chu S., Yang S., Peng Y., Ren S., Wen B., Chen N. *Physcion* and *physcion 8-O-β-glucopyranoside*: a review of their pharmacology, toxicities and pharmacokinetics. *Chem.-Biol. Interact.*, **2019**, *310*, 108722 DOI: [10.1016/j.cbi.2019.06.035](https://doi.org/10.1016/j.cbi.2019.06.035)
69. Kosalec I., Kremer K.D., Locatelli M., Epifano F., Genovese S., Carlucci G., Randić M., Končić M.Z. Anthraquinone profile, antioxidant and antimicrobial activity of bark extracts of *Rhamnus alaternus*, *R. fallax*, *R. intermedia* and *R. pumila*. *Food Chem.*, **2013**, *136*, 335–341. DOI: [10.1016/j.foodchem.2012.08.026](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.08.026)
70. Agarwal S.K., Singh S.S., Verma S., Kumar S. Antifungal activity of anthraquinone derivatives from *Rheum emodi*. *J. Ethnopharmacol.*, **2000**, *72*(1–2), 43–46. DOI: [10.1016/S0378-8741\(00\)00195-1](https://doi.org/10.1016/S0378-8741(00)00195-1)
71. Kong W.J., Wang J.B., Jin C., Zhao Y.L., Dai C.M., Xiao X.H., Li Z.L. Effect of emodin on *Candida albicans* growth investigated by microcalorimetry combined with chemometric analysis. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2009**, *83*(6), 1183–1190 DOI: [10.1007/s00253-009-2054-0](https://doi.org/10.1007/s00253-009-2054-0)
72. Friedman M., Xu A., Lee R., Nguyen D.N., Phan T.A., Hamada S.M. Panchel R., Tam C.C., Kim J.H., Cheng L.W., Land K.M. The inhibitory activity of anthraquinones against pathogenic protozoa, bacteria, and fungi and the relationship to structure. *Molecules*, **2020**, *25*(13), 3101. DOI: [10.3390/molecules25133101](https://doi.org/10.3390/molecules25133101)

73. Janeczko M., Mas Yk.M., Kubiński K., **Golczyk H.** Emodin, a natural inhibitor of protein kinase CK2, suppresses growth, hyphal development, and biofilm formation of, *Candida albicans*. *Yeast*, **2017**, *34*(6), 253–265. DOI: [10.1002/ya.3230](https://doi.org/10.1002/ya.3230)

74. Janeczko M. Emodin reduces the activity of (1,3)- $\beta$ -D-glucan synthase from *Candida albicans* and does not interact with caspofungina. *Pol. J. Microbiol.*, **2018**, *67*, 463–470. DOI: [10.21307/pjm-2018-054](https://doi.org/10.21307/pjm-2018-054)

75. Wiederhold N.P. The antifungal arsenal: alternative drugs and future targets. *Int. J. Antimicrob. Agents*, **2018**, *51*(3), 333–339. DOI: [10.1016/j.ijantimicag.2017.09.002](https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2017.09.002)

76. Kengne I.C., Feugap L.D.T., Njouendou A.J., Ngnokam C.D.J., Djamalladine M.D., Ngnokam D., Voutquenne-Nazabadioko L., Tamokou J.D. **Antibacterial, antifungal and antioxidant activities of whole plant chemical constituents of *Rumex abyssinicus***. *BMC Complement. Med. Ther.*, **2021**, *21*(1), 164. DOI: [10.1186/s12906-021-03325-y](https://doi.org/10.1186/s12906-021-03325-y)

77. Rolta R., Kumar V., Sourirajan A., Upadhyay N.K., Dev K. Bioassay guided fractionation of rhizome extract of *Rheum emodi* wall as bioavailability enhancer of antibiotics against bacterial and fungal pathogens. *J. Ethnopharmacol.*, **2020**, *257*, 112867. DOI: [10.1016/j.jep.2020.112867](https://doi.org/10.1016/j.jep.2020.112867)

78. Liu J.Y., Song Y.C., Zhang Z., Wang L., Guo Z.J., Zou W.X., Tan R.X. *Aspergillus fumigatus* CY018, an endophytic fungus in *Cynodon dactylon* as a versatile producer of new and bioactive metabolite. *J. Biotechnol.*, **2004**, *114*, 279–287. DOI: [10.1016/j.jbiotec.2004.07.008](https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2004.07.008)

79. Tamokou D., Tala M.F., Wabo H.K., Kuate J.R., Tane P. Antimicrobial activities of methanol extract and compounds from stem bark of *Vismia rubescens*. *J. Ethnopharmacol.*, **2009**, *124*, 571–575. DOI: [10.1016/j.jep.2009.04.062](https://doi.org/10.1016/j.jep.2009.04.062)

80. Zheng Y., Huang W., Yoo J.G., Ebersole J.L., Huang C.B. Antibacterial compounds from *Siraitia grosvenorii* leaves. *Nat. Prod. Res.*, **2011**, *25*, 890–897. DOI: [10.1080/14786419.2010.490212](https://doi.org/10.1080/14786419.2010.490212)

81. Ma W., Liu C., Li J., Hao M., Ji Y., Zeng X. The effects of aloe emodin-mediated antimicrobial photodynamic therapy on drug-sensitive and resistant *Candida albicans*. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2020**, *19*(4), 485–494. DOI: [10.1039/c9pp00352e](https://doi.org/10.1039/c9pp00352e)

82. **Brilhante R.S.N., Araújo G.S., Fonseca X.M.Q.C., Morgana de Melo Guedes G., Aguiar L., Castelo-Branco D.S.C.M., Cordeiro R.A., Sidrim J.J.C., Neto W.A.P., Rocha M.F.G.** Antifungal effect of anthraquinones against *Cryptococcus neoformans*: detection of synergism with amphotericin B. *Medical Mycology*, **2021**, *59*(6), 564–570. DOI: [10.1093/mmy/myaa081](https://doi.org/10.1093/mmy/myaa081)

83. Rossato L., Loreto E.S., Venturini T.P., Azevedo M.I., Al-Hatmi A.M.S., Santurio J.M., Alves S.H. In vitro evaluation of antifungal combination against *Cryptococcus neoformans*. *Diagn. Microbiol. Infect. Dis.*, **2019**, *94*, 155–156. DOI: [10.1016/j.diagmicrobio.2018.12.003](https://doi.org/10.1016/j.diagmicrobio.2018.12.003)

## INFLUENCE OF FERTILIZERS APPLICATION ON MOBILITY OF METALS

Nursapina N.A.<sup>1,2</sup>, Matveyeva I.V.<sup>1,2</sup>, Yarovaya Y.Y.<sup>1,2</sup>, Zlobina Y.V.<sup>1,2</sup>, Shynybek B.A.<sup>1,2</sup>,  
Bakytkan B.<sup>1</sup>, Nazarkulova Sh.N.<sup>1,2\*</sup>, Ponomarenko O.I.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>al-Farabi Kazakh national University, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>Center of Physico-chemical Methods of Research and Analysis, Almaty, Kazakhstan

E-mail: [sholpan.nazarkulova@kaznu.kz](mailto:sholpan.nazarkulova@kaznu.kz)

**Abstract.** *Introduction.* Due to the application of fertilizers, not only additional pollutants are added to the soil of agricultural lands, but also the mobility of pollutants increases due to their transformation into geochemically mobile forms, which allow them to penetrate through the root system into edible parts of plants and accumulate through food chains in biological systems, including the human body. *The purpose* of this work is to study the effect of using mineral fertilizers on the species of metals in soils and prediction of their mobility. *Methodology.* Soil samples selected from the Almaty region (Baiterek village) of the Republic of Kazakhstan were studied by applying ammonium nitrate and monopotassium phosphate fertilizers. The species of metals and radionuclides (polonium-210 and lead-210) were studied according to the method of sequential extraction proposed by A. Tessier. The content of metals in solutions determined by inductively coupled plasma mass spectrometry on an Agilent 7500a spectrometer (USA). The activity concentration of polonium-210 and lead-210 were determined by alpha-beta radiometer. *Results and discussion.* In the presence of monopotassium phosphate, the proportion of the geochemically inert fraction of alkali and alkaline earth metals is lower (2.52%, 10.8%, and 5.5% for calcium, barium, and strontium, respectively) than in the case of using ammonium nitrate and in the absence of fertilizers. For heavy metals, the smallest proportion of the geochemically inert (acid-soluble) fraction was observed for the sample without the use of fertilizers (71.25% for iron, 26.84% for copper, 16.40% for zinc, and 25.96% for lead). *Conclusion.* Using the fertilizers insignificantly affects the species of alkali metals, polonium-210, and lead-210. While application of monopotassium phosphate increases the geochemical mobility of sodium and alkaline earth elements due to the transition to the water-soluble and exchangeable fractions, and heavy metals due to the transition to the exchangeable fraction.

**Key words:** metals, species, fertilizers, sequential extraction, mobility, inertness.

<i>Nursapina Nurgul Armankyzy</i>	PhD student, junior researcher, e-mail: <a href="mailto:nurgulya13@mail.ru">nurgulya13@mail.ru</a> , ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0001-5834-9932">https://orcid.org/0000-0001-5834-9932</a>
<i>Matveeva Ilona Valerievna</i>	PhD, Associate Professor, e-mail: <a href="mailto:ilona.matveyeva@kaznu.kz">ilona.matveyeva@kaznu.kz</a> , ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0002-3553-2010">https://orcid.org/0000-0002-3553-2010</a>
<i>Yarovaya Elena Yurievna</i>	PhD, Senior Lecturer, Senior Researcher, e-mail: <a href="mailto:yarovayayu@mail.ru">yarovayayu@mail.ru</a> , ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0002-8819-3227">https://orcid.org/0000-0002-8819-3227</a>
<i>Zlobina Elena Viktorovna</i>	Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, e-mail: <a href="mailto:elena.zlobina@kaznu.kz">elena.zlobina@kaznu.kz</a> , ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0003-0520-8153">https://orcid.org/0000-0003-0520-8153</a>
<i>Shynybek Balnur Abaykyzy</i>	master, junior researcher, e-mail: <a href="mailto:shynybek.balnur9227@gmail.com">shynybek.balnur9227@gmail.com</a> , ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0002-5053-7709">https://orcid.org/0000-0002-5053-7709</a>

**Citation:** Nursapina N.A., Matveyeva I.V., Yarovaya Y.Y., Zlobina Y.V., Shynybek B.A., Bakytkan B., Nazarkulova Sh.N., Ponomarenko O.I. Influence of fertilizers application on mobility of metals. *Chem. J. Kaz.*, 2022, 2(78), 48-58. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-2/2710-1185.64>

<i>Nazarkulova Sholpan Nurlanovna</i>	<i>PhD, Senior Lecturer, e-mail: sholpan.nazarkulova@kaznu.kz, ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0002-6161-5071">https://orcid.org/0000-0002-6161-5071</a></i>
<i>Bakytkan Bulbul</i>	<i>master student, e-mail: bbakytkan@inbox.ru, ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0003-2386-3071">https://orcid.org/0000-0003-2386-3071</a></i>
<i>Ponomarenko Oksana Ivanovna</i>	<i>candidate of chemical sciences, associate professor, NJSC «KazNU named after al-Farabi», Almaty, Republic of Kazakhstan, e-mail: oksana.ponomarenko@kaznu.kz, ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0002-8172-5139">https://orcid.org/0000-0002-8172-5139</a></i>

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ УДОБРЕНИЙ НА ПОДВИЖНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

*Нурсапина Н.А.<sup>1,2</sup>, Матвеева<sup>1,2</sup> И.В., Яровая Е.Ю.<sup>1,2</sup>, Злобина Е.В.<sup>1,2</sup>, Шыныбек Б.А.<sup>1,2</sup>, Бақытқан Б.<sup>1</sup>, Назаркулова Ш.Н.<sup>1,2\*</sup>, Пономаренко О.И.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

<sup>2</sup>*Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан*

*E-mail: sholpan.nazarkulova@kaznu.kz*

**Резюме:** Металлы играют важную роль в жизни растений и животных, и в малых количествах большинство из них необходимо для нормальной жизнедеятельности любого живого организма. Однако, повышенные концентрации могут также оказывать и негативное влияние на те же функции живого организма. В почвенном покрове металлы могут содержаться в различных формах, от которых зависит их мобильность и токсичность. Металлы переходят из почвы в растения и затем в организмы животных и человека только в том случае, если они мобильны. К мобильным фракциям стоит отнести водорастворимую, обменную, карбонатную, восстанавливаемую и окисляемую формы. Именно они способны мигрировать из одной среды в другую и вызывать негативный кумулятивный эффект. Увеличение антропогенной нагрузки приводит к увеличению мобильности металлов. Особое место занимает сельскохозяйственная деятельность, которая, применяя различные удобрения, увеличивает долю геохимически подвижных форм металлов. Настоящая работа направлена на изучение влияния внесения удобрений на подвижность некоторых металлов. В рамках работы были изучены почвы Алматинской области (поселок Байтерек) Республики Казахстан путем внесения различных удобрений (аммиачная селитра и монокалийфосфат) с последующим изучением форм нахождения металлов и наиболее токсичных радионуклидов (полония-210 и свинца-210) согласно методике А. Тесснера. В ходе работы было установлено, что применение изученных удобрений незначительно влияет на формы нахождения щелочных металлов, полония-210 и свинца-210. При применении монокалийфосфата увеличивается геохимическая мобильность натрия и щелочноземельных элементов за счет перехода в водорастворимую и обменную фракции, а тяжелых металлов за счет перехода в обменную фракцию. Полученные данные послужат основой для разработки рекомендаций по применению определенных видов удобрений для снижения опасности влияния на жизнь и здоровье местного населения без снижения производительности сельскохозяйственных культур.

**Ключевые слова:** металлы, формы нахождения, удобрения, последовательное выщелачивание, мобильность, инертность.

<i>Нурсапина Нургуль Арманкызы</i>	<i>PhD докторант, м.н.с.</i>
<i>Матвеева Илона Валерьевна</i>	<i>PhD, доцент</i>
<i>Яровая Елена Юрьевна</i>	<i>PhD, старший преподаватель, с.н.с.</i>
<i>Злобина Елена Викторовна</i>	<i>К.х.н., доцент</i>
<i>Шыныбек Балнур Абайкызы</i>	<i>Магистр, м.н.с.</i>
<i>Назаркулова Шолпан Нурлановна</i>	<i>PhD, старший преподаватель</i>
<i>Бақытқан Булбул</i>	<i>Магистрант</i>
<i>Пономаренко Оксана Ивановна</i>	<i>К.х.н., доцент</i>

## 1. Введение

Во многих странах мира ежегодно растет применение различных удобрений [1], при этом не уделяется достаточного внимания содержащимся в них примесям и загрязнителям, концентрация которых ежегодно увеличивается на сельскохозяйственных угодьях, что ведет к неизбежному медленному отравлению местного населения. Одной из важных групп загрязнителей являются металлы [2], т.к. они не способны к биodeградации [3]. Присутствие металлов в окружающей среде обусловлено множеством факторов, таких как эрозия, атмосферные осадки, геологическое выветривание, промышленные процессы, бытовые отходы, сельскохозяйственная деятельность и выбросы транспортных средств [4, 5].

Поскольку химическое поведение и экологические последствия загрязнения металлами в почвах очень сложны, существующие экологические анализы обычно сосредоточены на измерении валового содержания металлов в окружающей среде и на оценке состояния загрязнения почвы. Однако исследования [6] показывают, что биоактивность и токсичность конкретного тяжелого металла тесно связаны с его активностью, путем миграции, биодоступностью и токсичностью для окружающей среды или организмов. Загрязнение окружающей среды металлом, оцениваемое только с точки зрения общего количества, до некоторой степени ограничено, поскольку его конкретные формы также должны быть проанализированы [7].

Из-за внесения удобрений в почву сельскохозяйственных угодий добавляются не только дополнительные загрязнители, но также увеличивается подвижность загрязнителей за счет перевода их в геохимически мобильные формы, которые позволяют им проникать через корневую систему в съедобные части растений и через пищевые цепи накапливаться в биологических системах [8], включая организм человека. Не все тяжелые металлы представляют опасность, некоторые, такие как цинк и медь, в низких концентрациях необходимы для метаболизма растений и животных, но при более высоких уровнях нарушают те же функции метаболизма. Другие металлы, например свинец, токсичны для жизни даже при относительно низких количествах [9].

В рамках настоящего исследования изучено влияние удобрений на содержание металлов в почвах. Полученные данные послужат основой для разработки рекомендаций по применению определенных видов удобрений, что позволит снизить уровень возможного внутреннего отравления местного населения без снижения производительности сельскохозяйственных культур.

## 2. Экспериментальная часть

*Отбор почв.* Отбор проб почвы для высадки корнеплодов был проведен в поселке Байтерек, Енбекшиказахского района Алматинской области, который находится в 20 км к востоку от Алматы, координаты 43°24'10" с.ш.

77°13'30" в.д. Места отбора проб были выбраны с учетом того, что вблизи данного района не проводятся сельскохозяйственные работы, предполагающие использование минеральных удобрений. Тип почв в данной местности относится к серозёмам, которые характеризуются содержанием гумуса в пределах от 1 до 4% и часто используется для выращивания ценных сельскохозяйственных культур [10, 11].

Отбор проб почвы был проведен методом конверта на глубине 0-20 см [12]. Предварительно с поверхности почвы были удалены растительность и поверхностный мусор примерно в радиусе 2 м. Собранная со всех точек почва была помещена в полипропиленовые мешки, которые были маркированы, взвешены и транспортированы в лабораторию, где образцы почвы были гомогенизированы и высушены на открытом воздухе при комнатной температуре. Далее почва была просеяна через сито с диаметром пор 2 мм для удаления остатков растений, камней и иных инородных тел.

*Внесение удобрений в почву.* В рамках настоящего исследования было изучено 2 вида удобрений: аммиачная селитра (АС) Garden Retail Service, Россия; монокалийфосфат (МКФ), Буйские удобрения, Россия.

**Таблица 1** – Содержание питательных компонентов в минеральном удобрении согласно данным производителя

Минеральное удобрение	Содержание, %		
	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O
МКФ	-	50	33
АС	33	-	-

Внесение удобрений осуществляли на основании инструкций, предлагаемых производителем удобрений. После этого пробы почв были размещены в горшки, предназначенные для вегетационного эксперимента [13]. Для этого были использованы горшки объемом 2 литра. На дно сосудов помещали дренажное стекло (предварительно обработанное слабым раствором соляной кислоты), на 2/3 дна сосуда под углом 30°, покрывали кружком марли, диаметр которой на 3-5 см больше диаметра сосуда; на горке стекла вертикально на расстоянии 1.5-2 см от стенки сосуда (при набивке) устанавливали стеклянную трубку. Набивка почвы в сосуд осуществляли после ее смешивания с исследуемым удобрением, так чтобы до верхнего края сосуда оставалось 2-2.5 см. Массу почвы при этом сохраняли равной для всех образцов, и определяли пробной набивкой первого сосуда.

В ходе эксперимента проводили замеры влажности, температуры воздуха с периодичностью 4-5 раз в неделю. Во время эксперимента горшки располагали в естественных природных условиях, при естественном освещении и доступе к естественным осадкам.

По окончании эксперимента пробы почв были вновь просушены и просеяны через сито 2 мм.

*Селективное выщелачивание.* Для определения форм нахождения металлов и радионуклидов было проведено селективное выщелачивание по методике А. Тессера [14-17].

При проведении выщелачивания использовали 4.0 г сухой пробы, при этом соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1:10. После каждой экстракции жидкая часть отделяли центрифугированием на ROTINA 380R (Andreas Hettich GmbH & Co. KG, Германия) в течение 30 минут при 4000 обор/мин, затем осадок промывали 10 мл соответствующего растворителя и отфильтровывали через фильтр “синяя лента”. Основные условия выполнения селективного выщелачивания и необходимые реагенты приведены в таблице 2.

**Таблица 2** – Протокол проведения последовательного извлечения радионуклидов

Фракция	Реагент	Температура, °С	Время, ч (минимальное)
F0 Водорастворимая	Дистиллированная вода	20	2
F1 Обменная	1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , pH 8-9	20	2
F2 Карбонатная	1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ в 25% HAc, pH 5	20	2
F3 Восстанавливаемая	0.04 М $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ в 25% HAc	80	6
F4 Окисляемая	30% $\text{H}_2\text{O}_2$ в 0.008 М $\text{HNO}_3$ , pH 2	80	6
F5 Кислоторастворимая	4 М $\text{HNO}_3$	90	6

Фракции F0-F4 представлены реакционноспособными геохимически-подвижными соединениями, способными трансформироваться при изменении физико-химических параметров окружающей среды, таких как pH, Eh, соленость, содержание органических веществ. Фракция F5 представляет собой остаточные (обломочные) или геохимически-инертные формы, представленные терригенными частицами, в которых металлы зафиксированы в кристаллической решетке минералов.

*Определение металлов.* Полученные в результате селективного выщелачивания фракции, в состав растворителя которых не входила азотная кислота, - F1-F3 - выпаривали и растворяли в слабом растворе азотной кислоты (1-2 М) при кипячении. Остальные фракции измеряли без изменения растворителя.

Содержание металлов в растворах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Agilent 7500a (США) [18]. Условия работы спектрометра: скорости потоков плазмообразующего газа и газа-носителя 0.1 и 1.0  $\text{дм}^3/\text{мин}$ , соответственно, температура плазмы 8000°С, время интеграции сигнала 0.1 с, мощность высокочастотного сигнала 1600 Вт. Калибровку масс-спектрометра

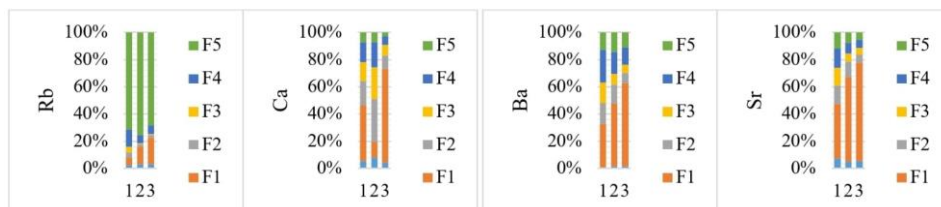


проводили по настроенному раствору (Tuning Solution). Для получения градуировочных характеристик применяли стандартный раствор Multi-element Calibration Standard 2A – Agilent Technologies, США.

*Определение изотопов полония-210 и свинца-210.* Среди радионуклидов были выбраны наиболее радиотоксичные изотопы – полоний-210 и свинец-210, являющиеся продуктами распада урана-238 [19] для анализа на формы их нахождения. Свинец-210 является одним из наиболее важных объектов исследования с точки зрения радиационной защиты [20] и часто измеряется в образцах окружающей среды [21, 22]. Для определения изотопов полония-210 и свинца-210 полученные фракции выпаривали и переводили в солянокислые растворы, из которых (после устранения мешающего действия трехвалентного железа) проводили осаждение на низкофоновый стальной диск. Измерения изотопов проводили в интервале 10-36 часов после спонтанного бестокового осаждения на альфа-бета радиометре с кремниевым детектором для измерения малых активностей УМФ-2000 (ЗАО НПП “Доза”, г. Москва, Россия), как рекомендовано в методике (МИ № ФР 15382) [23].

### 3. Результаты и обсуждение

*Щелочные и щелочноземельные металлы.* В результате селективного выщелачивания с последующим определением металлов были получены следующие данные, приведенные на рисунке 1.



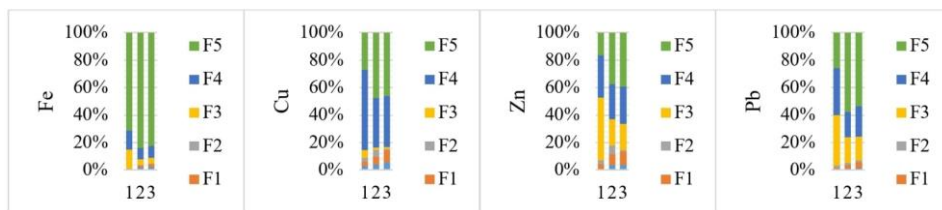
**Рисунок 1** – Распределение форм нахождения щелочных и щелочноземельных металлов в зависимости от применяемого удобрения: 1 – без удобрения; 2 - аммиачная селитра; 3 – монокалий фосфат.

Применение удобрений незначительно влияет на формы нахождения щелочных металлов, хотя в присутствии монокалийфосфата (МКФ) доля геохимически инертной фракции (F5) меньше, чем при условии применения аммиачной селитры (АС) и при отсутствии удобрений. Кроме того, для натрия наблюдается увеличение наиболее мобильных фракций – водорастворимой и обменной - при применении МКФ, что свидетельствует об увеличении его мобильности.

Щелочноземельные металлы практически полностью представлены в виде геохимически подвижных форм. При этом наименьшая доля

геохимически инертной фракции была установлена для пробы с применением МКФ: 2.52%, 10.8% и 5.5% для кальция, бария и стронция, соответственно. Стоит также отметить увеличение обменной фракции при применении МКФ для всех щелочноземельных элементов, которая составила 68.69%, 61.03% и 72.14% для кальция, бария и стронция, соответственно.

*Тяжелые металлы.* Распределение форм нахождения тяжелых металлов в зависимости от применяемого удобрения представлено на рисунке 2.



**Рисунок 2** – Распределение форм тяжелых металлов в зависимости от применяемого удобрения: 1 – без удобрения; 2 - аммиачная селитра; 3 - монокалийфосфат.

Для проанализированных тяжелых металлов наименьшая доля геохимически инертной фракции (F5) наблюдалась для пробы без применения удобрений: 71.25% - для железа, 26.84% - для меди, 16.40% - для цинка и 25.96% - для свинца. Оба изученных удобрения оказывают приблизительно одинаковое влияние на общее содержание геохимически инертной фракции данных тяжелых металлов, при этом наблюдалось увеличение доли обменной фракции (F1) для всех тяжелых металлов при условии применения МКФ.

*Полоний-210 и свинец-210.* Результаты альфа-бета-радиометрического анализа показали следующее распределение форм нахождения радионуклидов, которые приведены на рисунке 3.



**Рисунок 3** – Распределение форм полония-210 и свинца-210 в зависимости от применяемого удобрения: 1 – без удобрения; 2 - аммиачная селитра; 3 – монокалийфосфат.

Значительного влияния применения удобрений на формы нахождения радионуклидов в зависимости от используемого удобрения установлено не было.

#### 4. Заключение

Применение удобрений незначительно влияет на формы нахождения щелочных металлов, полония-210 и свинца-210. В присутствии МКФ доля геохимически инертной фракции щелочных и щелочноземельных металлов меньше (2.52%, 10.8% и 5.5% для кальция, бария и стронция, соответственно), чем в случае применения АС и при отсутствии удобрений. Для натрия и щелочноземельных элементов увеличивается геохимическая мобильность при применении МКФ за счет перехода в водорастворимую и обменную фракции.

Для тяжелых металлов наименьшая доля геохимически инертной (кислоторастворимой) фракции наблюдалась для пробы без применения удобрений (71.25% - для железа, 26.84% - для меди, 16.40% - для цинка и 25.96% - для свинца). Оба изученных удобрения оказывают приблизительно одинаковое влияние на общее содержание геохимически инертной фракции тяжелых металлов, но наблюдается увеличение доли обменной фракции при условии применения МКФ.

**Финансирование:** Работа выполнена в рамках проекта Министерства образования и науки Республики Казахстан “ИРН АР08052224 Влияние использования минеральных удобрений на накопительную способность радионуклидов и тяжелых металлов в корнеплодах” (2020-2022).

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

#### ТЫҢАЙТҚЫШТАРДЫ ҚОЛДАНУДЫҢ МЕТАЛДАРДЫҢ ҚОЗҒАЛҒЫШТЫҒЫНА ӘСЕРІ

*Нурсатина Н.А.<sup>1,2</sup>, Матвеева И.В.<sup>1,2</sup>, Яровая Е.Ю.<sup>1,2</sup>, Злобина Е.В.<sup>1,2</sup>, Шыныбек Б.А.<sup>1,2</sup>,  
Бакытқан Б.<sup>1</sup>, Назаркулова Ш.Н.<sup>1,2\*</sup>, Пономаренко О.И.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Әл -Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістері орталығы, Алматы, Қазақстан

E-mail: [sholpan.nazarkulova@kaznu.kz](mailto:sholpan.nazarkulova@kaznu.kz)

**Түйіндеме.** Металдар өсімдіктер мен жануарлардың өмірінде маңызды рөл атқарады, ал аз мөлшерде олардың көпшілігі кез-келген тірі ағзаның қалыпты жұмыс істеуі үшін қажет. Алайда, жоғары концентрациясы тірі организмге теріс әсер етуі мүмкін. Жер бетінде металдар әртүрлі күйде болуы мүмкін және осыдан олардың қозғалғыштығы мен ұйттылығы тәуелді болады. Металдар топырақтан өсімдіктерге, содан кейін жануарлар мен адам ағзасына тек мобильді болса ғана өтеді. Мобильді фракцияларға суда еритін, ауыспалы, карбонатты, тотықсызданған және тотыққан формалар жатады. Олар бір ортадан екінші ортаға көшіп, теріс кумулятивті әсер тудыруы мүмкін. Антропогендік жүктеменің жоғарылауы металдардың мобильділігінің артуына әкеледі. Түрлі тыңайтқыштарды қолданатын ауылшаруашылық саласы металдардың геохимиялық жылжымалы формаларының үлесін арттыруда ерекше орын алады. Берілген зерттеу жұмысы тыңайтқыштардың кейбір металдардың қозғалғыштығына әсерін зерттеуге арналған. Жұмыс шеңберінде А. Тессьер әдістемесіне сәйкес Қазақстан Республикасының Алматы облысының (Бәйтерек кенті) топырағын түрлі тыңайтқыштармен (аммиак селитрасы және монокалийфосфат) өңдеу кезінде топырақ құрамындағы металдар мен аса ұйтты радионуклидтердің (полоний-210 және қорғасын-210) табылу формаларын анықтау жүргізілді. Жұмыс барысында зерттелген тыңайтқыштарды қолдану сілтілік металдардың, полоний-210 және қорғасын-210 табылу формаларына аздап әсер ететіні анықталды. Монокалийфосфатты қолданған кезде суда еритін және алмасатын фракцияларға ауысу есебінен натрий мен сілтілік жер элементтерінің, ал алмасу фракциясына өту есебінен ауыр металдардың геохимиялық мобильділігі артатындығы анықталды. Алынған деректер ауыл шаруашылығы дақылдарының өнімділігін төмендетпей, жергілікті

халықтың өмірі мен денсаулығына әсер ету қаупін азайту үшін тыңайтқыштардың белгілі бір түрлерін қолдану жөніндегі ұсынымдарды әзірлеуге негіз болады.

**Түйінді сөздер:** металдар, табылу формалары, тыңайтқыштар, кезекті шаймалау, мобильділік, инерттілік.

<b>Нурсапина Нұрғұл Арманқызы</b>	<i>PhD докторант, ғылыми қызметкер</i>
<b>Матвеева Илона Валерьевна</b>	<i>PhD, доцент</i>
<b>Яровая Елена Юрьевна</b>	<i>PhD, аға оқытушы</i>
<b>Злобина Елена Викторовна</b>	<i>химия ғылымдарының кандидаты, доцент</i>
<b>Шыныбек Балнұр Абайқызы</b>	<i>магистр, кіші ғылыми қызметкер</i>
<b>Назаркулова Шолпан Нурлановна</b>	<i>PhD, аға оқытушы</i>
<b>Бақытқан Бұлбұл</b>	<i>магистрант</i>
<b>Пономаренко Оксана Ивановна</b>	<i>химия ғылымдарының кандидаты, доцент</i>

### Список литературы

1. Hegedűs, M., Tóth-Bodrogi, E., Németh, S., Somlai, J., Kovács, T. Radiological investigation of phosphate fertilizers: Leaching studies. *J. Environ. Radioact.*, **2017**, 173, 34 – 43. DOI: 0.1016/j.jenvrad.2016.10.006
2. Milenkovic, B., Stajic, J.M., Stojic, N., Pucarevic, M., Strbac, S. Evaluation of heavy metals and radionuclides in fish and seafood product. *Chemosphere*, **2019**, 229, 324 – 331. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.04.189
3. Cordova M.R. A preliminary study on heavy metal pollutants chrome (Cr), cadmium (Cd), and lead (Pb) in sediments and beach morning glory vegetation (*Ipomoea pes-caprae*) from Dasun Estuary, Rembang, Indonesia. *Mar. Pollut. Bull.* **2021**, 162, 111819. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2020.111819
4. Custodio M., Peñaloza R. Evaluation of the Distribution of Heavy Metals and Arsenic in Inland Wetlands (Peru) Using Multivariate Statistical Methods. *Ecol. Eng. And Environ. Technol.*, **2021**, 22(3), 104 – 111. DOI: 10.12912/27197050/135522
5. Mazzilli B. P., Saueria C. H., Jacomino V. M. F., Mello J. W. V. Natural radionuclides and metals intake into soya, corn and lettuce grown on soil amended with phosphogypsum. *Int. J. Environ. An. Ch.*, **2012**, 92(14), 1574–1586. DOI: 10.1080/03067319.2010.5493
6. Li Y., Liu F., Zhou X., Wang X., Liu Q., Zhu P., Zhang L., Sun C. Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments in Chinese Collapsed Lakes. *Pol. J. Environ. Stud.*, **2017**, 26 (1), 181 – 188. DOI: 10.15244/pjoes/64379
7. Liang Y.H., Liu Q.C., Li Y.K., Liu F. Speciation Analysis and Ecological Risk Assessment of Antimony in Xikuangshan, Hunan Province. *Pol. J. Environ. Stud.*, **2021**, 30(2), 1289 – 1296. DOI: 10.15244/pjoes/125570
8. Ionescu P., Radu V.M., Deak G., Diacu E., Ivanov A.A., Ciobotaru I.E., Marcu E. Assessment of Potential Toxic Elements in Muscle Tissues of Different Fish Species from Colentina, Dambovită and Argeș Rivers, Romania. *Rev. Chim.*, **2020**, 71(3), 19 – 28. DOI: 10.37358/RC.20.3.7969
9. Marcu E., Ciobotaru I.E., Maria C., Ivanov A.A., Burlacu I.F., Ibrahim N. Bioaccumulation of Heavy Metals in Perennial Wetland Vegetation Components from a Sector of the Argeș River. *In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, **2020**, 616(1), 12065. DOI: 10.1088/1755-1315/616/1/012065
10. Богатырев Л. Г., Васильевская В. Д., Владыченский А. С. Почвоведение. Учебник для университетов. Часть 2. Типы почв, их география и использование. - М.: Высшая Школа, **1988**, 368 с.
11. Клебанович Н.В., Ефимова И.А., Прокопович С.Н. Почвы и земельные ресурсы Казахстана: учеб. Материалы для студентов спец. 1-56 02 02 “Геоинформационные системы”. Минск: БГУ, **2016**, 46 с.
12. Matveyeva I., Jacimovic R., Planinsek P., Stegnar P., Smodis B., Burkitbayev M. Assessment of the main natural radionuclides, minor and trace elements in soils and sediments of the Shu valley (near the border of Kazakhstan and Kyrgyzstan). *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2014**, 299, 1399 – 1409. DOI: 10.1007/s10967-013-2902-3
13. Минеев В.Г. Практикум по агрохимии: Учебное пособие. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: МГУ, **2001**, 689 с.

14. Назаркулова Ш.Н. Формы нахождения урана и радионуклидный состав месторождения Камышановское, Диссертация на соискание ученой степени доктора философии (PhD). Алматы: КазНУ, **2012**, 102 с.

15. Outola I., Inn K., Ford R., Markham S., Outola P. Optimizing standard sequential extraction protocol with lake and ocean sediments. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2009**, 282(2), 321–327. DOI: 10.1007/s10967-009-0183-7

16. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, **1979**, 51(7), 844 – 851. DOI: 10.1021/ac50043a017

17. Ure A.M. Trace element speciation in soils, soil extracts and solutions. *Mikrochim. Acta.*, **1991**, 104 (1), 49 – 57. DOI: 10.1007/BF01245495

18. Thabit T. M., Shokr S. A., Elgeddawy D. I., El-Naggar, M. A. Determination of heavy metals in wheat and barley grains using ICP-MS/MS. *Journal of AOAC International*, **2020**, 103(5), 1277–1281. DOI: 10.1093/jaoacint/qsaa029

19. Chaoya Pang, Wei Wang, Fei Tuo, Shuaimo Yao, Jing Zhang. Determination of  $^{210}\text{Pb}$  contents in food, diet, environmental samples and estimations of internal dose due to daily intakes. *J. Environ. Radioact.*, **2019**, 203, 107–111. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2019.03.005

20. F.P. Carvalho, J.M. Oliveira, A.M.M. Soares Sediment accumulation and bioturbation rates in the deep Northeast Atlantic determined by radiometric techniques, ICES. *J. Mar. Sci.*, **2011**, 68, 427–435, DOI: 10.1093/icesjms/fsr005

21. Isakar K., Kiisk M., Realo E., Sursoo S. Lead-210 in the atmospheric air of North and South Estonia: Long-term monitoring and back-trajectory calculations. *Proc. Est. Acad. Sc.*, **2016**, 65(4), 442. DOI:10.3176/proc.2016.4.11

22. Renaud P., Roussel-Debet S., Pourcelot L., Thébault H., Loyer J., Gurriaran R.  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  activities in French foodstuff. *Radioprotection*, **2015**, 50(2), 123 – 128. DOI:10.1051/radiopro/2014039

23. Методика измерений объемной активности полония- 210 ( $^{210}\text{Po}$ ) и свинца- 210 ( $^{210}\text{Pb}$ ) в пробах природных (пресных и минерализованных) технологических и сточных вод альфа-бета-радиометрическим методом с радиохимической подготовкой МИ № ФР 15382.

## References

1. Hegedus M., Toth-Bogrodí E., Nemeth S., Somlai J., Kovacs T. Radiological investigation of phosphate fertilizers: Leaching studies. *J. Environ. Radioact.*, **2017**, 173, 34 – 43. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2016.10.006

2. Milenkovic, B., Stajic, J.M., Stojic, N., Pucarevic, M., Strbac, S. Evaluation of heavy metals and radionuclides in fish and seafood product. *Chemosphere*, **2019**, 229, 324 – 331. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.04.189

3. Cordova M.R. A preliminary study on heavy metal pollutants chrome (Cr), cadmium (Cd), and lead (Pb) in sediments and beach morning glory vegetation (*Ipomoea pes-caprae*) from Dasun Estuary, Rembang, Indonesia. *Mar. Pollut. Bull.*, **2021**, 162, 111819. DOI: 10.1016/j.marpollbul.2020.111819

4. Custodio M., Peñalosa R. Evaluation of the Distribution of Heavy Metals and Arsenic in Inland Wetlands (Peru) Using Multivariate Statistical Methods. *Ecol. Eng. And Environ. Technol.*, **2021**, 22(3), 104 – 111. DOI: 10.12912/27197050/135522

5. Mazzilli B. P., Sauecia C. H., Jacomino V. M. F., Mello J. W. V. Natural radionuclides and metals intake into soya, corn and lettuce grown on soil amended with phosphogypsum. *Int. J. Environ. An. Ch.*, **2012**, 92(14), 1574–1586. DOI: 10.1080/03067319.2010.5493

6. Li Y., Liu F., Zhou X., Wang X., Liu Q., Zhu P., Zhang L., Sun C. Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments in Chinese Collapsed Lakes. *Pol. J. Environ. Stud.*, **2017**, 26 (1), 181 – 188. DOI: 10.15244/pjoes/64379

7. Liang Y.H., Liu Q.C., Li Y.K., Liu F. Speciation Analysis and Ecological Risk Assessment of Antimony in Xikuangshan, Hunan Province. *Pol. J. Environ. Stud.*, **2021**, 30(2), 1289 – 1296. DOI: 10.15244/pjoes/125570

8. Ionescu P., Radu V.M., Deak G., Diacu E., Ivanov A.A., Ciobotaru I.E., Marcu E. Assessment of Potential Toxic Elements in Muscle Tissues of Different Fish Species from Colentina, Dambovită and Argeș Rivers, Romania. *Rev. Chim.*, **2020**, 71(3), 19 – 28. DOI: 10.37358/RC.20.3.7969

9. Marcu E., Ciobotaru I.E., Maria C., Ivanov A.A., Burlacu I.F., Ibrahim N. Bioaccumulation of Heavy Metals in Perennial Wetland Vegetation Components from a Sector of the Argeș River. *In IOP*

Conference Series: Earth and Environmental Science, **2020**, 616(1),12065. DOI: 10.1088/1755-1315/616/1/012065

10. Bogatyrev L.G., Vasil'evskaya V. D., Vladychenskij A. S. *Pochvovedenie. Uchebnik dlya universitetov. Chast' 2. Tipy pochv, ih geografiya ispol'zovanie* [Soil science. University textbook. Part two, soil types, their geography of use]. Moscow, Graduate School, **1988**, 368 p.

11. Klebanovich N.V., Efimova I.A., Prokopovich S.N. *Pochvy i zemel'nye resursy Kazahstana: ucheb. Materialy dlya studentov spec. 1-56 02 02 "Geoinformacionnye sistemy"* [Soils and land resources of Kazakhstan: Educational materials for students of the specialty 1-56 02 02 of geographic information systems]. Minsk: BGU, **2016**, 46 p.

12. Matveyeva I., Jacimovic R., Planinsek P., Stegnar P., Smodis B., Burkitbayev M. Assessment of the main natural radionuclides, minor and trace elements in soils and sediments of the Shu valley (near the border of Kazakhstan and Kyrgyzstan). *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2014**, 299, 1399 – 1409. DOI: 10.1007/s10967-013-2902-3

13. Mineev V.G. *Praktikum po agrohimii: Uchebnoe posobie. 2-e izd., pererab. i dop* [Workshop on agricultural chemistry: textbook. second edition revised and enlarged]. Moscow, Moscow State University, **2001**, 689 p.

14. Nazarkulova Sh.N. *Formy nahozhdeniya urana i radionuklidnyj sostav mestorozhdeniya Kamyshanovskoe, Dissertaciya na soiskanie uchenoj stepeni doktora filosofii (PhD)* [Forms of uranium occurrence and radionuclide composition of the Kamyshanovskoye deposit, PhD thesis.]. Almaty, KazNU, **2012**, 102 p.

15. Outola I., Inn K., Ford R., Markham S., Outola P. Optimizing standard sequential extraction protocol with lake and ocean sediments. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2009**, 282(2), 321–327. DOI: 10.1007/s10967-009-0183-7

16. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, **1979**, 51(7), 844 – 851. DOI: 10.1021/ac50043a017

17. Ure A.M. Trace element speciation in soils, soil extracts and solutions. *Mikrochim. Acta.*, **1991**, 104 (1), 49 – 57. DOI: 10.1007/BF01245495

18. Thabit T. M., Shokr S. A., Elgeddawy D. I., El-Naggar, M. A. Determination of heavy metals in wheat and barley grains using ICP-MS/MS. *Journal of AOAC International*, **2020**, 103(5), 1277–1281. DOI: 10.1093/jaoacint/qsaa029

19. Chaoya Pang, Wei Wang, Fei Tuo, Shuaimo Yao, Jing Zhang. Determination of  $^{210}\text{Pb}$  contents in food, diet, environmental samples and estimations of internal dose due to daily intakes. *J. Environ. Radioact.*, **2019**, 203, 107-111. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2019.03.005

20. F.P. Carvalho, J.M. Oliveira, A.M.M. Soares Sediment accumulation and bioturbation rates in the deep Northeast Atlantic determined by radiometric techniques, ICES. *J. Mar. Sci.*, **2011**, 68, 427-435, DOI: 10.1093/icesjms/fsr005

21. Isakar K., Kiisk M., Realo E., Sursoo S. Lead-210 in the atmospheric air of North and South Estonia: Long-term monitoring and back-trajectory calculations. *Proc.Est.Acad. Sc.*, **2016**. 65(4), 442. DOI: 10.3176/proc.2016.4.11

22. Renaud P., Roussel-Debet S., Pourcelot L., Thébault H., Loyer J., Gurriaran R.  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  activities in French foodstuff. *Radioprotection*, **2015**, 50(2), 123 – 128. DOI: 10.1051/radiopro/2014039

23. Metodika izmerenij obemnoj aktivnosti poloniya - 210 ( $^{210}\text{Po}$ ) i svinca - 210 ( $^{210}\text{Pb}$ ) v probah prirodnyh (presnyh i mineralizovannyh) tekhnologicheskikh i stochnykh vod al'fa-beta-radiometricheskim metodom s radiohimicheskoj podgotovkoj MI № FR 15382 [Method for measuring the volumetric activity of polonium-210 ( $^{210}\text{Po}$ ) and lead-210 ( $^{210}\text{Pb}$ ) in samples of natural (fresh and mineralized) process and waste waters by alpha-beta radiometric method with radiochemical preparation MI No. FR 15382].

## STUDY OF THE LOCAL RAW MATERIALS FOR USING IN THE PRODUCTION OF THE FOAM CONCRETE MATERIALS

*Niyazbekova A.B.\* , Shakirov T.A., Murzagaliyeva A.A.*

*Zhangir Khan West Kazakhstan Agrarian-Technical University, Uralsk, Kazakhstan*

*E-mail: [abnyazbekova@mail.ru](mailto:abnyazbekova@mail.ru)*

**Abstract.** The article discusses the importance of affordable, high-quality, easily accessible thermal insulation materials for the construction industry, based on the new technologies. It is believed that clay and silicon rocks, which are found in all regions of the Republic of Kazakhstan, can be used as the raw materials for a modified composition, and create favorable conditions for the development of the construction industry. The raw material for the research has been the sand of the “Belaya Gorka” deposit of the West Kazakhstan region. The chemical composition of the raw material has been studied by the physicochemical methods of XRD and SEM. The X-ray phase analysis of the foam concrete without impurities consists of the following phases: tricalcium silicate (alite - C3S) -  $d/n = 1.5; 2.50; 2.67; 2.83 \text{ \AA}$ ; slaked lime (Ca (OH) 2) -  $d/n = 1.91; 2.62; 4.90,9$ ; Clinker content (%): C3S - 40-68, -  $d/n = 1.83; 2.40; 2.80; 3.07 \text{ \AA}$ . According to the mechanism of the foam concrete sintering, in the solution, quartz forms H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>- and H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions, the interaction of which with the Ca<sup>2+</sup> ions leads to the formation of calcium hydrolyzate, rich in lime on the surface of quartz. As a result, the crystals of successive calcium hydrosilicates are formed in the crystallization medium, and their volume increases. The formation of the CSH (I) phase is influenced by the formation of calcium oxide and the fine grinding of the sand. The formation of the C3S (III) phase of the binder mainly determines its strength. According to the results of the laboratory studies, it has been experimentally proven that the heat-insulating materials with pores of various sizes are formed on the basis of sand.

**Key words:** quartz sand, foam concrete, foaming agent

<i>Niyazbekova A. B.</i>	<i>Candidate of chemical Sciences, e-mail: <a href="mailto:abnyazbekova@mail.ru">abnyazbekova@mail.ru</a>; ORCID: 0000-0001-9388-9715</i>
<i>Shakirov T. A.</i>	<i>Master of engineering and technology, senior lecturer, e-mail: <a href="mailto:shakirov_1985@mail.ru">shakirov_1985@mail.ru</a>; ORCID: 0000-0002-2504-1357</i>
<i>Murzagaliyeva A.A.</i>	<i>Master of technical Sciences, senior lecturer, e-mail: <a href="mailto:alma_7121972@mail.ru">alma_7121972@mail.ru</a>; ORCID: 0000-0001-8339-0590</i>

### КӨБІКТІ БЕТОН МАТЕРИАЛДАР АЛУДА ҚОЛДАНУ ҮШІН ЖЕРГІЛІКТІ ШИКІЗАТТАРДЫ ЗЕРТТЕУ

*А.Б. Ниязбекова\*, Т.А. Шакиров, А.А. Мурзагалиева*

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

*E-mail: [abnyazbekova@mail.ru](mailto:abnyazbekova@mail.ru)*

**Түйіндемe:** Мақалада жаңа технология арқылы бағасы қол жетімді, сапасы жоғары, оңай алынатын құрылыс индустриясы үшін маңызы зор жылуқшаулағыш материалдарды алуға бағытталған. Модификацияланған композиция үшін шикізат ретінде Қазақстан Республикасының

**Citation:** Niyazbekova A.B., Shakirov T.A., Murzagaliyeva A.A. Study of the local raw materials for using in the production of the foam concrete materials. *Chem.J.Kaz.*, 2022, 2(78), 59-69 (In Kaz.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-2/2710-1185.65>

барлық аумақтарына кездесетін сазды және кремнийлі жыныстарды қолдануға және құрылыс саласын дамытуға кең жағдай жасауға мүмкіндік беретіні қарастырылды. Зерттеулерді жүргізу үшін шикізат материалы ретінде Батыс Қазақстан облысы «Ақтас тауы» құм шикізаты алынды. Кен орын шикізатының химиялық құрамы физика-химиялық әдістермен РФТ және РЭМ зерттелді. Ренгенфазалық талдау бойынша көбікті бетонның қоспасыз сынамасы келесі фазалардан тұрады: үш кальцийлі силикат (алит -  $C_3S$ ) -  $d/n = 1.5; 2.50; 2.67; 2.83 \text{ \AA}$ ; сөндірілген әк ( $Ca(OH)_2$ ) -  $d/n = 1.91; 2.62; 4.90 \text{ \AA}$ ; клинкердің құрамы (%):  $C_3S - 40-68$ , -  $d/n = 1.83; 2.40; 2.80; 3.07 \text{ \AA}$ . Көбікті бетонның жұру механизмі бойынша кварц  $H_2SiO_4$  және  $H_2SiO_4^{2-}$  иондарын тудыра ерітіндіге айналады, олардың  $Ca^{2+}$  ионымен өзара әрекеттесуі кварц бетінде ізбеспен бай кальций гидросиликаттардың пайда болуына әкеледі. Нәтижесінде кристалдану ортасында ізбесті кальций гидросиликаттарының кристалдары түзіліп, олардың мөлшері өседі.  $CSH (I)$  фазасының түзілуіне кальций оксидінің құрауы мен құмның жұқа ұнтақталуы әсер етеді. Тұтастырыш құрамды қосылысы  $C_3S(III)$  фазасының пайда болуы негізінен беріктігіне жауап береді. Зертханалық зерттеулер нәтижелері бойынша «Ақтас тауы» құм негізінде кеуектерінің өлшемдері әртүрлі жылу оқшаулағыш материалдар өндірілетіні экспериментальды түрде дәлелденді.

**Түйінді сөздер:** кварц құмы, шикізат, көбікті бетон, көбік түзгіш, жылу оқшаулағыш, беріктілік, кеуектілік

<i>Ниязбекова А. Б.</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Шакиров Т. А.</i>	<i>Техника және технологиялар магистрі, аға оқытушы</i>
<i>Мурзағалиева А. А.</i>	<i>Техника ғылымдарының магистрі, аға оқытушы</i>

## 1. Кіріспе

Қазіргі кезеңде құрылыс индустриясының қарқынды дамуы азаматтық, өндірістік құрылысы үшін жоғары берікті, қолдану мерзімі көлемінде өзінің физика - механикалық және пайдалану қасиеттерін сақтайтын қабырғалы бейорганикалық материалдары, бұйымдары және конструкцияларын өндіру міндетін қояды. Көбікті бетон - ұяшықты бетонның бір түрі болып табылады. Ол бетонның бүкіл массасына ауа көпіршіктерін тегістей бөлу арқылы жасалады. Газды бетонмен салыстырғанда, көпіршік бетон химиялық реакциялардың көмегімен емес, алдын ала дайындалған көбікті бетон қоспасымен механикалық түрде араластыру арқылы алынады.

Көбікті бетон - қоспаны қатыру нәтижесінде алынатын, цементтен, құмнан және судан, сонымен қатар көпіршіктен тұратын жеңіл ұяшықты бетон. Бұл ерекше жеңіл бетондар, ондағы майда және ауа ұяшықтарының мөлшері 1 – 1.5 мм дейін болады және бетонның жалпы көлемінің 85 % алады. Ұяшықты бетонға кеуектілікті механикалық немесе химиялық жолмен жасайды [1-5].

Көбіктендіргіш - бетонға кеуектілік қасиет беретін арнайы сұйық зат. Олар құрамына байланысты органикалық және синтетикалық болып бөлінеді.

Суперпластификаторлар - бұл бетонды немесе бетонды қоспа құрамына енгізу арқылы олардың қасиеттерін бағытты және бақылаулы реттейтін органикалық немесе бейорганикалық заттар немесе олардың қоспасы [6-8].

Соңғы жылдары мамандардың ортақ назар аударатын негізгі жағдай бұл құрамы көп компонентті көбікті бетон яғни әртүрлі минералдар мен химиялық қоспа негізіндегі жана көбіктүзгіштерді жасап шығару.



Сондықтан көп қолданысқа ие цемент пен құмды тұтастырғышты, жоғары реакциялы қабілетті және азғана көлемдегі минералды қоспамен жасалынған әрине сонымен қатар аз капиталды қажет ететін, сапалық көрсеткіштері жоғары, мемлекеттік стандарттар мен техникалық нұсқауларда қарастырылған, толық көлемдегі талаптарына сай болуы керек. Көбікті бетон өндірісін дамытуда қоршаған ортаны қорғау тапсырмалары ескерілуі керек, су және минерал ресурстарын орынды пайдалану, қосымша және өндіріс қалдықтарын кеңінен пайдалану өзекті мәселесі болып саналады [9-12].

## 2. Эксперименттік бөлім

Зерттеу жұмысы негізінде химиялық, физика-химиялық, физика-механикалық әдістер нақты нәтижеге жету үшін таңдап алынды. Физика-химиялық әдістер негізінде зерттелетін сынамаларға рентгенфазалық және электрондық-микроскопиялық талдау термографиялық зерттеу жұмыстары жүргізілді.

Химиялық әдіс арқылы шикізаттар мен компонентті композицияға белгіленген стандарттар бойынша зерттеулер жүргізілді. МемСТ 22688-77 стандарты бойынша әктің титриметриялық әдіспен активтілігі анықталды.

Химиялық әдістер негізінде көбікті бетонға қажетті жергілікті шикізаттарға яғни құрылыстық құм, әк, цемент, көбіктендіргішке бетон құрамына қажетті құрамындағы толықтырғышқа және көбікті бетонның өзіне бірқатар талдаулар өткізілді.

Рентгенофазды талдау ДРОН-3М, Си-катодпен және Ni-сүзгішпен рентгендік дифрактометрде шикізаттар мен компонентті композицияға талдау мен зерттеулер жүргізілді.

Электрондық-микроскопиялық талдау арқылы шикізаттар мен компонентті композицияға талдау мен зерттеулер жүргізілді. JEOL (Жапония) фирмасының кескінді электронды микроскопы JSM 6490LV INCA Energy-350. Мұндай кешен нано дәрежеде органикалық және бейорганикалық заттардың өте жұқа құрылымын зерттеуге мүмкіндік береді. Үлкейтілуі бес еседен бастап 300 000 есеге және 3 нанометрге ( $3 \cdot 10^{-9}$  м) дейін рұқсат етілуімен ерекшеленеді.

Көбікті бетонға ұсақ және ірі тұтастырғыштар ретінде «Ақтас тауы» кен орнының құмы пайдаланылды. Бұл кен орнын таңдалынылып алыну себебі өңіріміздегі өте ауқымды ірі кен орын болып табылады.

## 3. Нәтижелер және оларды талқылау

Жергілікті шикізат ретінде алынған кварцты құмының химиялық құрамы 1 кестеде көрсетілген. Құмның бір бөлігіне дымқыл цемент, ал екінші бөлігіне құрғақ цемент қосқан кезде, қоспаның құрамдас бөлігінің тығыз шөгуді қамтамасыз ететін түйіршіктелген құмның қажетті құрамын алуға болады. Неғұрлым сапалы, берік көбікті бетонды қос қышқылды кремний құрамы жоғары таза құмнан алады, бұл цементтеуші затта бетон

сапасын төмендететін нәрселердің аз құрамда болуы немесе мүлдем болмауымен түсіндіріледі.

**Кесте 1** – «Ақтас тауы» кен орны кварцты құмының химиялық құрамы

Тау-кен орны	Негізгі оксидтер, %											
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Т.б.
«Ақтас тауы», Орал қ	93.2	1.6	0.4	0.4	0.57	0.2	0.016	0.04	0.009	0.67	1.04	0.75

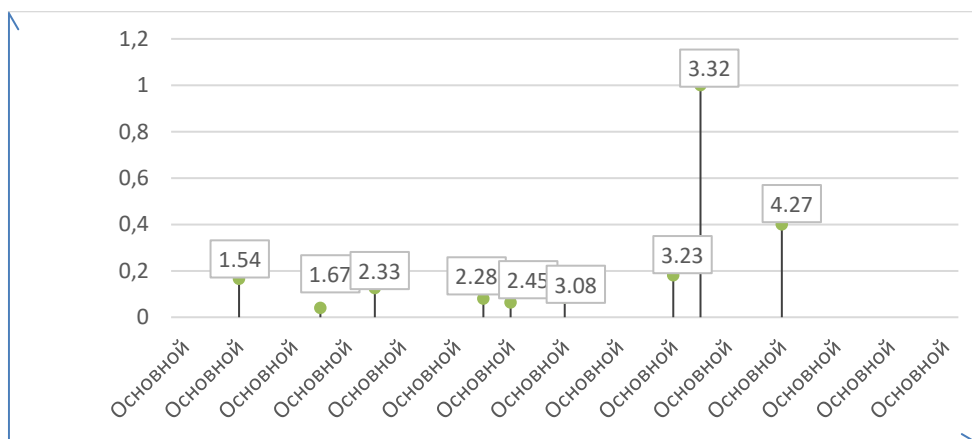
**Кесте 2** – Көбікті бетонға қажетті құм шикізатының физика-механикалық көрсеткіштері

Алынған құм орны	Електегі қалған қалдық, %	Гранулометрлі құрамы						Ірілік модулі	Шаңды және балшықты құм құрамы, %
		Елек өлшемі, мм							
		2.5	1.25	0.63	0.315	0.16	<0.16		
БҚО, Орал қ, «Ақтас тауы», №1 жер телімі	-	1	1.5	12.5	44.7	37.2	3.1	1.6±0.3%	2.5
	-	1.1	1.4	13.7	43.5	39.2	5.1	1.5±0.2%	2.4
	-	0.9	1.5	12.1	46.1	38.0	6.3	1.5±0.2%	2.5
БҚО, Орал қ, «Ақтас тауы», №2 жер телімі	-	0.9	2.0	5.9	27.8	96.86	2.0	1.3±0.1%	2.0
	-	0.9	2.1	6.0	28.8	96.8	2.06	1.3±0.1%	1.9
	-	0.9	2.0	6.0	29.0	96.8	2.0	1.3±0.1%	2.1

Құмды 76-95% қос қышқылды кремний құрамымен пайдаланады. Басқа көрсеткіштер бойынша құм МемСТ 25485-89 бойынша қанағаттандыруға тиіс; ол 90% шамасында ғана қос қышқылды кремний, орташа үйінді тығыздығы 1500-1550 кг/м<sup>3</sup>. Орташа тығыздығы 320-500 кг/м<sup>3</sup> көбікті бетон шығаратын зауыттарда құрғақ және дымқыл ұнтақтан кейінгі құмның дисперстілігі 2300-3000 см<sup>2</sup>/г және 2200-2500 см<sup>2</sup>/г болуы тиіс. Қоспа компонентінің неғұрлым тығыз қалануын қамтамасыз ететін қажетті түйіршікті құрамдағы құм алу үшін құмның бір бөлігі цементпен ылғалды тартылған және екінші бөлігі құрғақ тартылған кезде де болады. Неғұрлым сапалы, берік көбікті бетонды қос қышқылды кремний құрамы жоғары таза

құмнан алады, бұл цементтеуші затта бетон сапасын төмендететін нәрселердің аз құрамда болуы немесе мүлдем болмауымен түсіндіріледі.

Зерттеу нәтижелері бойынша алынған құмның физика-механикалық көрсеткіштері екінші кестеде көрсетілді. Кестеден тәжірибе нәтижелерімен салыстырсақ шикізат ретінде алынып отырған құмның ірілік мөлшері орташа алғанда 1.5; дымқылдығы – 6.9 % ; шаңды және балшықты мөлшері – 2.25 %; сазды түйіршік құрамы – 0.5 %; тығыздығы - 1421 кг/м<sup>3</sup> ; органикалық қоспалар - эталон түсінен ашық.

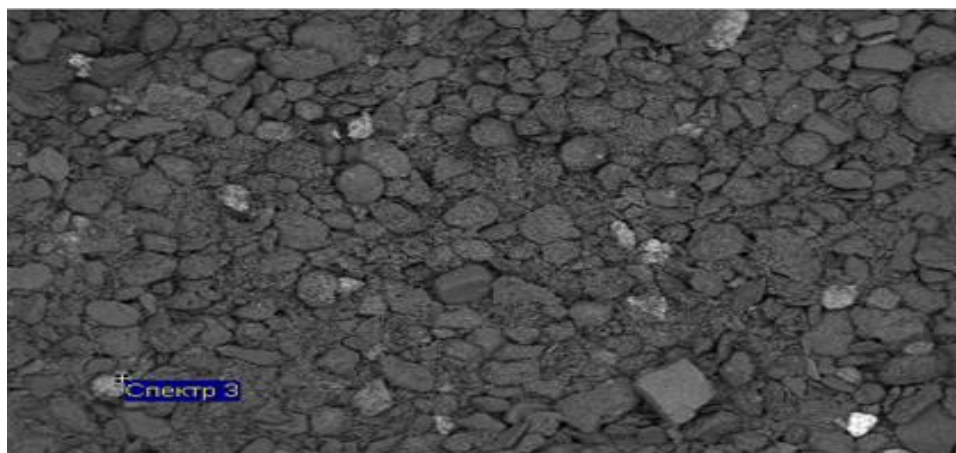


Сурет 1 – «Ақтас тауы» кен орны кварц құмының негізіндегі байланыстырғыш композиция үлгісінің рентгенограммасы.

Толықтырғышқа физика-химиялық талдау негізінде рентгенофазалық, дифференциалды-термиялық, электрондық-микроскопиялық талдау жұмыстары жүргізілді.

Бұл бірінші суретте шикізат құмының рентгенграммасы бойынша штрих диаграммамен кварц деңгейі 1, 2, 3 сандар деңгейімен көрсетілген 1) кварц; 2)  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I); 3)  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (II). Формаларының штрих диаграмма деректерін салыстыру жазықтық аралық арақашықтық өзгеруімен байқалады. Атап айтқанда, штрих диаграммада рутил, тальк, кальцит, альбит және ортоклаз үшін тән шектеулер жоқ. Демек, құрамын өзгерту бастапқы нысан құрамының жақсаруын және су сіңіргіштігінің азаюын тудырады.

«Ақтас тауы» кен орны құмның микроқұрылымын анықтау үшін электронды микроскоп арқылы 250 есе үлкейтіліп көрсетілген. Бұл микроскоп үлгілерді электрөткізгіш қабатпен тозандандырмай-ақ зерттеу мүмкіндігін береді. Құмның құрылымы тығыз және жақсы кристалданған құм (сурет 2).



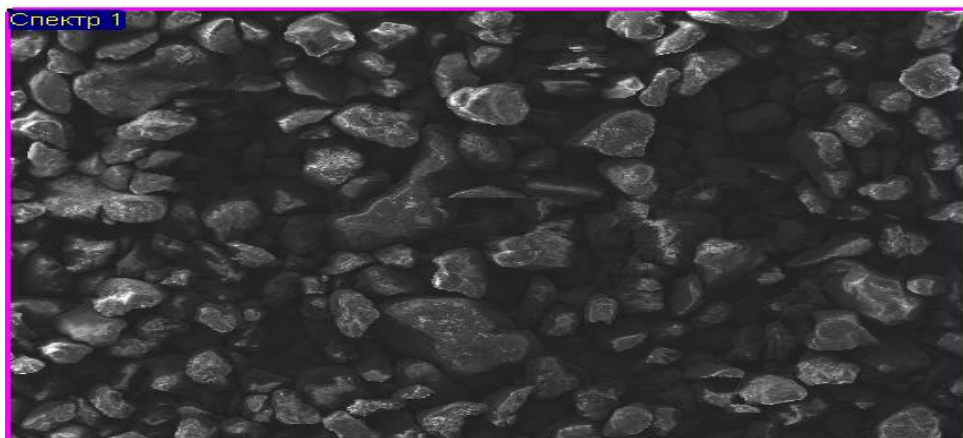
Сурет 2 – «Ақтас тауы» кен орны құмның 250 есе үлкейтілген микроқұрылымы

Төмендегі кестеде(кесте 3) құмның элементтік құрамының пайыздық үлестері көрсетілген. Мұнда кремнийдің атомдық және массалық үлесінің жоғарлығына қарап құмның кварц құмы екенін дәлелдей аламыз. Бірінші сынама бойынша элементтік талдау нәтижесінде көміртегі, кремний сонымен қатар титан мен кальций оксидтерінің жоғары дәрежесін көрсетеді.

Кесте 3—«Ақтас тауы» кен орны құмның элементтік құрамы

Элементтік үлесі, %	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
Массалық	5.21	55.78	0.25	0.34	1.63	32.44	0.63	2.18	0.11	1.43
Атомдық	8.25	66.30	0.20	0.26	1.15	21.96	0.31	1.04	0.05	0.49
Жалпы мөлшері	100									

Көбікті бетон өндірісіне қажетті құм 76-95 % қос қышқылды кремний құрамына сәйкес келу керек. «Ақтас тауы» кен орны кварцты құмының химиялық құрамы яғни негізгі оксидтері:  $\text{SiO}_2$  (93.2);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1.6);  $\text{TiO}_2$  (0.4);  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0.4);  $\text{CaO}$  (0.57);  $\text{MgO}$  (0.2);  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0.016);  $\text{SO}_3$  (0.04);  $\text{MnO}$  (0.009);  $\text{Na}_2\text{O}$  (0.67);  $\text{K}_2\text{O}$  (1.04); қанағаттандыруға тиіс. Ол 90 % шамасында ғана қос қышқылды кремнийден, күкіртті және  $\text{SO}_3$  есебіндегі күкірт қышқылды 2 % қоспа шамасында сілтіден тұруы тиіс.



Сурет 3 – Қоспа күлінің 250 есе үлкейтілген микроқұрылымы

Өнім құрамына қосылатын қоспа қатты отын күлінің 250 есе үлкейтілген микроқұрылымы 3 суретте және химиялық құрамы төмендегі төртінші кестеде бес мәнінің орташа мәні есептеліп көрсетілген. Төменде берілген мәліметтерден көбікті бетон құрамына қоспа ретінде қосылған күлдің оксидті құрамының массалық үлесі мен орташа мәнінде барий оксиді массалық үлесі көбірек екенін байқаймыз. Және химиялық талдау нәтижесінде  $\text{SiO}_2$  (11.85);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4.21);  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (21.95);  $\text{CaO}$  (13.64) сәйкестігі алынатын өнімнің құрылысымен құрамына әсер етеді.

Кесте 4 – Күлдің кристалл фазасының жартылай сандық рентгенфазалық талдау нәтижелері

Сынама атауы	Минерал, формула	Құрамы, %	
		Кристалды фазаға қатысты	Күлдің жалпы массасына қатысты
Күл	Кварц, $\text{SiO}_2$	38	24
	Кальцит, $\text{CaCO}_3$	31	19
	Ангидрит, $\text{Ca}(\text{SO}_4)$	20	13
	Гематит, $\text{Fe}_2\text{O}_3$	9	6
	Альбит, $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	2	1

Рентгенфазалық талдау нәтижесіндегі төртінші кестеде күлдің минералдық құрамы кристалдық фаза мен күлдің жалпы массасына қатысты құрамы көрсетілген. Кварцтың жоғары сандық көрсеткішінің болуы күл массасының цементпен қосылып жаңа өнімнің тұтастырыш түзілу қасиетін жоғарлатады.

Өнім құрамына қосылатын қоспа қатты отын күлінің химиялық құрамы төмендегі төртінші кестеде бес мәнінің орташа мәні есептеліп көрсетілген. Төменде берілген мәліметтерден көбікті бетон құрамына қоспа ретінде қосылған күлдің оксидті құрамының массалық үлесі мен орташа мәнінде барий оксиді массалық үлесі көбірек екенін байқаймыз. Бұл химиялық талдау нәтижесінде SiO<sub>2</sub> (11.85); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4.21); Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (21.95); CaO (13.64) сәкестігі алынатын өнімнің құрылысымен құрамына әсер етеді (5 кесте).

Кесте 5 – Күлдің химиялық оксидті құрамы

Қосылыс	1	2	3	4	5	6	Орташа мәні
Na <sub>2</sub> O	-	-	0.19	0.51	-	0.67	0.46
MgO	0.33	-	0.71	0.66	0.43	0.91	0.61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.21	2.72	33.49	26.5	9.7	2.29	13.15
SiO <sub>2</sub>	11.85	4.49	47.46	53.92	9.88	3.55	21.86
SO <sub>3</sub>	0.48	--	2.88	0.35	0.4	2.0	1.22
K <sub>2</sub> O	-	0.16	-	1.11	0.3	0.18	0.44
CaO	0.69	0.31	0.78	2.35	33.79	43.9	13.64
TiO <sub>2</sub>	-	-	2.35	0.47	-	0.23	1.02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.34	27.54	11.41	14.66	28.79	22.98	21.95
BaO	25.65	-	-	-	-	-	25.65

Электронды микроскоп нәтижесінде күлдің атомдық және массалық үлестері алтыншы кестеде көрсетілген (6 кесте). Мұнда массалық және атомдық элементтік үлестері бойынша оттегі мен кальций элементтері жоғары екендігі анықталып тұр. Сонымен қатар алюминий, титан мен темір, күкірттің элементтік талдау көрсеткіштері бірінші құрам модификаторымен салыстырғанда төмендігін көрсетті. Бұл цементпен қосылып жаңа өнімнің тұтастырыш түзілу қасиетін жоғарлатады.

**Кесте 6** – Күлдің электрондық-микроскопиялық талдау нәтижелері

Элементтік үлесі, %	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Fe
Массалық	41.89	0.52	0.71	10.43	45.54	0.26	0.67
Атомдық	62.48	0.51	0.63	8.86	27.11	0.13	0.28
Жалпы мөлшері	100						

#### 4. Қорытынды

Жұмысқа қажетті барлық шикізаттар тиісті МемСТ-тар бойынша зерттеу кезінде анықталды. Көбікті бетон технологиясына қажетті ұсақ тұтастырғыш зат «Ақтас тауы» құм шикізаты зерттелді. Қойылған міндеттерге байланысты негізгі жергілікті шикізаттардың химиялық құрамы анықталып, яғни негізгі оксид:  $\text{SiO}_2$  (93.2); болғандықтан кварцты құм екендігі дәлелденді. Сонымен қатар химиялық талдау нәтижесінде қоспа ретінде алынған көмір күлінің оксидті химиялық құрамы анықталып, оксидтердің сәйкестігі көрсетілді:  $\text{SiO}_2$  (26.85);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4.21);  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (21.95);  $\text{CaO}$  (13.64). Бұл шикізат құм және портлантцементпен (М 400) қосылып жаңа өнімнің тұтастырыш түзілу қасиетін жоғарлатады. РФТ талдау әдісімен құмның фазалық құрамы анықталып, кварцтан басқа далалық шпаттар, соның ішінде ортоклаз -  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  (3.18), альбит -  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  (1.66), кальцит -  $\text{CaCO}_3$  (2.27), тальк -  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2.12) және рутил -  $\text{TiO}_2$  (1.53) бар екендігі зерттелінді және РЭМ әдістерімен шикізаттардың микроқұрлымы анықталды. Тәжірибе нәтижелерімен салыстырсақ шикізат ретінде алынып отырған құмның ірілік мөлшері орташа алғанда 1,5; дымқылдығы – 6.9 % ; шаңды және балшықты мөлшері – 2.25 %; сазды түйіршік құрамы – 0.5 %; тығыздығы - 1421 кг/м<sup>3</sup>; органикалық қоспалар - эталон түсінен ашық. Активтілігі 83.4 %, сөнбеген бөлшек құрамы 11.9 %, сөну температурасы 78 °С жәнәсөну уақыты - 4 минут. Әктің жоғарғы сұрыпты екендігі анықталды.

**Қаржыландыру:** Зерттеу Қазақстан Республикасының қаржылық қолдауымен «Аймақтық және техногендік шикізат негізінде құрылыс материалдарын алу технологиясы» тақырыбындағы іргелі зерттеулерге жүргізілді.

**Алғыс білдіру:** Авторлар мақаланы жариялау кезіндегі ұсыныстары үшін рецензенттерге алғысын білдіреді.

**Мүдделер қақтығысы:** Мақаланы жазу барысында барлық құқықтық және этикалық стандарттар, оның ішінде интеллектуалдық адалдық пен ғылыми деректерді жасандыру мен бұрмалаудың, плагиаттың және жалған бірлескен авторлықтың алдын алудың этикалық процедуралары сақталды. Жарияланымдар авторларына зерттеулерде алынған деректер мен қорытындыларды басқа қатысушылардың келісімінсіз пайдалануға рұқсат етілмейді. Зияткерлік меншік осы жарияланымның барлық авторларына тиесілі.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕНОБЕТОННЫХ МАТЕРИАЛОВ****Ниязбекова А.Б., Шакиров Т.А., Мурзагалиева А.А.***Западно-Казахстанский аграрно-технический университет имени Жангир хана, Уральск, Казахстан**E-mail: abnyazbekova@mail.ru*

**Резюме.** В статье рассматривается важность качественных, легкодоступных теплоизоляционных материалов для строительной отрасли на основе новых технологий. Считается, что использование в качестве сырья для модифицированных композиций глинистых и кремнистых пород, встречающихся на всей территории Республики Казахстан, создает широкие условия для развития строительной отрасли. В качестве сырьевого материала для проведения исследований использовано песчаное сырье месторождения «Белая горка» Западно-Казахстанской области. Химический состав сырья изучен физико-химическими методами РФА и РЭМ. Рентгенофазовый анализ пенобетона без примесей состоит из следующих фаз: силикат трикальций (алит - C3S) -  $d/n = 1.5; 2.50; 2.67; 2.83 \text{ \AA}$ ; гашеная известь (Ca (OH) 2) -  $d/n = 1.91; 2.62; 4.90, 9$ ; содержание клинкера (%): C3S - 40-68, -  $d/n = 1.83; 2.40; 2.80; 3.07 \text{ \AA}$ . По механизму спекания пенобетона в растворе кварц образует ионы  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  и  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ , взаимодействуя с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  приводит к образованию гидролизата кальция, богатого известью. В результате кристаллизации в среде образуются кристаллы последовательных гидросиликатов кальция, и их объем увеличивается. На образование фазы CSH (I) влияет количество оксида кальция и тонкое измельчение песка. Образование фазы C3S (III) связующего в основном определяет его прочность. По результатам лабораторных исследований экспериментально доказано, на основе песка образуются теплоизоляционные материалы с порами различных размеров.

**Ключевые слова:** кварцевый песок, пенобетон, пенообразователь, теплоизоляция, прочность, пористость

<b>Ниязбекова А.Б.</b>	<i>кандидат химических наук</i>
<b>Шакиров Т.А.</b>	<i>магистр техники и технологий, старший преподаватель</i>
<b>Мурзагалиева А.А.</b>	<i>магистр технических наук, старший преподаватель</i>

**Әдебиеттер тізімі**

1. Бобров Ю.Л., Овчаренко Е.Г., Шойхет Б.М., Петухова Е.Ю. Теплоизоляционные материалы и конструкции. М.: Инфра -М., **2003**, 265 р.
2. Морозов А.П. Пенобетоны и другие теплоизоляционные материалы. Магнитогорск: ГОУ ВПО МГТУ им Г.И. Носова, **2008**, 103 р.
3. Монтаев С.А., Шакешев Б.Т., Нариков К.А., Адилова Н.Б. Исследование фазовых превращений в сырьевой композиции для получения стенового материала с пористой структурой. *ПЕНОБЕТОН-2007: мат. Междунар. конф. Санкт-Петербург: ПГУПС, 2007*, 71 – 75. (in Russian).
4. Нгуен Тхань Туан, Орешкин Д.В. Технические свойства автоклавного и неавтоклавного газобетона. *Вестник ИргТУ, 2014. № 8, 100-103.*  
[http://journals.istu.edu/vestnik\\_irgtu/journals/2014/08/articles/19?view=0](http://journals.istu.edu/vestnik_irgtu/journals/2014/08/articles/19?view=0)
5. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение. *Ленинград: Химия, 1988*, 200 р.
6. Воронин В.А. Неавтоклавный конструкционно-теплоизоляционный поробетон повышенной прочности и энергоэффективности. - Дисс. канд. техн. наук. Москва: МГСУ, **2001**, 116 р.
7. Жабин Д.В. Активированный электрогидросиловым полем неавтоклавный пенобетон. Дисс. канд. техн. наук. Москва, **2014**, 233р.
8. Орешкин Д.В., Капцов П.В. Научно-технические предпосылки получения экструдированных облеженных цементных систем. *Вестник МГСУ, 2012. № 3, 115 - 119.* <https://cyberleninka.ru/article/n/nauchno-tehnicheskie-predposylki-polucheniya-ekstrudirovannyh-oblegchennyh-tsementnyh-sistem-1/viewer>



9. Абаймов А. А., Головнев С. Г. и др. Оценка энергетической эффективности зданий. Контроль соблюдения требований тепловой защиты наружных ограждающих конструкций. *Журнал БСТ*, №3, **2014**, 40-48.

10. Ткач Е.В., Шарипова А.А. Комплексные модификаторы для теплоизоляции пенобетонов на основе местного сырья. *Акт. Проб. Совр., Караганда*, **2010**, № 6 (56), 105-107.

11. Орешкин Д.В., Перфилов В.А., Беляев К.В., Первущин Г.Н. Комплексная оценка трещиностойкости цементных материалов. – *Москва: МГСУ*, **2012**, 208 п.

12. Баженов Ю.М. Технология бетона - *Москва: Издательство АСВ*, **2011**, 501 п.

## References

1. Bobrov Yu.L., Ovcharenko E.G., Shojkhet B.M., Petukhova E.Yu. *Teploizolyatsionny`e materialy` i konstrukcii* [Thermal insulation materials and structures]. Moscow, Infra-M Publ., **2003**, 265 p.

2. Morozov A.P. *Penobetonu` i drugie teploizolyatsionny`e materialy`* [Foam concrete and other thermal insulation materials]. Magnitogorsk:SEI of the MSTU named after G.I. Nosov, **2008**, 103 p.

3. Montayev S.A., Shakeshev B.T., Narikov K.A., Adilova N.B. *Issledovanie fazovy`kh prevrashhenij v sy`r'evoy kompozicii dlya polucheniya stenovogo materiala s poristoj strukturoj PENOBETON-2007: mat. Mezhdunar. konf.* [Investigation of phase transformations in a crude composition to obtain a wall material with a porous structure. FOAM CONCRETE-2007: materials of Intern. conf.]. Sankt-Peterburg: PGUPS. **2007**, 71 – 75. (in Russ).

4. Nguen Tkhan` Tuan, Oreshkin D.V. *Tekhnicheskie svojstva avtoklavnogo i neavtoklavnogo gazobeton* [Technical properties of autoclaved and non-autoclaved aerated concrete]. Vestnik IrGTU [Bulletin of the IrGTU], **2014**, No. 8, 100-103. [http://journals.istu.edu/vestnik\\_irgtu/journals/2014/08/articles/19?view=0](http://journals.istu.edu/vestnik_irgtu/journals/2014/08/articles/19?view=0)

5. Abramzon A.A. *Poverkhnostno-aktivny`e veshhestva. Sintez, analiz, svojstva, primeneniye* [Surface-active things. Synthesis, analysis, properties, application]. Leningrad, Khimiya Publ., **1988**, 200 p.

6. Voronin V.A. *Neavtoklavnyy konstruksionno-teploizolyatsionnyy porobeton povyshennoy prochnosti i energoeffektivnosti. Diss. Kand.Tekhn. Nauk* [Non-autoclave structural and thermal insulation reinforced concrete and energy efficiency. Kand. tech. sci. diss.]. Moscow, MGSU Publ., **2001**. 116 p.

7. Zhabin D.V. *Aktivirovannyy elektrogidrosilovym polem neavtoklavnyy penobeton. Diss... kand. tekhn. nauk.* [Non-autoclaved foam concrete activated by electro-hydro force field. Kand. tech. sci. diss.]. – Moscow: MGSU Publ., **2014**. 233 p.

8. Oreshkin D.V., Kaptsov P.V. *Nauchno-tehnicheskiye predposylki polucheniya ekstrudirovannykh oblegchennykh tsementnykh sistem* [Scientific and technical prerequisites for obtaining extruded lightweight cement systems]. Vestnik MGSU [Bulletin of the MGSU], **2012**, No. 3. 115 - 119.

<https://cyberleninka.ru/article/n/nauchno-tehnicheskiye-predposylki-polucheniya-ekstrudirovannyh-oblegchennyh-tsementnyh-sistem-1/viewer>

9. Abaimov A. А., Golovnev S. G. i dr. *Otsenka energeticheskoy effektivnosti zdaniy. Kontrol soblyudeniya trebovaniy teplovoy zashchity naruzhnykh ograzhdayushchikh konstruksiy* [Assessment of energy efficiency of buildings. Monitoring compliance with the requirements of thermal protection of external enclosing structures]. Zhurnal BST [Journal BST], **2014**, No. 3, 40-46.

10. Tkach E.V., Sharipova A.A. *Kompleksnyye modifikatory dlya teploizolyatsii penobetonov na osnove mestnogo syria* [Complex modifiers for thermal insulation of foam concrete based on local raw materials] *Akt. prob.sovr. Karaganda*. [Current problems of our time Karaganda]. **2010**. No. 6 (56), 105-107.

11. Oreshkin D.V., Perfilov V.A., Belyayev K.V., Pervushin G.N. *Kompleksnaya ocenka treshchinostojkosti cementnykh materialov* [Comprehensive assessment of crack resistance of cement materials]. – Moscow: MGSU Publ., **2012**, 208.

12. Bazhenov Yu.M. *Tekhnologiya betona* [Concrete technology]–Moscow: ASV Publ., **2011**, 501.

## OBTAINING NEW POLYFUNCTIONAL ION-EXCHANGE SORBENTS

Sadykov K.A.<sup>1\*</sup>, Bektenov N.A.<sup>1</sup>, Ybraimzhanova L.K.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>I.Zhansugurov Zhetysu University, Taldykorgan, Kazakhstan

e-mail: [kanat.sadykov.80@bk.ru](mailto:kanat.sadykov.80@bk.ru)

**Abstract.** The purposeful synthesis of polymeric chelate-forming sorbents, distinguished by high efficiency, selectivity of action, cost-effectiveness, is one of the promising directions in the field of increasing selectivity of the sorption processes. The paper aims at the synthesis of new ionic compounds, based on the copolymers of glycidyl methacrylate and chelating agent - oxyethylidenediphosphonic acid. The preparation of the insoluble complex sorbents by the method of a chemical modification with the introduction of a soluble complexone, hydroxyethylidenediphosphonic acid, widely used in the industry and heat engineering, into the polymer matrix has been studied. The ways of obtaining new ion-exchange resins, based on a double copolymer of glycidyl methacrylate, methyl methacrylate and oxyethylenediphosphonic acid complexone, have been developed. The optimal mode for obtaining the ion exchangers, based on a double copolymer of glycidyl methacrylate, methyl methacrylate and oxyethylenediphosphonic acid, is the mass ratio of copolymer:acid 1.0:1.0, at a temperature of 90 °C, and heating during 10 hours. The yield of ion exchangers makes up 78-80%. The composition and structure of the obtained ionites have been identified by the infrared spectroscopy and elemental analysis. The static exchange capacity for 0.1 M NaOH solution is 5.92 mg-eq/g. It has been found that the obtained ionite has a satisfactory chemical resistance to various acids, alkalis and oxidants, the loss of the static exchange capacity does not exceed 7%. The resulting ionite can be used as a sorption material for the industrial wastewater treatment from various metal ions.

**Keywords:** sorbent, ion exchange capacity, static exchange capacity, copolymer, complexone, oxyethylidenediphosphonic acid

---

**Sadykov Kanat Amirkulovich**

Master of Chemistry, e-mail: [kanat.sadykov.80@bk.ru](mailto:kanat.sadykov.80@bk.ru), ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8931-7973>

---

**Bektenov Nesiphan Abzhaparovich**

Doctor of Chemical Sciences, Professor, e-mail: [bekten\\_1954@mail.ru](mailto:bekten_1954@mail.ru), ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1427-438X>

---

**Ybraimzhanova Laura  
Kairoldaevna**

Master of Technical Sciences, teacher-methodologist, e-mail: [ybraymzhanova@mail.ru](mailto:ybraymzhanova@mail.ru), ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2241-6192>

---

**Citation:** Sadykov K.A., Bektenov N.A., Ybraimzhanova L.K. Obtaining new polyfunctional ion-exchange sorbents. *Chem.J.Kaz.*, 2022, 2(78), 70-79 (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-2/2710-1185.66>

**ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИОННОБМЕННЫХ СОРБЕНТОВ****Садыков К.А.<sup>1\*</sup>, Бектенов Н.А.<sup>1</sup>, Ыбраймжанова Л.К.<sup>2</sup>**<sup>1</sup>АО Институт химических наук им.А.Б.Бектурова, Алматы, Казахстан,<sup>2</sup>Жетысуский университет им. И. Жансугурова, Талдыкорган, Казахстан,E-mail: [kanat.sadykov.80@bk.ru](mailto:kanat.sadykov.80@bk.ru)

**Резюме.** Одним из перспективных направлений в области повышения избирательности сорбционных процессов является направленный синтез полимерных хелатообразующих сорбентов, отличающихся высокой эффективностью, избирательностью действия, экономичностью. Целью работы является синтез и исследование физико-химических свойств новых ионитов на основе сополимеров глицидилметакрилата и метилметакрилата с комплексом - оксиэтилендифосфоновой кислотой. Химической модификацией - введением в полимерную матрицу широко используемого в промышленности и теплотехнике растворимого комплексона – оксиэтилендифосфоновой кислоты, получены нерастворимые комплексные сорбенты и изучены их свойства. Оптимальным режимом получения ионитов на основе двойного сополимера глицидилметакрилата и метилметакрилата с оксиэтилендифосфоновой кислотой является массовое соотношение сополимер:кислота 1.0:1.0 при температуре 90<sup>0</sup> С и продолжительности нагрева 10 ч. Выход ионитов составляет 78–80%. Состав полученных ионитов подтвержден элементным анализом, структура – методом инфракрасной спектроскопии. Статическая обменная емкость по 0.1 М раствору NaOH равна 5.92 мг-экв/г. Установлено, что полученный ионит обладает удовлетворительной химической стойкостью к кислотам, щелочам и окислителям, потеря статической обменной емкости не превышает 7%. Полученный ионит может быть использован в качестве сорбционного материала для очистки промышленных сточных вод от различных ионов металлов.

**Ключевые слова:** сополимер, комплексон, оксиэтилендифосфоновая кислота, ионит, статическая обменная емкость, сорбент

---

*Садыков Канат Амиркулович**магистр химии,*

---

*Бектенов Несипхан Абжапарович**доктор химических наук, профессор*

---

*Ыбраймжанова Лаура Кайролдаевна**магистр технических наук, преподаватель-методист*

---

**1. Введение**

Техногенная деятельность человечества привела к значительному загрязнению почвенного покрова и гидросферы, в частности содержание в некоторых водных бассейнах ионов тяжелых металлов превышает предельно допустимые концентрации, ставя под угрозу здоровье человека [1–5].

Среди способов очистки металлосодержащих сточных вод важное место занимают сорбционные методы, которые обеспечивают максимально полное извлечение токсичных ионов, включая растворы с низкой концентрации загрязнителей.

Ионообменники являются одной из наиболее эффективных составляющих при разработке безотходной экологически чистой схемы извлечения ионов металлов. Применение ионообменной технологии позволяет получать металлы из низкосортных руд и техногенных отходов, одновременно решая проблему охраны окружающей среды. Использование сорбентов гелевой и макропористой структуры не приемлемо, так как их

ионообменные свойства характеризуются нестабильностью, недостаточной проницаемостью и низкой химической стойкостью полимера к агрессивным растворам. Поэтому разработка эффективных ионообменных сорбентов с улучшенными физико-химическими свойствами относится к актуальным задачам современной науки.

Целью работы является получение новых ионитов, обладающих повышенными физико-химическими свойствами для применения в технологиях очистки сточных вод. В качестве исходных соединений для разработки нерастворимых комплексных сорбентов взяты двойной сополимер глицидилметакрилата (ГМА) и метилметакрилата (ММА), а также широко используемый в промышленности и теплотехнике растворимый комплексон – оксиэтилидендифосфовая кислота (ОЭДФ).

## 2. Экспериментальная часть

Синтез сополимера проводили методом радикальной полимерзации в растворителе - диметилформамиде (ДМФА), в присутствии инициатора пероксида бензоила, взятого в количестве 0.1 % от массы мономеров, при температуре 90°C в запаянных ампулах из молибденового стекла в атмосфере инертного газа (аргон). Растворимый сополимер очищали двукратным переосаждением из раствора в этиловый спирт. Сополимер ГМА-ММА отмывали от непрореагировавших мономеров 1,4-диоксаном. Образцы сушили при комнатной температуре в вакуумно-сушильном шкафу до постоянной массы. Содержание эпоксидных групп (ЭЧ, %) определяли по известной методике [6].

*Методы синтеза ионитов:* Конденсацию линейных и сшитых сополимеров ГМА-ММА с ОЭДФ проводили в ДМФА. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, приливали в разных соотношениях 35% - ную кислоту (ОЭДФ) и постепенно прикапывали раствор сополимера в ДМФА. При интенсивном перемешивании смесь нагревали при 90 °С до образования геля. После образования геля смесь переливали в фарфоровую чашку, отверждали в течение 10 ч при 90 °С, дробили, просеивали, отбирая фракцию с размером гранул 0.25–1.00 мм.

Подготовку ионитов для испытаний и для определения статической обменной емкости (СОЕ) проводили по известной методике [7, 8].

ИК–спектры образцов полимерного ионита записывали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 5700 (Thermo Electron, США, 2006) в таблетке с KBr.

Элементный анализ ионита (ГМА-ММА-ОЭДФ) проводился по известному методу [9].

## 3. Результаты и обсуждение

Комплексоны относятся к мультидентатным хелатообразующим реагентам [10, 11]. К широко применяемым представителям комплексонов относятся иминодиуксусная и некоторые фосфоросодержащие кислоты.

Нитрилтриуксусную, этилендиаминтетрауксусную и другие полиуксусные кислоты, а также оксиэтилендифосфоновую и нитрилотриметилфосфоновую кислоты можно рассматривать как структурные аналоги.

Важным отличием хелатообразующих полимерных сорбентов от других типов сорбентов является наличие в матрице химически активных групп, способных взаимодействовать с находящимися в растворе ионами металлов с образованием хелатных комплексов. Эти группы могут быть введены в полимерную матрицу путем химических превращений или они образуются в процессе синтеза полимерного сорбента.

Хелатные смолы – это типы материалов, которые часто обозначаются по их целевым и селективным разделительным свойствам. Однако диапазон их применения далеко не исчерпан, исследования по синтезу современных материалов на их основе, раскрывающие многофункциональные уникальные свойства [12, 13], интенсивно развиваются.

Например, ионообменные смолы, имеющие определенные хелатирующие группы, присоединенные к полимеру, нашли широкое применение для сорбции и предварительного концентрирования ионов различных металлов. Особенностью хелатообразующих сорбентов является их селективность при взаимодействии с ионами металлов, находящимися в растворе. Это определяется главным образом природой химически активных групп, содержащихся в полимере [14, 15].

Решающим фактором успеха разделения ионов металлов является выбор лиганда. Фосфорорганические соединения широко используются в качестве комплексообразующих агентов при экстракции растворителем из-за их высоких коэффициентов распределения и высокой селективности в дополнение к их низкой цене. Среди множества возможного применения исключительного внимания заслуживают фосфорсодержащие смолы, используемые в процессах разделения смесей [16].

Основная причина их уникальности заключается в потенциале ионизации фосфорсодержащих кислот. Поэтому многие ученые интересуются фосфорорганическими и хелатообразующими полимерными сорбентами [17–19].

Весьма перспективным является использование глицидилметакрилата для синтеза новых полиэлектролитов, которые удачно сочетают в своей структуре легко полимеризующуюся двойную связь и реакционноспособную эпоксидную группу, открывающую возможность радикальной и ионной полимеризации с получением различных полимерных веществ [20, 21] для разработки эффективных методов извлечения ионов металлов из водных растворов и сточных вод.

Растворимые комплексоны (ОЭДФ, нитрилотриметилфосфоновая и этилендиаминтетрауксусная кислоты) широко используются в сельском хозяйстве, медицине, промышленности, на тепловых станциях для предупреждения образования накипи или очистки от различных солей. Для

использования таких комплексонов при выделении ионов металлов из различных растворов необходимо придать им «нерастворимые свойства» прививкой на полимерную матрицу.

В настоящей работе нами впервые синтезированы иониты на основе двойного сополимера глицидилметакрилата с метилметакрилатом и комплексона – оксиэтилендифосфоновой кислоты. Установлены оптимальные условия синтеза и изучены физико-химические свойства ионита. Идентификация полученных соединений проведена на основании анализа данных элементного анализа и ИК спектроскопии [9, 21].

В ИК-спектре полиэлектролита ГМА-ММА-ОЭДФ исчезли полосы поглощения при 850, 912, 1000, 1250, 3012 и 3075  $\text{см}^{-1}$ , характерные для эпокси групп и появились новые полосы поглощения, соответствующие группам P=O, C-P, P-OH, P-C (1267, 703  $\text{см}^{-1}$ ). Это указывает на то, что сополимер реагирует с ОЭДФ с образованием нового вещества – ионита ГМА-ММА-ОЭДФ, с предполагаемой структурой, приведенной на рисунке 1.

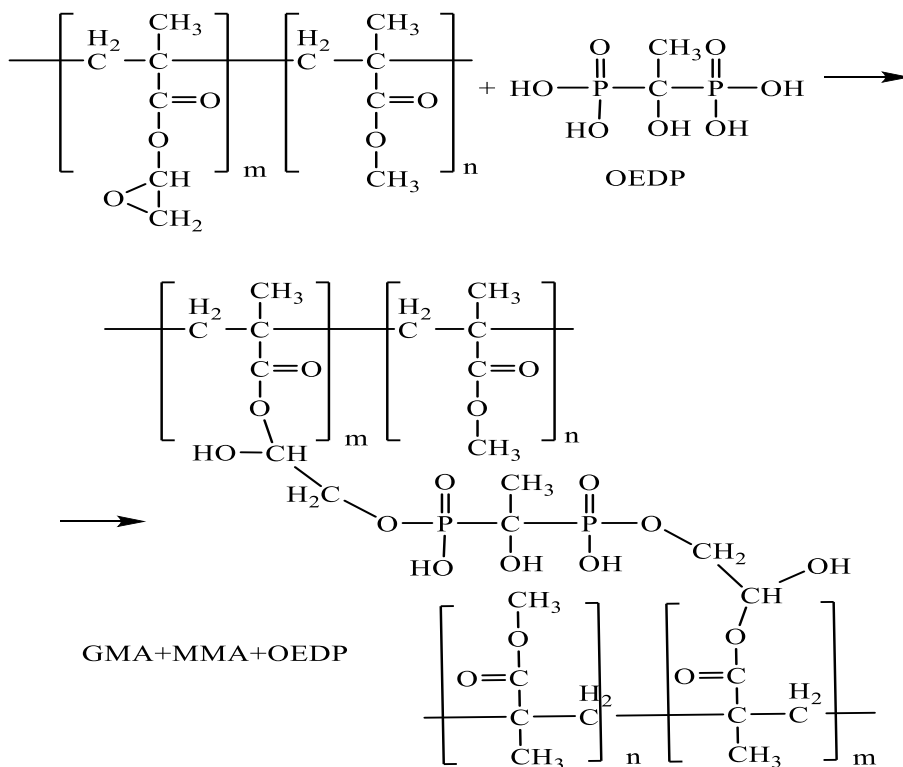


Рисунок 1 – Предполагаемая структурная формула ионита на основе двойного сополимера ГМА-ММА и ОЭДФ.

Для установления оптимальных условий синтеза хелатообразующих ионитов на основе двойного сополимера ГМА-ММА и ОЭДФ изучено влияние соотношения исходных реагирующих компонентов, температуры и продолжительности процесса на статическую обменную емкость ионитов (таблицы 1). Как видно из таблицы 1, увеличение концентрации кислоты ОЭДФ от 0.5 до 1.0 мас.ч. в исходной смеси приводит к повышению обменной емкости ионита до 5.92 мг-экв/г. Дальнейшее повышение содержания кислоты ОЭДФ приводит к образованию растворимых или слабосшитых ионитов. Поэтому в дальнейших исследованиях количество ОЭДФ брали в вышеуказанных пределах, которые дают химически стойкие и механически прочные иониты.

**Таблица 1** – Оптимальные условия синтеза фосфорсодержащих ионитов на основе двойного сополимера ГМА-ММА и ОЭДФ

Массовое соотношение (сополимер: ОЭДФ)	t°, C	τ, ч	Выход η, %	СОЕ по 0.1 н раствору NaOH, мг-экв/г
1.0:0.5	90	10	75	3.11
1.0:1.0			80	5.92
1.0:2.0			80	5.10
1.0:3.0			79	5.03

Результаты испытаний химической устойчивости ионитов показали, что новые синтезированные ионообменники достаточно инертны к действию химических реагентов, таких как перекись водорода, 1 н азотная кислота, 5 н NaOH и серная кислота (таблица 2). Степень потери емкости ионита ГМА-ММА-ОЭДФ не превышает 7 % при обработке их растворами.

**Таблица 2** –Химическая устойчивость ионообменников

Ионит	Растворы используемые для обработки ионита			
	10% раствор H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 н раствор HNO <sub>3</sub>	5н раствор NaOH	5 н раствор H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
СОЕ исх., мг-экв/г	5.92			
СОЕ посл, мг-экв/г	5.24	5.22	5.34	5.19
Хим.устойчивость, %	95	94.55	96.67	94

Таким образом, разработан способ получения нового полифункционального сорбента на основе сополимера – поли [(метилметакрилат)-со-(глицидилметакрилата)], и растворимого комплексона, обладающего высокими физико-химическими показателями. Синтезированный ионит будет испытан для очистки различных водных растворов и промышленных сточных вод от ионов металлов.

#### 4. Заключение

Наиболее оптимальным режимом получения ионита на основе двойного сополимера глицидилметакрилата с метилметакрилатом и оксиэтилендифосфоновой кислотой является массовое соотношение сополимер:кислота 1.0:1.0, температура нагрева 90° С, продолжительность 10 ч. Найдено, что степень потери его емкости ГМА-ММА-ОЭДФ не превышает 7 % при обработке растворами окислителей, щелочей и кислот. Полученные ионообменные полимерные собенты рекомендуется использовать для очистки различных водных растворов и промышленных сточных вод от ионов металлов в гидрометаллургии и других отраслях промышленности РК.

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

#### ПОЛИФУНКЦИОНАЛДЫ ЖАҢА ИОНАЛМАСТЫРҒЫШ СОРБЕНТТЕР АЛУ

*Садықов Қ.А.<sup>1\*</sup>, Бектенов Н.А.<sup>1</sup>, Ыбрайымжанова Л.К.<sup>2</sup>*

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

<sup>2</sup>І.Жансүгіров атындағы Жетісу университеті, Талдықорған, Қазақстан

e-mail: [kanat.sadykov.80@bk.ru](mailto:kanat.sadykov.80@bk.ru)

**Түйіндемe.** Сорбциялық процестердің селективтілігін арттыру үшін жоғары экономикалық тиімді және талғауыштығымен ерекшеленетін полимерлі хелат түзуші сорбенттердің мақсатты синтезі перспективалы бағыттардың бірі болып табылады. Жұмыстың мақсаты-глицидилметакрилат сополимерлері мен комплекс — оксиэтилендифосфон қышқылы негізінде жаңа иониттерді синтездеу және олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу.

Жүргізілген зерттеулер өнеркәсіпте және жылу техникасы саласында кеңінен қолданылатын еритін комплекс – оксиэтилендифосфон қышқылын полимерлі матрицаға енгізе отырып, химиялық модификациялау әдісімен ерімейтін кешенді сорбенттерді алуға бағытталған. Қос сополимер глицидилметакрилат, метилметакрилат және оксиэтилендифосфон қышқылының кешені негізінде жаңа иониттер алу әдістері ұсынылды. Аталған қос сополимер глицидилметакрилат, метилметакрилат және оксиэтилендифосфон қышқылы негізінде иониттерді алудың ең оңтайлы режимі анықталынды, яғни полимер:қышқыл массалық қатынасы 1.0:1.0, жүйе температурасы 90 °С және қыздыру ұзақтығы 10 сағат. Иониттердің шығымы 78-80% құрайды. Алынған иониттердің құрамы және құрылымы инфрақызыл спектроскопия және элементтік талдау әдістерімен анықталды. 0.1 М NaOH ерітіндісі бойынша анықталған статикалық алмасу сыйымдылығы 5.92 мг-экв/г тең. Нәтижесінде алынған ионит әртүрлі қышқылдарға, сілтілерге және тотықтырғыштарға қанағаттанарлық деңгейде химиялық тұрақтылық танытады және статикалық алмасу сыйымдылығының кемуі 7% - дан артпайды. Алынған ионитті өнеркәсіптік ағынды суларды әртүрлі металл иондарынан тазарту үшін сорбциялық материал ретінде пайдалануға болады.

**Түйін сөздер:** сорбент, ионит, статикалық алмасу сыйымдылығы, сополимер, комплексон, оксиэтилендифосфон қышқылы

---

*Садықов Канат Әмірқұлұлы*

*ғылыми қызметкер, химия магистрі*

*Бектенов Несіпхан Абжапарович*

*химия ғылымдарының докторы, профессор*

*Ыбрайымжанова Лаура*

*оқытушы-әдіскер, техника ғылымдарының магистрі*

*Қайролдақызы*

---



## Список литературы

1. Schwarzenbach R.P., Egli T., Hofstetter T.B., Von Gunten U., Wehrli B. *Global Water Pollution and Human Health*. Annu. Rev. Environ. Resour., **2010**, 35(1), 109–136. DOI:10.1146/annurev-environ-100809-125342
2. Singh A., Sharma R.K., Agrawal M., Marshall F.M. Health risk assessment of heavy metals via dietary intake of foodstuffs from the wastewater irrigated site of a dry tropical area of India. *Food Chem. Toxicol.*, **2010**, 48(2), 611–619. DOI:10.1016/j.fct.2009.11.041
3. Qi K., Lu N., Zhang S., Wang W., Wang Z., Guan J. Uptake of Pb (II) onto microplastic-associated biofilms in freshwater: Adsorption and combined toxicity in comparison to natural solid substrates. *J. Hazard. Mater.* **2021**, 411, 125115. DOI:10.1016/j.jhazmat.2021.125115
4. Камбарова Э.А., Гавриленко М.А., Бектенов Н.А. Модифицированные полиэтиленполиамином и эпоксидной смолой цеолиты для извлечения ионов свинца из сточных вод. *Bull. Tomsk Polytech. Univ. Geo Assets Eng.*, **2021**, 332(1), 7–13. DOI:10.18799/24131830/2021/1/2994
5. Sathwara N.G., Patel K.G., Vyas J.B., Patel S., Trivedi M.R., Dave L.M., Saiyed H.N. Chromium exposure study in chemical based industry. *J. Exp. Biol.*, **2007**, 28(2), 405. [http://jeb.co.in/journal\\_issues/200704\\_apr07\\_supp/paper\\_09.pdf](http://jeb.co.in/journal_issues/200704_apr07_supp/paper_09.pdf)
6. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. *Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений*. Ленинград, Химия, **1972**, 416 с. <https://booksee.org/book/578206> (дата обращения 05.04.2022)
7. ГОСТ 20255.1-89. Иониты. Метод определения статической обменной емкости. Москва, ИПК Издательство стандартов, **2002**. <https://docs.cntd.ru/document/1200018372>
8. Полянский Н.Г. *Методы исследования ионитов*. Москва, Химия, **1976**, 208 с.
9. Климова В.А.. *Основные микрометоды анализа органических соединений*. Москва, Химия, **1967**, 208 с.
10. Ergozhin, E. E., Bektenov, N. A., Arup K. Sorption of ions strontium with new complex-forming ionites on the basis of epoxyacrylates and complexones. *Bull.Acad. Sci. Kaz. Series chem. technol.*, **2018**, 1(427), 6-11. <http://rmebrk.kz/journals/3927/98263.pdf#page=86>
11. Cyganowski P., Dzimitrowicz A.A. Mini-Review on Anion Exchange and Chelating Polymers for Applications in Hydrometallurgy, Environmental Protection, and Biomedicine. *Polymers*, **2020**, 12(784), <https://doi.org/10.3390/polym12040784>
12. Shakerian F., Kim K.H., Kwon E., Szulejko J.E., Kumar P., Dadfarnia S., Haji Shabani A.M. Advanced polymeric materials: Synthesis and analytical application of ion imprinted polymers as selective sorbents for solid phase extraction of metal ions. *Trends Anal. Chem.*, **2016**, (83), 55–69. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.08.001>
13. Mohanty D., Samal S. Selective Removal of Toxic Metals like Copper and Arsenic from Drinking Water Using Phenol-Formaldehyde Type Chelating Resins. *E-J.Chem.*, **2009**, 6(4), 1035–1046. <https://doi.org/10.1155/2009/195721>
14. Ripperger K.P., Alexandratos S.D. Polymer-supported phosphorus-containing ligands for selective metal ion complexation. *Stud. Surf. Sci. Cata. – Elsevier*, **1999**, 473–495. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(99\)80370-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(99)80370-X)
15. Miao J., Fang Y., Yang X., Zhu Y., Hu A., Wang G. Fabrication, flame retardancy and physical properties of phosphorus containing porous organic polymers/epoxy resin composites. *Polym. Degrad. Stab.*, **2020**, 176(109159). doi:10.1016/j.polymdegradstab.2020
16. Głowińska A., Trochimeczuk A. W. Polymer-Supported Phosphoric, Phosphonic and Phosphinic Acids—From Synthesis to Properties and Applications in Separation Processes. *Molecules*, **2020**, 25(18), 4236. doi:10.3390/molecules25184236
17. Botelho Junior A.B., Vicente A.A., Espinosa D.C.R., Tenório J.A.S. Recovery of metals by ion exchange process using chelating resin and sodium dithionite. *J. Mater. Res. Technol.*, **2019**, 8(5), 4464–4469. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.059>
18. Institut de chimie séparative de Marcoules. Design of Ion-Exchange Resins Through EDTA and DTPA Modified Ligands. *In E3S Web of Conferences*, **2013**, (1), 41021. EDP Sciences.
19. Ybraimzhanova L.K., Bektenov N.A., Sadykov K.A. Synthesis of new ion exchange materials on the base of epoxyacrylates. *New. Natl. Acad. Sci. RK. Series Chem. Technol.*, **2020**, 6(444), 15-21. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.93>

20. Ergozhin E.E., Bektenov N.A., SenGupta A.K., Baidullaeva A.K., Sadykov K.A., Abdralieva G.E., Kalmuratova K.M., Ryspaeva S.B. Sorption of ions strontium with new complex - forming ionites on the basis of epoxyacrylates and complexones. *New. Natl. Acad. Sci. RK. Series Chem. Technol.*, **2018**, *1(427)*, 6–11 <http://rmebrk.kz/journals/3927/98263.pdf>
21. Наканиси К. *ИК-спектры и строение органических соединений*. Москва, Мир, **1965**, 216 с. <http://chemteq.ru/library/analytical/0099.html> (дата обращения 05.04.2022)

## References

1. Schwarzenbach R.P., Egli T., Hofstetter T.B., Von Gunten U., Wehrli B. Global Water Pollution and Human Health. *Annu. Rev. Environ. Resour.*, **2010**, *35 (1)*, 109–136. DOI: 10.1146/annurev-environ-100809-125342
2. Singh A., Sharma R.K., Agrawal M., Marshall F.M. Health risk assessment of heavy metals via dietary intake of foodstuffs from the wastewater irrigated site of a dry tropical area of India. *Food Chem. Toxicol.*, **2010**, *48(2)*, 611–619. DOI:10.1016/j.fct.2009.11.041
3. Qi K., Lu N., Zhang S., Wang W., Wang Z., Guan J. Uptake of Pb (II) onto microplastic-associated biofilms in freshwater: Adsorption and combined toxicity in comparison to natural solid substrates. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *411*, 125115. DOI:10.1016/j.jhazmat.2021.125115
4. Kambarova Je.A., Gavrilenko M.A., Bektenov N.A. Modificirovannye polijetilenpoliaminom i jepoksidnoj smoloy ceolity dlja izvlechenija ionov svinca iz stochnyh vod. *Bull. Tomsk Polytech. Univ. Geo Assets Eng.*, **2021**, *332(1)*, 7–13. DOI: 10.18799/24131830/2021/1/2994
5. Sathwara N.G., Patel K.G., Vyas J.B., Patel S., Trivedi M.R., Dave L.M., Saiyed H.N. Chromium exposure study in chemical based industry. *J. Exp. Biol.*, **2007**, *28(2)*, 405. [http://jeb.co.in/journal\\_issues/200704\\_apr07\\_supp/paper\\_09.pdf](http://jeb.co.in/journal_issues/200704_apr07_supp/paper_09.pdf)
6. Toropceva A.M., Belogorodskaja K. V., Bondarenko V. M. *Laboratory workshop on chemistry and technology of macromolecular compounds*. Leningrad, Chemistry, **1972**, 416 p. <https://booksee.org/book/578206> (accessed on 05 April 2022).
7. GOST 20255.1-89. Ionites. Method for determining the static exchange capacity. Moscow, IPK Standards Publishing House, **1991**. <https://docs.cntd.ru/document/1200018372>
8. Poljanskij N.G. *Methods for the study of ion exchangers*. Moscow, Chemistry, **1976**, 208 p.
9. Klimova V.A.. *Basic micromethods for the analysis of organic compounds*. Moscow, Chemistry, **1967**, 208 p.
10. Ergozhin, E. E., Bektenov, N. A., Arup K. Sorption of ions strontium with new complex-forming ionites on the basis of epoxyacrylates and complexones. *Bull. Acad. Scien. Kaz. Series chem. technol.*, **2018**, *1(427)*, 6-11. <http://rmebrk.kz/journals/3927/98263.pdf#page=86>
11. Cyganowski P., Dzimitrowicz A.A. Mini-Review on Anion Exchange and Chelating Polymers for Applications in Hydrometallurgy, Environmental Protection, and Biomedicine. *Polymers*, **2020**, *12(784)*, <https://doi.org/10.3390/polym12040784>
12. Shakerian F., Kim K.H., Kwon E., Szulejko J.E., Kumar P., Dadfarnia S., Haji Shabani A.M. Advanced polymeric materials: Synthesis and analytical application of ion imprinted polymers as selective sorbents for solid phase extraction of metal ions. *Trends Anal. Chem.*, **2016**, *(83)*, 55–69. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.08.001>
13. Mohanty D., Samal S. Selective Removal of Toxic Metals like Copper and Arsenic from Drinking Water Using Phenol-Formaldehyde Type Chelating Resins. *E-J.Chem.*, **2009**, *6(4)*, 1035–1046. <https://doi.org/10.1155/2009/195721>
14. Ripperger K. P., Alexandratos S. D. Polymer-supported phosphorus-containing ligands for selective metal ion complexation. *Stud. Surf. Sci. Catal. – Elsevier*, **1999**, 473–495. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(99\)80370-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(99)80370-X)
15. Miao J., Fang Y., Yang X., Zhu Y., Hu A., Wang G. Fabrication, flame retardancy and physical properties of phosphorus containing porous organic polymers/epoxy resin composites. *Polym. Degrad. Stab.*, **2020**, *176(109159)*. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.202
16. Głowińska A., Trochimczuk A. W. Polymer-Supported Phosphoric, Phosphonic and Phosphinic Acids—From Synthesis to Properties and Applications in Separation Processes. *Molecules*, **2020**, *25(18)*, 4236. DOI:10.3390/molecules25184236
17. Botelho Junior A. B., Vicente A.A., Espinosa D.C.R., Tenório J.A.S. Recovery of metals by ion exchange process using chelating resin and sodium dithionite. *J. Mater. Res. Technol.*, **2019**, *8(5)*, 4464–4469. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.059>

18. Institut de chimie séparative de Marcoule. Design of Ion-Exchange Resins Through EDTA and DTPA Modified Ligands. *In E3S Web of Conferences*, **2013**, (1), 41021. EDP Sciences.

19. Ybraimzhanova L.K., Bektenov N.A., Sadykov K.A. Synthesis of new ion exchange materials on the base of epoxyacrylates. *New. Natl. Acad. Sci. RK. Series Chem. Technol.*, **2020**, 6(444), 15-21. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.93>

20. Ergozhin E.E., Bektenov NA., SenGupta A.K., Baidullaeva A.K., Sadykov K.A., Abdralieva G.E., Kalmuratova K.M., Ryspaeva S.B. Sorption of ions strontium with new complex - forming ionites on the basis of epoxyacrylates and complexones. *New. Natl. Acad. Sci. RK. Series Chem. Technol.*, **2018**, 1(427), 6–11 <http://rmebrk.kz/journals/3927/98263.pdf>

21. Nakanisi K. *IR spectra and structure of organic compounds*. Moscow, Mir, **1965**, 216 p. <http://chemteq.ru/library/analytical/0099.html> (accessed on 05 April 2022).

## SYNTHESIS AND ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF FLUOROBENZOIC ACID AMIDES

Issayeva U.B.<sup>1,2\*</sup>, Akhmetova G.S.<sup>1</sup>, Praliyev K.D.<sup>1</sup>, Datkhayev U.M.<sup>2</sup>, Omyrzakov M.T.<sup>2</sup>, Seidahmetova R.B.<sup>3</sup>, Abdambayev D.A.<sup>2</sup>, Seilkhanov T.M.<sup>4</sup>

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

<sup>2</sup>Kazakh National Medical University named after S.D.Asfendiyarov NAO, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup>Phytochemistry JSC NIH, Karaganda, Kazakhstan

<sup>4</sup>Kokshetau State University named after sh. Ualikhanov, Kazakhstan

E-mail: [ulyajan\\_1603@mail.ru](mailto:ulyajan_1603@mail.ru)

**Abstract.** The chemistry of organofluorine compounds, before the eyes of one generation, has turned from a small branch of organic chemistry into a large independent branch of exceptionally important theoretical and practical significance. Numerous studies have confirmed the high biological activity of a number of fluorine-containing organic compounds, as a result of which such drugs as fluoroquinolone antibiotics, risperidone, fluorophenazine, haloperidol, etc. have been created and are successfully used. Among amide derivatives, substances with antibacterial, anticonvulsant, analgesic and antifungal properties have been found. The purpose of this work is to develop ways to obtain a number of new potentially biologically active fluorine-containing amides based on morpholine, and to study their biological activity. Results and discussion: on the basis of cyclic amine - morpholine, by acylation with *para*-, *meta*-, *ortho*-fluorobenzoyl chlorides, reaction according to Schotten-Bauman, the corresponding amides of *para*-, *meta*-, *ortho*-fluorobenzoic acids were synthesized. The reaction was carried out in absolute benzene with cooling and the ratio of amine: acylating agent = 2:1. Inclusion complexes of compounds with  $\beta$ -cyclodextrin have been obtained. The composition and structure of the synthesized compounds were confirmed by data of elemental analysis and IR, NMR spectroscopy, individuality - by thin-layer chromatography. The synthesized compounds under the codes ПМПИ-4 - ПМПИ-6 were studied in an *in vitro* experiment for antimicrobial activity. All compounds exhibit pronounced antibacterial activity against the presented gram-positive and gram-negative test strains, in particular, they exhibit moderate activity against the gram-positive strain of *Staphylococcus aureus* ATCC 6538. The compound ПМПИ-6 exhibits moderate activity against gram-positive bacteria *Bacillus subtilis* and moderate antibacterial action against the gram-negative test strain *Escherichia coli* ATCC 25922. The compound ПМПИ-6 also has antifungal activity against the yeast fungus *Candida albicans* ATCC 10231.

**Key words:** amides, fluorobenzoyl chloride, morpholine, antimicrobial activity, fluorobenzoic acid

---

**Issayeva Ulzhalgas  
Bakhytzhanovna**

Doctoral student, e-mail: [ulyajan\\_1603@mail.ru](mailto:ulyajan_1603@mail.ru); ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6976-6096>

---

**Akhmetova Gulmira Serikovna**

Dr of Chemical Sciences, e-mail: [gulgakmet@mail.ru](mailto:gulgakmet@mail.ru), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9074-1464>

---

**Praliyev Kaldibai Jailovich**

Dr of Chemical Sciences, Professor, Academician of the National Academy of Sciences, e-mail: [praliyevkd@mail.ru](mailto:praliyevkd@mail.ru), ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0381-7481>

---

**Citation:** Issayeva U.B., Akhmetova G.S., Praliyev K.D., Datkhayev U.M., Omyrzakov M.T., Seidahmetova R.B., Abdambayev D.A., Seilkhanov T.M. Synthesis and antimicrobial activity of fluorobenzoic acid amides. *Chem. J. Kaz.*, 2022, 2(78), 80-91. (In Kaz.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-2/2710-1185.67>

<b>Datkhayev Ubaidilla Makhambetovich</b>	<i>Dr of Farm. Sciences, Professor, e-mail: u.datkhayev@gmail.com, ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0002-2322-220X">https://orcid.org/0000-0002-2322-220X</a></i>
<b>Omyrzakov Manas Toktasinovich</b>	<i>Dr of Philosophy, e-mail: manas.88@mail.ru, ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0002-2665-178X">https://orcid.org/0000-0002-2665-178X</a></i>
<b>Seidahmetova Roza Battalovna</b>	<i>Professor, e-mail: rozabat@mail.ru, ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0002-1990-4961">https://orcid.org/0000-0002-1990-4961</a></i>
<b>Abdambayev Daniyar Abduvalievich</b>	<i>Dr of Philosophy, e-mail: daniyar.abdambayev@gmail.com</i>
<b>Seilkhanov Tulegen Muratovich</b>	<i>Professor, e-mail: tseilkhanov@mail.ru, ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0003-0079-4755">https://orcid.org/0000-0003-0079-4755</a></i>

## ФТОРБЕНЗОЙ ҚЫШҚЫЛЫ АМИДТЕРІНІҢ СИНТЕЗИ ЖӘНЕ МИКРОБҚА ҚАРСЫ БЕЛСЕНДІЛІГІ

**Исаева Ұ.Б.<sup>1,2\*</sup>, Ахметова Г.С.<sup>1</sup>, Пірәлиев Қ.Ж.<sup>1</sup>, Датхаев У.М.<sup>2</sup>,  
Омырзаков М.Т.<sup>2</sup>, Сейдахметова Р.Б.<sup>3</sup>, Абдамбаев Д.А.<sup>2</sup>, Сейлханов Т.М.<sup>4</sup>**

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

<sup>2</sup>С.Ж.Асфендияров атындағы Қазақ ұлттық медициналық университеті КЕАҚ, Алматы, Қазақстан

<sup>3</sup>Фитохимия ХҒӨХ АҚ, Қарағанды, Қазақстан

<sup>4</sup>Ш.Уалиханов атындағы Көкшетау мемлекеттік университеті, Көкшетау, Қазақстан

\*E-mail: [ufxjtn1603@mail.ru](mailto:ufxjtn1603@mail.ru)

**Түйіндеме:** Фторорганикалық қосылыстардың химиясы бір ұрпақтың көз алдында органикалық химияның шағын саласынан теориялық және практикалық тұрғыда ерекше маңызы бар үлкен дербес салаға айналды. Көптеген зерттеулер фторы бар органикалық қосылыстардың бір қатарының жоғары биологиялық белсенділігін растады, нәтижесінде фторхинолондық антибиотиктер, респеридон, фторфеназин, галоперидол және т.б. сияқты препараттар жасалып, сәтті қолданылуда. Амид туындыларының ішінде бактерияға қарсы, құрысуға қарсы, анальгетикалық және саңырауқұлақтарға қарсы қасиеттері бар заттар табылған. Бұл жұмыстың мақсаты морфолин негізінде жаңа потенциалды биологиялық белсенді фторы бар амидтердің бір қатарын алу жолдарын әзірлеу және олардың биологиялық белсенділігін зерттеу. *Нәтижелер және талқылау:* Шоттен-Бауман реакциясы арқылы циклдік амин – морфолин негізінде, *para*-, *meta*-, *ortho*-фторбензоилхлоридтермен ацилдеу нәтижесінде *para*-, *meta*-, *ortho*-фторбензойқышқылдарының сәйкес амидтері синтезделді. Реакция абсолютті бензолда салқындату және амин мен ацилдендіргіш агенттің келесі қатынасында жүргізілді: = 2:1. β-Циклодекстринмен бар қосылыстардың қосылу комплекстары алынды. Синтезделген қосылыстардың құрамы мен құрылымы элементтік талдау және ИҚ, ЯМР спектроскопия деректерімен, индивидуалдығы-жұқа қабат хроматографиясымен расталды. Синтезделген қосылыстар, атап айтқанда, ПМП-4-ПМП-6 шифрлары мен кодталған амидтер микробқа қарсы белсенділігін анықтау үшін *in vitro* экспериментінде зерттелді. Барлық қосылыстар ұсынылған грамоң және грамтеріссынақ штамдарына қарсы бактерияға қарсы белсенділікті көрсетеді, атап айтқанда, барлық зерттелген қосылыстар *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 грамоң штаммына қарсы айқын белсенділікті көрсетеді. ПМП-6 кодындағы қосылыс *Bacillus subtilis* грам-оң бактерияларына қатысты айқын белсенділікті және грамтеріс *Escherichiacoli* ATCC 25922 сынақ штаммына қарсы айқын бактерияға қарсы әсерді көрсетеді. ПМП-6 кодындағы қосылыс *Candida albicans* ATCC 10231 ашытқы саңырауқұлағына қарсы белсенділігіде бар.

**Түйінді сөздер:** амидтер, фторбензоилхлорид, морфолин, микробқа қарсы белсенділік, фторбензойқышқылы.

<i>Исаева Ыржығис Бахытжанқызы</i>	<i>PhD докторант</i>
<i>Ахметова Гульмира Серікқызы</i>	<i>Химия ғылымдары докторы</i>
<i>Пірәлиев Қалдыбай Жайляуұлы</i>	<i>химия ғылымдары докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі</i>
<i>Датхаев Убайдилла Махамбетұлы</i>	<i>Фарм. ғылымдары докторы, профессор</i>
<i>Омырзаков Манас Тоқтасынұлы</i>	<i>PhD докторы</i>
<i>Сейдахметова Роза Батталқызы</i>	<i>профессор</i>
<i>Абдамбаев Данияр Абдувалиевич</i>	<i>PhD докторы</i>
<i>Сейлханов Төлеген Мұратұлы</i>	<i>профессор</i>

## 1. Кіріспе

Осы кездегі көрініс алып жатқан синтетикалық органикалық химияның қарқынды дамуы негізінен болжамды қасиеттерінің жиынтығы бар құрылысы қайталанбайтын, жаңа қосылыстарды іздеу қажеттілігіне байланысты [1].

Медицина ғылымының және халық денсаулығының дамуы, науқастардың ауруын алдын алудың, диагностикалаудың және емдеудің жаңа әдістерін белсенді қолдану көбінесе медициналық мекемелер мен халықты заманауи тиімді дәрілік заттармен қамтамасыз ету дәрежесі мен анықталады [2]. Бұл мәселелерді шешуде маңызды рөл іргелі ғылымдарға, атап айтқанда, органикалық химия мен фармакологияға тиесілі.

Бұл зерттеудің өзектілігі медицина үшін жаңа тиімді препараттарды мақсатты түрде іздеудің маңызды мәселесінің бір қатар мәселелерін шешуде жатыр [2,3]. Ел халқының денсаулығын қорғау оның дамуының ең жоғары басымдығы болып табылады. Сондықтан медицинаға арналған химия ғылымды дамытудағы басым бағыттардың біріне жатқызылған.

Бұл ғылыми зерттеу биологиялық белсенді заттардың, атап айтқанда, фторбензойқышқылдарының амидтерінің жаңа буынын синтездеу әдістерін әзірлеуге арналған [1]. Амидтер табиғатта маңызды рөл атқарады, табиғи пептидтер мен ақуыздардың молекулалары амидтік топтардың – пептидтік байланыстардың қатысуымен  $\alpha$ -амин қышқылдарынан құрылады [4].

Көптеген зерттеулер нәтижесінде бұл физиологиялық белсенді молекулалар, амидтер әсер етудің көптеген механизмдері есебінен кеңфункционалды спектрге иекендігі белгілі болды [5-7].

Амид туындыларының ішінде құрысуға қарсы, анельгетикалық, саңырауқұлақтарға қарсы және бактерияға қарсы қасиеттері бар заттар табылған [8,9].

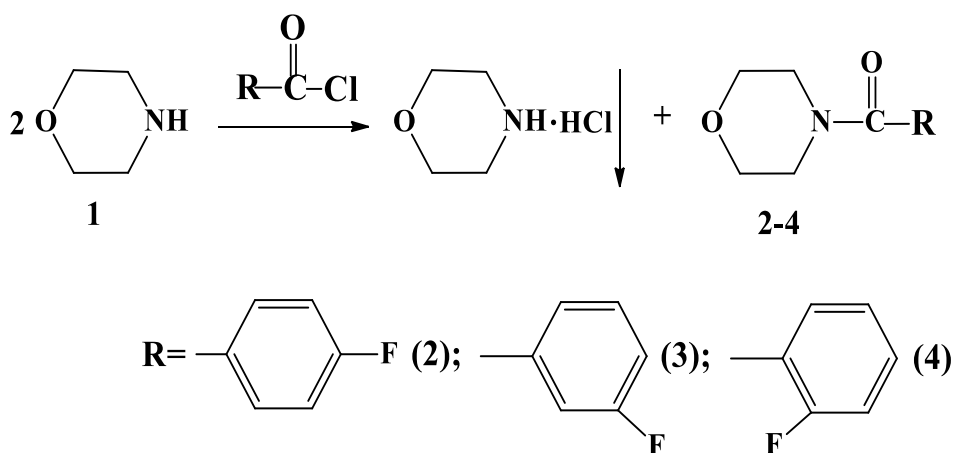
## 2. Нәтижелер және талқылау

Морфолин Шоттен-Бауман реакциясына қатысатын циклдік амин болып табылады (1).

Биологиялық белсенді амидтерді синтездеу жұмыстары жалғасып [10], осы жұмыстың аясында *пара*-, *мета*- және орто-фторбензой қышқылдарының амидтері морфолин негізінде алынды.

Молекулаға биобелсенділіктің көздеген түрін беретін фармакофорлық құрылымдық фрагменттерді синтездеу үшін морфолин және фторфенил фрагменттері сияқты фармакофор топтарды бір молекулаға біріктіруге арналған түрлендіру жүргізілді, бұл жаңа биологиялық белсенді қосылстарға алып келуі мүмкін. Осы мақсатта Шоттен-Бауман бойынша морфолиннің (1) *пара*-, *мета*-, *орто*-фторбензоилхлоридтермен ацилденуі жүргізілді. Реакция салқындату кезінде абсолютті бензолда жүрді. Амин менацилдендіргіш агент 2:1 қатынасында алынды.

Реакция қоспасы 1 сағат бойы араластырылды. Реакция барысы жұқа қабат хроматографиясы (ЖҚХ) арқылы бақыланды. Бастапқы аминдердің гидрохлоридтерінің тұнбалары сүзіліп, аналық ерітінді кепкенге дейін буландырылды, қалдық мақсатты реакция өнімдері - карбон қышқылдарының амидтері (2-4) болып табылады.



Морфолин (1) *n*-фтор-бензоилхлоридпен оңай ацилденетіні белгілі болды, ал бензол сақинасының *орто* күйіндегі фтор болса, процесті басқаларына қарағанда ең көп деактивациялайтыны анықталды. Сәйкесінше, шығым *n*-фтор-бензоиламид (2) үшін 75%, *m*-фтор-бензоиламид (3) үшін 56% және *o*-фторбензоиламид үшін 51% (4) болды.

Синтезделген морфолиноамидтер (2-4) бөліп алынды, тазартылды және ИҚ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопиясы арқылы сипатталып, индивидуалдығы – жұқа қабат хроматографиясы негізінде айқындалды. Шығым,  $R_f$ , элементтік микроанализ және ИҚ-спектроскопия деректері 1-кестеде берілген.

Морфолиноамидтердің (2-4) ИҚ спектрлерінде  $3500\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$  N-H жұтылу жолағы жоғалып,  $1631.7\text{--}1644.9 \text{ см}^{-1}$  аймағында амидтік топтың

карбонилинің (C=O) қарқынды сіңіру жолағы, сондай-ақ 2850-2937 см<sup>-1</sup> аймағында қаныққан метилен тобының валентті тербелістері байқалады.

**1-кесте** - Морфолин амидтерінің (2-4) шығымы және физико-химиялық сипаттамасы

Қосылыс	Шығымы%	Т <sub>балқу</sub> , °C	R <sub>f</sub> <sup>*</sup>	Табылды%, Есептелді		ИК спектр, см <sup>-1</sup>		Брутто - формуласы
				С	Н	C=O	C-H	
<b>2</b>	75	май	0.77	<u>62.47</u> 63.15	<u>5.43</u> 5.78	1631.7	2850.8 2937.6	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> FNO <sub>2</sub>
<b>3</b>	56	май	0.76	<u>62.54</u> 63.15	<u>5.46</u> 5.78	1644.9	2857.2 2902.2	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> FNO <sub>2</sub>
<b>4</b>	51	май	0.73	<u>62.69</u> 63.15	<u>5.54</u> 5.78	1635.0	2858.2 2922.9	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> FNO <sub>2</sub>

\*Ескерту: элюент - бензол:диоксан = 3:2

Фторбензой қышқылдарының мақсатты амидтерінің <sup>13</sup>C ЯМР спектрінде (2-кесте) амидтік топтың карбонилдерінің жоғары жиілікті синглет сигналдарының болуы 166.9-168.23 м.б. байқалады, сонымен қатар фтор гетероатомдарының әсерінен C-F атомдары (2-4) қосылыстары үшін сәйкесінше әлсіз өрісте сигнал береді (165.2; 162.34; 156.8 м.б.).

**2-кесте**- (2-4) амидтердің ЯМР <sup>13</sup>C спектрлеріндегі көміртегі атомдарының химиялық ығысуларының мәндері

Қосылыс	Химиялық ығысулар (CDCI <sub>3</sub> ), δ, м.б.						
	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	F-фенил	C=O
2	42.50	67.47	-	67.30	48.00	<b>4-F-C</b> 165.2; 131.7; 129.85; 129.84; 116.1; 116.11;	166.9
3	42.70	67.46	-	66.63	48.20	<b>3-F-C</b> 162.34; 135.59; 123.48; 113.19; 119.27; 129.96	167.59
4	42.50	67.40	-	66.60	4800	<b>2-F-C</b> 156.8; 120.22; 114.06; 131.90; 122.96; 127.75	168.23

Амидтер негізінен майлы өнімдер болып келеді. Потенциалды биологиялық белсенді қосылыстардың кристалдық формаларын алу мәселесі қосылыстардың β-циклодекстринмен қосылу комплекстері арқылы шешілді.

Биологиялық белсенділікті зерттеу мақсатында амидтердің (2-4) β-циклодекстринмен қосылу комплекстері синтезделді.

β-Циклодекстринмен келесі қосылыстардың қосылу комплекстарының микробқа қарсы белсенділігі зерттелді: ПМП-4 коды бойынша 1-(n-



фторбензоиламид)морфолиннің (2), ПМП-5 коды бойынша 1-(м-фторбензоиламид)морфолиннің (3), ПМП-6 коды бойынша 1-(о-фторбензоиламид)морфолиннің (4).

Жоғарыда аталған үлгілердің бактерияға қарсы белсенділігін зерттеу *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* грамоң бактерияларының штамдарына және *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* грамтеріс бактерияларының штамдарына қатысты жасалды. Ал саңырауқұлақтарға қарсы белсенділігі *Candida albicans* ашытқы саңырауқұлақтарына агарға (ұңғымаға) диффузия әдісі арқылы анықталды. Салыстыру препараттары – бактериялар үшін бензилпенициллиннің натрий тұзы, ал *C. Albicans* ашытқы саңырауқұлақтары үшін нистатин [11].

ПМП-4, ПМП-5, ПМП-6 үлгілерінің бактерияға қарсы және саңырауқұлаққа қарсы белсенділігін биологиялық зерттеу нәтижелері 3 кестеде көрсетілген.

3-кестедегі нәтижелерден көрініп тұрғандай, ПМП-4-ПМП-6 үлгілері зерттелген грамоң және грамтеріс сынақ штамдарына қарсы бактерияға қарсы белсенділік көрсетеді.

ПМП-4, ПМП-5, ПМП-6 кодтары бойынша барлық зерттелген қосылыстар *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 грамоң штаммына қарсы айрықша белсенділік көрсетеді.

ПМП-6 қосылысы *Bacillus subtilis* грамоң бактерияларына және *Escherichia coli* ATCC 25922 грамтеріс сынақ штамдарына қарсы айқын белсенділікті көрсетеді.

ПМП-6 қосылысы сонымен қатар *Candida albicans* ATCC 10231 ашытқы саңырауқұлақтарына қарсы белсенділікке ие.

**3-кесте-** ПМП-4, ПМП-5, ПМП-6 үлгілерінің микробқа қарсы белсенділігі

Қосылыс шифрі	<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
ПМП-4	16±0.1	14±0.1	14±0.1	-	-
ПМП-5	17±0.1	15±0.2	14±0.2	-	13±0.2
ПМП-6	15±0.2	17±0.1	16±0.1	14±0.1	18±0.1
Бензил пенициллиннің натрий тұзы	15±0.1	15±0.1	16±0.1	14±0.2	-
Нистатин	-	-	-	-	21 ± 0.2

Ескерту – \* - салыстыру тобы мен салыстырғанда айырмашылықтардың шынайылығыр<0,05

### 3. Тәжірибелік бөлім

Реакция жүру барысы мен қосылыстардың жекешелігін III дәрежелі алюминий тотығына ЖҚХ әдісімен, йод буларымен дақтардың пайда болуымен бақылайды. ИҚ спектрлері "Nicolet 5700" спектрометрінде KBr таблеткаларында және плиталар арасында жазылған. CDCL<sub>3</sub>-те зерттелетін қосылыстардың ЯМР <sup>13</sup>C және <sup>1</sup>H спектрлері 400 МГц жұмыс жиілігімен "Jeol" (Жапония) компаниясы шығарған JNM-ECA400 маркасының спектрометрінде тіркелді.

Барлық синтезделген қосылыстарды элементтік талдау деректері экспериментті талқылаудағы тиісті кестелерде келтірілген.

#### 3.1 Химиялық тәжірибелік бөлім

##### *1-(*n*-фторбензоиламид)морфолин (2) алу.*

Механикалық араластырғышпен және хлоркальций түтігі бар кері тоңазытқышпен жабдықталған көлемі 100 мл екі мойын тәрізді колбаға 20 мл абсолютті бензолда 1 г (0.0115 моль) морфолинді (1) және 20 мл абсолютті бензолда ерітілген 0.68 мл (0.0057 моль) *n*-фторбензоил хлорид ерітіндісін құйғыш арқылы тамшылатып құяды. Реакциялық қоспаның қызуы және ақ тұнба түзілуі байқалады. Реакциялық қоспаны бөлме температурасында 1 сағат араластырады. Түзілген тұнба Шотта воронкасында сүзіледі, ерітінді роторлы буландырғышта айдалады. Нәтижесінде 1.79 г (75 % теориялықтан) 1-(*n*-фторбензоиламид)морфолин (2) ашық сары түсті қалың сұйықтық түрінде, R<sub>f</sub> 0,77 (элюент – бензол-диоксан – 3:2) алынды

Табылды, % : C 62.47; H 5.43 C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>FNO<sub>2</sub>

Алынды, % : C 63.15; H 5.78.

ИҚ спектрі, см<sup>-1</sup>: 1631.7 (C=O); 2850.8, 2937.6 (C-H).

*1-(*n*-фторбензоиламид)морфолиннің β-циклодекстринмен комплексін алу.*

0.3 г (0.00143 моль) 1-(*n*-фторбензоиламид)морфолиннің (2) 5 мл этил спиртіндегі және 1,63 г (0.00143 моль) β-циклодекстриннің 20 мл дистилденген судағы ыстық ерітінділерін араластырады. Қоспаны кептіру шкафына орналастырады, этанол мен суды 45-50<sup>0</sup>С-та буландырады, нәтижесінде 1.76 г 1-(*n*-фторбензоиламид)морфолиннің β-циклодекстринмен комплексі алынды.

##### *1-(*m*-фторбензоиламид)морфолин (3) алу.*

Механикалық араластырғышпен және хлоркальций түтігі бар кері тоңазытқышпен жабдықталған көлемі 100 мл екі мойын тәрізді колбаға 15 мл абсолютті бензолда 1 г (0,0115 моль) морфолинді (1) және 15 мл абсолютті бензолда ерітілген 0.7 мл (0.0057 моль) *m*-фторбензоил хлорид ерітіндісін құйғыш арқылы тамшылатып құяды. Реакциялық қоспаның қызуы және ақ тұнба түзілуі байқалады. Реакциялық қоспаны бөлме температурасында 1 сағат араластырады. Түзілген тұнба Шотта воронкасында сүзіледі, ерітінді роторлы буландырғышта айдалады.

Нәтижесінде 1.34 г (56 % теориялықтан) 1-(*m*-фторбензоиламид)морфолин (3) ашық сары түсті қалың сұйықтық түрінде,  $R_f$  0,76 (элюент – бензол-диоксан – 3:2) алынды

Табылды, % : С 62.54; Н 5.46  $C_{11}H_{12}FNO_2$

Алынды, % : С 63.15; Н 5.78.

ИҚ спектрі,  $cm^{-1}$ : 1644.9 (C=O); 2857.2, 2902.2 (C-H).

*1-(m-фторбензоиламид)морфолиннің  $\beta$ -циклодекстринмен комплексін алу.*

0.3 г (0.00143 моль) 1-(*m*-фторбензоиламид)морфолиннің (3) 5 мл этил спиртіндегі және 1.63 г (0.00143 моль)  $\beta$ -циклодекстриннің 20 мл дистилденген судағы ыстық ерітінділерін араластырады. Қоспаны кептіру шкафына орналастырады, этанол мен суды 45-50<sup>0</sup>С-та буландырады, нәтижесінде 1.73 г 1-(*m*-фторбензоиламид)морфолиннің  $\beta$ -циклодекстринмен комплексі алынды.

*1-(o-фторбензоиламид)морфолин (4) алу.*

Механикалық араластырғышпен және хлоркальций түтігі бар кері тоңазытқышпен жабдықталған көлемі 100 мл екі мойын тәрізді колбаға 15 мл абсолютті бензолда 0.5 г (0.0057 моль) морфолинді (1) және 10 мл абсолютті бензолда ерітілген 0.34 г (0.0029 моль) *o*-фторбензоилхлорид ерітіндісін құйғыш арқылы тамшылатып құяды. Реакциялық қоспаның қызуы және ақ тұнба түзілуі байқалады. Реакциялық қоспаны бөлме температурасында 1 сағат араластырады. Түзілген тұнба Шотта воронкасында сүзіледі, ерітінді роторлы буландырғышта айдалады. Нәтижесінде 1.22 г (51 % теориялықтан) 1-(*o*-фторбензоиламид)морфолин (4) ашық сары түсті қалың сұйықтық түрінде,  $R_f$  0.73 (элюент – бензол-диоксан – 3:2) алынды

Табылды, % : С 62.69; Н 5.54  $C_{11}H_{12}FNO_2$

Алынды, % : С 63.15; Н 5.78.

ИҚ спектрі,  $cm^{-1}$ : 1635.0 (C=O); 2858.2, 2922.9 (C-H).

*1-(o-фторбензоиламид)морфолиннің  $\beta$ -циклодекстринмен комплексін алу.*

0.3 г (0.00143 моль) 1-(*o*-фторбензоиламид)морфолиннің(4) 5 мл этил спиртіндегі және 1.63 г (0,00143 моль)  $\beta$ -циклодекстриннің 20 мл дистилденген судағы ыстық ерітінділерін араластырады. Қоспаны кептіру шкафына орналастырады, этанол мен суды 45-50<sup>0</sup>С-та буландырады, нәтижесінде 1.73 г 1-(*o*-фторбензоиламид)морфолиннің  $\beta$ -циклодекстринмен комплексі алынды.

### 3.2 Биологиялық тәжірибелік бөлім

Дақылдар 18-20 сағат ішінде 30-дан 35<sup>0</sup>С-қа дейінгі температурада рН 7.3  $\pm$  0.2 сұйық ортада өсірілді. Дақылдар 1:1000 изотоникалық натрий хлоридінің стерильді 0,9% ерітіндісінде өсірілді, зерттелетін сынақ штамдары үшін тиісті элективті, қоректік ортасы бар шыныаяқтарға 1 мл

салып, "тұтас көгалдар" әдісімен егілді. Кептіруден кейін агардың бетінде өлшемі 6,0 мм тесіктер пайда болды, оған зерттелетін үлгілердің, натрий тұзының бензилпенициллиннің, нистатиннің ерітінділері енгізілді. Зерттелген үлгілер мен салыстыру препараттары 1 мг мөлшерінде сыналды.

Егістер 37<sup>0</sup>С кезінде инкубацияланды, өсіп келе жатқан дақылдарды есепке алу 24 сағаттан кейін жүргізілді. Үлгілердің микробқа қарсы белсенділігі сынақ штамдарының өсуінің кешеуілдеу аймағының диаметрі (мм) бойынша бағаланды. Өсудің тежелу аймағының диаметрі 10 мм – ден аз және шыныаяқтағы үздіксіз өсу микробқа қарсы белсенділіктің болмауы, 10-15 мм – әлсіз белсенділік, 15-20 мм – орташа белсенділік, 20 мм-ден жоғары-айқын белсенділік деп бағаланды. Әр үлгі үш параллель экспериментте сыналды. Статистикалық өңдеу орташа арифметикалық және стандартты қатені есептей отырып, параметрлік статистика әдістерімен жүргізілді.

Ұсынылған микроағзалардың тест-штамдары-эталондық (референттік) штамдар американдық типтік дақылдардың коллекциясынан (АТСС) алынған.

#### 4. Қорытынды

Бөлме температурасында бензолдағы *n*-, *m*-, *o*-фторбензоилхлоридтерінің морфолинге 1:2 қатынасында әсер етуі тиісті амидтер мен тұнба түріндегі бастапқы аминдердің гидрохлоридтерінің түзілуіне алып келетіні анықталды. Сүзу арқылы бөлгеннен кейін, еріткішті суалтып, 51-75% шығымда мақсатты амидтер алынады.

Синтезделген қосылыстар окшауланды, тазартылды және зерттеудің физика-химиялық әдістерінің кешенімен сипатталды (ИҚ-спектроскопия, <sup>13</sup>С ЯМР спектроскопиясы).

Циклді аминдерді *n*-фторбензоилхлоридпен ацильдегенде шығым мәні ең жоғары болатыны, *o*-фтор туындыларымен ацильдегенде ең төмен болатыны көрсетілді.

Синтезделген қосылыстар, атап айтқанда, ПМП-4-ПМП-6 кодтары арқылы шифрленген амидтердің микробқа қарсы белсенділігі *in vitro* экспериментінде зерттелді. Барлық қосылыстар ұсынылған грамоң және грамтеріс сынақ штамдарына қарсы бактерияға қарсы белсенділікті көрсетеді, атап айтқанда, барлық зерттелген қосылыстар *Staphylococcus aureus* АТСС 6538 грамоң штамына қарсы айрықша белсенділікті көрсетеді.

ПМП-6 кодындағы қосылыс *Bacillus subtilis* грамоң бактерияларға қатысты орташа айқын белсенділікті және грамтеріс *Escherichia coli* АТСС 25922 сынақ штаммына қарсы орташа айқын бактерияға қарсы әсерді көрсетеді.

ПМП-6 кодындағы қосылыстың *Candida albicans* АТСС 10231 ашытқы саңырауқұлағына қарсы белсенділігі де бар.

**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.

**Мүдделер қақтығысы:** Авторлар осы мақалада келтірілген деректерде авторлар арасында мүдделер қақтығысының жоқтығын мәлімдейді.

## СИНТЕЗ И ПРОТИВОМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ АМИДОВ ФТОРБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

*Исаева У.Б.<sup>1,2\*</sup>, Ахметова Г.С.<sup>1</sup>, Пралиев Қ.Ж.<sup>1</sup>, Датхаев У.М.<sup>2</sup>, Омырзаков М.Т.<sup>2</sup>, Сейдахметова Р.Б.<sup>3</sup>, Абдамбаев Д.А.<sup>2</sup>, Сейлханов Т.М.<sup>4</sup>*

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

<sup>2</sup>НАО Казахский национальный медицинский университет им. С.Д.Асфендиярова, Алматы, Казахстан

<sup>3</sup>АО МНПХ Фитохимия, Караганда, Казахстан

<sup>4</sup>Кокиетауский государственный университет имени Ш.Уалиханова, Кокиетау, Казахстан

E-mail: [ulyajin\\_1603@mail.ru](mailto:ulyajin_1603@mail.ru)

**Резюме.** Химия фторорганических соединений на глазах одного поколения превратилась из маленького ответвления органической химии в большой самостоятельный раздел, имеющий исключительно важное теоретическое и практическое значение. Многочисленные исследования подтвердили и высокую биологическую активность целого ряда фторсодержащих органических соединений, в результате чего были созданы и с успехом применяются такие препараты как фторхинолоновые антибиотики, респеридон, фторфеназин, галоперидол и т.д. Среди производных амидов найдены вещества с антибактериальными, противосудорожными, анальгетическими и противогрибковыми свойствами. *Целью* настоящей работы является разработка путей получения ряда новых потенциально биологически активных фторсодержащих амидов на основе морфолина, изучение их биологической активности. *Результаты и обсуждение:* на основе циклического амина – морфолина, ацилированием *para*-, *meta*-, *ortho*-фторбензоилхлоридами, реакцией по Шоттен-Бауману, синтезированы соответствующие амиды *para*-, *meta*-, *ortho*-фторбензойных кислот. Реакцию проводили в абсолютном бензоле при охлаждении и соотношении амин: ацилирующий агент = 2:1. Получены комплексы включения соединений с  $\beta$ -циклодекстрином. Состав и строение синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа и ИК, ЯМР спектроскопии, индивидуальность - тонкослойной хроматографией. Синтезированные соединения, в частности, амиды под шифрами ПМП-4-ПМП-6 изучены в эксперименте *in vitro* на противомикробную активность. Все соединения проявляют антибактериальную активность в отношении представленных грамположительных и грамотрицательных тест-штаммов, в частности, все изученные соединения проявляют умеренно-выраженную активность в отношении грамположительного штамма *Staphylococcus aureus* ATCC 6538. Соединение под шифром ПМП-6 проявляет умеренно-выраженную активность в отношении грамположительных бактерий *Vacillus subtilis* умеренно-выраженное антибактериальное действие в отношении грамотрицательного тест-штамма *Escherichia coli* ATCC 25922. Антигрибковой активностью в отношении дрожжевого грибка *Candida albicans* ATCC 10231 обладает также соединение под шифром ПМП-6.

**Ключевые слова:** амиды, фторбензоилхлорид, морфолин, противомикробная активность, фторбензойная кислота

*Исаева Уыжалас Бахытжановна* PhD докторант

*Ахметова Гульмира Сериковна* Доктор химических наук

*Пралиев Қалдыбай Джайлович* доктор химических наук, профессор, академик НАН РК

*Датхаев Убайдила Махамбетович* доктор фарм.наук, профессор

*Омырзаков Манас Токтасынович* Доктор PhD

<i>Сейдахметова Роза Батталловна</i>	<i>профессор</i>
<i>Абдамбаев Данияр Абдувалиевич</i>	<i>докторPhD</i>
<i>Сейлханов Толеген Муратович</i>	<i>профессор</i>

## Әдебиеттер тізімі

1. Hans-Joachim Bohm, David Banner, Stefanie Bendels, Manfred Kansy, Bernd Kuhn, Klaus Muller, Ulrike Obst-Sander, Martin Stahl. Fluorine in Medicinal Chemistry. *ChemBioChem*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – Weinheim., **2004**, <https://DOI.org/10.1002/cbic.200301023>
2. Global Health Estimates 2016: Deaths by Cause, Age by Country and by Region, 2000-2016. Geneva, World Health Organization; **2018**, [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/the-top-10-causes-of-death>.
3. Firdaus, Husain D., Naid T., Soekamto N., Sumarna S., Islam M.F. Synthesis of piperidine and morpholine amides of ferrulic acid and their bioactivity against P-388 Leukemia cells. *Int. J. Chemtech Res.* **2017**, 10, 27-33.
4. Montalbetti, Christian A. G. N.; Falque, Virginie. Amide bond formation and peptide coupling. *Tetrahedron*. **2005**, 61, №46, 10827–10852. DOI:10.1016/j.tet.2005.08.031.
5. Siddiqui N., Alam M.S., Ahsan W. Synthesis, anticonvulsant and toxicity evaluation of 2-(1H-indol-3-yl)acetyl-N(substituted phenyl)hydrazine carbothioamides and their related heterocyclic derivatives. *ActaPharm.* **2008**, 58, 445-454. DOI:10.2478/v10007-008-0025-0
6. Hegab M.I., AbdelFattah A.M., Yousef N.M. Synthesis, X-ray structure and Pharmacological activity of some 6,6-disubstituted chromeno[4,3-b] and chromeno-[3,4-c]-quinolines. *Chem.Nat.Life Sci.* **2007**, 340, №8, 396-399. DOI: 10.1002/ardp.200700089.
7. Kanagarajan V., Thanusu J., Gopalakrishnan M. Synthesis and in vitro microbiological evaluation of an array of biolabile 2-morpholino-N-(4,6-diarylpyrimidin-2-yl)acetamides. *Eur.J.Med.Chem.* **2010**, 45. <https://DOI.org/10.1016/j.ejmech.2009.12.068>
8. Malki F, Touati A, Moulay S Comparative Study of Antioxidant Activity of Some Amides. *J Anal Pharm Res*, **2017**, 5, №3, 14-18. DOI: 10.15406/japlr.2017.05.00143
9. Kushwaha N., Saini R.K., Kushwaha S.K.S. Synthesis of some amide derivatives and their biological activity. *Int. J. Chemtech Res.* **2011**, 3, 203-209. URL: <http://www.sphinxnsai.com/Vol.3No.1/ch...>
10. Ахметова Г.С., Оспанова С.И., Султанова Д.А., Юв. К., Садырбаева Ф.М., Пралиев К.Д. Синтез новых амидов циклопропан карбоновой кислоты. *Изв.НТО «КАХАК»*, **2016**, 55, №4, 24-30.
11. Навашин С.М., Фомина И.П. Рациональная антибиотикотерапия. М.: Медицина, **1982**. 496 с.

## References

1. Hans-Joachim Bohm, David Banner, Stefanie Bendels, Manfred Kansy, Bernd Kuhn, Klaus Muller, Ulrike Obst-Sander, Martin Stahl. Fluorine in Medicinal Chemistry. *ChemBioChem*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – Weinheim., **2004**, <https://DOI.org/10.1002/cbic.200301023>
2. Global Health Estimates 2016: Deaths by Cause, Age by Country and by Region, 2000-2016. Geneva, World Health Organization; **2018**, [Elektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: <https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/the-top-10-causes-of-death>
3. Firdaus, Husain D., Naid T., Soekamto N., Sumarna S., Islam M.F. Synthesis of piperidine and morpholine amides of ferrulic acid and their bioactivity against P-388 Leukemia cells. *Int. J. Chemtech Res.* **2017**, 10, 27-33.
4. Montalbetti, Christian A. G. N.; Falque, Virginie. Amide bond formation and peptide coupling. *Tetrahedron*. **2005**, 61, №46, 10827–10852. DOI:10.1016/j.tet.2005.08.031.
5. Siddiqui N., Alam M.S., Ahsan W. Synthesis, anticonvulsant and toxicity evaluation of 2-(1H-indol-3-yl)acetyl-N(substituted phenyl)hydrazine carbothioamides and their related heterocyclic derivatives. *ActaPharm.* **2008**, 58, 445-454. DOI:10.2478/v10007-008-0025-0
6. Hegab M.I., AbdelFattah A.M., Yousef N.M. Synthesis, X-ray structure and Pharmacological activity of some 6,6-disubstituted chromeno[4,3-b] and chromeno-[3,4-c]-quinolines. *Chem.Nat.Life Sci.* **2007**, 340, №8, 396-399. DOI: 10.1002/ardp.200700089.
7. Kanagarajan V., Thanusu J., Gopalakrishnan M. Synthesis and in vitro microbiological evaluation of an array of biolabile 2-morpholino-N-(4,6-diarylpyrimidin-2-yl)acetamides. *Eur.J.Med.Chem.* **2010**, 45. <https://DOI.org/10.1016/j.ejmech.2009.12.068>

---

8. Malki F, Touati A, Moulay S Comparative Study of Antioxidant Activity of Some Amides. *J Anal Pharm Res*, **2017**, 5, №3, 14-18.

DOI: 10.15406/japlr.2017.05.00143

9. Kushwaha N., Saini R.K., Kushwaha S.K.S. Synthesis of some amide derivatives and their biological activity. *Int. J. Chemtech Res.* **2011**, 3, 203-209. URL : <http://www.sphinxsai.com/Vol.3No.1/ch...>

10. Ahmetova G.S., Ospanova S.I., Sultanova D.A., Ju V.K., Sadyrbaeva F.M., Praliev K.D. Sintez novyh amidov ciklopropankarbonovoj kisloty. *Izv.NTO «KAHAK»*, **2016**, 55, №4, 24-30.

11. Navashin S.M., Fomina I.P. Racional'naja antibiotikoterapija. M.: Medicina, **1982**. 496 s.

## STUDY OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF RAW ALCOHOL OBTAINED FROM THE TUBER OF DAHLIA

*Kamysbayeva A.K.\**, *Azimbayeva G.E.*, *Myrzakhmetova N.O.*,  
*Argynbayeva Z.M.*, *Medeuova G.Zh.*

*Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan*  
*E-mail: [aliya.kenesbekovna@gmail.com](mailto:aliya.kenesbekovna@gmail.com)*

**Abstract.** The raw material for alcohol production is a variety of plant materials, which contain sufficient amounts of digestible sugars or other carbohydrates that can be saccharified. Dahlias are tuberous plants of the Asteraceae family with a quick and powerful growth and a long vegetation period. The study of the chemical composition of dahlia tubers is of undoubted interest in terms of practical health care. Dahlia tubers are the main raw material for obtaining inulin, which has a wide range of pharmacological action. The vegetative (aboveground) part of dahlia has been an object of research. The purpose of this study has been to study the chemical composition of raw alcohol, obtained from the dahlia tubers. For this purpose, the chemical composition of the tuber of dahlia plants belonging to the Compositae family has been studied. It has been found that the tubers of dahlia contain a large amount of biologically active substances: protein, coumarin, polyphenol, pectin and inulin. Dry alcoholic yeast (TC BY 100104781.010-2005 dried alcoholic yeast *Saccharomyces cerevisiae* produced in Belarus) has been used as yeast. The fermentation process has taken place at the room temperature for 2-3 weeks. After 2 weeks it has been filtered, the quantity of wort has been measured and distilled. The chemical composition of the raw alcohol, obtained from dahlia tubers has been identified on an Agilent 7890A/5975C chromat-mass spectrometer.

**Key words:** dahlia tuber, raw alcohol, biologically active substances, chromatography-mass spectrometer.

---

***Kamysbayeva Aliya Kenesbekovna*** *master of pedagogical sciences, teacher in the department of chemistry, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan, e-mail: [aliya.kenesbekovna@gmail.com](mailto:aliya.kenesbekovna@gmail.com); ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0092-4636>*

---

***Azimbaeva Gulbayra Eralievna*** *candidate of chemical sciences, acting professor of the department of chemistry, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan, e-mail: [gulbayra60@qyzpu.edu.kz](mailto:gulbayra60@qyzpu.edu.kz); ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-6558-8146>*

---

***Myrzakhmetova Nurbala Orazymbekovna*** *candidate of chemical sciences, leader of educational program in the department of chemistry, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan, e-mail: [myrzakhmetova.nurbala@qyzpu.edu.kz](mailto:myrzakhmetova.nurbala@qyzpu.edu.kz); ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6589-1578>*

---

**Citation:** Kamysbayeva A.K., Azimbayeva G.E., Myrzakhmetova N.O., Argynbayeva Z.M., Medeuova G.Zh. Study of the chemical composition of raw alcohol obtained from the tuber of dahlia. *Chem.J.Kaz.*, 2022, 2(78), 92-98. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-2/2710-1185.68>



---

<i>Argynbayeva Zaure Muzyrovna</i>	<i>master of chemistry, senior lecturer in the department of chemistry, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan, e-mail: <a href="mailto:argynbaeva.zaure@qyzpu.edu.kz">argynbaeva.zaure@qyzpu.edu.kz</a>; ORCID ID: <a href="https://orcid.org/0000-0002-5827-1749">https://orcid.org/0000-0002-5827-1749</a></i>
<i>Medeuova Galiya Dzhumakanovna</i>	<i>candidate of agricultural sciences, acting associate professor in the department of biology, Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan, e-mail: <a href="mailto:medeuova.galiya@qyzpu.edu.kz">medeuova.galiya@qyzpu.edu.kz</a>; ORCID ID: <a href="https://orcid.org/0000-0003-3750-4758">https://orcid.org/0000-0003-3750-4758</a></i>

---

## 1. Introduction

In recent years there has been noted an increased interest in the problem of the introduction of plants, containing valuable biologically active substances (essential oils, polysaccharides, amino acids, vitamins, etc.), necessary for the human body [1]. The genus *Dahlia* Cav. belongs to the Asteraceae family, and includes about 19 classes (cultivars). More than 10,000 varieties of dahlia are cultivated worldwide as ornamental plants. At present, dahlia tubers are processed as a promising inulin-containing raw material in the United States and in European countries to produce inulin, which has a wide range of pharmacological action. The study of the chemical composition of dahlia tubers is of undoubted interest in terms of practical health care [2].

The Genus *Dahlia* is native of Mesoamerica, principally in the high plains of Mexico, some species can be also found in Guatemala, Honduras, Nicaragua, El Salvador & Costa Rica (probably introduced by the Toltecs or their ancestors) as well as parts of the South America, where it was introduced, and at present there are 35 recognised species in existence. Botanically, the Genus *Dahlia* belongs to the family Compositae (Asteraceae), tribe Heliantheae, and was given the Genus name “GEORGINA” in error in 1803, a name by which it is still known in many eastern parts of Europe [3].

The authors in this work [4] studied phenolic compounds of dahlia simple tubers by paper and thin-layer chromatography, chromatographic spectrophotometric method, high performance liquid chromatography method, using the standard samples of the substances. As a result of the studies, 31 substances of phenolic nature have been found, which are mainly represented by coumarins, phenolcarboxylic acids and tannins.

In the production of rectified edible ethyl alcohol, there is a growing interest in the continuous improvement of the alcohol production technology. The process of technology modernization can take place in different directions. This can occur, for example, by improving the hardware part of the production, minimizing losses, searching for new strains of bacteria with a high coefficient of efficacy [5,6].

Using advanced technology, it is now possible to develop alternative fuels, which are renewable, combustible, and more reliable than the traditional fuels. Ethanol is a renewable alcohol fuel, which is mainly produced from the agricultural products. In most cases, it is made from starch, derived from rye,

sorghum, corn and wheat. Ethanol can be made from the industrial waste from the food and beverage production. Cellulose, which is found in wood, straw, rice hulls and millet, can be used for its production. Thus, it can be argued that the production of ethanol can significantly raise the level of agriculture, economy, and improve the environment [7]. The process of producing ethanol is based on the enzymatic hydrolysis of starch into sugars and their conversion into ethanol by yeast digestion. There are several process variations: dry milling or wet milling, batch or continuous fermentation, etc. The industry uses acid hydrolysis technology to produce ethanol from cellulose. An alternative to the acid hydrolysis of cellulose with a high potential of saccharide formation at the lower production costs is enzymatic hydrolysis [8].

## 2. Experimental part

The vegetative (above-ground) part of dahlia, sampled in October 2020, was the object of the study.

There are two ways to produce alcohol: biochemical and chemical or synthetic ones. The biochemical method is fermentation with sugar, the synthetic method is the interaction of ethylene with water in the presence of a catalyst.

We used a biochemical method to produce ethyl alcohol.

The technology for producing ethyl alcohol includes the following stages: 1) boiling the grain with water 2) cooling of the boiled mass and saccharification of starch with enzymes 3) the fermentation of sugars by yeast in biosport 4) distilling alcohol and its rectification [9].

The raw materials are washed and crushed. Besides 1:2, 1:3, 1:4 water is poured, then (TC BY 100104781.010-2005 produced in Belarus, dried alcoholic yeast wort *Saccharomyces cerevisial*) is filled with pre-prepared yeast, mixed and put on for 2-4 weeks at the room temperature. After two or four weeks, they filtered it out. After weighing the amount of wort, distilled it. The resulting wort was poured into a heat-resistant flask, and an electric stove was used to heat it. The temperature of the first distilled alcohol is 89<sup>0</sup>C. Because the concentration of the first distilled alcohol is low. To increase the concentration, alcohol was re-distilled. The distilled alcohol contains impurities. To determine their quantity and purify them from the alcohol-containing impurities, it is necessary to adsorb and distill them with activated carbon and calcium oxide [10-12].

The composition of ethyl alcohol, obtained by fermentation of dahlia wort, was determined on Agilent 7890A/5975C chromat-mass spectrometer.

## 3. Results and Discussion

The content of anthocyanins, flavanoids, polyphenols, coumarins, carotene in plants was determined by photocalorimetric method on photocalorimeter “KFK-2” and “KFK-3”. The mass fraction of protein was determined by the Kjeldahl method, cellulose - by the Kürschner's and Hafer's method in modification of A. I. Ermakov. Crude oil content was determined by the gravimetric method, using a Soxhlet extractor laboratory apparatus.

The results of the study are shown in Table 1.

**Table 1** - Chemical composition of the vegetative part of dahlia

1	Name of the indicator	Humidity, %	Ash content, %	Anthocyanins, %	Flavonoids, %	Proteins, %	Cellulose, %	Fatty oils, %	Coumarins, %	Carotins, mcg/100g	Polyphenols, %	Inulin, %	Pectin substances, %
2	Contents	7.00	3.20	0.06	0.11	3.36	5.87	0.94	1.25	11.55	8.75	35.00	5.34

As is seen from the Table, the dahlia tubers contain large amounts of inulin, carotenes and pectin substances.

The content of raw alcohol, obtained by the direct distillation of the filtered mash, fermented from dahlia tubers, is presented in Table 2.

**Table 2** – The chemical composition of raw alcohol, obtained from the dahlia tubers after the first distillation

Name of the components	Retention times, tR min	Content, %
Carbon dioxide	1.411	1.06
Ethanol	1.577	69.94
Ethanol	24.00	1.66
Acetic acid	3.317	2.10
2,3-Butanediol	5.435	1.09
Ethylene oxide	9.317	0.25
Acetaldehyde	14.457	0.19
Carbon dioxide	21.289	0.25

This Table shows the retention time, tR min and the content of the components in the composition of the raw alcohol. After the first distillation the initial content of the raw alcohol in it was about-71%. Of the impurities in large quantities contained: carboxylic acid, aldehydes.

The content of the raw alcohol, obtained by the adsorption with activated carbon for 30 minutes is shown in Table 3.

**Table 3** – The chemical composition of the raw alcohol, obtained from the dahlia tubers after the Active carbon adsorption

Name of components	Retention times,tR min	Content, %
Carbon dioxide	1.417	0.15
Acetaldehyde	1.500	0.23
Ethanol	1.684	74.26
Ethanol	1.756	16.04
Ethanol	1.916	0.05
Isopropyl Alcohol	1.809	0.90
1-Propanol	2.011	0.34
1-Propanol, 2-methyl-	2.444	1.31

This Table shows the retention time, TR min and the content of components in the raw alcohol obtained after the adsorptions of Active carbon. After adsorptions of the first distilled crude alcohol Active carbon the initial content of ethyl alcohol in it was -90.3%. Of the impurities in large are quantities contained: aldehydes, alcohols.

**Table 4** – The chemical composition of the raw alcohol, obtained from the dahlia tubers after calcium oxide adsorption

Name of components	Retention times,tR min	Content, %
Carbon dioxide	0.931	0.04
Propane	1.429	0.08
Ethanol	1.619	98.18
1-Propanol	1.916	0.05
1-Propanol, 2-methyl-	2.361	0.43
1-Butanol, 3-methyl-	3.857	0.48
Acetaldehyde	13.151	0.03

After purification of raw alcohol by calcium oxide the initial content of ethyl alcohol in it was about 98.18%. Of the impurities in large quantities are contained: aldehydes, alcohols.

The main goal of our work is to obtain pure ethyl alcohol. This work is currently in progress.

#### 4. Conclusion

The chemical composition of the raw alcohol, obtained from the dahlia tubers was identified on an Agilent 7890A/5975C chromato-mass spectrometer. After the first distillation the composition of the raw alcohol-71%, and impurities are-29%. After the adsorption by the activated carbon, the content of the raw alcohol is 90,3% and impurities are 9,7%. At the further treatment of this alcohol with calcium oxide the content of the raw alcohol is 98,18% and impurity is 1,82%.

Thus, based on the above, the technology of obtaining the raw alcohol from the dahlia tubers is effective. As this raw material is characterized by significant content of the easily fermentable substances with a high alcohol yield.

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

## ГЕОРГИН (DAHLIA) ЖЕМИСІНЕН АЛЫНҒАН ШИКІ СПИРТТІҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ

*Камысбаева А.К. \*, Азимбаева Г.Е., Мырзахметова Н.О., Аргынбаева З.М., Медеуова Г.Д.*

*Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан*

*E-mail: [aliya.kenesbekovna@gmail.com](mailto:aliya.kenesbekovna@gmail.com)*

**Түйіндеме.** Спирт өндірісінде шикізат ретінде құрамында спирттік ашуға қатысатын қанттар немесе басқа қанттауға болатын көмірсулар бар әр түрлі өсімдіктер қолданылады. Георгин (Dahlia) Asteraceae тұқымдасына жататын тамыртүйнекті көпжылдық өсімдік. Георгин (Dahlia) жемісінің химиялық құрамын зерттеуге практикалық мақсатта да, сонымен қатар денсаулық сақтау саласында да қызығушылық артуда. Себебі георгин (Dahlia) жемісі фармакологиялық қасиетке ие инулиннің табиғи қайнар көзі болып табылады.

Бұл жұмыста зерттеу нысаны ретінде георгин жемісі алынды. Жұмыстың мақсаты георгин өсімдігі (Dahlia) жемісінен алынған шикі спирттің химиялық құрамын зерттеу болды. Осы мақсатта георгин өсімдігі (Dahlia) жемісінің химиялық құрамы анықталып, зерттеу нәтижесінде георгин (Dahlia) жемісінің құрамында биологиялық белсенді заттар: белок, кумарин, полифенол, пектинді заттар және инулин көп мөлшерде кездесетіні анықталды.

Георгин өсімдігі (Dahlia) жемісінен шикі спирт алу үшін ашытқы ретінде *Saccharomyces cerevistal* (ТУ БҮ 100104781.010-2005) қолданылды. Ашыту процесі 2-3 апта бөлме температурасында жүргізілді. Ашу процесі аяқталған соң сүзіліп, суусо айдалды.

Георгин өсімдігі (Dahlia) жемісінен алынған шикі спирттің құрамы Agilent 7890A/5975C хромато-масс-спектрометрінде дәлелденді.

**Түйін сөздер:** георгин жемісі, шикі спирт, биологиялық белсенді заттар, хромато-масс спектрометр.

<i>Камысбаева Алия Кенесбековна</i>	<i>Педагогика ғылымдарының магистрі, химия кафедрасының оқытушысы</i>
<i>Азимбаева Гүлбайра Ералиевна</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты, химия кафедрасының профессор м.а.</i>
<i>Мырзахметова Нурбала Оразымбековна</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты, химия кафедрасының бағдарлама көшбасшысы</i>
<i>Аргынбаева Зауре Музирровна</i>	<i>Химия магистрі, химия кафедрасының аға оқытушысы</i>
<i>Медеуова Галия Джумақановна</i>	<i>Ауылшаруашылығы ғылымдарының кандидаты, биология кафедрасының қауымдастырылған профессор м.а.</i>

## ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СПИРТ-СЫРЦА ПОЛУЧЕННОГО ИЗ КЛУБНЯ ГЕОРГИНА (DAHLIA)

*Камысбаева А.К. \*, Азимбаева Г.Е., Мырзахметова Н.О., Аргынбаева З.М., Медеуова Г.Д.*

*Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан*

*E-mail: [aliya.kenesbekovna@gmail.com](mailto:aliya.kenesbekovna@gmail.com)*

**Резюме.** Сырьем для производства спирта служат разнообразные растительные материалы, содержащие в достаточном количестве сбраживаемые сахара или другие углеводы, которые можно осадить. Георгин клубневые растения из семейства Asteraceae с быстрым и мощным ростом и продолжительным периодом вегетации. Изучение химического состава клубней георгин представляет несомненный интерес с точки зрения практического здравоохранения. Клубни георгин являются основным сырьем для получения инулина, обладающего широким спектром фармакологического действия. Объектом исследования служила вегетативная (надземная) часть георгина. Целью данного исследования была изучение химического состава спирт-сырца полученного из клубней георгина. С этой целью изучен химический состав клубня растений георгина, относящегося к семейству сложноцветных. В результате исследования установлено, что

клубни георгина содержат большое количество биологически активных веществ: белка, кумарина, полифенола, пектиновых веществ и инулина. В качестве дрожжей использовали сухие спиртовые дрожжи (ТУ ВУ 100104781.010-2005 дрожжи сушеные «Спиртовые» *Saccharomyces cerevisiae* производства Беларуси). Процесс брожения проводился при комнатной температуре 2-3 недели. Через 2 недели отфильтровали, измеряли количество сусло и перегоняли. Химический состав спирт-сырца полученного из клубней георгина был идентифицирован на хромато-масс-спектрометре Agilent 7890A/5975C.

**Ключевые слова:** клубня георгина, спирт-сырец, биологически активные вещества, хромато-масс спектрометр.

<i>Камысбаева Алия Кенесбековна</i>	<i>магистр педагогических наук, преподаватель</i>
<i>Азимбаева Гүлбайра Ералиевна</i>	<i>кандидат химических наук, и.о.профессора</i>
<i>Мырзахметова Нурбала Оразымбековна</i>	<i>кандидат химических наук, лидер программы</i>
<i>Аргынбаева Зауре Музировна</i>	<i>магистр химии, старший преподаватель</i>
<i>Медеуова Галия Джумақановна</i>	<i>кандидат сельскохозяйственных наук, и.о. ассоциированного профессора</i>

## References

1. Pupykina K.A., Mironova L.N., Denisova S.G. Representatives of the genus *Dahlia* as an alternative source of biologically active substances. *Agrohim.* [Agrochemistry], **2015**, No. 4, 54-61. (In Russian).
2. Ananina, N. A., Andreyeva O. A., Oganessian E. T. Polysaccharides of dahlia tubers simple (*Dahlia* single l.). *Himiya rast. syr'ya.* [Chemistry of plant raw materials], **2008**, No.2, 135-136. (In Russian).
3. Zaharova N.A., Shumilova L.P. Impact of Green Operations on productivity of annual minion dahlias. *XVII Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferenciya: sbornik statej. Mezhdunarodnaya akademiya nauk ekologii i bezopasnosti zhiznedeyatel'nosti* [XVII International Scientific and Practical Conference: collection of articles. International Academy of Ecology and Life Safety Sciences; Academy of Water Management Sciences of the Russian Federation]. Saint Petersburg, **2015**, 41-44 (in Russ.).
4. Ananina, N. A., Andreeva O.A., Oganessian E. T. Study of phenolic composition of dahlia simple tubers (*Dahlia* single l.). *VINITI RAN Ref. zhurnal.* [VINITI RAS Abstract Journal], **2010**, No.101, 16. (In Russ.).
5. Umrihin E.D., Korotkova T.G., Konstantinov E.N. Study of the process of obtaining high-quality ethanol by batch rectification. *IVYZ. Pishch. tekhnol.* [News of higher educational institutions. Food technology], **2001**, 55-56 (In Russian).
6. Kozonova N. A. Biotechnological aspects of the use of yeast strains *Metschnikowia pulcherrima* in the production of ethanol. *Nauchnye trudy studentov Gorskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta «Studencheskaya nauka - agropromyshlennomu kompleksu»* [Scientific works of students of the Gorsky State Agrarian University «Student Science - Agro-Industrial Complex»]. Vladikavkaz, **2020**, 308-309 (in Russ.).
7. Karpov S. A. Current aspects of fuel ethanol production and consumption in Russia and the CIS countries. *Ekol. i promysh. Rossii.* [Ecology and industry of Russia], **2008**, No.1, 46-47. (In Russian).
8. Karpov S. A. Technology for the production of environmentally friendly ethanol. *Him. tekhnologiya.* [Chemical engineering], **2007**, No.6, 257-262. ((In Russian).
9. Yarovenko V. L., Marinchenko V. A., Smirnov V. A. *Alcohol technology: training manual.* (Russ. ed.: Yarovenko V. L., Marinchenko V. A., Smirnov V. A. *Tehnologiya spirta: ychebnoe posobie.* Moscow: Kolos, Kolos-press, **2022**, 15p.).
10. *Gosudarstvennaya farmakopeya Respubliki Kazahstan.* Almaty, Zhibek zholy, **2008**, 1, 403 (in Russ.).
11. Yermakov A.I. *Methods of biochemical research of plants.* (3rd ed.). Leningrad: Agropromizdat. (in Russ.).
12. Azimbayeva G.E., Kamysbayeva A.K., Bakibaev A.A. Gas chromatographic analysis of the chemical composition of ethyl alcohol obtained from plants of the genus ASTERACEAE. *News of NAS RK. Ser. Chemistry and Technology*, **2021**, No.2 (446), 6-13. <https://doi.org/10.32014/2021.2518-1491.20>

## INVESTIGATION OF ORGANIC AMINE DERIVATIVE ADSORPTION AT THE INTERFACE OF PIGMENT AND AIR

*Dyuryagina A.N.\**, *Kozik D.YU.*, *Degert A.I.*, *Lezhneva M.YU.*

*NPLC North Kazakhstan University named after M. Kozybayev, Petropavlovsk, Kazakhstan*

*\*E-mail: [adyuryagina@inbox.ru](mailto:adyuryagina@inbox.ru)*

**Abstract:** in systems based on bituminous film-forming agents, the adsorption of a surfactant AC-1 at the interface with air and aluminum powder has been studied. The effect of temperature, quantitative contents of the film-forming and initial surfactant concentration on the parameters and mechanism of AC-1 concentration on the interface has been established. The equilibrium indicators of the adsorption of surfactant AC-1 at the interface between the film-forming agent and air were determined (limiting adsorption  $\Gamma_{\infty}$ , thickness of the adsorption layer  $\delta$  of the surfactant AC-1 group, landing area  $S$  of the functional group of AC-1 surfactants). A decrease in  $\Gamma_{\infty}$  in 1.5-2.0 times ( $0.91 \cdot 10^{-5} \text{ mol/m}^2$  with  $\hat{C}_s = 1.78$ ) and  $\delta$  ( $2.80 \cdot 10^{-9} \div 3.00 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ ) with an increase in temperature from 280 to 310K and solvent concentration up to  $\hat{C}_s = 1.78$ . The area  $S$  of the occupied amino group in the adsorption layer was  $8.50 \cdot 10^{-20} \div 10.00 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ . The value of the resulting thermal effect ( $\Delta H$ ) for bituminous compositions with  $\hat{C}_s = 1.17 \div 1.78$ , regardless of the surfactant content, is plus 38-40 kJ/mol; for compositions with a solvent content of 1.78 ( $\hat{C}_{\text{SAA}} = 0.06$ ) with an increase in temperature from 300 to 313 K, there was a decrease in the resulting adsorption index by  $1.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$  and  $\Delta H$  to a level of  $20 \div 1.5 \text{ kJ/mol}^2$ . A proportional increase in the adsorption of AC-1 on aluminum powder from the initial concentration of surfactants and an insignificant decrease in the adsorption index in systems more concentrated in bitumen were established.

**Key words:** adsorption, pigment, aluminum powder, bitumen, destructuring of bitumen compositions, modeling, thickness of the adsorption layer.

---

**Dyuryagina Antonina Nikolaevna** *Professor. Non-profit Joint-Stock Company "Kozybayev University", Department of "Chemistry and Chemical Technologies", Petropavlovsk, Republic of Kazakhstan; E-mail: [adyuryagina@inbox.ru](mailto:adyuryagina@inbox.ru); ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9109-8159>*

---

**Kozik Darya Yurievna** *Student. Non-profit Joint-Stock Company "Kozybayev University", Department of "Chemistry and Chemical Technologies", Petropavlovsk, Republic of Kazakhstan; E-mail: [daria.kozik@mail.ru](mailto:daria.kozik@mail.ru); ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2843-472X>*

---

**Degert Alyona Ivanovna** *Master student. Non-profit Joint-Stock Company "Kozybayev University", Department of "Chemistry and Chemical Technologies", Petropavlovsk, Republic of Kazakhstan; E-mail [helena.dgrt@bk.ru](mailto:helena.dgrt@bk.ru); ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1797-7654>*

---

**Citation:** Dyuryagina A.N., Kozik D.YU., Degert A.I., Lezhneva M.YU. Investigation of organic amine derivative adsorption at the interface of pigment and air. *Chem. J. Kaz.*, 2022, 2(78), 99-108. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-2/2710-1185.69>

---

**Lezhneva Marianna Yurievna**Docent. Non-profit Joint-Stock Company “Kozybayev University”, Department of “Chemistry and Chemical Technologies”, Petropavlovsk, Republic of Kazakhstan. E-mail: [mlezhneva@mail.ru](mailto:mlezhneva@mail.ru); ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-0328-7938>

---

## 1. Introduction

The study of the surface-active properties of low-molecular surfactants in combination with oligomers (polymers) belongs to the modern, new direction of colloidal chemistry, which has been formed in recent years [1-3]. Hence, the information in the scientific literature is largely contradictory and applies mainly to aqueous solutions.

Meanwhile, it is known that the adsorption processes for surfactants in non-polar hydrocarbon media are in many respects the opposite, in comparison with aqueous media. This is evidenced by a decrease in the surface activity of amphiphilic compounds with an increase in the length of the hydrocarbon radical (inversion of the Duclos-Traube rule).

Undoubtedly, the determination of the processes of adsorption of surfactants introduced into paint and varnish compositions is not only of theoretical interest, but also practical, since it is the basis for optimizing the composition of paintwork materials and the subsequent improvement of the quality of coatings based on them. In this regard, it seemed appropriate to investigate the effect of the nature of film-forming on the surface activity of the low-molecular-weight amino derivative AC-1, synthesized in the laboratory of the PChRMNKSU [4], at the interface with air.

## 2. Experimental part

When studying the adsorption of AC-1 (TU 655-RK 05606434-001-2000), bitumen (ORB 90/130) was used as a film-forming agent, and white spirit was used as a solvent (GOST 3134-78).

The effect of the concentration of AC-1 ( $C$ , mol/dm<sup>3</sup>  $1.2 \cdot 10^{-3}$ - $1.0 \cdot 10^{-2}$ ), temperature ( $T$ , K: 283÷313) and bitumen content ( $C_{\text{Bit}}$ , % 20÷30) for bitumen compositions based on white spirit solvent. The development of the adsorption process was monitored by measuring the surface tension of the liquid phase using a Rebinder device.

The development of adsorption processes was established in suspensions at a fixed pigment content (0.2 g). The duration of the experiments was limited to 40 minutes, which was sufficient to achieve adsorption equilibrium. Upon completion of the experiments, the suspensions were separated by centrifugation (in a thermostatted mode) and the surface tension in the liquid phase was measured by the method of the highest pressure of air bubbles [5]. The amount of adsorbed surfactant ( $\Gamma$ , mol/m<sup>2</sup>) was determined from the previously obtained calibration dependences  $\sigma = f(\hat{C}_{\text{SAA}})$ .



### 3. Results

The results of the AC-1 adsorption study are presented systematically.

#### 1. System «bitumen-white-spirit-AC-1»

In the initial sections of the isotherms (Figure 1) at 293 K, the adsorption of the AC-1 surfactant ( $\Gamma_{1-g}$ ) is satisfactorily described by the dependence

$$\Gamma_{1-g} = (\hat{C}_{SAA}(40 + 15 \cdot (\hat{C}_s - 0.94)^2) \quad (1)$$

For systems with a solvent content of not more than 60%, the  $\Delta\Gamma/\Delta\hat{C}_{SAA}$  index remains practically unchanged and amounts to  $3.7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ ; at the same time, with a further increase in the solvent content, this indicator significantly increases and amounts to  $4.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ .

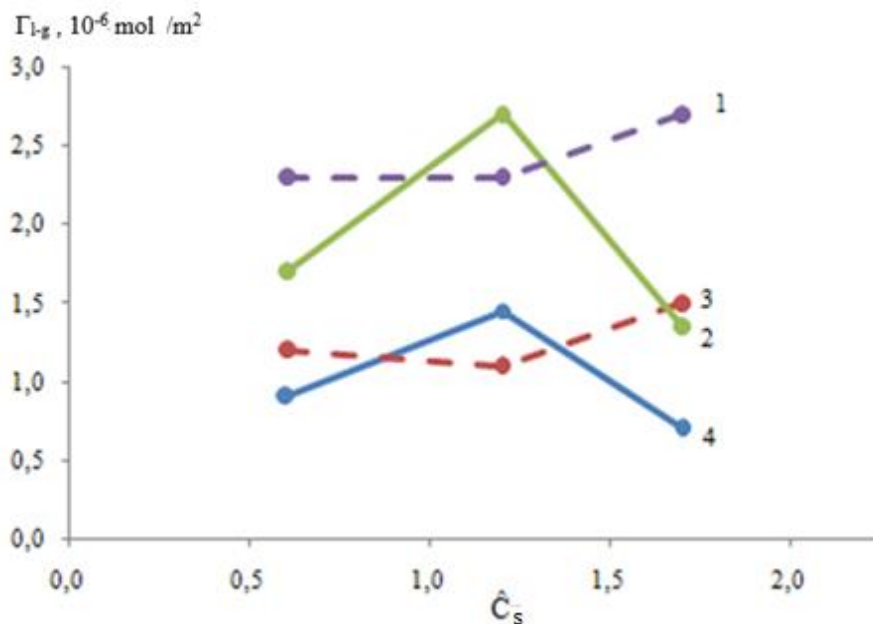
At low (not more than 293 K) temperatures (Figure 1), an increase in  $C_s$  to 1.17 practically does not affect the adsorption indicators ( $\Gamma_{1-g}$ ), the values of which stabilize at  $\hat{C}_{SAA} = 0.03$  and  $\hat{C}_{SAA} = 0.06$  at the level of  $1.25 \cdot 10^{-6}$  and  $2.42 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$  and characterize exclusively the adsorption of AC-1. The development at  $T \approx 293 \text{ K}$  for dilute bitumen systems ( $\hat{C}_p > 1.17$ ) destructuring processes is accompanied by an increase in the adsorption value by the amount of surfactants delocalized from bitumen. Thus, the increase in  $\Delta\Gamma_{1-g}$  at  $T = 293 \text{ K}$  and  $C_s = 1.78$  due to surfactants released from bitumen, at  $\hat{C}_{SAA} = 0.03$  and  $SAA = 0.06$ , was  $0.28 \cdot 10^{-6}$  and  $0.45 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ .

With an increase in temperature to 300–313 K, a similar effect manifested itself only at  $\hat{C}_s$  less than 1.17. The degree of concentration of surfactants that make up the bitumen at the interface in this case is much higher (approximately 2–2.5 times), which is explained by more quantitative destructuring and destruction of intra- and intermolecular associates, and as a consequence - an increase in the equilibrium concentrations of unbound surfactants in near-surface films.

Thus, it can be concluded that the presented indicators of adsorption of  $\Gamma_{1-g}$  are an integral value that takes into account the contribution of two active components – the introduced AC-1 and surfactants, released in the process of destructuring bituminous systems. The above-mentioned regularities are also typical for compositions concentrated in bitumen ( $\hat{C}_s = 0.54$ ), which is confirmed by the curves shown in Figure 2.

A decrease in  $\Gamma$  with increasing temperature indicates that the fixation of AC-1 at the interface with air is carried out by physical forces. As bitumen is diluted with white spirit, up to a concentration of the latter of 70 %, with an increase in temperature to 300 K, the surfactant content in the adsorption layer increases. An increase in adsorption in this area is achieved due to surfactants that are part of the bitumen, as indicated above. So, with  $\hat{C}_s = 1.17$  and the content  $\hat{C}_{SAA} = 0.06$ , with an increase in temperature from 283 to 300 K, the increase in the adsorption index was  $1.25 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$ , which is 2 times higher

than at  $T = 283$  K. A further increase in temperature at a given solvent content has practically no effect on the  $G_{l-g}$  value. Based on this, it can be concluded that for this bitumen composition, the limiting temperature that ensures complete destructuring is 299-301 K.

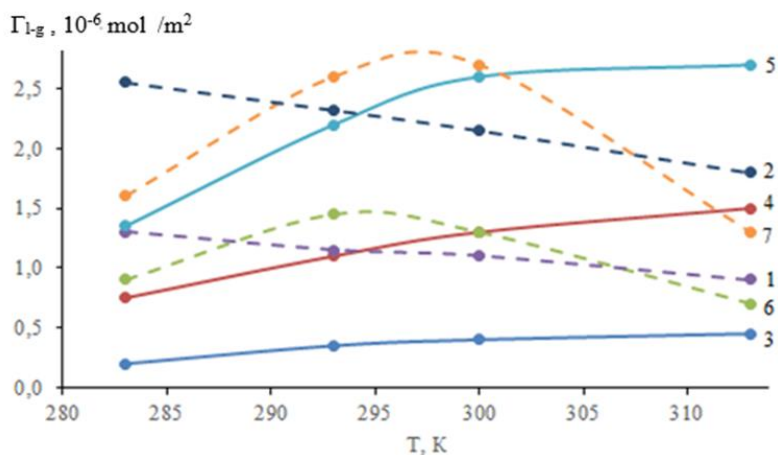


1 –  $\hat{C}_{SAA} = 0.06$ ,  $T = 293$  K; 2 –  $\hat{C}_{SAA} = 0.06$ ,  $T = 313$  K;  
 3 –  $\hat{C}_{SAA} = 0.03$ ,  $T = 293$  K; 4 –  $\hat{C}_{SAA} = 0.03$ ,  $T = 313$  K.

Figure 1 – Influence of solvent concentration on the surfactant adsorption

The limiting role of the destructuring processes of bituminous compositions, characterized by additional energy consumption (endothermic effect), on the adsorption index is also evidenced by the values of the calculated heats of adsorption  $\Delta H$ , which for bitumen compositions with  $\hat{C}_s = 1.17 \div 1.78$ , regardless of the surfactant content, are plus 38-40 kJ/mol.

At the same time, for compositions with a solvent content of 1.78 ( $\hat{C}_{SAA} = 0.06$ ) with an increase in temperature from 300 to 313 K, a decrease in the resulting adsorption index by  $1.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2$  was noted. Obviously, this value of the decrease in the adsorption index corresponds to the amount of desorbed AS-1 from the interface, bound by the forces of physical adsorption ( $\Delta H \approx (20 \div 1.5) \text{ kJ/mol}^2$ ).



1 –  $\hat{C}_p = 0.54$ ,  $\hat{C}_{SAA} = 0.03$ ; 2 –  $\hat{C}_p = 0.54$ ,  $\hat{C}_{SAA} = 0.06$ ; 3 –  $\hat{C}_p = 1.17$ ,  $\hat{C}_{SAA} = 0.01$ ;  
 4 –  $\hat{C}_p = 1.17$ ,  $\hat{C}_{SAA} = 0.03$ ; 5 –  $\hat{C}_p = 1.17$ ,  $\hat{C}_{SAA} = 0.06$ ; 6 –  $\hat{C}_p = 1.78$ ,  $\hat{C}_{SAA} = 0.03$ ;  
 7 –  $\hat{C}_p = 1.78$ ,  $\hat{C}_{SAA} = 0.06$ .

Figure 2 – Influence of solvent concentration on the surfactant adsorption

It has been established (Table 1) that an increase in temperature and solvent concentration in bitumen compositions leads to an intensification of the vibrational component of surfactant molecules, concentrated in the adsorption layer, and, as a consequence, to a decrease in their distribution density and a decrease in the values of  $\Gamma_\infty$ .

Table 1 – Equilibrium characteristics of the adsorption of surfactant AC-1 depending on the temperature and composition of bitumen mixtures

T, K	283			293			300			313		
$\hat{C}_p$	1.78	1.17	0.54	1.78	1.17	0.54	1.78	1.17	0.54	1.78	1.17	0.54
$\Gamma_\infty \cdot 10^5, \text{mol}/\text{m}^2$	2.13	2.25	3.08	1.75	1.95	2.77	1.34	<b>1.66</b>	2.79	0.91	1.29	1.95
$S \cdot 10^{-20}, \text{m}^2$	7.79	7.40	5.39	9.43	8.51	5.99	12.4	10.0	5.95	18.2	12.9	8.51
$\delta \cdot 10^9, \text{m}$	3.87	4.09	5.60	3.18	3.55	5.04	2.44	3.02	5.07	1.65	2.35	3.55

With an increase in temperature from 280 to 310 K, the limiting adsorption index decreased 1.5-2.0 times and at  $\hat{C}_s$  1.78 and 0.74, respectively,  $0.91 \cdot 10^{-5}$  and  $1.95 \cdot 10^{-5}$  mol/m<sup>2</sup>. A similar effect was noted for compositions with a high bitumen content. As the specific content of white spirit increases from 0.54 to 1.78 (300 K), accompanied, as a result, by a decrease in the viscosity of the system, the limiting adsorption index  $\Gamma_\infty$  decreases approximately 2 times and does not exceed  $1.35 \cdot 10^{-5}$  mol/m<sup>2</sup>

The values of the areas (landing area according to [6]) attributable to active functional groups of surfactants (amino groups), equal to  $8.5 \cdot 10^{-20}$ - $13.0 \cdot 10^{-20}$  m<sup>2</sup>, coincide with the values calculated by the geometric model of Stuart-Brigleb, and taking into account the molecular-kinetic features with the experimental data presented in the literature [7-17].

As the temperature of the compositions decreased and the content of bitumen in them increased (Table 1), in the region of maximum adsorption, a decrease in the area attributable to the polar groups of surfactants was noted, which is due to the predominance of structured complexes in the surface films and the lack of kinetic activity of surfactant molecules.

So, for example, with an increase in temperature from 293 K to 313 K, at  $\hat{C}_s = 1.17$ , the  $S$  values increase from  $8.51 \cdot 10^{-20}$  to  $12.90 \cdot 10^{-20}$  m<sup>2</sup>, the same indicator at  $\hat{C}_s = 0.54$  and other things being equal, varies from  $5.99 \cdot 10^{-20}$  to  $8.51 \cdot 10^{-20}$  m<sup>2</sup>.

According to the data presented (Table 1), the thickness of the adsorption layer naturally decreases with increasing temperature and solvent content in the bitumen composition. The nature of the change in the thickness of the adsorption layer  $\delta$  ( $1.5 \cdot 10^{-9}$ - $5.6 \cdot 10^{-9}$  m) from the temperature and concentration of bitumen is also consistent with the change in the physical properties of the system; as the viscosity and density of the compositions used decrease,  $\delta$  regularly decreases.

Taking into account the presented physicochemical regularities and characteristics, it can be concluded that the main provisions of the theory of monomolecular adsorption are applicable to the processes developing at the "bitumen composition-air" interface with the participation of the AC-1 surfactant.

## 2. System «bitumen-white-spirit-pigment-surfactant-AC-1»

An experimental study on the adsorption of AC-1 on aluminum powder was carried out in bitumen compositions with different bitumen content (Figure 3): 20 and 30 %.

For bituminous compositions, a proportional increase in the adsorption index of AC-1 was noted with an increase in the concentration of surfactants.

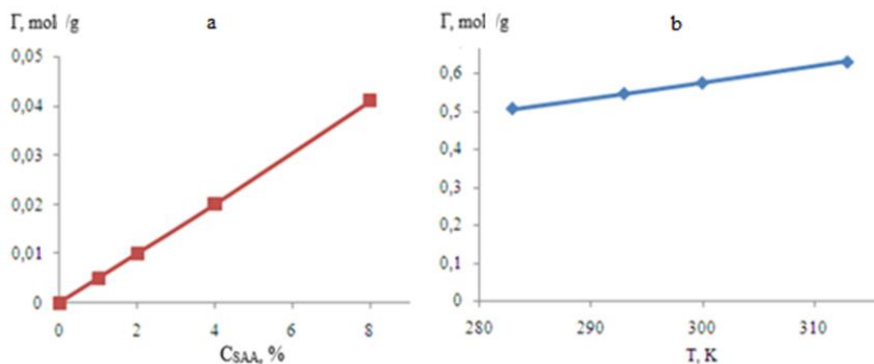
The generalized equation reflecting the combined effect of the initial concentrations of surfactant and bitumen in the studied compositions on the adsorption rate of AC-1 has the form:

$$\Gamma_1 = [4.76 - 0.05 \cdot (C_{\text{bit}} - 20)] \cdot C_{\text{SAA}} \quad (2)$$

where,  $C_{\text{Bit}}$  - bitumen concentration, %;

$C_{\text{SAA}}$  - AC-1 surfactant concentration, mol/dm<sup>3</sup>.

As the temperature rises to 295 K, the adsorption index on the aluminum powder decreases, however, with a further increase in temperature, this index stabilizes at  $6.49 \cdot 10^{-3}$  mol/g.



**Figure 3** – Partial dependences of the adsorption of surfactant AC-1 from the solvent on the surface of aluminum powder on the initial concentration (a) and temperature (b)

$$\Gamma_2 = 7.69 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 4.28 \cdot 10^{-4} \cdot T + 0.012 \quad (3)$$

The resulting thermal effect was  $\Delta H = -18$  kJ/mol, which confirms the preference of fixing the amino-containing surfactant on the aluminum powder in this film-forming agent.

#### 4. Conclusions

Generalized correlation equations  $G = f(\sigma)$  have been obtained, which make it possible to establish a mutual relationship between the surface tension indicators and the nature of the distribution of AC-1 surfactants in the bulk and surface phases, as well as with operating parameters (temperature, surfactant concentration, composition of the bitumen composition). For the first time, the equilibrium indicators of the adsorption of surfactant AC-1 at the interfaces between the phases of the film-forming agent and air were determined (maximum adsorption  $\Gamma_\infty$ , thickness of the adsorption layer  $\delta$ , landing area  $S$  of the functional group of surfactant AC-1, The area  $S$  occupied by the amino group in the adsorption layer was  $8.50 \cdot 10^{-20} \div 10.00 \cdot 10^{-20}$  m<sup>2</sup>.

The limiting role of the processes of destructuring of bituminous compositions, characterized by additional energy consumption (endothermic effect), on the adsorption rate has been established. The calculated heat effects of adsorption  $\Delta H$  for bitumen compositions with  $\hat{C}_s = 1.17 \div 1.78$ , regardless of the surfactant content, are plus 38-40 kJ/mol. For compositions with a solvent content of 1.78 ( $\hat{C}_{SAA} = 0,06$ ) with an increase in temperature from 300 to 313 K, there was a decrease in the resulting adsorption index by  $1.0 \cdot 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup> and  $\Delta H$  to a level of  $20 \div 1.5$  kJ/mol<sup>2</sup>.

A proportional increase in the adsorption of AC-1 on aluminum powder from the initial concentration of surfactants and an insignificant decrease in the adsorption index in systems more concentrated in bitumen were established.

The work was carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP08856284).

## ПИГМЕНТПЕН ЖӘНЕ АУА МЕН ИНТЕРФАЗАЛЫҚ ШЕКАРАЛАРДА ОРГАНИКАЛЫҚ АМИН ТУЫНДЫСЫНЫҢ АДСОРБЦИЯСЫН ЗЕРТТЕУ

*Дюрягина А.Н.\**, *Козик Д.Ю.*, *Дегерт А.И.*, *Лежнева М.Ю.*

*Kozybayev University коммерциялық емес акционерлік қоғамы, Петропавл, Қазақстан*  
E-mail: [adyuryagina@inbox.ru](mailto:adyuryagina@inbox.ru)

**Түйіндемe.** Битумды пленка түзуші жүйелерде ауамен алюминий ұнтағымен фаза аралық шекараларда АС-1 беттік-белсенді заттың (ББЗ) адсорбциясы зерттелді. Беттік-белсенді заттардың температурасын, пленканы құрайтын сандық құрамын және бастапқы концентрациясын фаза аралық бетке АС-1 концентрациясының көрсеткіштерімен механизмiне әсерi анықталды. Үлдір түзгіштің ауамен бөлінушекарасында АС-1 ПБЗ адсорбциясының тепе-теңдік көрсеткіштері анықталды (шекті адсорбция  $G_{\infty}$ , адсорбциялық қабаттың қалыңдығы  $\delta$  АС-1 ББЗ тобы, АС-1 ББЗ функционалдық тобының  $S$  қонуаланы).  $G_{\infty}$  1,5-2,0 есе ( $0,91 \cdot 10^{-5}$  моль/м<sup>2</sup>  $C_p=1,78$  кезінде) және  $\delta$  ( $2,80 \cdot 10^{-9} \div 3,00 \cdot 10^{-9}$  м) температураның 280-ден 310 К-ге дейін жоғарылауымен және еріткіштің концентрациясы  $C_p=1,78$  дейін. Адсорбциялық қабаттағы амин тобыалатын  $S$  аудандарының мәні  $8,50 \cdot 10^{-20} \div 10,00 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup> құрады. ББЗ құрамына қарамастан, с  $C_p = 1,17 \div 1,78$  битумдық композициялар үшін алынған жылу әсерінің мәні (ДН) плюс 38-40 кДж/моль құрайды; құрамында 1,78 ( $C_{\text{пав}} = 0,06$ ) еріткіші бар құрамдар үшін температураның 300-ден 313 К-ге дейін жоғарылауы кезінде нәтижесінде адсорбцияның көрсеткішінің  $1,0 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup> және  $\Delta H$   $20 \div 1,5$  кДж/моль<sup>2</sup> деңгейіне дейін төмендеуі байқалды. Алюминий ұнтағындағы АС-1 адсорбциясының ББЗ бастапқы концентрациясынан пропорционалды ұлғаюы және битум бойынша неғұрлым шоғырланған жүйелердегі адсорбция көрсеткішінің шамалы төмендеуі анықталды.

**Түйінді сөздер:** адсорбция, пигмент, алюминий ұнтағы, битум, битум композицияларын бұзу, модельдеу, адсорбция қабатының қалыңдығы.

---

*Дюрягина Антонина Николаевна* Профессор. "Кozybayev University" коммерциялық емес акционерлік қоғамы, "Химия және химиялық технологиялар" кафедрасы, Петропавл қ., Қазақстан Республикасы. E-mail: [adyuryagina@inbox.ru](mailto:adyuryagina@inbox.ru); ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9109-8159>

---

*Козик Дарья Юрьевна* Студент "Кozybayev University" коммерциялық емес акционерлік қоғамы, "Химия және химиялық технологиялар" кафедрасы, Петропавл қ., Қазақстан Республикасы. E-mail: [daria.kozik@mail.ru](mailto:daria.kozik@mail.ru); ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2843-472X>

---

*Дегерт Алена Ивановна* Магистрант. "Кozybayev University" коммерциялық емес акционерлік қоғамы, "Химия және химиялық технологиялар" кафедрасы, Петропавл қ., Қазақстан Республикасы. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1797-7654> E-mail: [helena.dgrt@bk.ru](mailto:helena.dgrt@bk.ru);

---

*Лежнева Марианна Юрьевна* Доцент. "Кozybayev University" коммерциялық емес акционерлік қоғамы, "Химия және химиялық технологиялар" кафедрасы, Петропавл қ., Қазақстан Республикасы. E-mail: [mlezhneva@mail.ru](mailto:mlezhneva@mail.ru); ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-0328-7938>

---

**ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО АМИНОПРОИЗВОДНОГО НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ С ПИГМЕНТОМ И ВОЗДУХОМ***Дюрягина А.Н.\**, *Козик Д.Ю.*, *Дегерт А.И.*, *Лежнева М.Ю.*

НАО Северо-Казахстанский университет им. М. Козыбаева, г. Петропавловск, Казахстан

\*E-mail: [adyuryagina@inbox.ru](mailto:adyuryagina@inbox.ru)

**Резюме.** В системах на основе битумных пленкообразующих изучена адсорбция поверхностно-активного вещества (ПАВ) АС-1 на межфазных границах с воздухом и алюминиевой пудрой. Установлено влияние температуры, количественных содержаний пленкообразующего и исходной концентрации ПАВ на показатели и механизм концентрирования АС-1 на межфазной поверхности. Определены равновесные показатели адсорбции ПАВ АС-1 на границе раздела пленкообразователя с воздухом (предельная адсорбция  $\Gamma_{\infty}$ , толщина адсорбционного слоя  $\delta$  группы ПАВ АС-1, посадочная площадь  $S$  функциональной группы ПАВ АС-1). Выявлено уменьшение  $\Gamma_{\infty}$  в 1,5-2,0 раза ( $0,91 \cdot 10^{-5}$  моль/м<sup>2</sup> при  $C_p = 1,78$ ) и  $\delta$  ( $2,80 \cdot 10^{-9} \pm 3,00 \cdot 10^{-9}$  м) с увеличением температуры от 280 до 310 К и концентрация растворителя до  $C_p=1,78$ . Значение площадей  $S$  занимаемой аминогруппой в адсорбционном слое составили  $8,50 \cdot 10^{-20} \div 10,00 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>.

Значение результирующего теплового эффекта ( $\Delta H$ ) для битумных композиций с  $C_p = 1,17 \div 1,78$ , независимо от содержания ПАВ, составляют плюс 38-40 кДж/моль; для составов с содержанием растворителя 1,78 ( $C_{\text{пав}} = 0,06$ ) при увеличении температуры от 300 до 313 К, отмечалось снижение результирующего показателя адсорбции на  $1,0 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup> и  $\Delta H$  до уровня  $20 \div 1,5$  кДж/моль<sup>2</sup>.

Установлено пропорциональное увеличение адсорбции АС-1 на алюминиевой пудре от исходной концентрации ПАВ и незначительное снижение показателя адсорбции в более концентрированных по битуму системах.

**Ключевые слова:** адсорбция, пигмент, алюминиевая пудра, битум, деструктурирование битумных композиций, моделирование, толщина адсорбционного слоя.

---

*Дюрягина Антонина Николаевна* Профессор. Некоммерческое акционерное общество «Козубаев Университет», кафедра «Химия и химические технологии», г. Петропавловск, Республика Казахстан. E-mail: [adyuryagina@inbox.ru](mailto:adyuryagina@inbox.ru); ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9109-8159>

---

*Козик Дарья Юрьевна* Студент. Некоммерческое акционерное общество «Козубаев Университет», кафедра «Химия и химические технологии», г. Петропавловск, Республика Казахстан. E-mail: [daria.kozik@mail.ru](mailto:daria.kozik@mail.ru); ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2843-472X>

---

*Дегерт Алена Ивановна* Магистрант. Некоммерческое акционерное общество «Козубаев Университет», кафедра «Химия и химические технологии», г. Петропавловск, Республика Казахстан. E-mail: [helena.dgrt@bk.ru](mailto:helena.dgrt@bk.ru); ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1797-7654>

---

*Лежнева Марианна Юрьевна* Доцент. Некоммерческое акционерное общество «Козубаев Университет», кафедра «Химия и химические технологии», г. Петропавловск, Республика Казахстан. E-mail: [mlezhneva\\_@mail.ru](mailto:mlezhneva_@mail.ru); ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-0328-7938>

---

## References

1. Lange K.R. Surfactants: synthesis, properties, analysis, application; under scientific ed, *Professiya*, **2007**, 240 p.
2. Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactants polymers in aqueous solutions: Translated from English, *BINOM Knowledge Laboratory*, **2007**, 528 p. <https://rushim.ru/books/polimers/surfactants-and-polymers-in-aqueous-solution.pdf>
3. Dyuryagina A.N., Ostrovnoy K.A. The use of surfactants in paint and varnish compositions, *LAMBERT Academic Publishing*, **2015**, 170 p.
4. RK Patent No. 14466 Corrosion inhibitor // K.N Bolatbaev, A.N Dyuryagina, A.K Nurushov, O.G Korytina. <https://kzpatents.com/0-pp14466-sposob-polucheniya-ingibitora-kislotnoj-korrozii-metallov.html>
5. Tolstaya S.N., Shabanova S.A. The use of surfactants in the paint and varnish industry, *Chemistry*, **1979**, 176 p.
6. Indeikin E.A., Leibzon L.N., Tolmachev M.A. Pigmentation of paints and varnishes, *Chemistry*, **1998**, 127 p.
7. Nigmatullin N.G., Ganieva E.S. Workshop on physical and colloid chemistry, *Lan*, **2018**, 116 p.
8. Volkov V.A. Colloid chemistry. Surface phenomena and dispersed systems, *Lan*, **2015**, 672 p.
9. Verezhnikov V., Germasheva I., Krysin M. Colloidal chemistry of surfactants, *Lan*, **2015**, 304 p.
10. Shchukin E. D. Colloid and Surface Chemistry, *Elsevier Science*, **2001**, 774 p.
11. Clemens K. Weiss Sciprofile link, José Luis Toca-Herrera. Colloid Chemistry, *Gels*, **2018**, 209p. DOI: <https://doi.org/10.3390/books978-3-03897-460-4>
12. Novikova E.A., Frolov G.A. Colloidal chemistry: surface phenomena: a course of lectures, *House MISIS*, **2016**, 129 p.
13. Morachevsky A.G. Physical chemistry. Surface phenomena and dispersed systems, *Fallow deer*, **2015**, 160 p.
14. Fouda A.A.S, Maksoud S.A, Ibrahim A.R, El-Habab A.T. Synthesis and Characterization of new Ethoxylated Carbohydrate based Surfactants for Corrosion Inhibition of low LCS Steel in Aqueous Solutions, *Biointerface research in applied chemistry*, **2020**, Vol.11 (2). – P.9382-9404. DOI:10.1016/j.molliq.2022.119177.
15. Krysin M.Yu., Germasheva I., Verezhnikov V.N. Colloidal chemistry of surfactants, *Lan*, **2015**, 304 p.
16. Belyaev A.P., Kuchuk V.I. Physical and colloidal chemistry, *GEOTAR-MEDIA*, **2018**, 752 p.
17. Kharitonov Yu.Ya. Physical chemistry, *GEOTAR-MEDIA*, **2013**, 608 p.



## STUDY OF THE POSSIBILITY OF OBTAINING BIOPLASTIC

*Darmenbayeva A.S.\* , Zhussipnazarova G.M.*

*M.Kh. Dulaty Taraz Regional University, Taraz, Kazakhstan*

*E-mail: [maral88@mail.ru](mailto:maral88@mail.ru)*

**Abstract.** *Introduction.* What makes plastic materials so popular? And what environmental problems are emerging, conquering the whole world? Today, we can see that everything around us is made of plastic. Most of us know that most of the things around us contain plastic. Despite the wide range of applications, however, there arise many problems. Common examples include plastic pollution, plastic decontamination processes, as well as the release of gases and substances thereof into the garbage, which pollute the environment. The indiscriminate burning of plastic results in the emission of deadly gases and carcinogens into the environment. Dumping them in the landfills results in leaching of toxins into the ground and surface water resources. Recently, along with plastic recycling, we are considering ways to produce bioplastics that can replace plastics, to decompose which it takes several hundred years. Due to their natural origin, these are more biodegradable than ordinary plastic. The purpose of this work is to study the ways of obtaining bioplastics, and obtaining bioplastics in the laboratory. As a result of the work, bioplastic mass has been obtained in the laboratory, and hydrolysis of the resulting product has been carried out. Hydrolysis has been performed in three different environments. This is because pH of the environment can be different. For the same reason, it has been carried out in a weak acid, a weak base environment and a neutral environment. By observing the hydrolysis results, the resulting product changes have been determined. However, to explain its change in the context of the molecule, the method of infrared spectroscopy has been used, and results have been discussed.

**Key words.** Starch, keratin, bioplastic, IR spectroscopy, hydrolysis.

---

*Darmenbayeva A.S.*

*PhD, Associate Professor of the Department of Chemistry and Chemical Technology, e-mail: [maral88@mail.ru](mailto:maral88@mail.ru), ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2974-0398>*

---

*Zhussipnazarova G.M.*

*2<sup>nd</sup> year master student of the Department of Chemistry and Chemical Technology, e-mail: [jgm.092016@gmail.com](mailto:jgm.092016@gmail.com)*

---

## БИОПЛАСТИКТИ АЛУ МҮМКІНДІГІН ЗЕРТТЕУ

*Дарменбаева А.С.\* , Жусипназарова Г.М.*

*М.Х.Дулатаи атындағы Тараз өңірлік университеті, Тараз, Қазақстан*

*E-mail: [maral88@mail.ru](mailto:maral88@mail.ru)*

**Түйіндемe:** Пластик материалдар және олардың экологияға тигізетін зияны бәрімізге белгілі. Қазіргі кезде айналамыздың барлығы пластиктан екендігін аңғаруға болады. Айналамыздағы көп заттардың құрамында пластик бар екендігін кез-келгеніміз білеміз. Бірақ, қолданысы қаншалықта кең болғанымен оның қолданысынан туындайтын мәселелер көп. Мысалы, пластикпен ластану,

---

**Citation:** Darmenbayeva A.S., Zhussipnazarova G.M. Study of the possibility of obtaining bioplastic. *Chem. J. Kaz.*, 2022, 2(78), 109-118. (In Kaz.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-2/2710-1185.70>

оны заласыздандыру үшін оларды қоқыстарға тастағынымен, олардан бөлінетін газдар, заттар қоршаған ортаны ластауда. Соңғы уақыттарда пластикті қайта өңдеумен қатар, ыдырауына бірнеше жүздеген жылдар қажет ететін пластик орнын алмастыруға болатын биопластик алу жолдары қарастырылуда. Биопластик – өзінің табиғи шығу тегі арқасында, қарапайым пластикке қарағанда, биологиялық ыдырайтын материал болып келеді. Бұл жұмыстың мақсаты биопластиктің алынуы жолдарын зерттеп, лабораторияда биопластик материалын алу болашақ табылады. Алынған биопластик өнімнің гидролизі жүргізілді. Гидролиз үш түрлі ортада жасалынды. Себебі, қоршаған ортаның рН әртүрлі болуы мүмкін. Сол себептен, әлсіз қышқыл, әлсіз негіздік орта және бейтарап ортада жүргізілді. Гидролизі нәтижесін бақылау арқылы алынған өнімнің өзгерісін айқындады. Дегенмен, оның өзгерісін молекула тұрғысында түсіндіру үшін, инфрақызыл спектроскопия әдісі қолданылып, нәтижесі талданды.

**Түйінді сөздер.** Крахмал, кератин, биопластик, ИК-спектроскопия, гидролиз.

---

*Дарменбаева А.С.*

*«Химия және химиялық технология» кафедрасының  
қауымдастырған профессор м.а., PhD докторы*

---

*Жусипназарова Г.М.*

*Магистрант*

---

## 1. Кіріспе

Күнделікті өмірде қолданатын заттардың ішінде кең таралған материал ол – пластик. Соңғы уақыттарда қоршаған ортаның ластануы үлкен мәселе болып отыр. Соның ішінде пластикпен ластануының да үлесі жоғары. Мысалы, адамзат жыл сайын 300 миллион тонна пластик қалдықтарын шығарады [1]. Олардың басым бөлігі ғаламшарымыздың мұхиттарында шоғырланып, “қоқыс аралдарын” түзеді де, осы ортада тіршілік ететін ағзаларға зиян тигізеді. Бұл мәселені шешудің екі жолы бар. Біріншісі, пластикті қайда өңдеу, екіншісі, өздігінен ыдырайтын пластик түрін қолдану.

Болашақта биопластик, ыдырамайтын пластикті алмастырып, ғаламшарымыздың пластик қалдықтарының жабыны астында қалуын алдын алудың негізгі тәсілі ретінде қарастырылады. Биопластиктердің көпшілігі жаңартылатын материалдар болып табылады. Сонымен, биопластика-бұл биологиялық негіздегі материалдар [2]. Биопластика биологиялық негіздегі инновациялық пластикалық полимерлерге жатады, мысалы, полилактикалық қышқыл, полигидроксиалканоаттар, полигидроксипутират және крахмал қоспалары, сонымен қатар полинуклеотидтер, полипептидтер және полисахаридтер сияқты микробтық полимерлер. Бүгінгі нарықта ұсынылған биопластикалық өнімдердің көпшілігі жүгері, қант қамысы, кастор майы, картоп немесе бидай сияқты бірінші буын шикізаттары [3].

Осы себепті, келешекте оны қолданысқа енгізу үшін, биопластиктің қасиеттері, құрылысы мен алыну жолдарының терең зерттелуінің маңызы зор.

Биопластикті зертханада алудың ең тиімді жолы – крахмалдан алынған биопластик. Шығу тегі ауылшаруашылық (аграрлық) бағытындағы биопластик алу жолдарына тоқталатын болсақ, негізгі шикізат көздері полисахаридтер, оның ішінде крахмал пен целлюлоза.

Қазіргі уақытта кеңінен қолданылатын биопластик термопластикалық крахмал. Термопластикалық крахмал дегеніміз био-ыдырайтын, крахмал

негізінде жасалған, биопластик түрі [4]. Крахмал нағыз термопластик емес, бірақ пластификатор (су, глицерин, сорбит және т.б.) қатысуында, жоғары температурада (90-180°C) ол балқып, сұйықтыққа айналады. Пластификаторлар крахмалдағы сутегі байланыстарын әлсіретеді және полимерлі макромалекулалық тізбектің қозғалғыштығын арттырады [5].

Биопластикті алудың тағы бір жолы ол – *тауық қауырсындарынан биопластик алу*. Қауырсындар – жаңартылатын ақуыздардың ең арзан көздерінің бірі. Қоқысты полигонға тастау қоршаған ортаның ластануына әкеледі және ақуыздық шикізаттың 90% жоғалуына әкеледі. Кератин жанбайтын, гидрофильді және биологиялық ыдырайтын, сондықтан оны химиялық өңдеу арқылы түрлі жерлерде қолдануға болады. Қазіргі таңда тауық қауырсындары қолданыстан мүлде шығып кетті. Тауық қауырсындары негізінде биопластик алу экологиялық тиімді болып табылады. [6].

Жұмыстың мақсаты биопластик алу мүмкіндігін зерттеу болып табылады. Жұмыстың міндеттері:

1. Ғылыми әдебиеттерді талдау негізінде биопластик материалын алудың схемасын және қадамдық әдістерін таңдау.
2. Зертханада биопластик материалын алу және оның биологиялық жолмен ыдырауын тәжірибе жүзінде анықтау
3. Нәтижені талқылау

## 2. Тәжірибелік бөлім

Аталған жолмен биопластик жасауда қауырсындармен қатар бізге натрий сульфиді ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), натрий гидроксиді ( $\text{NaOH}$ ), тұз қышқылы ( $\text{HCl}$ ), цетримоний бромиді, натрий хлориді ( $\text{NaCl}$ ), калий хлориді ( $\text{KCl}$ ), динарийфосфат ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) және дикалийфосфат ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) қажет [7]. Бұл әдісте қауырсындарды ерітіндімен ерітіп, механикалық араластырғыштың көмегімен кератин алынады. Алайда натрий сульфиді ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) улы болғандықтан, оның орнын алмастыра алатын басқа жолы қарастырылды, яғни натрий сульфиді авокадо дәндерімен алмастырылды. Авокадо біздің елде қымбат тұрғанымен, осы жеміс түрін алу натрий сульфидін алуға қарағанда оңайырақ әрі тиімдірек болды. Оның үстіне авокадоның өзін емес оның жеуге жарамсыз бөлігі, яғни қалдығын пайдаланылды. Авокадо қалдығынан крахмал алынады [8]. Биопластик тауық қауырсынынан алынатын кератин мен авокадо қалдығынан алынатын крахмал негізінде жасалынады.

## 3. Нәтижелер және оларды талқылау

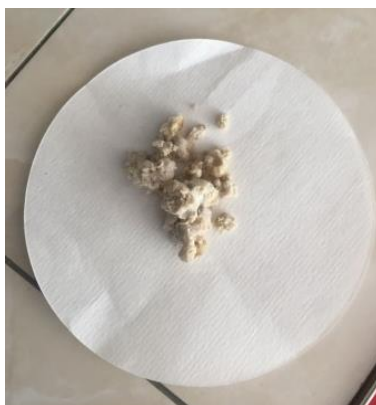
Крахмал алу кезеңінде авокадо тұқымының қалдықтарын жуып, кесіп, оны ұсақ ұнтаққа ұнтақталды. Содан кейін бөлме температурасында натрий сульфитінің ерітіндісіне батырылып және күшті блендермен араластырылған. Алынған қоспаны қалыңдығы 20 мкм нейлон торымен електен өткізіп, сумен жуылды.

Тұнба үстіндегі сұйықтық сүзгіден өтіп, ал тазартылмаған крахмал ағынды сумен бірнеше рет жуылды. Содан кейін сүзгі торы 50°C температурада 24 сағат кептіріліп, бөлме температурасында сақталды.



Сурет 1 – Авокадо тұқымынан алынған крахмал үлгісі.

Кератин алу кезеңінде тауық қауырсындарынан майды және басқа да қалдықтардан арылу үшін SDS тауық қауырсындарының массасының 1%-ын жуу арқылы тазартылды. 10 г тауық қауырсындарының қалдықтарын стаканға салып, сұйық-қатты 40:1 қатынасында SDS ерітіндісі қосылды. Үлгі 30 минут бойы 50°C температурада сақталатын ыстық плитадағы мензурка бар магнитті араластырғышпен араластырылды. Қауырсын үлгілері суда 10 минут жуылып, содан кейін алюминий фольгаға салынып, кептірілді.

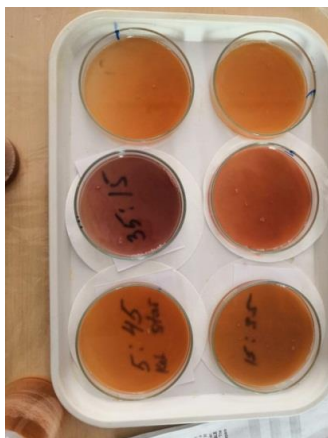


Сурет 2 – Тауық қауырсынынан алынған кератин үлгісі.

Үшінші кезеңде кальций гидроксиді, несепнәр және 10% SDS ерітіндісін дайындалды. 250 мл ерітіндіге 10 г тауық қауырсындарының ұнтағы қосылды. Кератинді қоспаны 70°C температурада 30 минут тұрақты

араластыру арқылы алынды. 50 мкм нейлон торына ерітіндіні сүзілді. Үш күн бойы бөлме температурасында тазартылған суға батырылған диализді целлюлоза түтіктері арқылы қоспаны тұзсыздандыру жүргізілді. Диализ кезінде 6 сағат сайын суы ауыстырылып, жаңартылды. Кератин ұнтағын пайдалануға дайын болғанға дейін 4°C температурада сақтау қажет.

Төртінші кезеңде сулы крахмал ерітіндісі суға 5 г крахмал ұнтағын қосу арқылы 30 минут ішінде 70°C температурада тұрақты араластыру арқылы дайындалды. Салмағы 7 г кератин ұнтағының үлгісіне NaOH қосылды, содан кейін 70°C-та 15 минут бойы магниттік араластырғышта үнемі араластыра отырып қыздырылды. Кейін бірнеше үлгіні алу үшін кератин, крахмал және глицерин ерітінділерінің әртүрлі қатынаста араластырылды. Глицерин – биопластикалық пленкаларды өндіруде қолданылатын кең таралған пластификатор. Қоспалар 70°C температурада 10 минут бойы кератин мен крахмал қоспасын алу үшін үздіксіз магниттік араластырумен қыздырылды.



Сурет 3 – Кератин, крахмал және глицерин ерітінділерінің әртүрлі қатынасындағы өнім.

Бесінші кезеңде алынған өнім 24 сағат бойы 60°C температурада вакуумдық пеште кептірілуге жіберілді. Өнім қатты күйге көшкеннен кейін биологиялық ыдырайтындығына тәжірибелер жүргізілді.

Зертханада биопластик материалын алудың келесі әдісі ол –крахмал (картоп) негізіндегі биопластик. Ол үшін ұнтақ крахмал, тұтқыр глицерин, 100 г мөлшерінде дистилденген су, қоспаны плитка көмегімен қыздыру керек. Алынған мөлдір сарғыш түсті материалды кептіру және суыту үшін 2 аптаға алюминий фольгасында қалдырылды.

Алынған өнімнің биоыдырайтындығын анықтау үшін тұз қышқылының 0.2 М сулы ерітіндісінде, 0.2 М натрий гидроксидінің сулы ерітіндісінде және суда гидролизі жүргізілді. Өзгерістерді бақылау үшін алынған

материалды гидролизге дейін және кейін ИҚ-спектроскопиясында талдау жасалды.

Өнімнің биологиялық жолмен ыдырайтындығын гидролиз жүргізу арқылы анықталды. Гидролиз – су мен түрлі заттар арасындағы иондық алмасу реакциясы. Гидролизге тұздар, гидридтер, тиоангидридтер, галогенангидридтер, әр түрлі органикалық қосылыстар ұшырайды. Гидролиз – кейбір химиялық қосылыстардың су молекуласының әсерінен төмен молекулалы түзілімдер жиынтығына ыдырау қасиеті. Гидролиз сулы ерітінділер жағдайында немесе судың және су буының қатты, сұйық және газ тектес заттарға тигізер әсері нәтижесінде жүзеге асады [9].

- Ол үшін үш түрлі ортада алынған өнім сыналды. Әлсіз қышқыл, әлсіз негіздік және бейтарап ортадағы сынама жасалды. Нәтижесі бақыланып, химиялық талдау жасалды.

- Зертханада крахмалдан биопластик алынып, үш түрлі ерітінділерге салынғаннан кейін, оның сыртқы түрі өзгертіндігі анықталды, демек, ол гидролизге ұшырап, ыдырайды. Нәтижесінде ірі бөлшектері көзге көрінетіндей ерітіндінің ішінде биопластик ыдырады. Салыстырмалы түрде натрий гидроксиді ерітіндісіндегі биопластмасса толығымен еріген.



(a)



(б)

Сурет 4 – Гидролизге дейін (а) және кейін (б).

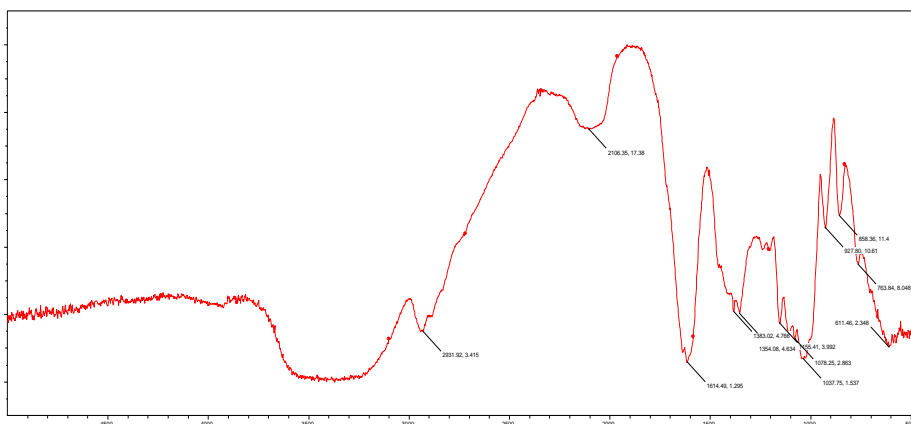
Биопластмассаның массаларының өзгерісі төменде кестеде көрсетілген. Айтарлықтай өзгеріс сілті ерітіндісінде болды. Сілті ерітіндісінде гидролиз нәтижесіндегі қоспа түсі тал қызғылт түске боялған және жұқа пленкаға айналған. Ал қышқыл ерітіндісіндегі биопластмасса іртік-іртік бөлшектерге айналған. Ал суды биопластмасса беріктігін жоғалтып, жұмсақ материал түзді. Алынған биопластик материалы уақыт өте келе жұмсақтың жоғалтып, қатты, тығыз затқа айналды. Бұл құрамында ылғалдық/ пластификатор мөлшерінің аздығын не басқа тиімді пластификатор қолдану керектігін көрсетті. Яғни, қолданысындағы ұзақтығын арттыру үшін жұмысты жетілдіруде 3 аптадан кейінгі алынған биопластик материалының өзгеріске

ұшырауын болдыртпас үшін жұмысты жетілдіру жолдарын қарастыру керек.

**Кесте 1** – Биопластмассаның гидролизге дейінгі және кейінгі массаларының өзгерісі берілген.

Массалары	0.2 М НСl (сулы ерітіндісі)/г	0.2 NaOH (сулы ерітіндісі)/г	H <sub>2</sub> O/г
Гидролизге дейін	1.75	1.66	1.11
Гидролизден кейін	1.58	1.32	0.98

Алынған материалдың гидролиз нәтижесінде ыдырайтындығын дәлелдеу үшін ИҚ-спектроскопиялық әдісі арқылы талдау жүргізілді. Инфрақызыл сәулелер зат арқылы өтіп, ол атомдар тобының (иондардың) табиғи тербеліс жиілігіне сәйкес келетін кейбір жиіліктерді сіңіреді. ИҚ жұту спектрі KBr субстратында жұқа таблетка әдісімен дайындалған үлгілер “Infraspek, “Model FSM 1201”” (РФ, Санкт-Петербург) кондырғысында 1400-400 см<sup>-1</sup> толқын ұзындығы диапазонында түсірілді.



**Сурет 5** – Гидролизге дейінгі ИҚ-спектр.

Спектрден алынған биопластиктің құрамындағы кейбір бөлшектерді анықтауға болады (5-сурет).

**Кесте 2** – Инфрақызыл спектріне талдау жасау [10]

Бөлшектер	Толқын саны CM-1 (толқын ұзындығы МКМ)	Талдау нәтижесі
-CH <sub>3</sub>	2885-2860 (3.47-3.50)	-CH <sub>3</sub> тобының гетероқосылыстарымен байланысы -O-CH <sub>3</sub>
R-C=C-H	2140-2100 (4.67-4.76)	-C=C- қанықпаған СН
-ОН	3550-3500 (82-2.86)	- ОН тобы





гидролизден кейін жоқ екендігін көрсетеді. Гидролиз механизмі нуклофильді қосылу және бөліну механизімімен жүреді (2). Өнімдегі оттегі  $-\ddot{O}-$  нуклофиль ретінде су молекуласындағы жартылай оң зарядқа ие  $H^{\delta+}$  сутек атомына шабул жасайды. Нәтижесінде сутек атомы нуклофиль оттегі атомымен байланыс түзіп, карбокатион және  $:OH^-$  ионы түзіледі.  $:OH^-$  жұп электрон карбокатионға шауылы нәтижесінде бастапқы  $OH^-$  тобы бар реагент қайта түзіледі. Сол сияқты  $2140-2100\text{ см}^{-1}$  (МКМ) бұл спектрінде болуы мүмкін  $-C=C-$  атом тобының гидролизден кейін өзгеріске ұшыраған. ИҚ спектрінің өзгерісі бастапқы биопластиктің гидролизден кейінгі құрамындағы өзгерісін көрсетеді. Бұл, өз кезегінде судың әсерінен дайындалған пластиктің ыдырағанын білдіреді.

#### 4. Қорытынды

Бұл мақалада зертханада биопластик материалдарының алыну жолдары қарастырылды. Соның ішінде тауық қауырсыны мен крахмал негізіндегі биопластик материалдардың алуыну жүргізілді. Авокадо тұқымынан (дәнінен) крахмал, тауық қауырсынынан кератин алынып, пластификатор ретінде глицерин қолданылды. Ал, картоп крахмал негізіндегі алынған биопластик материалы гидролиз нәтижесінде ыдырайтындығын ИҚ спектрі арқылы гидролизге дейінгі және кейінгі биопластик материалының сыртқы сипатының өзгерісінен көруге болады.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ БИОПЛАСТИКА

*Дарменбаева А.С.\* , Жусипназарова Г.М.*

*Таразский региональный университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан  
E-mail: [maral88@mail.ru](mailto:maral88@mail.ru)*

**Резюме.** Что вызывает такую популярность пластиковых материалов? И какие экологические проблемы возникают, завоевывая весь мир? В настоящее время все вокруг из пластика. Любой из нас знает, что многие предметы вокруг нас содержат пластик. Но, несмотря на то, насколько обширно его применение, есть много проблем, которые возникают из-за его использования. Например, загрязнение пластиком, его утилизация в мусор, выделяющиеся из него газы, вещества загрязняют окружающую среду. В последнее время, наряду с переработкой пластика, рассматриваются способы получения биопластика, который может заменить пластик, разложение которого занимает несколько сотен лет. Биопластик-благодаря своему естественному происхождению, в отличие от обычного пластика, является биоразлагаемым материалом. В данной работе допускается получение биопластика, в лаборатории был проведен гидролиз полученного биопластикового продукта с получением материала биопластика. Гидролиз производился в трех различных средах. Это потому, что pH окружающей среды может быть разным. Поэтому проводили в слабокислых, слабоосновных средах и нейтральных средах. Наблюдением за результатом гидролиза определяли изменение полученного продукта. Тем не менее, чтобы объяснить его изменение в контексте молекулы, был использован метод инфракрасной спектроскопии, и результат был проанализирован.

**Ключевые слова:** крахмал, кератин, биопластик, ИК-спектроскопия, гидролиз.

Дарменбаева А.С.

PhD, и.о. ассоциированного профессора кафедры «Химия и химическая технология»

Жусипназарова Г.М.

магистрант

## Әдебиеттер тізімі

1. Mwamba S. 10 Facts about plastic pollution you absolutely need to know. *Glob. Citizen*. **2018**, 2, 28.
2. Niaounakis M. Definition and assessment of biodegradation. In *Biopoly. Reuse, Recyc.and Disp.*, **2013**, 2, 77–94.
3. Brizga J., Hubacek K., Feng K. The unintended side effects of bioplastics: Carbon, land, and water footprints. *One Earth*, **2020**, 3, 45–53.
4. Averous L., Fringant, C., Moro L. Starch-based biodegradable materials suitable for Thermoforming Packaging. *Starch/Starke*, **2001**, 53, n.8, 368-371.
5. Sanyang M.L., Sapuan S.M., Jawaid M., Ishak M.R., Sahari J. Effect of plasticizer type and concentration on physical properties of biodegradable films based on sugar palm (*Arenga pinnata*) starch for food packaging. *J. of Food Sci.*, **2016**, 53, 326–336.
6. Lasekan A., Bakar F.A., Hashim D. Potential of chicken by-products as sources of useful biological resources. *Waste Manag.*, **2013**, 33, №3, 552–565.
7. Sharma S., Gupta A. Sustainable management of keratin waste biomass: applications and future perspectives. *Brazilian Archives of Biol. and Tech.*, **2016**, 59.
8. Олаета Дж.А., Шварц М., Ундуррага П. Хасс авокадасынын дәнін қайта өңдеу, қолдану. *VI Дүниежүз. авокадо конгресінің материал.*, **2007**, ISBN № 978-956-17-0413-8.
9. Коровин Н.В. Курс общей химии. – М.: Высшая школа, **2007**. – 123с.
10. Silverstein R.M., Bassler G.C., and Morrill T.C. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 4<sup>th</sup> ed. *New York: Wiley*, **1981**.

## References

1. Mwamba S. 10 Facts about plastic pollution you absolutely need to know. *Glob. Citizen*. **2018**, 2, 28.
2. Niaounakis M. Definition and assessment of biodegradation. In *Biopoly. Reuse, Recyc.and Disp.*, **2013**, 2, 77–94.
3. Brizga J., Hubacek K., Feng K. The unintended side effects of bioplastics: Carbon, land, and water footprints. *One Earth*, **2020**, 3, 45–53.
4. Averous L., Fringant, C., Moro L. Starch-based biodegradable materials suitable for Thermoforming Packaging. *Starch/Starke*, **2001**, 53, No.8, 368-371.
5. Sanyang M.L., Sapuan S.M., Jawaid M., Ishak M.R., Sahari J. Effect of plasticizer type and concentration on physical properties of biodegradable films based on sugar palm (*Arenga pinnata*) starch for food packaging. *J. of Food Sci.*, **2016**, 53, 326–336.
6. Lasekan A., Bakar F.A., Hashim D. Potential of chicken by-products as sources of useful biological resources. *Waste Manag.*, **2013**, 33, No.3, 552–565.
7. Sharma S., Gupta A. Sustainable management of keratin waste biomass: applications and future perspectives. *Brazilian Archives of Biol. and Tech.*, **2016**, 59.
8. Олаета Дж.А., Шварц М., Ундуррага П. Хасс авокадасынын дәнін қайта өңдеу, қолдану. *VI Дүниежүз. авокадо конгресінің материал.*, **2007**, ISBN № 978-956-17-0413-8.
9. Korovin N.V. The course of general chemistry. - M.: Higher school, **2007**. – 123 p.
10. Silverstein R.M., Bassler G.C., and Morrill T.C. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 4<sup>th</sup> ed. *New York: Wiley*, **1981**.

## ELECTROCATALYTIC HYDROGENATION OF *P*- AND *O*-ISOMERS OF NITROBENZOIC ACID USING BIMETALLIC FE-AG COMPOSITES

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

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

<sup>2</sup>NPJSC Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan

\*E-mail: [esoboleva-kz@mail.ru](mailto:esoboleva-kz@mail.ru)

**Abstract:** Bimetallic Fe-Ag composites were fabricated based on silver (I) ferrite (AgFeO<sub>2</sub>) synthesized using a co-precipitation method with and without the polyvinyl alcohol as a nanoparticle stabilizer, followed by the heat treatment at 500, 700 and 900°C and electrochemical reduction. Phase compositions and morphological features of AgFeO<sub>2</sub> samples produced after heat treatment and after electrochemical experiments were determined by X-ray diffraction analysis and electron microscopy. A decrease in the temperature of the thermal decomposition of silver ferrite prepared with polyvinyl alcohol was established. The possibility of the electrochemical reduction of AgFeO<sub>2</sub> in aqueous alkaline catholyte on a copper cathode with the formation of crystalline phases of both metals or their alloy was shown. The Fe-Ag composites formed during heat treatment and electrochemical reduction were used as electrocatalysts in the electrohydrogenation of *p*- and *o*-isomers of nitrobenzoic acid and exhibited high activity. Compared to their electrochemical reduction under similar conditions, the hydrogenation rate and hydrogen utilization coefficient were increased, and their conversion reached the maximum values. The main products of electrocatalytic hydrogenation are *p*- and *o*-isomers of aminobenzoic acid, which are widely used in the production of drugs (for example, benzocaine, novocaine., etc.).

**Key words:** bimetallic Fe-Ag composites, silver ferrite, polymer stabilizer, electrocatalytic hydrogenation, *p*- and *o*-isomers of nitrobenzoic acid

<b>Soboleva Yelena Anatol'evna</b>	Candidate of chemical science, e-mail: <a href="mailto:esoboleva-kz@mail.ru">esoboleva-kz@mail.ru</a> , ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0002-1089-367X">https://orcid.org/0000-0002-1089-367X</a>
<b>Vissurkhanova Yakha Amkhadovna</b>	PhD student, e-mail: <a href="mailto:yakhavisurkhanova@bk.ru">yakhavisurkhanova@bk.ru</a> , ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0001-7279-1145">https://orcid.org/0000-0001-7279-1145</a>
<b>Ivanova Nina Mikhailovna</b>	Doctor of Chemical Sciences, Professor, e-mail: <a href="mailto:nmiva@mail.ru">nmiva@mail.ru</a> , ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0001-8564-8006">https://orcid.org/0000-0001-8564-8006</a>
<b>Beisenbekova Moldir Erbolatovna</b>	Bachelor of Engineering and Technology, e-mail: <a href="mailto:monika_99@list.ru">monika_99@list.ru</a> , ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0002-4156-2259">https://orcid.org/0000-0002-4156-2259</a>
<b>Kenzhetayeva Saule Orynbayevna</b>	candidate of chemical science, Professor, e-mail: <a href="mailto:kenzhetayeva58@mail.ru">kenzhetayeva58@mail.ru</a> , ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0003-1891-5236">https://orcid.org/0000-0003-1891-5236</a>

**Citation:** Soboleva Ye.A., Vissurkhanova Ya.A., Ivanova N.M., Beisenbekova M.E., Kenzhetayeva S.O. Electrocatalytic hydrogenation of *p*- and *o*-isomers of nitrobenzoic acid using bimetallic Fe-Ag composites. *Chem. J. Kaz.*, 2022, 2(78), 119-131. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-2/2710-1185.71>

## 1. Introduction

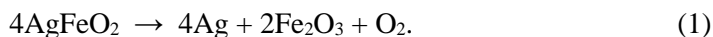
Nanoparticles of a number of metal ferrites with magnetic properties are used as catalysts in various reactions of organic chemistry [1]. This group of metal ferrites also includes silver (I) ferrite,  $\text{AgFeO}_2$ , which exhibits high photocatalytic activity in many chemical processes [2–4]. In addition, silver ferrites are widely employed as sensors, energy storage devices, in lithium-ion batteries, and for water purification due to their non-toxicity, optical, electrical and magnetic properties, as well as a unique electronic structure [5-7]. It is known [8] that silver (I) ferrite has a delafossite-type layered structure with the general chemical formula  $\text{ABO}_2$ , which is characterized by alternating layers of  $\text{BO}_6$  octahedra with common edges, where the B cation can include various trivalent transition metal cations (for example,  $\text{Fe}^{3+}$ ) with close-packed monovalent  $\text{A}^+$  metal cations, which are located between the layers. For  $\text{AgFeO}_2$ , rhombohedral (space group symmetry R-3m) and hexagonal (space group symmetry P63/mmc) crystal structures are known [9].

In literature, various methods for producing stable nanosized particles of silver ferrite have outlined: sol-gel method [2], hydrothermal [10], co-precipitation [11], solid-phase synthesis [12] and others. These methods can be used to prepare silver ferrite with a highly crystalline structure, with good dispersion and stability, with the ability to control the size and shape of its particles [13-15]. It is known that silver has antibacterial properties, and recently a tendency to obtain mixed ferrites of metals with silver has been developed to create new composite materials with good physical properties and antimicrobial activity [16, 17], which can be promising in biomedical and pharmaceutical productions.

Some metal ferrites, in addition to their direct use as catalysts, serve as sources for preparing nano- and microparticles of bimetallic iron-containing composites, which also have catalytic properties. The scientific papers [18-20] describe in more detail the creation of Fe-Cu- and Fe-Zn-composites by thermal reduction of metal ferrites in a hydrogen flow or in an environment of other reducing gases. We have also shown that as a result of the electrochemical reduction of copper (II) ferrite ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) the Fe-Cu composites are formed with various metal contents determined by the temperature of their preliminary heat treatment, and they exhibit high electrocatalytic activity [21]. Nickel and zinc ferrites behave somewhat differently under similar conditions [22, 23].

This paper presents the investigations of the thermal and electrochemical reduction of silver ferrite, the preparation of Fe-Ag composites on its basis, and their application in the electrohydrogenation of nitrobenzoic acid (NBA) isomers, the amino-products of which are intermediate reagents in the synthesis of known drugs (benzocaine, novocaine, dicaine and etc.).

It should be noted that there are practically no studies on the thermal and electrochemical reduction of silver ferrite in the literature. At the same time, it is known [7, 24] that at temperatures of 600-700°C, silver ferrite decomposes with the loss of oxygen and the formation of metallic silver and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :



In addition, there are studies on the creation of bimetallic Fe–Ag nanoparticles and investigation of their optical, magnetic, photocatalytic, and catalytic properties [25–27]. Their syntheses are based mainly on the chemical reduction of silver cations in the presence of iron or its oxides and the formation of core-in-shell nanoparticles. For example, in [25], at the first stage of syntheses, Fe and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles were first prepared by the hydrothermal method, then, in their presence, silver cations were reduced from its nitrate using sodium borohydride, and the photocatalytic properties of the formed Fe–Ag nanocomposites were studied.

## 2. Experimental part

In this work, silver (I) ferrite was synthesized by co-precipitation method using a modified procedure from [24]. Silver (I) nitrate (0.06 mol) and iron (III) nitrate (0.06 mol) were dissolved in 300 mL of distilled water of room temperature and stirred on a magnetic stirrer at 70°C for 1 h. The 2M aqueous sodium hydroxide solution was added dropwise to this mixture until pH 12 was reached, and it was stirred for 3 h. A ruby-red precipitate formed, which was filtered and washed with 150 mL of distilled water heated to 50°C. It was dried at 80°C to constant weight. The resulting reddish-brown powder was divided into 3 equal parts and thermally treated at 500°C, 700°C and 900°C for 2 hours. The heat treated composites were ground in a Tube Mill control at the same speed and duration of grinding.

On this procedure, the composites of silver ferrite with polyvinyl alcohol (PVA) as a polymeric stabilizer of the particles were also fabricated, when metal salts were dissolved in the 3% PVA solution. The resulting precipitate was filtered and washed with distilled water of room temperature. After drying, the composite of silver ferrite precursors and PVA adsorbed on them was also thermally treated at 500°C, 700°C and 900°C for 2 hours.

The phase constitutions of heat treated silver ferrite samples, as well as the same samples after electrochemical reduction and after application in the electrohydrogenation of *p*- and *o*-nitrobenzoic acids were determined using a X-ray diffractometer (Bruker D8 ADVANCE ECO) using Cu-K $\alpha$  radiation in the angle range ( $2\theta$ ) of 15–90°. Their morphological features were studied using a scanning electron microscope (TESCAN MIRA 3 LMU).

The electrocatalytic properties of formed Ag-Fe composites were studied in the electrohydrogenation of *p*- and *o*-nitrobenzoic acids, the main hydrogenation products of which were the corresponding isomers of aminobenzoic acid. The experiments were carried out in a diaphragm cell in an aqueous alkaline catholyte solution at a current of 1.5 A and temperature of 30°C in two stages: the electrochemical reduction of AgFeO<sub>2</sub> samples, and then the electrohydrogenation of NBA isomers. Silver (I) ferrite powder (weighing 1 g) was applied to a horizontally placed copper cathode (with an area of 0.05 dm<sup>2</sup>) tightly adjacent to the bottom of the electrolytic cell. The AgFeO<sub>2</sub> powder, which has magnetic

properties, was held on the cathode by an external magnet. The platinum gauze was served as an anode. Electrocatalytic hydrogenation of the organic compound on reduced metal composites was carried out after the termination of hydrogen absorption in the first stage. The initial concentrations of *p*- and *o*-NBA were 0.066 mol/L. Based on the volumes of gases (oxygen and hydrogen) evolved, the rate of the hydrogenation reaction (*W*, mL H<sub>2</sub>/min), the hydrogen utilization coefficient ( $\eta$ , %), and the conversion of the reduced substance ( $\alpha$ , %) were calculated.

### 3. Results and discussion

Bimetallic Fe-Ag composites were prepared on the basis of silver (I) ferrite. Silver ferrite was synthesized by co-precipitation method without and in the presence of the PVA polymeric stabilizer followed by heat treatment at 500, 700, and 900°C and electrochemical reduction.

Table 1 presents the weight losses of silver ferrite samples during heat treatment, their weights after heat treatment and the content of both metals in 1 g of each sample, calculated taking into account their amounts in the initial salts. With the same molar ratio of silver and iron salts taken for the silver ferrite synthesis, the silver content in 1 g of the samples is significantly higher than that of iron. The initial weights of silver ferrites without and with PVA were 3.55 g and 5.00 g, respectively. Despite the difference in the initial weights, the higher weight loss of the samples synthesized with PVA during heat treatment confirms the adsorption of the polymer on the particles of precipitated metal oxides as the precursors for the formation of silver ferrite.

**Table 1** – Some characteristics of silver heat treated ferrite samples

Silver ferrite samples	The HT temperature, °C	The weight loss during HT, g	Silver ferrite weight, g	Metals content in 1 g of silver ferrite, g	
				Ag	Fe
AgFeO <sub>2</sub>	500	0.06	3.49	0.619	0.321
AgFeO <sub>2</sub>	700	0.23	3.32	0.651	0.337
AgFeO <sub>2</sub>	900	0.24	3.31	0.652	0.338
AgFeO <sub>2</sub> + PVA	500	1.29	3.71	0.582	0.302
AgFeO <sub>2</sub> + PVA	700	1.62	3.38	0.639	0.331
AgFeO <sub>2</sub> + PVA	900	1.65	3.35	0.645	0.334

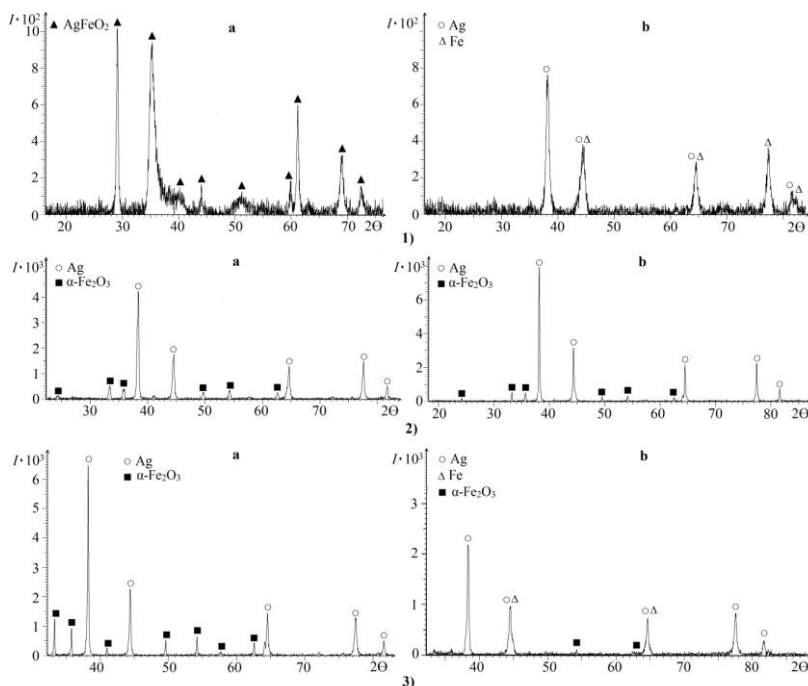
For the prepared AgFeO<sub>2</sub> and AgFeO<sub>2</sub> + PVA samples, X-ray diffraction (XRD) analyses were performed. According to the XRD pattern of the AgFeO<sub>2</sub> sample heat-treated at 500°C (Figure 1, 1a), its phase constitution corresponds to the XRD data for silver ferrite with a rhombohedral crystal structure [7].

The particle sizes were calculated using the Scherer formula and X-ray diffraction data for prepared composites. The sizes of the silver ferrite particles of the (102) crystalline phase corresponding to the extended peak at the diffraction angle  $2\theta = 35.30^\circ$  in the XRD pattern are ~ 9 nm. The particle sizes of other crystalline phases of this ferrite sample vary from 5.7 to 39 nm. Electron

microscopic studies of this sample, indeed, show a fine-grained structure of its particles with a tight fit to each other (Figure 2).

According to XRD analysis (Figure 1, 2a), the heat treatment (HT) of silver ferrite at 700°C is accompanied by its decomposition into iron oxide (III) and silver metal (reaction equation (1)). This sample contains Ag and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  crystalline phases. The size of the silver crystallites of the phase at the angle of  $2\theta = 38.3^\circ$  is  $\sim 16$  nm. In the micrograph of this sample, taken with a BSE detector (Figure 2, b), it is clearly seen that multiple light inclusions of different sizes appear on the surface of its particles, corresponding to silver crystallites.

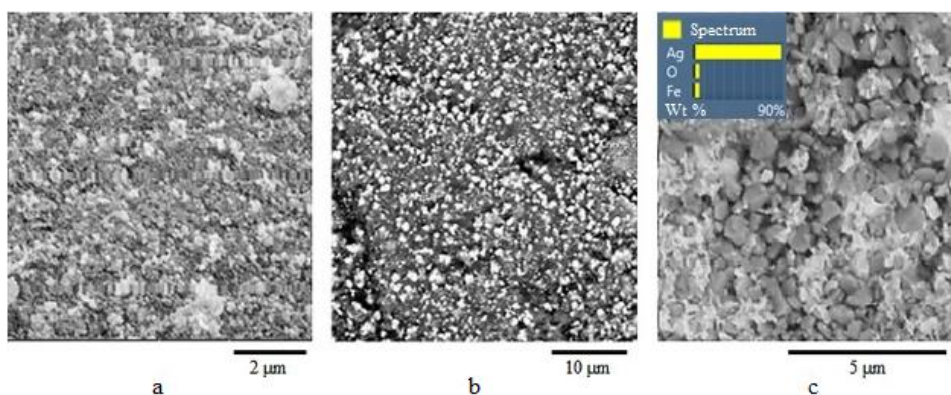
The  $\text{AgFeO}_2$  sample (900°C) after HT (Figure 1, 3a) also contains silver and hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) in smaller amounts in its constitution. In addition to silver, the presence of reduced iron is also possible in this sample, the iron corresponding peaks are located along the peaks of silver in the XRD pattern. For example, for Fe, the values of  $2\theta$  angles for its main crystalline phases are  $44.3^\circ$ ,  $64.4^\circ$ ,  $81.6^\circ$ , and for Ag, they are  $44.5^\circ$ ,  $64.5^\circ$  and  $81.8^\circ$ . The formation of alloyed Ag-Fe particles is also possible. It follows from the XRD data that all particles are large (40–80 nm). Micrographs show iron-containing crystalline formations up to several micrometers (Figure 2, c). The melted silver (see the attached spectrum of one of the light areas in micrograph (Figure 2, c)) covers these crystals in the form of films of different thicknesses.



**Figure 1** – XRD patterns of  $\text{AgFeO}_2$  samples heat treated at 500°C (1), 700°C (2) and 900°C (3) after HT (a) and after electrochemical reduction and electrohydrogenation of NBA (b)

Note that the  $\text{AgFeO}_2$  samples prepared without a polymeric stabilizer and treated at 700 and 900°C have magnetic properties, while the sample with HT at 500°C does not have such properties. This is in a good agreement with the results of the work [24], which states that silver ferrite annealed at 400°C is paramagnetic (remanent magnetization value  $M_R = 0.0023$  emu/g). At the same time, composites fabricated from silver ferrite during heat treatment at 700 and 900°C exhibit ferromagnetic properties ( $M_R = 0.035$  and 0.383 emu/g, respectively).

The phase constitutions of all three  $\text{AgFeO}_2$  samples after electrochemical experiments are shown in Figure 1, 1b-3b. In the  $\text{AgFeO}_2$  (500°C) sample, in which only silver ferrite particles were present after HT (Figure 1, 1a), the electrochemical reduction of silver cations and partially of iron cations occurs, when it is saturated with hydrogen. In the XRD pattern (Figure 1, 1b), the peaks for these metals are located together, and as noted above, the alloyed Ag-Fe particles (or heterostructural formations) could be formed. The  $\text{AgFeO}_2$  (700°C) sample contains only crystalline phases of silver and iron oxide ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). In the  $\text{AgFeO}_2$  (900°C) sample, reduced iron appears in a small amount (Figure 1, 3b).



**Figure 2** – Micrographs of  $\text{AgFeO}_2$  samples heat treated at 500°C (a), 700°C (b) and 900°C (c)

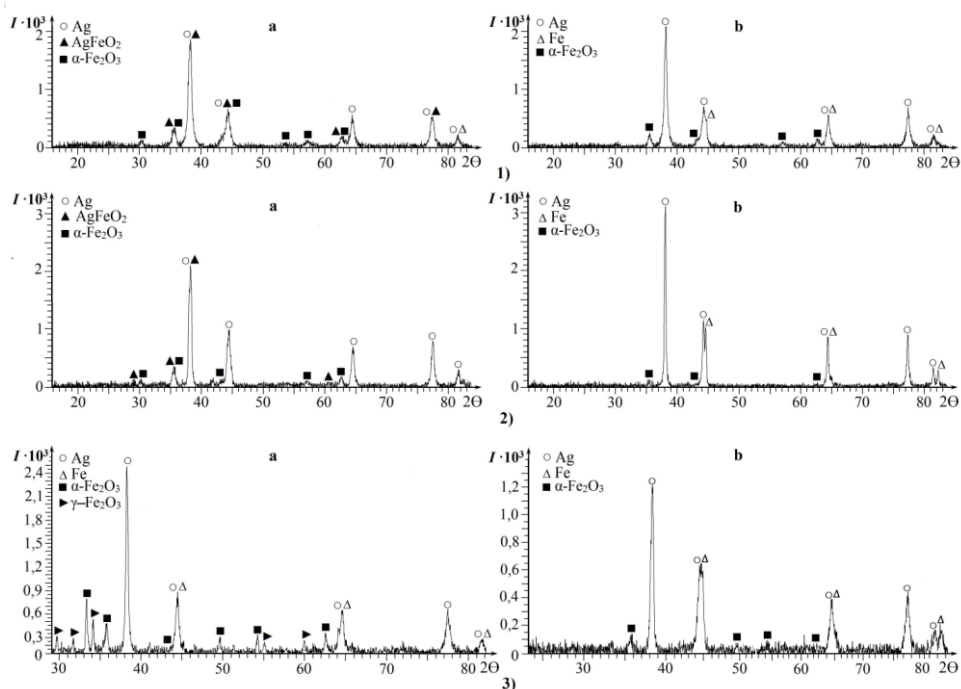
The presence of the PVA polymer in the process of co-precipitation of metal cations affects the phase changes of silver ferrite samples during their heat treatment. So, already in the XRD pattern of the  $\text{AgFeO}_2 + \text{PVA}$  (500°C) sample (Figure 3, 1a), the peaks appear corresponding to the crystalline phases of metallic silver. The remaining silver ferrite and iron oxide  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  are also present. That is, under the action of temperature and PVA polymer, a partial decomposition of silver ferrite occurs at 500°C, which takes place at higher temperature in the case of  $\text{AgFeO}_2$  prepared without the polymer (Figure 1).

The XRD pattern for  $\text{AgFeO}_2 + \text{PVA}$  (700°C) sample shows almost the same phase constitution (Figure 3, 2a) as for the sample annealed at 500°C, and obviously with a smaller number of silver ferrite phases.



In the  $\text{AgFeO}_2 + \text{PVA}$  ( $900^\circ\text{C}$ ) sample, in addition to the crystalline phases of metallic silver, iron and iron oxide  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , there is presumably another modification of this oxide,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghemite), with low-intensity peaks in the X-ray diffraction pattern (Figure 3, 3a). It is known that the phase transition from  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  to the more stable modification  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  occurs in the region of  $550\text{-}560^\circ\text{C}$  [28, 29], but during stabilization it can also exist at higher temperatures. Apparently, silver acts as its stabilizer in this heat-treated sample. At the same time, this sample exhibits weaker magnetic properties than the other two samples synthesized using the PVA polymer and treated at  $500^\circ\text{C}$  and  $700^\circ\text{C}$ .

From the micrographs of these samples, one can trace their morphological changes: from the beginning of the Ag particles separation from the rather dense  $\text{AgFeO}_2$  structure to the formation of almost pure metallic Fe and Ag large crystals several micrometers in size (their compositions are shown in the EDS spectra 2 and 3, attached to the micrograph b) and to the sample with some melted silver (Figure 4, d).

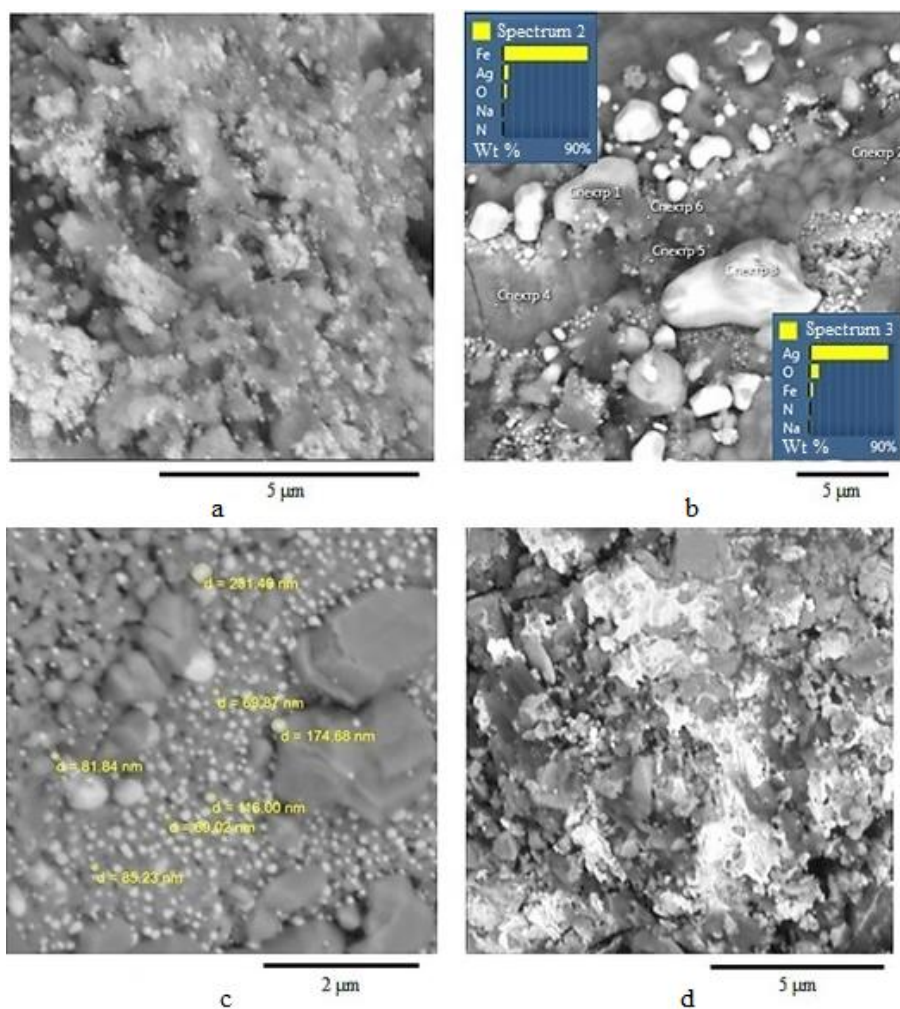


**Figure 3** – XRD patterns of  $\text{AgFeO}_2 + \text{PVA}$  samples after heat treatment (a) at  $500^\circ\text{C}$  (1),  $700^\circ\text{C}$  (2) and  $900^\circ\text{C}$  (3) and after electrochemical reduction and NBA electrohydrogenation (b)

Heat-treated silver ferrite samples were deposited on the surface of a copper cathode, held on it with a magnet placed outside the cell, and saturated with hydrogen. Then the resulting Ag-Fe composites were investigated for the

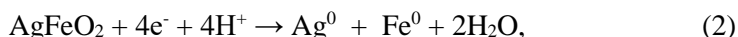
manifestation of electrocatalytic activity in the electrohydrogenation of *p*- and *o*-isomers of nitrobenzoic acid (*p*- and *o*-NBA). The obtained results are shown in Table 2.

It should be noted that the electrochemical reduction of aromatic nitro compounds, as a rule, is complicated by the various chemical transformations of the intermediate reduction products formed and significantly depends on the pH of the environment [30]. The electrocatalytic hydrogenation of nitro compounds proceeds by the mechanisms similar to their catalytic hydrogenation on heterogeneous catalysts in the liquid phase. Brief reviews of the catalytic hydrogenation processes of nitroarenes with a description of their mechanisms can be found in recently published articles [31, 32].



**Figure 4** – Micrographs of AgFeO<sub>2</sub> + PVA samples annealed at 500°C (a), 700°C (b and c) and 900°C (d)

From the data in Table 2 it follows that all heat-treated  $\text{AgFeO}_2$  samples absorb hydrogen and undergo an electrochemical reduction, but to variable degrees, which are determined by changes in their phase constitutions that occur during heat treatment at different temperatures. The  $\text{AgFeO}_2$  (500°C) sample after HT practically retains the silver ferrite crystal structure (Figure 1, 1a), therefore, in the electrochemical system, its reduction is accompanied by the absorption of the largest volumes of hydrogen (131.1 and 125.2 mL  $\text{H}_2$ ). For the complete reduction of silver and iron cations from 1 g of  $\text{AgFeO}_2$  taken to activate the Cu cathode, according to the equation



228 mL of  $\text{H}_2$  are needed, of which 57 mL are used to reduce of silver cations, and 171 mL for the reduction of iron cations. Obviously, in the  $\text{AgFeO}_2$  (500°C) sample, all the silver and part of the iron cations are reduced. In all other  $\text{AgFeO}_2$  and  $\text{AgFeO}_2 + \text{PVA}$  samples, two metals are partially formed even during their heat treatment both during the release of oxygen from  $\text{AgFeO}_2$  and as a result of reduction by PVA decomposition products. Therefore, in the electrochemical system, they absorb smaller volumes of hydrogen.

**Table 2** – The results of the electrochemical reduction of silver ferrite samples and electrocatalytic hydrogenation of *p*-NBA and *o*-NBA

Silver ferrite samples	Electrochemical reduction of $\text{AgFeO}_2$		Electrocatalytic hydrogenation of NBA's		
	$\tau$ , min	$V_{\text{H}_2}$ , mL	$W$ , mL $\text{H}_2$ /min ( $\alpha = 0.25$ )	$\eta$ , %	$\alpha$ , %
<i>p</i> -Nitrobenzoic acid					
Cu cathode	-	-	3.7	36.1	63.9
$\text{AgFeO}_2$ (500°C)	80	131.1	9.0	88.9	99.4
$\text{AgFeO}_2$ (700°C)	20	17.0	6.3	61.5	93.5
$\text{AgFeO}_2$ (900°C)	60	98.1	9.3	90.3	100.0
$\text{AgFeO}_2 + \text{PVA}$ (500°C)	20	30.2	9.5	91.7	97.2
$\text{AgFeO}_2 + \text{PVA}$ (700°C)	30	38.7	8.6	83.3	94.6
$\text{AgFeO}_2 + \text{PVA}$ (900°C)	60	46.9	8.4	81.9	96.0
<i>o</i> -Nitrobenzoic acid					
Cu cathode		-	3.8	36.1	66.4
$\text{AgFeO}_2$ (500°C)	60	125.2	7.9	77.8	99.6
$\text{AgFeO}_2$ (700°C)	50	25.8	7.0	67.8	99.9
$\text{AgFeO}_2$ (900°C)	40	88.7	9.3	91.7	99.3
$\text{AgFeO}_2 + \text{PVA}$ (500°C)	30	38.6	9.1	88.9	99.8
$\text{AgFeO}_2 + \text{PVA}$ (700°C)	30	38.6	8.5	83.3	99.5
$\text{AgFeO}_2 + \text{PVA}$ (900°C)	40	51.4	9.0	87.5	99.8

The electrocatalytic hydrogenation of both NBA isomers in the presence of Fe–Ag composites formed after the electrochemical reduction of thermally treated silver ferrite samples proceeds noticeably faster than their electrochemical

reduction on a Cu cathode (Table 2). Moreover, more consistently high conversion values are repeated for all samples in the case of electrocatalytic hydrogenation of *o*-NBA. In general, it is quite difficult to determine, electrocatalytic hydrogenation of which NBA isomer is more intense using the prepared Fe–Ag composites, since high hydrogenation rates (9.3–9.5 mL H<sub>2</sub>/min) are achieved in processes of both NBA isomers being studied. It can be noted that composites containing crystalline phases of two metals or their alloys after electrochemical reduction are electrocatalytically more active than composites containing only reduced silver and iron oxide  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 4. Conclusion

Thus, the performed experiments have established that silver ferrite AgFeO<sub>2</sub> can be reduced in the electrochemical system under specified conditions, and the degree of its reduction is determined by changes in the phase constitution of AgFeO<sub>2</sub> samples during preliminary heat treatment. The resulting Fe–Ag composites exhibit a high electrocatalytic activity in the electrohydrogenation of *p*- and *o*-nitrobenzoic acids and, obviously, can be used as catalysts in the synthesis of other aminocompounds.

**Funding:** The research was carried out with the financial support of the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (the scientific and technical Program № BR10965230).

**Conflict of interest:** The authors declare that they have no conflict of interest.

#### БИМЕТАЛДЫ Fe-Ag КОМПОЗИТТЕРІНІҢ ҚОЛДАНЫЛУЫМЕН НИТРОБЕНЗОЙ ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ *n*- ЖӘНЕ *o*-ИЗОМЕРЛЕРІН ЭЛЕКТРКАТАЛИЗДІК ГИДРЛЕУ

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

<sup>1</sup>ЖШС «ҚР Органикалық синтез және көмір химиясы институты», Қарағанды, Қазақстан

<sup>2</sup>КЕАҚ «Академик Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды университеті», Қарағанды, Қазақстан  
E-mail: esoboleva-kz@mail.ru

**Түйіндемe.** Биметалды Fe-Ag композиттері, нанобөлшектердің тұрақтандырғышы ретінде поливинил спиртінің (ПВС) қатысуысыз және оның қатысуымен бірге тұндыру әдісімен синтезделген, күміс (I) ферриті (AgFeO<sub>2</sub>) негізінде, соңынан оны 500, 700 және 900° С температурада термиялық өңдеу (ТӨ) және электрохимиялық тотықсыздандыру арқылы алынды. Термиялық өңдеуден кейін және электрохимиялық эксперименттерден кейін алынған AgFeO<sub>2</sub> үлгілерінің фазалық құрамдары рентгенфазалық талдау және электронды микроскопия әдістерімен анықталды және морфологиялық ерекшеліктері зерттелді. Поливинил спиртімен дайындалған күміс ферритінің термиялық ыдырау температурасының төмендегені анықталды. Сулы-сілтілі католиitte мыс катодында екі металдың немесе олардың құймасының кристалдық фазалары түзілуімен жүретін AgFeO<sub>2</sub> электрохимиялық тотықсыздану мүмкіндігі көрсетілді. Термиялық өңдеу және электрохимиялық тотықсыздану барысында қалыптасатын Fe-Ag композиттері нитробензой қышқылының *n*- және *o*-изомерлерін электргидрлеу үрдістерінде электркатализаторлар ретінде қолданылды және жоғары белсенділік көрсетті. Олардың электрохимиялық тотықсыздануымен салыстырғанда, тура осындай жағдайларда гидрлену жылдамдығы және сутекті қолдану коэффициенті артты, ал олардың конверсиясы максималды шамаларға жетті. Электркатализдік гидрленудің негізгі өнімдері дәрілік препараттар (мысалы,

анестезин, новокаин ж.б.) өндірісінде кеңінен қолданылатын аминбензой қышқылының *n*- және *o*-изомерлері болып табылады.

**Түйін сөздер:** биметалдық Fe-Ag композиттері, күміс ферриті, полимерді тұрақтандырғыш, электркатализдік гидрлеу, нитробензой қышқылының *n*- және *o*-изомерлері

<i>Соболева Елена Анатольевна</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Висурханова Яха Амхадовна</i>	<i>PhD студент</i>
<i>Иванова Нина Михайловна</i>	<i>Химия ғылымдарының докторы, профессор</i>
<i>Бейсенбекова Молдир Ерболатовна</i>	<i>Техника және технологиялар бакалавры</i>
<i>Кенжетасева Сауле Орынбаевна</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты</i>

### ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ *n*- И *o*-ИЗОМЕРОВ НИТРОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Fe-Ag КОМПОЗИТОВ

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

<sup>1</sup>ТОО «Институт органического синтеза и углекислоты РК», Караганда, Казахстан

<sup>2</sup>НАО «Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова», Караганда, Казахстан  
E-mail: esoboleva-kz@mail.ru

**Резюме.** Биметаллические Fe-Ag композиты получены на основе феррита серебра (I) (AgFeO<sub>2</sub>), синтезированного методом соосаждения без и в присутствии поливинилового спирта, как стабилизатора наночастиц, с последующей термической обработкой при 500, 700 и 900°C и электрохимическим восстановлением. Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии определены фазовые составы и изучены морфологические особенности полученных образцов AgFeO<sub>2</sub> после термической обработки и после электрохимических экспериментов. Установлено снижение температуры термического распада феррита серебра, приготовленного с поливиниловым спиртом. Показана возможность электрохимического восстановления AgFeO<sub>2</sub> в водно-щелочном католите на медном катоде с образованием кристаллических фаз обоих металлов или их сплава. Формирующиеся в ходе термической обработки и электрохимического восстановления Fe-Ag композиты были применены в качестве электрокатализаторов в электрогидрировании *n*- и *o*-изомеров нитробензойной кислоты и проявили высокую активность. По сравнению с их электрохимическим восстановлением в аналогичных условиях повысилась скорость гидрирования и коэффициент использования водорода, а их конверсия достигла максимальных значений. Основными продуктами электрокаталитического гидрирования являются *n*- и *o*-изомеры аминбензойной кислоты, широко применяемые в производстве лекарственных препаратов (например, анестезина, новокаина и др.).

**Ключевые слова:** биметаллические Fe-Ag композиты, феррит серебра, полимерный стабилизатор, электрокаталитическое гидрирование, *n*- и *o*-изомеры нитробензойной кислоты

<i>Соболева Елена Анатольевна</i>	<i>Кандидат химических наук</i>
<i>Висурханова Яха Амхадовна</i>	<i>PhD студент</i>
<i>Иванова Нина Михайловна</i>	<i>Доктор химических наук, профессор</i>
<i>Бейсенбекова Молдир Ерболатовна</i>	<i>Бакалавр техники и технологий</i>
<i>Кенжетасева Сауле Орынбаевна</i>	<i>Кандидат химических наук, профессор</i>

### References

1. Kharissov B.I., Dias H.V.R., Kharissova O.V. Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis. *Arabian J. Chem.* **2019**, *12*, 1234-1246. DOI: org/10.1016/j.arabjc.2014.10.049
2. Sanadi K.R., Kamble G.S. Novel synthesis of silver ferrite by sol-gel auto combustion method and study of its photocatalytic activity. *Adv. Porous Mater.* **2017**, *5*, 1-4. DOI: 10.1166/apm.2017.1148

3. Hosseini S.M., Hosseini-Monfared H., Abbasi V. Silver ferrite-graphene nanocomposite and its good photocatalytic performance in air and visible light for organic dye removal. *Appl. Organometal. Chem.*, **2016**, 31, No 4, 1-8. DOI: 10.1002/aoc.3589
4. Yin L., Shi Y., Lu L., Fang R., Wan X., Shi H. A Novel delafossite structured visible-light sensitive AgFeO<sub>2</sub> photocatalyst: preparation, photocatalytic properties, and reaction mechanism. *Catalysts*, **2016**, 6, No 5, 69. DOI: 10.3390/catal6050069
5. Shi Z., Wang T., Lin H., Wang X., Ding J., Shao M. Excellent surface-enhanced Raman scattering (SERS) based on AgFeO<sub>2</sub> semiconductor nanoparticles. *Nanoscale*, **2013**, 5, No 20, 10029-10033. DOI: 10.1039/c3nr03460g
6. Durham J.L., Kirshenbaum K., Takeuchi E.S., Marschilok A.C., Takeuchi K.J. Synthetic control of composition and crystallite size of silver ferrite composites profound electrochemistry impacts. *Chem. Comm.*, **2015**, 51, No 24, 5120-5123. DOI: 10.1039/c4cc10277k
7. Farley K.E., Marschilok A.C., Takeuchi E.S., Takeuchi K.J. Synthesis and electrochemistry of silver ferrite. *Electrochem. Solid State Lett.*, **2011**, 15, No 2, A23-A27. DOI: 10.1149/2.010202esl
8. Marquardt M.A., Ashmore N.A., Cann D.P. Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure. *Thin Solid Films*, **2006**, 496, No 1, 146-156. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.08.316
9. Zhao Y., An H., Feng J., Ren Y., Ma J. Impact of crystal types of AgFeO<sub>2</sub> nanoparticles on the peroxymonosulfate activation in the water. *Environ. Sci. Technol.*, **2019**, 53, No 8, 4500-4510. DOI: 10.1021/acs.est.9b00658
10. Abdelhamid H.N., Wu H.F. Facile synthesis of nano silver ferrite (AgFeO<sub>2</sub>) modified with chitosan applied for biothiol separation. *Mater. Sci. Eng.*, **2014**, 45, 438-445. DOI: 10.1016/j.msec.2014.08.071
11. Abdelhamid H.N., Talib A., Wu H.-F. Facile synthesis of water soluble silver ferrite (AgFeO<sub>2</sub>) nanoparticles and their biological application as antibacterial agents. *RSC Adv.*, **2015**, 5, 34594-34602. DOI: 10.1039/C4RA14461A
12. Sobolev A., Rusakov V., Moskvina A., Gapochka A., Belik A., Glazkova I., Akulenko A., Demazeau G., Presniakov I. 57Fe Mössbauer study of unusual magnetic structure of multiferroic 3R-AgFeO<sub>2</sub>. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2017**, 29, No 27, 275803. DOI: 10.1088/1361-648X/aa70ae
13. Brollo M., López-Ruiz R., Muraca D., Figueroa S.J.A., Pirota K.R., Knobel M. Compact Ag@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core-shell nanoparticles by means of single-step thermal decomposition reaction. *Sci. China Chem.*, **2014**, 4, 6839. DOI: 10.1038/srep06839
14. Dong Yu., Yang Z., Sheng Qu., Zheng J. Solvothermal synthesis of AgFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosphere and its application as hydrazine sensor. *Colloids Surf. A*, **2018**, 538, No 2, 371-377. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.11.024
15. Angotzi M.S., Mameli V., Cara C., Grillo V., Enzo S., Musinu A., Cannas C. Defect-assisted synthesis of magneto-plasmonic silver-spinel ferrite heterostructures in a flower-like architecture. *Sci. Rep.*, **2020**, 10, No 1, 17015. DOI: 10.1038/s41598-020-73502-5
16. Gomes G.A., Costa G.L., Silva Figueiredo A.B. Synthesis of ferrite nanoparticles Cu<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and evaluation of potential antibacterial activity. *J. Mater. Res. Technol.*, **2018**, 7, No 3, 381-386. DOI: 10.1016/j.jmrt.2018.04.021
17. Satheeshkumar M.K., Kumar E.R., Srinivas Ch., Suriyanarayanan N., Deepty M., Prajapat C.L., Chandrasekhar Rao T.V., Sastry D.L. Study of structural, morphological and magnetic properties of Ag substituted cobalt ferrite nanoparticles prepared by honey assisted combustion method and evaluation of their antibacterial activity. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2019**, 469, 691-697. DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.09.039
18. Jiaowen S., Kim D.W., Kim S.B., Jo Y.M. CO<sub>2</sub> decomposition using metal ferrites prepared by co-precipitation method. *Korean J. Chem. Eng.*, **2016**, 33, 3162-3168. DOI: 10.1007/s11814-016-0192-5
19. Kazemi M., Sichen D. Investigation of selective reduction of iron oxide in zinc ferrite by carbon and hydrogen. *J. Sustain. Metall.*, **2016**, 2, 73-78. DOI: 10.1007/s40831-015-0037-1
20. Junca E., Grillo F.F., Restivo T.A.G., Tenorio J.A.S. Kinetic investigation of synthetic zinc ferrite reduction by hydrogen. *J. Thermal Anal. Calorim.*, **2017**, 129, 6222-6227. DOI: 10.1007/s10973-017-6222-7
21. Ivanova N.M., Soboleva E.A., Visurkhanova Ya.A., Muldakhmetov Z. Electrochemical synthesis of Fe-Cu composites based on copper(II) ferrite and their electrocatalytic properties. *Russ. J. Electrochem.*, **2020**, 56, 533-543. DOI: 10.1134/S1023193520070034

22. Vissurkhanova Ya.A., Soboleva E.A., Ivanova N.M., Muldakhmetov Z.M. Thermal and electrochemical reduction of nickel (II) ferrite under the influence of polymer stabilizers. *Bulletin of the Karaganda University Chemistry Series*, **2020**, No 2 (98), 42-50. <http://doi.org/10.31489/2020Ch2/42-50>.
23. Ivanova N.M., Muldakhmetov Z.M., Soboleva E.A., Vissurkhanova Ya.A., Beisenbekova M.E. Thermal and electrochemical reduction of zinc ferrite doped with polymer. *Electrochem. Comm.*, **2021**, 128. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2021.107070>.
24. Murthy Y.L.N., Rao T.K., Kasiviswanath I.V., Singh R. Synthesis and characterization of nano silver ferrite composite. *J. Magn. Magn. Mater*, **2010**, 322, 2071-2074. DOI: 10.1016/j.jmmm.2010.01.036
25. Gayen R.N., Laha P. Single-step synthesis and optical properties of bimetallic Fe-Ag nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2017**, 17, No 1, 666-670. DOI: 10.1166/jnn.2017.12389
26. Vural M., Crowgey B., Kempel L.C., Kofinas P. Nanostructured flexible magneto-dielectrics for radio frequency application. *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 756-763. DOI: 10.1039/C3TC32113D
27. Sridharan K., Endo T., Cho S.-G., Kim J., Park T.J., Philip R. Single step synthesis and optical limiting properties of Ni-Ag and Fe-Ag bimetallic nanoparticles. *Optical Materials*, **2013**, 35, 860-867. DOI: 10.1016/j.optmat.2012.10.053
28. Ye X., Lin D., Jiao Z., Zhang L. The thermal stability of nanocrystalline maghemite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1998**, 31, 2739-2744. DOI: 10.1088/0022-3727/31/20/006
29. Kazeminezhad I., Mosivand S. Phase transition of electrooxidized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> to  $\gamma$  and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles using sintering treatment. *Acta Physica Polonica A*, **2014**, 125, 1210-1214. DOI: 10.12693/APhysPolA.125.1210
30. Tomilov A.P., Fioshin M.Ya., Smirnov V.A. *Elektrokhimicheskii sintez organicheskikh veshchestv* [Electrochemical synthesis of organic substances]. Leningrad, Khimiya, 1976, 423 p.
31. Mali M. Highly selective catalytic reduction of nitroarenes over heterogeneous transition metal catalysts: Nano-catalysts – the new challenges. *Synth. Catal.*, **2017**, 2, 8 p. DOI: 10.4172/2574-0431.100014
32. Song J., Huang Z.-F., Pan L., Li K., Zhang X., Wang L., Zou J.-J. Review on selective hydrogenation of nitroarene by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic reactions. *Appl. Catal. B: Environmental*, **2018**, 227, 386-408. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.01.052

## OXIDATIVE DESULFURIZATION OF THE STRAIGHT-RUN GASOLINE FRACTION FROM THE GAS CONDENSATE OF THE KARACHAGANAK FIELD

Muktaly D.<sup>1\*</sup>, Myltykbayeva Zh.K.<sup>1</sup>, Akopyan A.V.<sup>2</sup>, Smaiyl M.B.<sup>1</sup>, Mufteyeva N.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

e-mail: [dinara.muktaly@mail.ru](mailto:dinara.muktaly@mail.ru)

**Abstract.** An annual increase in the consumption of the automobile fuels makes us look for new ways of their obtaining. It is also important that the environmental and operational requirements for the quality of the motor fuels, obtained during oil production (associated petroleum gas, gas condensate) are systematically made more rigorous. One of the ways to solve the problems described above is to use the process of oxidative desulfurization to improve the quality of the petroleum products. In this case, oxidative desulfurization of the straight-run gasoline fraction, obtained from the gas condensate of the Karachaganak field, has been carried out. The oxidation process has been carried out with hydrogen peroxide in the presence of salts of the transition metals, molybdenum and vanadium. The optimal technological parameters ( $P_{\text{atm}}$ ,  $T=60^{\circ}\text{C}$ , 2 h,  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}=4:1$  (mol),  $\text{Me}:\text{S}=1:100$  (mol)) of the oxidation process for the straight-run gasoline fractions have been selected. Under the optimal conditions of the oxidation process, the total sulfur content has been reduced by 89.9%. It has been shown that the molybdenum compounds exhibit greater activity in the oxidation of sulfur-containing compounds at a temperature of  $60^{\circ}\text{C}$ , as compared to the vanadium compounds. A schematic diagram of the purification of the gasoline fractions from the sulfur-containing compounds by oxidative desulfurization, followed by its extraction desulfurization with the most effective N,N-dimethylformamide has been presented.

**Keywords:** gas condensate, motor gasoline, hydrogen peroxide, feedstock, oxidative desulfurization, gasoline fraction

<i>Muktaly Dinara</i>	<i>PhD, leading researcher, e-mail: <a href="mailto:dinara.muktaly@mail.ru">dinara.muktaly@mail.ru</a>; ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0002-1139-5488">https://orcid.org/0000-0002-1139-5488</a></i>
<i>Myltykbayeva Zhannur Kadenovna</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences, leading researcher, e-mail: <a href="mailto:jannur81@mail.ru">jannur81@mail.ru</a>, ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0003-4336-3920">https://orcid.org/0000-0003-4336-3920</a></i>
<i>Argam Vilikovich Akopyan</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences, leading researcher, e-mail: <a href="mailto:arychem@yandex.ru">arychem@yandex.ru</a>; ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0001-6386-0006">https://orcid.org/0000-0001-6386-0006</a></i>
<i>Smaiyl Madi Bekezhanyuly</i>	<i>Doctoral student, junior researcher, e-mail: <a href="mailto:smaiylmadi.9999@gmail.com">smaiylmadi.9999@gmail.com</a>, ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0001-8170-1367">https://orcid.org/0000-0001-8170-1367</a></i>
<i>Nuriya Mufteyeva</i>	<i>general manager, e-mail: <a href="mailto:mufteyeva.n@condensat.kz">mufteyeva.n@condensat.kz</a></i>

**Citation:** Muktaly D., Myltykbayeva Zh.K., Akopyan A.V., Smaiyl M.B., Mufteyeva N. Oxidative desulfurization of the straight-run gasoline fraction from the gas condensate of the Karachaganak field. *Chem.J.Kaz.*, 2022, 2(78), 132-141 (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-2/2710-1185.72>



## ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ ПРЯМОГОННОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАРАЧАГАНАК

*Мукталы Д.<sup>2,1</sup>, Мылтыкбаева Ж.К.<sup>1</sup>, Акопян А.В.<sup>2</sup>, Смайыл М.Б.<sup>1</sup>, Муфтиева Н.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: [dinara.muktaly@mail.ru](mailto:dinara.muktaly@mail.ru)

**Резюме:** Ежегодное увеличение объемов потребления автомобильных топлив вынуждает искать новые пути их получения, немаловажным также является то, что систематически ужесточаются экологические и эксплуатационные требования к качеству моторных топлив, получаемых в процессе добычи нефти (попутного нефтяного газа, газового конденсата). Одним из способов решения описанных выше проблем является использование процесса окислительного обессеривания для улучшения качества нефтепродуктов. В работе проведено окислительное обессеривание прямогонной бензиновой фракции, полученной из газового конденсата месторождения Карачаганак. Процесс окисления был проведен пероксидом водорода в присутствии солей молибдена и ванадия. Были подобраны оптимальные технологические параметры ( $P_{\text{атм}}$ ,  $T=60^{\circ}\text{C}$ , 2 ч,  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}=4:1$  (мольн),  $\text{Me}:\text{S}=1:100$  (мольн)) процесса окисления для прямогонной бензиновой фракций газового конденсата месторождения Карачаганак. В оптимальных условиях проведения процесса окисления содержание общей серы было снижено на 89.9%. Показано, что соединения молибдена проявляют большую активность в окислении серосодержащих соединений при температуре  $60^{\circ}\text{C}$  по сравнению с соединениями ванадия. Приведена принципиальная схема очистки бензиновой фракций от серосодержащих соединений путем окислительного обессеривания, с последующей ее экстракционной десульфуризации наиболее эффективными N,N-диметилформамидом.

**Ключевые слова:** газовый конденсат, автомобильный бензин, пероксид водорода, сырье, окислительное обессеривание, бензиновая фракция

<i>Мукталы Динара</i>	<i>PhD, ведущий научный сотрудник</i>
<i>Мылтыкбаева Жаннур Каденовна</i>	<i>кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник</i>
<i>Акопян Арсам Виликович</i>	<i>кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник</i>
<i>Смайыл Мадит Бекезжанулы</i>	<i>докторант, младший научный сотрудник</i>
<i>Муфтиева Нурия</i>	<i>генеральный директор</i>

### 1. Введение

Традиционным первичным сырьем для производства моторных топлив – являются нефть и газовый конденсат. Газовый конденсат является ценным сырьем для производства бензинов, реактивных и дизельных топлив, а также может быть использован для комплексной нефтехимической переработки с получением высокооктановых компонентов, растворителей, ароматических углеводородов, спиртов, различных ингибиторов, а также синтетических волокон и пластмасс [1]. Также, газовый конденсат по сравнению с нефтью является экономически более выгодным сырьем для производства моторных топлив [2], так как в нем массовая доля светлых нефтепродуктов, т.е. прямогонных бензиновой и дизельной фракций, может достигать 95-100%, тогда как в нефтях эта величина составляет 30-70%. Для

использования в качестве моторного топлива прямогонные бензиновые фракции должны соответствовать целому ряду требований, предъявляемых стандартами к бензинам [3,4]. Наиболее распространенный в мире способ очистки нефтепродуктов от серы - гидроочистка требует существенных энерго- и капиталовложений [5].

В связи с этим особую актуальность приобретает поиск новых, нетрадиционных методов удаления серы из моторных топлив. Одним из таких методов является окислительное обессеривание [6,7]. При этом способе значительной экономии можно добиться путем замены дорогого водорода на более дешевые окислители, такие как кислород воздуха, пероксид водорода, различные органические перекиси и др. [8].

Пероксид водорода широко применяется для окисления различных органических соединений, в том числе сернистых компонентов нефтяных фракций, повышение активности пероксида водорода происходит при образовании в водной среде пероксокомплексов переходных металлов [9]. Образующиеся *insitu* пероксокомплексы переходных металлов являются сильными окислителями, что позволяет проводить реакции и с трудноокисляемыми сернистыми соединениями, такие как бензо- и дибензотиофены. Пероксокомплексы различных переходных металлов хорошо изучены в литературе [10,11]. Среди них наибольшее распространение в катализе получили соединения молибдена и ванадия.

Целью настоящей работы стало исследование процесса окисления прямогонной бензиновой фракции газового конденсата пероксидом водорода в присутствии солей переходных металлов, а также анализ влияния окислительного обессеривания на физико-химические свойства бензиновой фракции.

## 2. Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования в настоящей работе была выбрана прямогонная бензиновая фракция из стабильного газового конденсата, полученного из месторождения Карачаганак с содержанием общей серы 4880 ppm.

В работе были использованы следующие реактивы: молибдат натрия ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ч. д. а., "Sigma Aldrich"), ванадат аммония ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , "Sigma Aldrich"), пероксид водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 37%-ный, "Лаборфарма"), N,N-диметилформамид (ДМФА, "Sigma Aldrich"), силикагель и вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Фракционный состав бензиновой фракции был определен в соответствии с ГОСТом 2177-99 на аппарате АРН-ЛАБ-02, предназначенного для определения состава нефтяных фракций.

Индивидуальный углеводородный состав образцов был определен на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000». Хроматографический анализ

образцов проводился в соответствии с методикой, представленной в ГОСТ Р 52714-2007.

Определение серы в составе бензиновой фракции производился по ГОСТу Р 51947-2002 или ASTM D 4294-98 на аппарате Спектроскан S.

Процесс окисления бензиновой фракции осуществляли следующим образом: в термостатированный реактор добавляли 20 мл бензиновой фракции, навеску катализатора брали из расчета  $Me : S = 1:100$ , рассчитанное количество 37%-ного  $H_2O_2$  в соотношении  $H_2O_2 : S = 4:1$ . Смесь перемешивали в течение 2 ч при 20-60 °С, затем промывали водой (20 мл x 2), далее окисленных продуктов разделяли от топлива N,N-диметилформамидом (10 мл x 2) или силикагелем.

Адсорбционная очистка бензина от окисленных сернистых соединений производили на силикагеле АСКГ gritностью 0.2-0.5 мкм. При соотношении на объем бензина на силикагель 3:1 – расход на смачивание сорбента в пределах 5-7 %.

ИК спектры были записаны с помощью спектрофотометра “VIPTEX 70v FT-IR” (4000-400  $cm^{-1}$ , разрешение 10  $cm^{-1}$ ).

### 3. Результаты и обсуждение

Результаты физико-химических характеристик исходной бензиновой фракции приведены в таблице 1.

**Таблица 1**– Физико-химические характеристики прямогонного бензина из газового конденсата месторождения Карачаганак

Наименование показателей	Метод	Норма по ГОСТу	Фактические данные		
Октановое число, не более	ГОСТ 2177-82	92.0	75		
		исследовательский метод	83.0	64	
моторный метод					
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	ГОСТ 31072	725-780	726		
Фракционная перегонка	ГОСТ 2177-99	Не нормируется	7		
начало кипения, °С				Не выше 75	60
10% бензина, °С				Не выше 120	101
50% бензина, °С				Не выше 190	168
90% бензина, °С					
Содержание серы, мг/кг (ppm)	ТР ТС 013/2011		4880		
				K2	500
				K3	150
				K4	50
				K5	10

Сравнение экспериментально полученных физико-химических показателей прямогонного бензина из газового конденсата с нормами по ГОСТу показывает (таблица 1), что характеризующий детанационную

стойкость авиационных и автомобильных топлив октановое число прямогонного бензина по исследовательскому методу составляет 75, а моторному 64, что на 20 пунктов превышает среднестатистическое октановое число прямогонных бензинов. Из результатов видно, что плотность исследуемого бензина близка к плотности таких распространенных бензиновых компонентов, как алкилат и газовый бензин, а также соответствуют по ГОСТу. По фракционному составу температурные характеристики топлива прямогонного бензина из газового конденсата соответствуют стандартам ГОСТа. Содержание серы в прямогонном бензине из газового конденсата составляет 4880 мг/кг, который требует дальнейшей переработки.

Исходя из полученных результатов, можно заключить, что использование стабильного газового конденсата в качестве сырья автомобильных бензинов является возможным. Кроме того, у данного сырья имеется большой запас по содержанию олефиновых и ароматических углеводородов, что делает стабильный газовый конденсат перспективным компонентом при производстве автомобильных бензинов.

В данной работе мы использовали двухступенчатую технологию удаления соединений серы, первым этапом которой является окисление прямогонного бензина из газового конденсата, а вторым-его последующая экстракция.

В настоящей работе использованы соли переходных (Mo, V) металлов в качестве катализаторов в присутствии пероксида водорода для окисления сернистых соединений бензиновой фракции, так как соли этих соединений образуют пероксокомплексы с пероксидом водорода, окисляющие сернистые соединения до соответствующих сульфоксидов и сульфонов, которые из-за своей полярности легко удаляются методами адсорбции и экстракции [5]. Полученные результаты приведены в таблицах 2,3.

**Таблица 2** – Влияние температуры на остаточное содержание серы в прямогонной бензиновой фракции в присутствии молибденсодержащего катализатора.

Наименование показателей	Исходный бензин	Mo:S=1:100 20 <sup>0</sup> C	Mo:S=1:100 40 <sup>0</sup> C	Mo:S=1:100 60 <sup>0</sup> C
Октановое число	75	79	80	77
Плотность при 20 <sup>0</sup> C, кг/м <sup>3</sup>	726	726	725	729
Фракционная перегонка				
начало кипения, <sup>0</sup> C	7	28	28	36
50% бензина, <sup>0</sup> C	101	111	101	109
90% бензина, <sup>0</sup> C	168	168	168	165
Содержание серы, ppm	4880	2320	710	490

Важнейшими показателями качества моторных топлив является плотность, которая отражает его эксплуатационные свойства и огневые

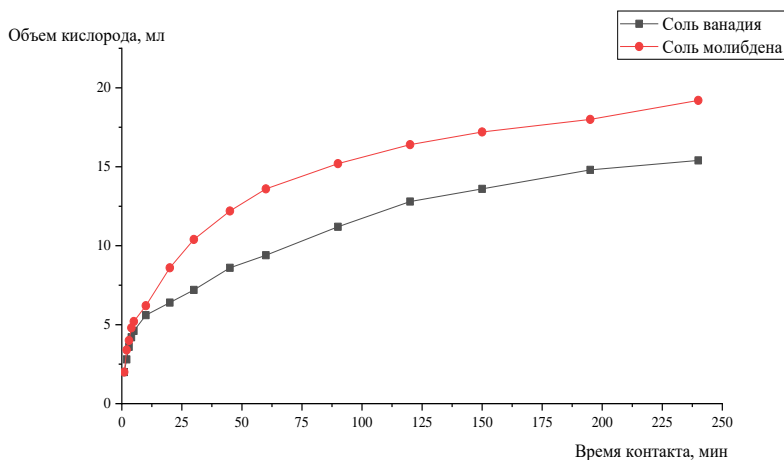
качества, определяет массу и размеры двигателя. От плотности зависят основные физико-химические характеристики топлив: молекулярный вес составляющих углеводородов, пределы выкипания фракций, характер распыла в данных условиях. Плотность автомобильных бензинов при 20<sup>0</sup>С находится в пределах 710-760кг/м<sup>3</sup>. Октановое число обессеренного бензина (Мо:С=1:100 (мольн.)) после окисления незначительно повышается, что по-видимому может быть связано с образованием кислородсодержащих соединений.

Анализируя данные таблицы 2 видим, что у обессеренного бензина согласно ГОСТ 2177-99 характерные - точки отгона соответствуют приведенному стандарту. Проведенные исследования показали, что количество серы при условиях реакции P<sub>атм</sub>, T=60<sup>0</sup>С, 2 ч, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: S=4:1, Мо:С=1:100 (мольн.) значительно уменьшилось от 4880 мг/кг до 490 мг/кг на 89.9%, что является значимым достижением с точки зрения «экологичности» качества топлива.

**Таблица 3** – Влияние температуры на остаточное содержание серы в прямогонной бензиновой фракции в присутствии ванадийсодержащего катализатора

Наименование показателей	Исходный бензин	V:S=1:100 20 <sup>0</sup> С	V:S=1:100 40 <sup>0</sup> С	V:S=1:100 60 <sup>0</sup> С
Октановое число	75	79	80	85
Плотность при температуре 20 <sup>0</sup> С, кг/м <sup>3</sup>	726	726	726	726
Фракционная перегонка				
начало кипения, <sup>0</sup> С	7	7	28	36
50% бензина, <sup>0</sup> С	101	98	111	135
90% бензина, <sup>0</sup> С	168	168	168	186
Содержание серы, ppm	4880	2000	1960	1930

Результаты опытов показывают, что после проведения окислительного обессеривания бензина в присутствии соли ванадия начальная температура кипения повысилась с 7 до 36<sup>0</sup>С. Характерная точка 50%-ного отгона у обессеренного бензина при 60<sup>0</sup>С согласно ГОСТ 2177-99 превышает верхнее ограничение 120<sup>0</sup>С, 90%-ного отгона точки соответствует приведенному стандарту. Это связано тем, что при повышении температуры реакции окисления наблюдается улетучивание легких фракций из бензина. Октановое число повысилось 75 до 84. Минимальное содержание серы было получено при температуре 60<sup>0</sup>С. Следует отметить, что в присутствии соединений ванадия достигаются худшие результаты по остаточному содержанию серы по сравнению с результатами, получаемыми в присутствии молибденсодержащих катализаторов. Также, активность металлов была определена относительно по графику разложения перекиси водорода (Рис. 2).



**Рисунок 2** – Зависимость образования пероксокомплексов переходных металлов с пероксидом водорода.

По графику разложение перекиси водорода видно, что комплекс молибдена при равных объемах катализаторов проявил высокую эффективность при разложении перекиси. Полученные результаты показывают что наилучшую каталитическую активность в окислительном обессеривании проявляет молибдат натрия.

Данные по групповому углеводородному составу образцов стабильного газового конденсата приведены в таблице 4.

**Таблица 4** – Групповой углеводородный состав прямогонного бензина из стабильного газового конденсата

Компоненты		Содержание в образце, % об.		
		Исходный	P <sub>атм.</sub> , T=60°C, 2 ч, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : S=4:1(мольн.), Me:S=1:100(мольн.)	
			Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>
1	Парафины	26.6	22.7	20.7
2	Изопарафины	34.6	34.7	33.6
3	Ароматика	11.9	9.4	14.3
4	Нафтены	20.3	20.1	22.1
5	Олефины	6.4	12.9	9.3
7	Итого	100.0	99.7	99.9

Результаты хроматографического анализа образцов исходного и обессеренного бензина из стабильного газового конденсата, показывают, что в образцах бензина преобладают такие группы углеводородов, как парафины, изопарафины и нафтены.

Содержание олефинов в образцах находится в пределах 6.4 и 12.9% об., что не превышает допустимых значений в автомобильных бензинах, согласно [5] (не более 18.0 % об.). Содержание ароматических углеводородов минимально – находится в пределах 9.4-14.3% об., в то время как нормативное содержание ароматических углеводородов, согласно [5], не более 35.0 % об. для всех марок автомобильного бензина.

В ИК спектрах силикагеля (образец самым низким содержанием серы 490 ppm) после очистки топлива прослеживаются сильные полосы поглощения соответствующие  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  связям углеводородов, а также полосы поглощения характерные для тиофеновых соединений в области  $780\text{-}800\text{ см}^{-1}$ , свидетельствуют что сернистые соединения после проведения процесса окисления выделяются из бензиновой фракции путем адсорбции.

#### 4. Заключение

В работе проведены исследования процесса окислительного обессеривания образца прямогонной бензиновой фракции, полученной из газового конденсата месторождения Карачаганак. Впервые исследованы влияние природы металла, а также температуры на остаточное содержание серы в бензиновых фракций отечественного газового конденсата. Показано, что из исследуемых соединений металлов (Mo, V) наиболее высокую каталитическую активность проявляют пероксокомплексы на основе молибдена при температуре реакции  $60^\circ\text{C}$ , для которого окислительное обессеривание бензиновой фракции газового конденсата позволяет снизить содержание общей серы на 89.9%. Сравнение физико-химических свойств исходной и обессеренной бензиновой фракции позволяет утверждать, что процесс окислительного обессеривания протекает с высокой селективностью и минимальным воздействием на компонентный состав сырья.

**Финансирование:** Работа выполнена в рамках проекта AP09058524 по грантовому финансированию Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

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

#### ҚАРАШЫҒАНАҚ КЕН ОРНЫНЫҢ ГАЗДЫ КОНДЕНСАТЫНАН ТУРА АЙДАЛЫП АЛЫНҒАН БЕНЗИН ФРАКЦИЯСЫН ТОТЫҚТЫРЫП КҮКІРТСІЗДЕНДІРУ

*Мұқталы Д.<sup>1</sup>, Мылтықбаева Ж.К.<sup>1</sup>, Акоюн А.В.<sup>2</sup>, Смайыл М.Б.<sup>1</sup>, Муфтиева Н.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>М.В. Ломоносов атындағы ММУ, Мәскеу, Ресей

E-mail: [dinara.muktaly@mail.ru](mailto:dinara.muktaly@mail.ru)

**Түйіндемe.** Жыл сайын автомобиль отындарын тұтынудың өсуі, сонымен қатар мұнайдан (жолай мұнай газдары, газды конденсат) алынатын мотор отындарының сапасына деген экологиялық және эксплуатациялық талаптардың жүйелі түрде қатандануы оларды алудың жана жолдарын іздеуге мәжбүрлейді. Мұнай өнімдерінің сапасын жақсартуда тотықтырып күкіртсіздендіру процесін қолдану жоғарыда айтылған мәселелерді шешудің бір жолы болып табылады. Жұмыста

Қарашығанақ кен орнының газды конденсатынан тура айдалып алынған бензин фракциясын тотықтырып күкіртсіздендіру процесі жүргізілген. Тотығу процесі сутегі асқын тотығы мен ауыспалы металл молибден және ванадий тұздары қатысында жүргізілді. Тура айдалып алынған бензин фракциясын тотықтыру процесіне оңтайлы технологиялық көрсеткіштер ( $P_{\text{атм}}$ ,  $T=60$  °C, 2 сағ,  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}=4:1$  (мольн),  $\text{Me}:\text{S}=1:100$  (мольн)) таңдалып алынды. Тотығу процесін оңтайлы жағдайда жүргізу нәтижесінде жалпы күкірт мөлшері 89,9% түскен. Күкіртті қосылыстарды 60 °C температурада тотықтыруда молибден қосылыстары ванадий қосылыстарына қарағанда жоғары белсенділік танытқаны көрсетілген. Бензин фракциясын күкіртті қосылыстардан тотықтыру жолымен, ары қарай ең тиімді N,N-диметилформаидпен экстракциялық десульфуризациямен тазалаудың принципіальды сызбасы келтірілген. Мақалада бастапқы және күкіртсіздендірілген бензин фракцияларының негізгі физикалық-химиялық қасиеттері, эксплуатациялық сипаттамалары және көмірсутектік құрамы зерттелген.

**Түйінді сөздер:** газды конденсат, автомобильді бензин, сутек асқын тотығы, шикізат, тотығу, тотықтырып күкіртсіздендіру, бензин фракциясы

<i>Мұқталы Динара</i>	<i>PhD, жетекші ғылыми қызметкер</i>
<i>Мылтыкбаева Жаннур Каденовна</i>	<i>химия ғылымдарының кандидаты, жетекші ғылыми қызметкер</i>
<i>Акопян Арсам Виликович</i>	<i>химия ғылымдарының кандидаты, жетекші ғылыми қызметкер</i>
<i>Смайыл Мәди Бекежанұлы</i>	<i>докторант, кіші ғылыми қызметкер</i>
<i>Муфтиева Нурия</i>	<i>бас директоры</i>

## Список литературы

1. Яруллин Р. С., Угловский С. Е., Зарифьянова М. З., Вафина С. Д. Переработка газового конденсата Глебовского месторождения Республики Крым на импульсно-волновом реакторе «Ярус» // *Вест. КНИТУ*. **2016**, 19, №3, 62. <https://cyberleninka.ru/article/n/pererabotka-gazovogo-kondensata-glebovskogo-mestorozhdeniya-respubliki-krym-na-impulsno-volnovom-reaktore-yarus>.
2. Степанов В.Г., Ионе К.Г. Производство моторных топлив из прямогонных фракций нефти и газовых конденсатов с применением процесса "Цеоформинг" // *ХИУР*. **2005**, №13, С.811. <https://www.sibran.ru/upload/iblock/21a/21a6eb075e5d3eedc515091582b40f1e.pdf>
3. ГОСТ 32513-2013. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия. <http://docs.cntd.ru./document/1200108179>
4. Технический регламент Таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» ТР ТС-013/2011. URL: <http://docs.cntd.ru./document/902307833>
5. Акопян А. В., Поликарпова П. Д., Плотников Д. А., Есева Е. А., Тараканова А. В., Анисимов А. В., Караханов Э. А. Обессеривание светлых дистиллятов путем окисления и ректификации газового конденсата // *Нефтехимия*, **2019**, 59, № 6, 781–787 <https://doi.org/10.1134/S0965544119060033>
6. Ismagilov Z., Yashnik S., Kerzhentsev M., Parmon V., Bourane A., Al-Shahrani F. M., Hajji A. A., Koseoglu O. R. Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels // *Cat. Rev.*, **2011**, 53, №3, 199-255, <https://doi.org/10.1080/01614940.2011.596426>
7. Anissimov, A.V., Tarakanova, A.V. Oxidative desulfurization of hydrocarbon raw materials. *Russ J Gen Chem*, **2009**, 79, 1264. <https://doi.org/10.1134/S1070363209060437>
8. КривоцаК.Б., КривцовЕ.Б., ГоловкаА.К.. Удаление сернистых соединений из дизельной фракции комбинацией окисления и экстракции// *Известия ТПУ*, **2011.**, 319, № 3, 117 [http://earchive.tpu.ru/bitstream/11683/3916/1/bulletin\\_tpu-2011-319-3-26.pdf](http://earchive.tpu.ru/bitstream/11683/3916/1/bulletin_tpu-2011-319-3-26.pdf)
9. Kairbekov Zh. K., Myltykbayeva Zh. K., Mukhtaly D., Nysanova B., Anissimov A. V., Akopyan A. V. Peroxide Oxidative Desulfurization of a Diesel Fuel. *Theor. Found.Chem. Engin.*, **2018**, 52, №4, 677–680. <https://doi.org/10.1134/S0040579518040139>
10. Conte, V., Bortolini, O. Transition Metal Peroxides. Synthesis and Role in Oxidation Reactions Dedicated, on the occasion of his 80th birthday, to our *avita ac studiorum magister in secunda et in adversa fortuna* Emeritus Professor Giorgio Modena, Padova University, who showed us the way toward Chemistry. *PATAI'S Chem.Func.Gr.* **2009**. <https://doi:10.1002/9780470682531.pat0359>



11. Bortolini, O., & Conte, V. Vanadium (V) peroxocomplexes: Structure, chemistry and biological implications. *Journal Inorg.Biochem.*, **2005**, 99, №8, 1549–1557. doi:10.1016/j.jinorgbio.2005.04.003

## References

1. Yarullin R. S., Uglovskiy S. E., Zarifyanova M. Z., Vafina S. D. Processing of gas condensate from the Glebovsky field of the Republic of Crimea at the Yarus pulse-wave reactor. // *Bullet. KNUTU*. **2016**, 19, №3, 62. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/pererabotka-gazovogo-kondensata-glebovskogo-mestorozhdeniya-respubliki-krym-na-impulsno-volnovom-reaktore-yarus> [In Russian].
2. Stepanov V. G., Ione K. G. Production of motor fuels from straight-run fractions of oils and gas condensates, using the “Zeoforring” process / / *ChISD*. **2005**, 13, 811. <https://www.sibran.ru/upload/iblock/21a/21a6eb075e5d3eedc515091582b40f1e.pdf> [In Russ.].
3. GOST 32513-2013. Motor fuels. Unleaded gasoline. Technical conditions. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200108179> [In Russian].
4. Technical Regulations of the Customs Union “On the requirements for the automobile and aviation gasoline, diesel and marine fuel, jet engine fuel and fuel oil” TR CU-013/2011. URL: <http://docs.cntd.ru/document/902307833> [In Russian].
5. Akopyan A. V., Polikarpova P. D., Plotnikov D. A., Yesseva E. A., Tarakanova A. V., Anissimov A. V., Karakhanov E. A. Desulfurization of light distillates by oxidation and rectification of gas condensate // *Petrochemistry*, **2019**, 59, №6, 781–787. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965544119060033>
6. Ismagilov Z., Yashnik S., Kerzhentsev M., Parmon V., Bourane A., Al-Shahrani F. M., Hajji A. A., Koseoglu O. R. Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels // *Cat. Rev.*, **2011**, 53,3, 199-255, DOI: <https://doi.org/10.1080/01614940.2011.596426>
7. Anissimov, A.V., Tarakanova, A.V. Oxidative desulfurization of hydrocarbon raw materials. *Russ J Gen Chem*79, 1264 (**2009**). DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070363209060437>
8. Krivtsova K.B., Krivtsov E.B., Golovko A.K. Removal of sulfur compounds from the diesel fraction by the combination of oxidation and extraction// *Proceedings TPU*. **2011**, 319, №3, 117 DOI:[http://earchive.tpu.ru/bitstream/11683/3916/1/bulletin\\_tpu-2011-319-3-26.pdf](http://earchive.tpu.ru/bitstream/11683/3916/1/bulletin_tpu-2011-319-3-26.pdf) [In Russian].
9. Kairbekov Zh. K., Myltykbayeva Zh. K., Muktaly D., Nyssanova B., Anissimov A. V., Akopyan A. V. Peroxide Oxidative Desulfurization of a Diesel Fuel. *Theor.Found.Chem.Engin.*, **2018**, 52, №4, 677–680. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0040579518040139>
10. Conte, V., Bortolini, O. Transition Metal Peroxides. Synthesis and role in the oxidation reactions, dedicated to the 80<sup>th</sup> anniversary of our *âvitae ac studiorum magister in secunda et in adversa fortunaâ* Emeritus Professor Giorgio Modena, the Padova University, who showed us the way toward Chemistry. *PATAI'S Chem.Func.Gr.*, **2009**. DOI: <https://doi:10.1002/9780470682531.pat0359>
11. Bortolini, O., & Conte, V. Vanadium (V) peroxocomplexes: Structure, chemistry and biological implications. *Journal Inorg.Biochem.*, **2005**, 99, No.8, 1549–1557. DOI: <https://doi:10.1016/j.jinorgbio.2005.04.003>

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COPPER(II) CHLORIDE COMPLEXES WITH NON-IONIC POLYMERS PEG AND PVP

*Bakirova B.S.\**, *Smagulova I.A.*, *Akbayeva D.N.*

*Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan*

*E-mail: bakirova.botagoz@kaznu.kz*

**Abstract.** The compositions of polymer-metal complexes based on copper (II) chloride and polyethylene glycol (PEG) and polyvinylpyrrolidone (PVP) have been determined by the potentiometric method. Based on the experimental data, obtained to determine the composition of the complex, the titration curves have been plotted, and the optimal molar ratios of the reacting components have been found. The Bjerrum's formation functions have been calculated. The obtained data indicate the formation of the polymer copper complexes, in which there are two PEG mono-links per two copper ions-complexing agent (1:2 in the  $\text{Cu}^{2+}$ -PEG), and in the case of PVP, there are three ones (1:3 in the  $\text{Cu}^{2+}$ -PVP). On the basis of thermodynamic constants of stability, using isotherm equations and isobars of Vant Hoff and Gibbs, Gibbs' energy ( $\Delta_r G^0$ ), enthalpy ( $\Delta_r H^0$ ) and entropy ( $\Delta_r S^0$ ) changes have been calculated. The complexation process in the  $\text{Cu}^{2+}$ -PEG and  $\text{Cu}^{2+}$ -PVP systems is characterized by negative Gibbs' energies, which indicates a spontaneous occurrence of the polymer-metal complex (PMC) formation process in these systems. In contrast, the complexation of copper ions with PEG is accompanied by the large positive enthalpy values, which indicate that the interaction of  $\text{Cu}^{2+}$  with the functional groups of the polymer is energetically unfavorable. The entropy values are positive, which can be explained by the dehydration of ions and functional groups, acting as ligands and a chelating effect during complexation, when one ion binds to several functional groups. The structure of the synthesized complexes has been investigated by IR spectroscopy.

**Keywords:** polyvinylpyrrolidone, polyethylene glycol, copper, complexation, stability constants, composition.

---

**Bakirova Botagoz**  
**Sanatkyzy**

*PhD, Faculty of chemistry and chemical technology, Department of physical chemistry, catalysis and petrochemistry, e-mail: botik\_botakan\_91@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1268-3550>*

---

**Smagulova Indira**  
**Askarkyzy**

*3<sup>rd</sup> year PhD student, Department of Physical Chemistry, Catalysis and Petrochemistry, Faculty of Chemistry and Chemical Technology, e-mail: ne\_skaju\_mail@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8879-3134>*

---

**Akbayeva Dina**  
**Naurzybayevna**

*Doctor of Chemical Sciences, Assoc. Professor, Faculty of chemistry and chemical technology, Department of physical chemistry, catalysis and petrochemistry, e-mail: [dnakbayeva@inbox.ru](mailto:dnakbayeva@inbox.ru)*

---

**Citation:** Bakirova B.S, Smagulova I.A, Akbayeva D.N. Synthesis and characterization of copper (II) chloride complexes with non-ionic polymers PEG and PVP. *Chem. J. Kaz.*, **2022**, 2(78), 142-152. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-2/2710-1185.73>

## 1. Introduction

The study of the interactions of metal ions with polymers in solutions is an actual task, the solution of which will allow one not only to deepen the knowledge of the reactions in the solutions, but also to find new solutions to some technical problems, such as, for example, increasing the efficiency of water purification from metal ions, creating new sensors or biomedical diagnostic labels and active catalysts. The properties of such systems are largely determined by the interaction between the ions and polymer in the aqueous solutions, which includes the hydration of ions and polymer macromolecules, complexation, and electrostatic interaction [1].

The main characteristic of the interaction of metal ions-complexing agent with the polymer ligands is the constant of complexation, which, according to the main provisions of physical chemistry [2], is associated with the standard change in the Gibbs' energy during the reaction. This value is integral and depends on the change in both the enthalpy and entropy during binding. The enthalpy and entropy contributions to the Gibbs' energy of complexation are usually not specially estimated. Even for low molecular weight complexes, such data are rare in the literature [3].

Meanwhile, for the polymer-salt systems, the values of enthalpy and entropy of complexation are of particular interest, since they make it possible to clarify the complex mechanism of the interaction of ions with macromolecules. The copper (II) complexes are characterized by high activity and selectivity in various processes due to the metal-ligand interaction [4-6]. The ligands PEG and PVP are also widely used as ligands [7-9]. In turn, the mixtures of copper with PEG and PVP are widely used today as catalysts for the C–N bond formation, cross-coupling reactions, azide-alkyne cycloaddition, synthesis of substituted imidazoles and indole [10-14]. Earlier, the polymer-metal complexes based on palladium (II), iron (III) chloride and polyvinylpyrrolidone were synthesized and their structure was studied [15,16]. A palladium-polyvinylpyrrolidone complex PdCl<sub>2</sub>-PVP demonstrated catalytic activity in the oxidation of octene-1 [17]. There are practically no data on the thermodynamic data on the complexation of PEG and PVP with the copper (II) ions in the aqueous solutions.

The aim of this work is to present the results of studying the complexation process, using the potentiometric method, comparing the thermodynamic characteristics (Gibbs' energy, enthalpy, entropy) of the complexation process of the copper (II) ions with the water-soluble non-ionic polymers PEG and PVP, and the investigation of the morphology of the copper polymeric complexes. A comparative analysis of the thermodynamic parameters of the formation of the polymer complexes of copper (II) has been carried out and their stability has been assessed.

## 2. Experimental part

Copper chloride CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, polyethylene glycol (molecular weight 10,000, Aldrich), polyvinylpyrrolidone (molecular weight 40,000, AppliChem, Germany),

hydrochloric acid, nitric acid, sodium chloride, sodium nitrate were used without a preliminary purification.

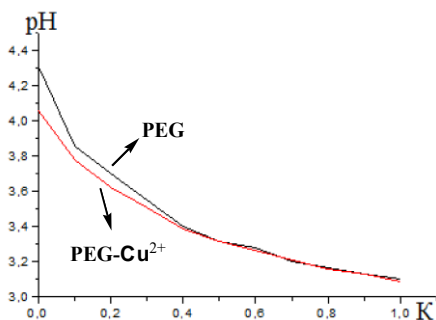
The processes of complexation of the copper (II) ions with PEG and PVP were studied by the potentiometric method [18]. Potentiometric studies were carried out under the thermostated conditions on a pX-150MI ion meter, using silver chloride and glass electrodes. The pH measurement accuracy was 0.02 pH units. The IR spectra of the PEG, PVP ligands and Cu (II)–PEG and Cu (II)–PVP complexes were recorded on a JASCO FT IR-4100 type A instrument in the range 4000–450  $\text{cm}^{-1}$ . The stability constants of the PMC were calculated on the basis of the modified Bjerrum's method [19, 20]. The SEM images were obtained with a JSM-6490LA Jeol instrument. The IR spectra and SEM images were obtained in the analytical laboratories at the Technical University of Kaiserslautern (Germany).

The complexes  $\text{CuCl}_2\text{-PEG}$  and  $\text{CuCl}_2\text{-PVP}$  were prepared by mixing the aqueous solutions of  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and PEG and PVP at the optimal molar ratios of 1:2 and 1:3, respectively. The resulting mixtures were stirred on a magnetic stirrer for 1 hour at the room temperature. The resulting complexes were dried and stored in air at the room temperature. The yield was 97%.

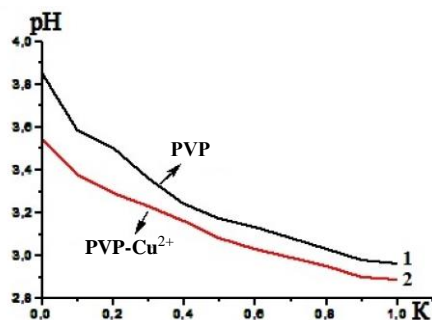
### 3. Results and discussion

Figures 1 and 2 show curves of potentiometric titration of PEG with nitric acid (Fig. 1), and PVP with hydrochloric acid in the absence and in the presence of  $\text{Cu}^{2+}$  ions at  $T = 298 \text{ K}$ ,  $I = 0.10 \text{ mol/L}$  (potentiometric titration curves for other values of temperature and ionic strength have a similar form).

As can be seen from Figures 1 and 2, the titration curves in the presence of metal ions, the complexing agent, are in a more acidic region than in their absence. This fact indicates the presence of a complexation process between the polymer ligand and the metal ion.



**Figure 1** – The curve of pH-potentiometric titration of the  $\text{PEG-Cu}^{2+}$  complex with nitric acid ( $C(\text{HNO}_3) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ )



**Figure 2** – The curve of pH-potentiometric titration of the  $\text{PVP-Cu}^{2+}$  complex with hydrochloric acid ( $C(\text{HCl}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ )

To interpret the displacement of the titration curves, a modified Bjerrum's method has been used, the data of which are presented in Table 1. The calculated data confirm the formation of a polymer-metal complex (PMC) in a ratio of 1:2 in the  $\text{Cu}^{2+}$ -PEG system, 1:3 in the  $\text{Cu}^{2+}$ -PVP system [21, 22]. It is known that the transition metal ions, interacting with polymers may not realize their maximum coordination number, since the copper ions can be saturated with the coordination due to anions or solvent molecules [19].

Also, the steric repulsion between large ligands and electrostatic mutual repulsion of ligands – anions, when they are replaced by the water molecules at a positively charged metal ion, can prevent the coordination of additional ligands [23].

**Table 1** – Calculated values of the Bjerrum's formation functions of the PEG - $\text{CuCl}_2$ , PVP- $\text{CuCl}_2$  system (T = 298 K, I = 0.10 mol/L)

System	$[\text{LH}^+]^a$ mol/L	$[\text{L}]^b$ mol/L	$[\text{L}_c]^c$ mol/L	pL <sup>d</sup>	n <sup>e</sup>
PEG- $\text{Cu}^{2+}$	$2.26 \cdot 10^4$	$13.49 \cdot 10^4$	$1.76 \cdot 10^3$	2.87	1.13
	$5.37 \cdot 10^4$	$16.22 \cdot 10^4$	$1.17 \cdot 10^3$	2.79	0.75
	$8.37 \cdot 10^4$	$10.72 \cdot 10^4$	$1.42 \cdot 10^3$	2.97	0.91
	$11.46 \cdot 10^4$	$8.91 \cdot 10^4$	$1.29 \cdot 10^3$	3.05	0.83
	$14.56 \cdot 10^4$	$7.24 \cdot 10^4$	$1.15 \cdot 10^3$	3.14	0.74
	$17.64 \cdot 10^4$	$5.89 \cdot 10^4$	$0.98 \cdot 10^3$	3.23	0.63
	$20.74 \cdot 10^4$	$4.90 \cdot 10^4$	$0.77 \cdot 10^3$	3.31	0.49
	$23.95 \cdot 10^4$	$4.79 \cdot 10^4$	$0.46 \cdot 10^3$	3.32	0.29
PVP- $\text{Cu}^{2+}$	$0.99 \cdot 10^{-4}$	$3.46 \cdot 10^{-1}$	$9.00 \cdot 10^{-4}$	0.46	2.70
	$1.99 \cdot 10^{-4}$	$2.81 \cdot 10^{-1}$	$8.01 \cdot 10^{-4}$	0.55	2.40
	$2.99 \cdot 10^{-4}$	$0.76 \cdot 10^{-1}$	$7.02 \cdot 10^{-4}$	1.12	2.10
	$3.97 \cdot 10^{-4}$	$0.69 \cdot 10^{-1}$	$6.03 \cdot 10^{-4}$	1.16	1.80
	$4.97 \cdot 10^{-4}$	$0.71 \cdot 10^{-1}$	$5.03 \cdot 10^{-4}$	1.15	1.50
	$5.96 \cdot 10^{-4}$	$0.68 \cdot 10^{-1}$	$4.03 \cdot 10^{-4}$	1.17	1.20

Note. <sup>a</sup>  $[\text{LH}^+]$  – the concentration of the protonated ligand groups; <sup>b</sup>  $[\text{L}]$  – the concentration of the free ligands which are not involved in a complexing process; <sup>c</sup>  $[\text{L}_c]$  – the concentration of the ligand groups connected in a complex; <sup>d</sup> pL – the concentration of the free ligands calculated on Henserson-Hasselbach equation  $\text{pH} = \text{pK}\alpha + m \lg[\text{L}]/[\text{LH}^+]$ , where m – the empirical coefficient considering interlink interaction of a polymeric chain; <sup>e</sup> n – Bjerrum's formation functions or average coordination number of a metal ion.

The thermodynamic parameters of the complexation of high-molecular ligands with the copper ions were also calculated, using the classical laws of thermodynamics for the systems with polymer ligands.

The results of our studies have shown that the complexation process in the  $\text{Cu}^{2+}$ -PEG and  $\text{Cu}^{2+}$ -PVP systems is characterized by negative Gibbs' energies, which indicates a spontaneous occurrence of the PMC formation process in these systems (Table 2).

The process of binding ions by the functional groups of the polymer leads to a limitation of ion mobility, is entropically unfavorable, and contributes to a decrease in entropy. However, in the systems under study, the entropy values are positive. This phenomenon can be explained by a number of reasons: first, this is due to the dehydration of ions and functional groups acting as ligands. In this case, the released water molecules acquire translational mobility, resulting in an increase in entropy [24]; secondly, it is a chelating effect during complexation, when one ion binds to several functional groups.

For low molecular weight systems, it has been shown that the formation of chelate complexes is accompanied by an increase in entropy. As an explanation of this effect, it is indicated in the literature that the occupation of several coordination centers of the complexing ion by the functional groups, belonging to one ligand molecule is entropy advantageous, since dehydration releases more water molecules than when the ligand molecules are bound [1].

The reaction of complexation of the copper ions with PVP is accompanied by an exo effect, as evidenced by the negative value of the enthalpy. As the temperature rises, the stability of this complex decreases.

In contrast to the system, based on  $\text{Cu}^{2+}$ -PVP, the complexation of the copper ions with PEG is accompanied by large positive enthalpy values, which indicate that the interaction of  $\text{Cu}^{2+}$  with the functional groups of the polymer is energetically unfavorable. The positive value of the enthalpy for this system indicates cooperative structural changes in the solution, accompanied by a gain in entropy.

**Table 2** – Thermodynamic characteristics of the complexation process of the  $\text{Cu}^{2+}$  ions with PEG and PVP.

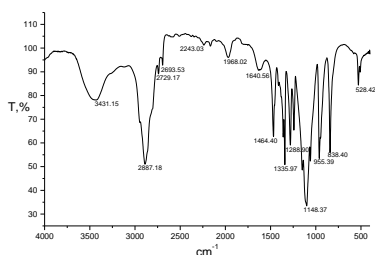
Complex	T, K	$\lg\beta^0$ <sup>a</sup>	$-\Delta_rG^0$ <sup>b</sup> , kJ/mol	$\pm\Delta_rH^0$ <sup>c</sup> kJ/mol	$\pm\Delta_rS^0$ <sup>d</sup> J/mol·K
PEG- $\text{Cu}^{2+}$	298	5.98±0.06	34.11±0.42	117.3±0.11	501.05±0.15
	318	6.10±0.07	35.98±0.41		
	343	7.25±0.09	44.13±0.45		
PVP- $\text{Cu}^{2+}$	298	14.50±0.19	82.72±0.09	175.7±0.30	218.62±0.94
	308	14.40±0.18	84.91±0.11	487.5±0.80	1307.13±0.57
	318	11.50±0.25	71.83±0.08	244.9±0.90	544.26±0.30

Note. <sup>a</sup> $\beta^0$  is the thermodynamic stability constant of the complexes. <sup>b</sup> $\Delta_rG^0$  is the change in the Gibbs' energy of the reaction. <sup>c</sup>  $\Delta_rH^0$  is change in the enthalpy of reaction (thermal effect). <sup>d</sup>  $\Delta_rS^0$  is the change in the entropy of the reaction.

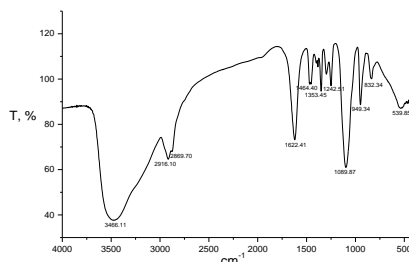
IR spectroscopy is one of the simplest methods for determining the functional groups of a polymer ligand, which are involved in the formation of a coordination bond with a complexing metal. The IR spectra of PEG and  $\text{Cu}^{2+}$ -

PEG are shown in Figures 3 and 4. The bands due to the C–O stretching mode were merged in the very broad envelope, centered on  $1242$  and  $1089\text{ cm}^{-1}$  arising from C–O, C–O–C stretches, and C–O–H bends vibrations of  $\text{CuCl}_2$  in PEG [22, 25, 26].

The IR spectra have shown the existence of the van der Waals interactions between the chain of PEG and  $\text{CuCl}_2$ . The shift of peaks corresponding to the vibrations of the carbonyl group of the polymer to the lower frequency region is due to the formation of the coordination bond due to the donor – acceptor interaction between the O atom of the PEG polymer ligand and ions  $\text{Cu(II)}$ .

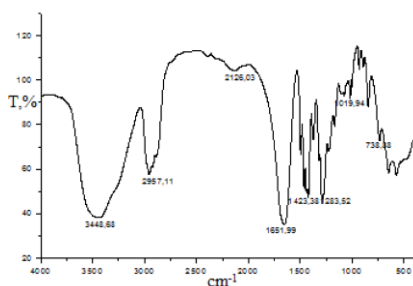


**Figure 3** – The IR – spectrum polyethylene glycol

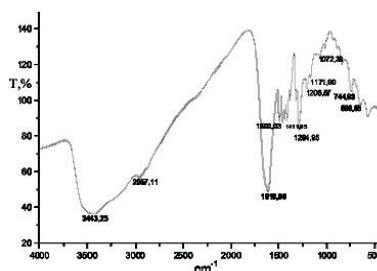


**Figure 4** – The IR – spectrum of the complex  $\text{CuCl}_2$ -PEG

As seen from the IR spectra (Figures 5 and 6), the peak characteristic of the C=O bond in PVP becomes asymmetric after the addition of metal chlorides, which indicates a strong interaction between PVP and  $\text{Cu(II)}$  ion in the PVP- $\text{CuCl}_2$  complex. The IR spectra of the studied complex based on copper (II) chloride and PVP contain a band at  $3400\text{ cm}^{-1}$ , which is characteristic of PVP. The carbonyl group in PVP is characterized by a peak at  $1651\text{ cm}^{-1}$ , broadened due to the C=N bond in the lactam ring. This band shifts to  $1510\text{--}1645\text{ cm}^{-1}$  in the complex [21, 22, 27, 28].



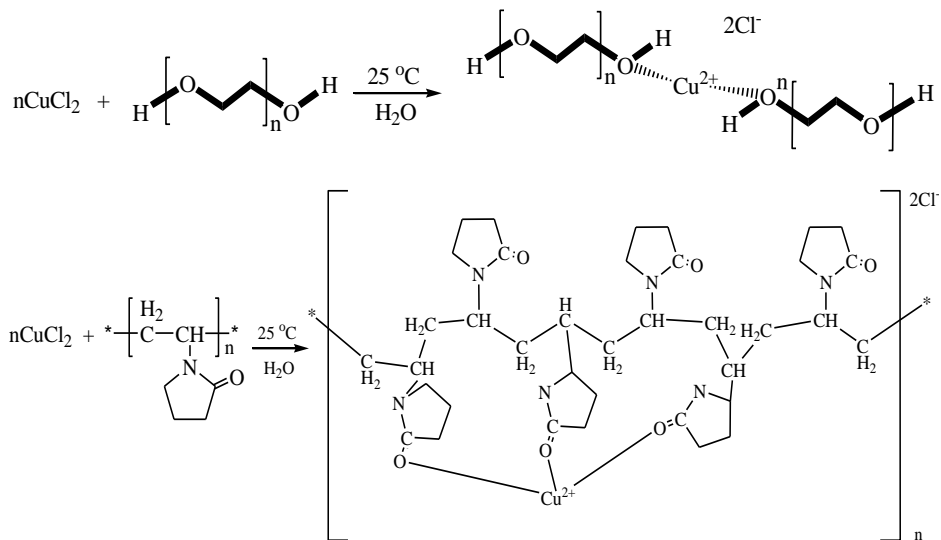
**Figure 5** – The IR-spectrum polyvinylpyrrolidone



**Figure 6** – The IR-spectrum of the complex  $\text{CuCl}_2$ -PVP

The differences in the IR spectra of PEG and the PEG- $\text{CuCl}_2$  complex, as well as PVP and PVP- $\text{CuCl}_2$  coordination compound, are observed as a result of the donor-acceptor interaction between the O atom in the PEG and PVP polymer ligands and the metal ion.

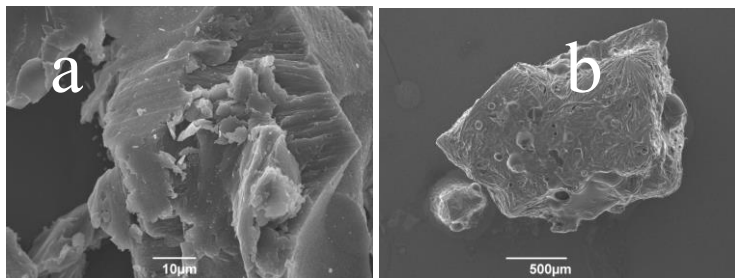
Based on the results of the studies carried out, taking into account the literature information [29, 30] and that chlorine anions do not form a complex with polymers, the following schemes of the interaction between the components of the  $\text{Cu}^{2+}$ -PEG and  $\text{Cu}^{2+}$ -PVP systems can be presented (Figure 7):



**Figure 7** – The interaction between the components of the  $\text{Cu}^{2+}$ -PEG and  $\text{Cu}^{2+}$ -PVP systems

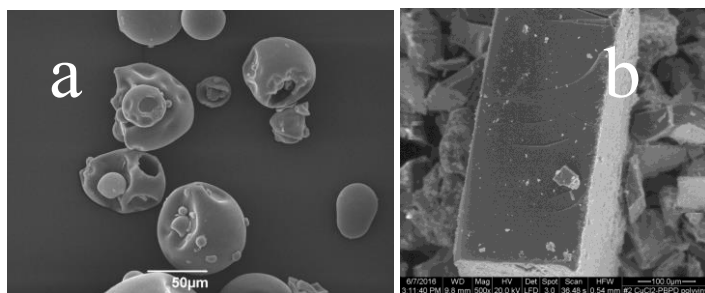
The proposed mechanism of interaction of the copper ions with PEG and PVP is similar and the following stages were suggested: the formation of Cu-Cl-PEG/or PVP bridge, and the formation of Cu-ion which is coordinated by two oxygen atoms of PEG or three oxygen atoms of PVP and two chlorine ions [22].

To study the surface of the polymer-metal complexes of copper (II), the method of scanning electron microscopy has been used (Figures 8, 9). An analysis of the micrographs indicates the formation of the polymer films with a porous inhomogeneous amorphous structure.



**Figure 8** – Micrographs of the PEG and PEG- $\text{CuCl}_2$  complex





**Figure 9** – Micrographs of the PVP and PVP-CuCl<sub>2</sub> complex

#### 4. Conclusion

The present study describes the synthesis and characterization of the copper (II) complexes with the non-ionic water-soluble polymers PEG and PVP. From the IR spectra it may be concluded that the polymer ligands act as a chelating agent to the metal ion and bind through the oxygen atoms of the C=O group. Scanning electron microscopy confirms the coordination of the polymer ligands PEG and PVP, and the amorphous structure of the polymer copper complexes. The calculated data indicate the formation of the coordination compounds in the Cu<sup>2+</sup>-PEG and Cu<sup>2+</sup>-PVP systems. The thermodynamic parameters of the complexation processes between ions have been calculated. The stability constant and Gibbs' free energy calculations show that the Cu<sup>2+</sup>-PVP complex is more stable than the Cu<sup>2+</sup>-PEG complex. The both complexes are effective co-catalysts for the octene-1 oxidation. The percentage product of reactions shows that the PVP-CuCl<sub>2</sub> complex is more active than the PEG-CuCl<sub>2</sub> complex.

**Funding:** The work Has been carried out at Al-Farabi Kazakh National University JSC, in the Laboratory of Physical and Chemical Methods of Analysis.

**Acknowledgment:** The authors express their gratitude to the staff of the Laboratory of Physical and Chemical Methods of Analysis for carrying out the necessary analyses.

**Conflict of Interest:** The authors declare that there is no conflict of interest between the authors requiring disclosure in this article.

#### МЫС (II) ХЛОРИДІНІҢ ИОНДЫ ЕМЕС ПЭГ ЖӘНЕ ПВП КЕШЕНДІ ҚОСЫЛЫСТАРЫНЫҢ СИНТЕЗИ ЖӘНЕ СИПАТТАМАЛАРЫ

*Бәкірова Б.С.<sup>1</sup>, Смагулова И.А.<sup>1</sup>, Акбаева Д.Н.<sup>2</sup>*

*Әл-Фараби аттындығы Қазақ ұлттық университеті Алматы, Қазақстан*

*E-mail: bakirova.botagoz@kaznu.kz*

**Түйіндемe.** Мыс(II) хлориді және полиэтиленгликоль (ПЭГ) мен поливинилпирролидон (ПВП) негізіндегі кешенді қосылыстардың құрамы потенциометрлік әдіспен анықталған. Кешенді қосылыстың құрамын анықтауға арналған тәжірибелік мәліметтер нәтижесінде титрлеу қисықтары тұрғызылған және әрекеттесуші құраушылардың оптимальді мольдік қатынастары табылған. Бьеррумның түзілу функциясы есептелген. Есептелген мәндер ПЭГ екі монобуыны (Cu<sup>2+</sup>-ПЭГ кешенді қосылысында 1:2), ПВП үш монобуыны кешентүзгіш мыс ионына(Cu<sup>2+</sup>-ПВП кешенді қосылысында 1:3) сәйкес келетіндігін дәлелдеген. Тұрақтылық константасы негізінде Вант – Гофф және Гиббс изотерма және изобара теңдеулерін қолдана отырып Гиббс энергиясы (Δ<sub>r</sub>G<sup>0</sup>), энтальпия (Δ<sub>r</sub>H<sup>0</sup>) және

энтропия ( $\Delta S^0$ ) мәндері есептелген.  $\text{Cu}^{2+}$ -ПЭГ және  $\text{Cu}^{2+}$ -ПВП жүйелеріндегі кешентүзілу үдерісі Гиббс энергиясының теріс мәнімен сипатталады, яғни аталмыш жүйелерде полимерметалдық кешенді қосылыс түзілу үдерісі өздігінен тура бағытта жүреді. Мыс иондарының ПВП кешентүзілу реакциясы экзо – эффектпен өтеді, яғни энтальпия мәні – теріс.  $\text{Cu}^{2+}$ -ПВП жүйесімен салыстырғанда мыс иондарының ПЭГ кешентүзілу үдерісі энтальпияның жоғары оң мәнімен сипатталады, яғни  $\text{Cu}^{2+}$  полимердің функциональдық топтармен әрекеттесуі энергетикалық тұрғыдан тиімсіз. Энтропия мәні – оң, аталмыш құбылысты лиганд ретіндегі иондар және функциональды топтардың деградациясымен, бір ион бірнеше функциональды топшалармен байланысатын кешентүзілу барысындағы хелаттық эффектпен түсіндіруге болады. ИҚ – спектроскопия әдісімен синтезделген кешенді қосылыстардың құрылысы зерттелген. Полимерлі лигандтардағы оттегі атомы металл – кешентүзгіш ионымен координациялық байланыс орнатуға қатысатындығы анықталған. Сканирлеуші электрондық микроскоп нәтижесі кеуекті біртекті емес аморфтық құрылымға ие полимерлі қабықшалардың түзілетіндігін көрсетеді.

**Түйінді сөздер:** поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль, мыс, кешентүзілу, тұрақтылық константасы, құрам.

<i>Бәкірова Ботагөз Санатқызы</i>	<i>PhD</i>
<i>Смагулова Индира Асқарқызы</i>	<i>докторант</i>
<i>Ақбаева Дина Наурызбаевна</i>	<i>химия ғылымдарының докторы, доцент</i>

## СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСОВ ХЛОРИДА МЕДИ (II) С НЕИОННЫМИ ПОЛИМЕРАМИ ПЭГ И ПВП

*Бакирова Б.С.<sup>1</sup>, Смагулова И.А.<sup>1</sup>, Ақбаева Д.Н.<sup>2</sup>*

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

*E-mail: bakirova.botagoz@kaznu.kz*

**Абстракт.** Составы полимерметаллических комплексов на основе хлорида меди (II) и (полиэтиленгликоля (ПЭГ) и поливинилпирролидона (ПВП)) были установлены потенциометрическим методом. По полученным экспериментальным данным, по определению состава комплекса были построены кривые титрования и найдены оптимальные молярные соотношения реагирующих компонентов. Были рассчитаны функции образования Бьеррума. Рассчитанные данные свидетельствуют об образовании полимерных комплексов меди, в которых на два составных монозвена ПЭГ приходится два (1:2 в комплексе  $\text{Cu}^{2+}$ -ПЭГ), а в случае ПВП приходится три иона меди-комплексобразователя (1:3 в комплексе  $\text{Cu}^{2+}$ -ПВП). На основании термодинамических констант устойчивости, используя уравнения изотермы и изобары Вант-Гоффа и Гиббса, были рассчитаны изменения энергии Гиббса ( $\Delta_r G^0$ ), энтальпии ( $\Delta_r H^0$ ) и энтропии ( $\Delta_r S^0$ ). Процесс комплексообразования в системах  $\text{Cu}^{2+}$ -ПЭГ и  $\text{Cu}^{2+}$ -ПВП характеризуется отрицательными значениями энергии Гиббса, что свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса образования полимерметаллических комплексов (ПМК) в этих системах. Реакция комплексообразования ионов меди с ПВП сопровождается экзо-эффектом, о чем свидетельствует отрицательное значение энтальпии. В отличие от системы на основе  $\text{Cu}^{2+}$ -ПВП комплексообразование ионов меди с ПЭГ сопровождается большими положительными значениями энтальпии, которые свидетельствуют о том, что взаимодействие  $\text{Cu}^{2+}$  с функциональными группами полимера энергетически не выгодно. Значения энтропии положительны, данное явление объясняется дегидратацией ионов и функциональных групп, выступающих в качестве лигандов, и хелатным эффектом при комплексообразовании, когда один ион связывается с несколькими функциональными группами. Методом ИК-спектроскопии было исследовано строение синтезированных комплексов. Установлено, что атомы кислорода полимерных лигандов принимают участие в образовании координационной связи с ионом металла-комплексобразователя. Результаты сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют о формировании полимерных плёнок с пористой неоднородной аморфной структурой.

**Ключевые слова:** поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль, медь, комплексообразование, константы устойчивости, состав.

<b>Бакирова Ботагоз Санаткызы</b>	<i>PhD</i>
<b>Смагулова Индира Аскаркызы</b>	<i>Докторант</i>
<b>Акбаева Дина Наурызбаевна</b>	<i>доктор химических наук, доцент</i>

## References

1. Seiffert S. Physical chemistry of polymers: A conceptual introduction. *de Gruyter*, **2020**, 231.
2. Mehta V. Physical Chemistry for JEE (Main & Advanced). *New York: John Wiley & Sons*, **2021**, 1116. ISBN: 9788126566006
3. [Blankschtein D.](#) Lectures in classical thermodynamics with an introduction to statistical mechanics. *Springer*, **2020**, 766. ISBN 978-3-030-49197-0.
4. Ma Z., Gurbanov A.V., Maharramov A.M., Guseinov F.I., Kopylovich M.N., Zubkov F.I., Mahmudov K.T., Pombeiro A.J.L. Copper (II) arylhydrazone complexes as catalysts for C-H activation in the Henry reaction in water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2016**, No. 416, 526-533.
5. Esmailzadeh S., Zarenezhad E. Copper (II) schiff base complexes with catalyst property: experimental, theoretical, thermodynamic and biological studies. *Acta Chim. Slov.*, **2018**, No. 65, 416-428..
6. Ma Z., Wang Q., Alegria E.C.B.A., Guedes da Silva M.F.C., Martins L.M.D.R.S., Telo J.P., Correia I., Pombeiro A.J.L. Synthesis and structure of copper complexes of a N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> macrocyclic ligand and catalytic application in alcohol oxidation. *Catalysts*, **2019**, No. 5, 424.
7. Aboudzadeh M.A., Iturraspe A., Arbe A., Grzelczak M., Barroso-Bujans F. Cyclic polyethylene glycol as nanoparticle surface ligand. *ACS Macro Lett.*, **2020**, No. 11, 1604-1610.
8. [Zhang S.](#), [Kim S.](#), [Tsukruk V.V.](#) Ligand-exchange dynamics on gold nanocrystals: direct monitoring of nanoscale polyvinylpyrrolidone–thiol domain surface morphology. *Langmuir*, **2017**, No.15, 3576–3587.
9. Xia H., An J., Zhang W. Aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over Ag nanoparticle catalysts stabilized by polyvinylpyrrolidone with different molecular weights. *Nanomaterials*, **2020**, №9, 1624.
10. [Li Ch.-A.](#), [Ji W.](#), [Qu J.](#), [Jing S.](#), [Gao F.](#), [Zhu A.D.-R.](#) PEG/copper(I) halide cluster as an eco-friendly catalytic system for C–N bond formation. *Dalton Trans*, **2018**, No. 47, 7463-7470.
11. Pires M.J.D., Purificação S.I., Santos A.S., Marques M.M.B. The Role of PEG on Pd- and Cu-catalyzed cross-coupling reactions. *Synthesis*, **2017**, No. 49, 2337–2350.
12. Mandoli A. Copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition reaction (CuAAC). *Molecules*, **2016**, No. 21, 1174.
13. Zarnegar Z., Safari J. Catalytic activity of Cu nanoparticles supported on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-polyethylene glycol nanocomposites for the synthesis of substituted imidazoles. *New J. Chem.*, **2014**, No. 38, 4555-4565.
14. [Savva I.](#), [Kalogirou A.S.](#), [Achilleos M.](#), [Vasile E.](#), [Koutentis P.A.](#), [Krasia-Christoforou T.](#) Evaluation of PVP/Au nanocomposite fibers as heterogeneous catalysts in indole synthesis. *Molecules*, **2016**, No. 9, 1218.
15. Bakirova B.S., Akbayeva D.N., Seilkhanova G.A., Borangazyeva A.K. Features of the processes of complexation of the ion of palladium (II) with polyvinylpyrrolidone. *Izv. NAS RK. Ser. Chemistry and Technology*, 2016, No. 4 (418), 48-54. ISSN 2224-5286
16. Akbayeva D.N., Bakirova B.S., Seilkhanova G.A., Kadirkulova G.A. Synthesis and study of structure of the iron chloride–polyvinylpyrrolidone complex. *Вестник Карагандинского университета. Серия Химия*, **2018**, No.3 (91), 8-16. ISSN 2518-718X
17. Akbayeva D.N., Bakirova B.S., Seilkhanova G.A., Sitzmann H. Oxidation of octene-1 in the presence of palladium-polyvinylpyrrolidone complex. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, **2018**, No. 13 (3), 560-572.
18. Aleskovskij, V.B., Bardin, V.V., Bojchinova, E.S., Bulatov, M.I., Kalinkin, I.P., Kedrinskij, I.A., Mosichev, V.I., & Nikolayev, G.I. Fiziko-himicheskie metody analiza: Prakticheskoe rukovodstvo: Uchebnoe posobie dlya himicheskikh i himiko-tehnologicheskikh spec. vuzov [Physicochemical methods of analysis: A practical guide: Textbook for chemical and chemical technological specialties of universities], **1988**, L.: Himiya. [in Russian].
19. Bjerrum J. Formation of metal amines in aqueous solution. *Moscow: Inostrannaya literatura*, **1961**, 274.
20. Ergozhin E.E., Menligazyev E.Zh. Polyfunctional ion exchangers. *Alma-Ata: Nauka*, **1986**, 300.

21. Akbayeva D.N., Seilkhanova G.A., Bakirova B.S., Kenzhalina Zh.Zh., Tomkovich M.V., Sokolov V.V., Borangaziyeva A.K. Physicochemical characteristics of the complex based on copper(II) chloride and polyvinylpyrrolidone. *Izv. NAS RK. Ser. Chemistry and Technology*, **2017**, No. 4 (424), 19-25. ISSN 2224-5286
22. Bakirova B.S., Smagulova I.A., Akbayeva D.N., Seilkhanova G.A. Synthesis and study of the composition of a polymermetallic complex based on copper (II) chloride and polyethylene glycol. *Vestnik KBTU*, **2020**, No.17(2), 59-67.
23. Bjerrum J. Stability Constants of Metal – Ion Complexes: Part I. Organic Ligands: Part II. Inorganic Ligands. *London: Chemical Society*, **1957, 1958**, 754.
24. Lilejev A.S., Balakayeva I.V., Lyashchenko A.K. Dielectric properties, hydration and ionic association in binary and multicomponent formate water-salt systems. *J. Mol. Liquids*, **2000**, No. 87, 11-20.
25. Zhu Y.-J., Chen F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase. *Chem. Rev.*, **2014**, No. 12, 6462-6555. DOI:
26. Tverjanovich A., Grevtsev A., Bereznev S. Interaction of CuCl<sub>2</sub> with poly(ethylene glycol) under microwave radiation. *Mater. Res. Express*, **2017**, No. 4, 15006.
27. Akbayeva D.N., Seilkhanova G.A., Bakirova B.S., Smagulova I.A., Salkhay A.K., Borangaziyeva A.K. Studying the composition of complexes on the basis of palladium (II), copper (II), iron (III) chlorides and polyvinylpyrrolidone. *Izv. NAS RK. Ser. Chemistry and Technology*, **2019**, No. 437, 92-99.
28. Serbinovskij, M.Yu., Vasil'eva, N.A., & Popova, O.V. O kompleksoobrazovanii v processah himicheskogo medneniya iz soderzhashchih polivinilpirrolidon rastvorov [Complexation in the processes of chemical copper plating from solutions containing polyvinylpyrrolidone]. *Izv. vuzov. Himiya i him. Tekhnologiya*, **2017**, No 60 (2), 26-32. [in Russian].
29. Serbinovskiy M.Yu., Vasil'yeva N.A., Popova O.V. On complexation in process of chemical copper plating from solutions containing polyvinylpyrrolidone. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, **2017**, No. 2, 26–32. [in Russian].
30. Mroczka R., Słodkowska A. The properties of the polyethylene glycol complex PEG(Na<sup>+</sup>)(Cu<sup>+</sup>) on the copper electrodeposited layer by Time-of-Flight Secondary-Ion Mass Spectrometry. The new insights. *Electrochimica Acta*, **2020**, No. 339, 1-23
30. Mroczka R., Słodkowska A. The properties of the polyethylene glycol complex PEG(Na<sup>+</sup>)(Cu<sup>+</sup>) on the copper electrodeposited layer by Time-of-Flight Secondary-Ion Mass Spectrometry. *The new insights. Electrochimica Acta*, **2020**, No. 339, 1-23 <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135931>

## SOME PECULIARITIES OF OBTAINING COMPOSITE MATERIALS, BASED ON ALICYCLIC (CO)POLYIMIDE AND POLYETHYLENE GLYCOL (Review)

Umirzakova M.B.<sup>1</sup>, Iskakov R.M.<sup>2</sup>, Sariyeva R.B.<sup>1</sup>, Yespenbetov A.A.<sup>1</sup>, Kaynarbayeva Zh.N.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>K.I. Satpayev Kazakh National Technical University

E-mail: [umerzak@mail.ru](mailto:umerzak@mail.ru)

**Abstract.** The current trend in obtaining new structural polymeric materials for mechanical engineering, agriculture, food industry, instrumentation, electrical engineering, electronics, and other industries is the development and use of mixed compositions, based on structural thermoplastics. A special place among the initial components for the creation of structural materials is occupied by heat-resistant polymers, in particular polyimides. Currently, lots of thermoplastic and thermosetting polyimides and other imide-containing film-forming polymers have been synthesized and successfully processed into composite materials with the special properties. The goal of this research is to consider the peculiarities of obtaining binary and ternary polymer mixtures, based on alicyclic (co)polyimides, containing polyethylene glycol with other polymeric additives and the mineral montmorillonite. An effect of the surfactant polyethylene glycol on the compatibility of components in the composition and the possible mechanism of interactions of polyfunctional polymers as well as alkylated montmorillonite has been shown on the basis of the IR spectroscopy data of compositions and films. The formation peculiarities of the ternary compositions (co)polyimide + polyethylene glycol + an additional component (polyacrylamide, polyethyleneterephthalate, alkylated montmorillonite) has been provided. The thermal and physical-mechanical properties of the films formed from the composites, determined by the appropriate methods of thermogravimetric analysis and stretching of the material at a constant strain rate have been presented. It has been established that the best indicators of the studied properties are polyimide (copolyimide) + polyethylene glycol + alkylated montmorillonite composite films, where the temperature of the decomposition start is 430°C, the breaking strength is 200 MPa, and the relative extension is about 24%.

**Keywords:** alicyclic (co)polyimide, polyethylene glycol, polyethyleneterephthalate, polyacrylamide, alkylated montmorillonite, composition, hydrogen bonding, compatibility

---

**Umirzakova Maira Berdigaliyevna**

*Dr. of Chemical Sciences, Professor, chief scientific researcher; e-mail: [umerzak@mail.ru](mailto:umerzak@mail.ru); ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9392-4637>*

---

**Iskakov Rinat Maratovich**

*Doctor of Chemical Sciences, Professor, e-mail: [riskakov@mail.ru](mailto:riskakov@mail.ru), ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8795-9622>*

---

**Sariyeva Rahima  
Baimukhambetovna**

*Candidate of chemical sciences, senior researcher; e-mail: [sariyeva.rahima@mail.ru](mailto:sariyeva.rahima@mail.ru); ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1566-4611>*

---

**Yespenbetov Asylbek Alimbekovich**

*Doctor of Chemical Sciences, chief scientific researcher, e-mail: [yespenbetov@mail.ru](mailto:yespenbetov@mail.ru), ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3471-918X>*

---

**Kaynarbayeva Zhaniya Nurbekovna**

*junior researcher, e-mail: [zhaniya\\_90nk@mail.ru](mailto:zhaniya_90nk@mail.ru), ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7500-1097>*

---

**Citation:** Umirzakova M.B., Iskakov R.M., Sariyeva R.B., Yespenbetov A.A., Kaynarbayeva Zh.N. Some peculiarities of obtaining composite materials, based on alicyclic (co)polyimide and polyethylene glycol (Review). *Chem. J. Kaz.*, 2022, 2(78), 153-171. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-2/2710-1185.74>

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО (СО) ПОЛИИМИДА И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ (Обзор)**

*Умерзакова М.Б.<sup>1</sup>, Исаков Р.М.<sup>2</sup>, Сариева Р.Б.<sup>1</sup>,  
Еспенбетов А.А.<sup>1</sup>, Кайнарбаева Ж.Н.<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup>«Казахский Национальный Технический университет им. К.И. Сатпаева», Алматы, Казахстан

E-mail:umerzak@mail.ru

**Резюме.** Современной тенденцией при получении новых конструкционных полимерных материалов для машиностроения, сельского хозяйства, пищевой промышленности, приборостроения, электротехники, электроники и других отраслей является разработка и применение смесевых композиций на основе конструкционных термопластов. Особое место среди исходных компонентов для создания конструкционных материалов занимают термостойкие полимеры, в частности полиимиды. К настоящему времени осуществлен синтез большого числа термопластичных и термореактивных полиимидов и других имидсодержащих пленкообразующих полимеров, которые успешно перерабатывают в композиционные материалы со специальными свойствами. Целью настоящей работы является рассмотрение особенностей получения двойных и тройных полимерных смесей на основе алициклических (со)полиимидов, содержащих полиэтиленгликоль с другими полимерными добавками и минералом монтмориллонит. Показано влияние поверхностно активного вещества, каким является полиэтиленгликоль, на совместимость компонентов в композиции и возможный механизм взаимодействий полифункциональных полимеров, а также алкилированного монтмориллонита, исходя из данных ИК спектроскопии композиций и пленок. Отмечены особенности образования тройных композиций (со)полиимид + полиэтиленгликоль + дополнительный компонент (полиакриламид, полиэтилентерефталат, алкилированный монтмориллонит). Приведены термические и физико-механические свойства сформованных из композиций пленок, определенные соответствующими методами термогравиметрического анализа и растяжения материала при постоянной скорости деформирования. Установлено, что лучшими показателями исследуемых свойств обладают композиционные пленки полиимид (сополиимид) + полиэтиленгликоль + алкилированный монтмориллонит: температура начала разложения = 430°C, прочность при разрыве = 200 МПа, относительное удлинение = ~24%.

**Ключевые слова:** алициклический (со)полиимид, полиэтиленгликоль, полиэтилентерефталат, полиакриламид, алкилированный монтмориллонит, композиция, водородная связь, совместимость

---

*Умерзакова Майра  
Бердигалиевна*

*Докт.хим.наук, профессор, глав. научн. сотрудник*

---

*Исаков Ринат Маратович*

*Докт. хим. наук, профессор*

---

*Сариева Рахима*

*Канд. хим. наук, старш. научн. сотрудник*

---

*Баймухаметовна*

---

*Еспенбетов Асылбек*

*Докт. хим. наук, профессор, глав. научн. сотрудник*

---

*Алимбекович*

---

*Кайнарбаева Жания*

*Млад. научн. сотрудник*

---

*Нурбековна*

---

## 1. Введение

Термопластичные полимеры находят все большее применение в различных отраслях народного хозяйства, поскольку изготовление деталей из них осуществляется прогрессивными технологическими способами – экструзией, литьем под давлением. Быстрота изготовления деталей сложной

конфигурации в сочетании с минимальными отходами привлекают к этим материалам возрастающее внимание потребителя [1,2].

Современной тенденцией при получении новых конструкционных полимерных материалов для машиностроения, сельского хозяйства, пищевой промышленности, приборостроения, электротехники, электроники и других отраслей является разработка и применение смесевых композиций на основе конструкционных термопластов (полиамиды (ПА), поликарбонат (ПК), полибутилен), а также полиалкилентерефталатов (полибутелентерефталат (ПБТ), полиэтилентерефталат (ПЭТФ)), полиацеталей, полисульфонов, полиэфирсульфинов [2].

Особое место среди исходных компонентов для них занимают термостойкие полимеры, в частности полиимиды. К настоящему времени осуществлен синтез большого числа термопластичных и термореактивных полиимидов и других имидсодержащих пленкообразующих полимеров, которые успешно перерабатывают в композиционные материалы со специальными свойствами [3-10]. В этих работах особое внимание исследователей уделено выяснению вопросов влияния вводимых добавок на свойства получаемых композитов и областям применения материалов на их основе.

Использование смесей и сплавов полимеров позволяет улучшать многие свойства конструкционных термопластов: например, ударную вязкость и теплостойкость, химстойкость и стабильность размеров, технологичность и др. [11,12].

Сейчас уже рассматривают смеси не только как направление в модификации полимеров для расширения ассортимента марок уже существующих гомополимеров и областей их применения. По существу, полимер-полимерные композиции являются новыми полимерами, которые образуют собственный класс и широкий марочный ассортимент материалов с разнообразными свойствами, обеспечивающие их применение в различных областях. При этом затраты на поиск исходных мономеров, способов синтеза новых полимеров и организация их производства требует больших затрат, чем организация производства смесей и сплавов конструкционных термопластов, требующего дорогостоящего оборудования [1].

Другими словами, определяющая стадия при разработке и изготовлении композиционных конструкционных материалов на основе смесей термопластов – это синтез и/или получение ударопрочных, тепло-, морозо-, хим- и погодостойких полимеров с хорошей способностью к переработке в изделия и благоприятным соотношением стоимости и свойств [13].

Для получения новых конструкционных полимерных материалов с разносторонним комплексом свойств наиболее перспективными являются смеси на основе полимеров, имеющие степень кристалличности до 40–60 %. Это такие термопласты, как полиамиды ПА-6 и ПА-66, термопластичные полиэфирсы: ПБТ; ПЭТФ; ПК, которые характеризуются относительно

высокими температурами плавления, стойкостью к органическим растворителям, высокой механической прочностью. Недостатком указанных материалов является большая технологическая усадка при литье или экструзии [1]. Тогда как при их введении к аморфному термостойкому полиимиду в качестве добавок возможно получение полимерного материала, в котором реализуются как положительные свойства того или иного компонента, так и нивелируются их отрицательные свойства [14].

Таким образом, в настоящее время научно-практический интерес безусловно представляет разработка новых композиций полиимидов и композиционных материалов на их основе с улучшенными свойствами.

Работами последних лет в АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» (ИХН) показана перспективность использования полиэтиленгликоля (ПЭГ) в качестве пластифицирующей добавки к алициклическим со- и гомополиимидам в различных сочетаниях с другими высокомолекулярными соединениями и неорганическим наполнителем, способствующей как гибкости пленки так и её высоким значениям прочности и термоустойчивости [14-16].

Целью настоящей работы является рассмотрение особенностей получения двойных и тройных полимерных смесей на основе алициклических (со)полиимидов, содержащих полиэтиленгликоль с другими полимерными добавками и минералом монтмориллонит.

## 2. Общая методика получения композитных материалов

4,4'-Диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ,  $T_{пл}$  188°C) очищают методом сублимации в вакууме (0.8 атм.) при 202°C, диангидриды трицикло-(4,2,2,0<sup>2,5</sup>)дец-7-ен-3,4,9,10-тетракарбоновой (аддукт бензола и малеинового ангидрида, АБ) и 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновых (ДФО) кислот - прогреванием в вакууме при 10<sup>-3</sup> мм рт. ст. при температурах 200–230°C,  $T_{пл}$  = 351 и 221°C, соответственно [17].

Полиэтиленгликоль (ПЭГ) 2000 порошкообразный; полиэтилентерефталат (ПЭТФ) 40000 гранулированный; полиакриамид (ПАА) молекулярной массы 210000 порошкообразный; производства «Aldrich и Bayer Material» марок «хч» используют без дополнительной очистки. Алкилированный монтмориллонит (АММ) предоставлен Nanophase Research Center, Texas, USA.

Исходный сополиимид на основе АБ, ДФО и ДАДФЭ при соотношении данных диангидридов 90:10 моль% (СПИ1) получают одностадийной сополиконденсацией в присутствии каталитических количеств пиридина по следующей методике: в трехгорлую колбу помещают 6,165 г (0.0225 моль) АБ, 0.775 г (0.0025 моль) ДФО, 5.00 г (0.025 моль) ДАДФЭ, приливают 15.5 мл (43 мас.% от суммы мономеров) МП и добавляют 0.73 мл (6 мас.% от суммы мономеров) пиридина. Колбу с реакционным раствором опускают в масляную баню, прогретую до 90°C, и при перемешивании проводят синтез в течение 0.5 ч. Затем в течении 20 мин температуру масляной бани



повышают до 140°C и реакционную смесь при этой температуре перемешивают 3.5 ч. С учетом времени для повышения температуры общая продолжительность синтеза составляет 4.3 ч.

Аналогично проводили синтез СПИ2 (при соотношении АБ:ДФО=85:15).

Композиционные смеси на основе ПИ, СПИ1 или СПИ2 и 0.5–2.0 мас.% ПЭГ получают механическим методом смешения. Композиционную смесь на основе СПИ1+1,0 мас.% ПЭГ получают следующим образом: предварительно конечный реакционный раствор СПИ1 (43 мас.% в МП) разбавляли до 25% метилпирролидоном. Затем к 2,0 г раствора ПИ, СПИ1 или СПИ2 (25% в МП) добавляют 0,02 г раствора ПЭГ (2% в МП), что соответствует составу композиции: 99 мас.% ПИ, СПИ1 или СПИ2 и 1 мас.% ПЭГ. Затем колбу или бюкс с полимерной смесью помещают в термощаф при 40°C и выдерживают при периодическом перемешивании в течение 1.5 ч.

Композиции на основе ПИ+ПЭТФ+ПЭГ, ПИ+ПАА+ПЭГ, ПИ+АММ+ПЭГ получают в соответствии с методиками, описанными в работах [16,18,19].

Композиционные пленки на основе ПИ, СПИ1 или СПИ2 с полимерными добавками или с природным наполнителем получают поливом, полученных композиционных растворов на стеклянные подложки, формировали пленку специальными приспособлениями – стеклянными палочками определенных диаметров, чтобы в результате формирования пленка имеет толщину 0.5–0.6 мкм. Для удаления растворителя пленку сушат в термощафу при постепенном подъеме температуры в воздушной среде от 90 до 140°C в течение 1.5 ч. Затем остывшую пленку снимают с поверхности стекла. Для более полной имидизации оставшихся амидокислотных групп проводят дополнительную термообработку пленок при 250°C в течении 20–30 мин.

ИК спектры композиционных растворов изучаемых смесей, а также пленок на их основе снимали на приборе ИК-Фурье-спектрометр «Nicolet 5700» производства Thermo Electron Corporation (США).

Термические свойства композиционных пленок определяли методами термогравиметрии (ТГА) и дифференциальной сканирующей calorиметрии (ДСК) соответственно на приборе «Metler Toledo» TGA/SDTA 851<sup>c</sup> и FP85 TA Cell (Швейцария) при постоянной скорости нагрева 4 и 8 °C/мин, соответственно.

Механические свойства композиционных пленок – прочность на разрыв и относительное удлинение, для образцов размером 70x10 мм<sup>2</sup>, толщиной 0.45–0.55 мкм изучают на разрывной машине Com-TemTesting Equipment (США) при скорости разрыва 0.05 м/мин.

Исходя из данных на табло разрывной машины (значение нагрузки при разрыве пленки в фунтах, длины – в дюймах), разрывное напряжение при растяжении вычисляют по формуле:

$$\delta_{pз} = \frac{P_{pз}}{d \cdot b}$$

где  $P_{pз}$  – нагрузка, при которой образец разрушается, Н;  
 $d$  – толщина рабочей части образца, мм;  
 $b$  – ширина рабочей части образца, мм (10)

Относительное удлинение при разрыве рассчитывают по формуле:

$$\epsilon_{pз} = \frac{\Delta l_{pз}}{l_0} * 100\%$$

где  $\Delta l_{pз}$  – приращение длины рабочей части при разрыве, мм;  
 $l_0$  – исходная длина рабочей части, мм (40).

### 3. Термические и физико-механические свойства алициклических полиимидов и композитных материалов на их основе

Одним из неудовлетворительных свойств алициклических полиимидов (ПИ) является их низкая в сравнении с ароматическими ПИ термостойкость. Исследованиями по изучению термических свойств алициклических полиимидов [20], ранее проведенными в лаборатории синтеза полимеров ИХН, показано, что в целом процесс термодеструкции полиимида на основе алициклических диангидридов и диаминов имеет сложный характер. Так, при деструкции ПИ на основе диангидрида трициклодецентетракарбоновой кислоты (ПИ<sub>АВ</sub>) и диаминодифенилового эфира (ДАДФЭ) при температурах более 500°C начинают протекать реакции, связанные с рекомбинацией радикалов, обусловленных участием дифенилоксидного звена ароматического диамина в радикальных процессах и распадом шарнирной связи в этом ароматическом компоненте. Известно, что в продуктах разложения присутствуют малеимидные, сукцинимидные фрагменты, а также продукты, связанные с термолизом ароматического фрагмента. Поэтому процесс разложения алициклического полиимида можно рассматривать как процесс термического распада сшитых полибисмалеимидов, одновременно с процессом распада алициклической и ароматической составляющей совместно с имидным циклом, что может протекать согласно схеме (рис.1) [20].

Как показано в работе [14], сополиимиды (СПИ) на основе диангидридов алициклических и ароматических тетракарбоновых кислот (бензофенон- и дифенилоксидтетракарбоновой (ДФО) кислот, включающих шарнирные связи) с диаминофениловым эфиром, имеют более высокие значения термостойкости в сравнении с алициклическим гомополиимидом.

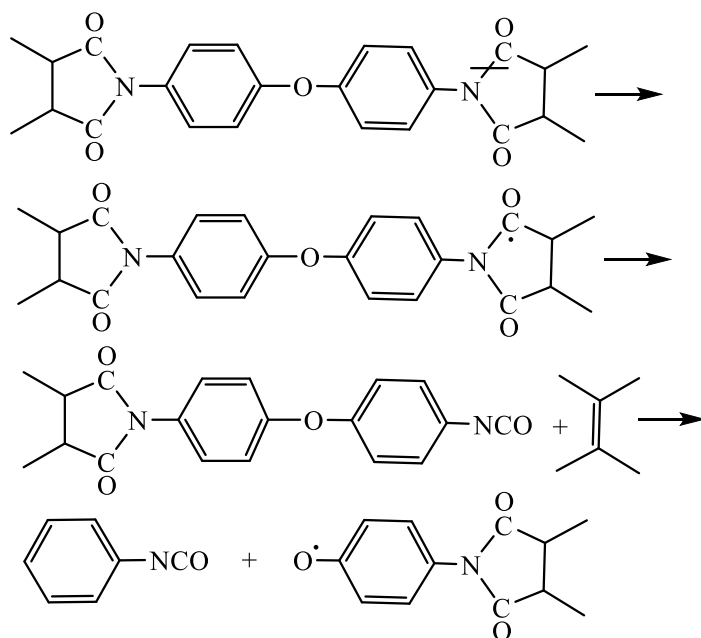


Рисунок 1 – Схема распада имидного цикла арилаллициклического полиимида [20].

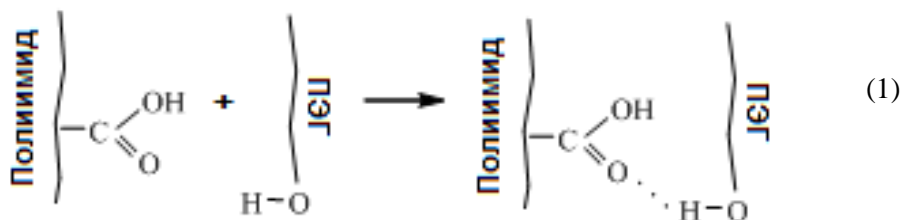
Это, по-видимому, связано с увеличением доли ароматического фрагмента с шарнирной связью, температура разложения которых выше распада алициклической составляющей. Однако термостойкость арилаллициклических СПИ была ниже, чем у ароматических полиимидов. О повышении температуры начала разложения имидсодержащего сополимера (полиамидоимида) с введением ароматического диангирида с шарнирной связью сообщается также в работе [21]. Поэтому работы по модификации арилаллициклических полиимидов были продолжены. Как отмечено выше, для улучшения каких-либо свойств полимерного материала получают его смеси с различными добавками.

Известно, что наиболее действенным фактором, позволяющим регулировать параметры фазовой структуры, является термодинамическое сродство компонентов в полимерной смеси. Низкое термодинамическое сродство приводит к высокому межфазному натяжению и затрудняет смешение полимеров. В свою очередь, это приводит к низкой межфазной адгезии в твердом состоянии и обуславливает преждевременное механическое разрушение материала. Поэтому основные задачи, решаемые в рамках проблемы создания композиционных материалов или различных полимерных систем, являются: направленный выбор химической природы компонентов, состав смесей и температуры переработки [22].

Исходя из этого, выбор ПЭГ в качестве модификатора для создания композиционного материала на основе алициклических со- и гомополиимидов обусловлен тем, что данный полимер обладает необходимыми для совмещения с термостойким полимером свойствами: термоокислительная деструкция лежит в пределах 320–370°C, относительное удлинение 700–1200 % [23]. С другой стороны ПЭГ поддается любым способам переработки – литью, экструзии, каландрованию, прессованию. Он образует нити и пленки, обладающие высокой прочностью и эластичностью. Полиэтиленгликоли относятся к неионогенным поверхностно-активным веществам, в которых полиоксиэтиленовые блоки, а также концевые гидроксильные группы могут участвовать в полимер-полимерных взаимодействиях с соответствующими функциональными полимерами [24,25] и образовывать совместимые полимерные смеси [26].

Исследования по получению композиций на основе алициклического (со)полиимида с ПЭГ проводились по принципу от простого к сложному, а именно синтез и изучение двойных и тройных композиций арилалициклических полиимидов, включающих полиэтиленгликоль – ПИ + ПЭГ; ПИ + ПЭТФ + ПЭГ; ПИ + АММ (алкилированный монтмориллонит) + ПЭГ; ПИ + ПАА (полиакриламид) + ПЭГ; СПИ + ПЭГ.

Методом ИК спектроскопии композиционных смесей алициклических ПИ с полиэтиленгликолем, полученных методом механического смешения компонентов, было установлено, что взаимодействие вводимого ПЭГ с алициклической со- или гомополиимидной матрицей происходит на уровне водородных связей. Об этом судили по сдвигу основной характеристической полосы валентных колебаний амидокислотных групп (1680–1685 см<sup>-1</sup> в исходном реакционном растворе ПИ или СПИ) и ОН-групп в области 3200–3600 см<sup>-1</sup>, смещение которых в присутствии ПЭГ не превышает 20 см<sup>-1</sup> [15,27]. Исходя из этого, структуру предполагаемого Н-комплекса можно представить следующим образом:



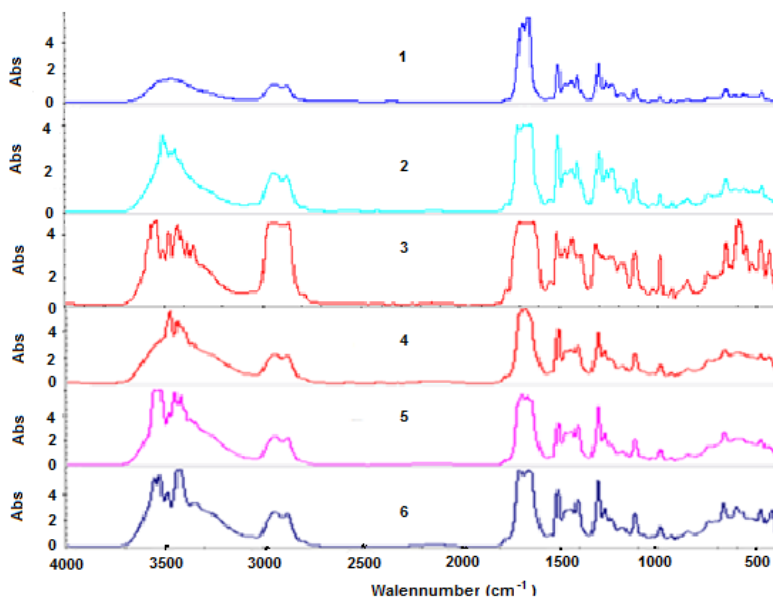
Вследствие указанного взаимодействия ПЭГ равномерно распределяется в полиимидной основе, что способствует в дальнейшем

получению качественного материала из раствора композиции ПИ/СПИ+ПЭГ.

Однако в высокочастотной области для композиций, содержащих 1 и 2 мас.% ПЭГ, имеет место деформация полос поглощения валентных колебаний, относящихся к ОН-группам недоциклизованных амидокислотных звеньев в ПИ, остатков выделившейся в процессе поликонденсации  $H_2O$  и концевых гидроксильных групп ПЭГ, в области 3445–3599 и 3355–3555  $cm^{-1}$ , соответственно (рис.2, спектры 2,3). В этом случае, возможно, имеет место проявление поверхностных свойств полиэтиленгликоля по отношению к полимерной матрице. В частности, поверхностно-активные вещества способны изменять молекулярные свойства поверхности раздела и характер межфазных молекулярных взаимодействий [23]: ориентация адсорбированных молекул наружу полярными группами приводит к гидрофилизации поверхности и сближению ее свойств с водной фазой; ориентация наружу углеродными цепями вызывает гидрофобизацию поверхности. По-видимому, в рассматриваемом случае происходит гидрофобизация поверхности, т.к. на спектре при максимальном содержании ПЭГ (рис. 2, спектр 3) наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения в области 2800–3000  $cm^{-1}$ , характерных для С-Н связей метиленовых и этиленовых групп. Наряду с этим, по-видимому, сохраняется взаимодействие конечных ОН-групп части ПЭГ с амидокислотными звеньями ПИ. Поэтому поверхностные явления не оказывают заметного влияния на сродство двух полимеров, и пленки, содержащие 2 мас. % ПЭГ, остаются однородными, не расслаиваются.

Отсюда следует, что для достижения хорошей совместимости полимеров в композиционном материале содержание вводимого компонента не должно превышать 2 мас%. В этих условиях пленка получается прозрачной, однородной, с гладкой поверхностью. Дальнейшее увеличение концентрации ПЭГ приводит к расслоению композиционной пленки (пленка приобретает белесый оттенок). Это обусловлено, по-видимому, ограниченным содержанием амидокислотных групп в (со)полиимиде (~10–15%), участвующих во взаимодействиях с ПЭГ [28].

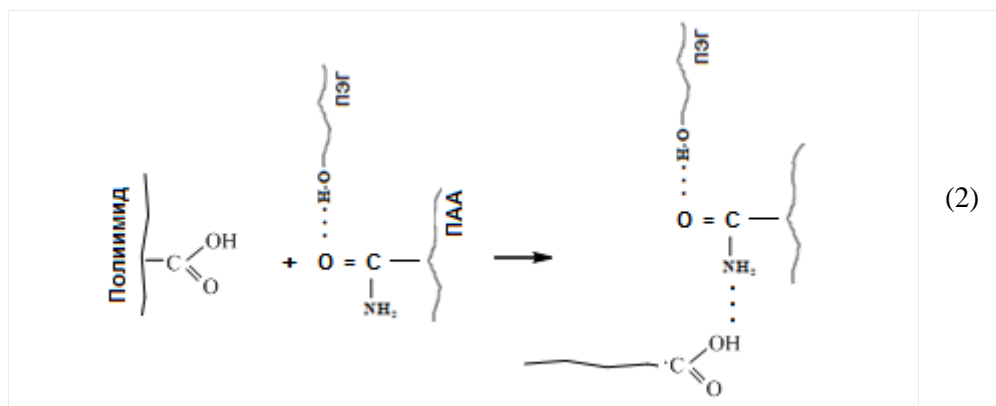
При введении в алициклический полиимид раствора двойной смеси ПАА+ПЭГ на ИК спектрах рассматриваемых композиционных растворов (рис.2, спектры 3–5) в высокочастотной области также наблюдается деформация валентных колебаний при 3367–3475  $cm^{-1}$  [16]. Однако можно выделить некоторые особенности в характере взаимодействий компонентов тройной композиции, образуемой при добавлении данной двойной смеси к исходной полиимидной матрице.



**Рисунок 2** – ИК спектры алициклического ПИ (1), двойных (2,3) и тройных (4–6) композиций на основе полиимида с добавками полиэтилентерефталата: 2 – ПИ + 1.5 мас.% ПЭГ, 3 – ПИ + 2 мас.% ПЭГ, 4 – ПИ + 1.4 мас.% ПАА + 1 мас.% ПЭГ, 5 – ПИ + 1.4 мас.% ПАА + 2 мас.% ПЭГ, 6 – ПИ+1.4 мас.% ПАА + 2.5 мас.% ПЭГ.

Полиакриламид и полиэтиленгликоль при смешивании могут взаимодействовать друг с другом с участием функциональных групп с образованием полимерного ассоциата. Поэтому при добавлении двойной смеси ПАА + ПЭГ к полиимиду изменения в высокочастотной области при содержании 2 мас.% ПЭГ отличаются от такового в отсутствии ПАА (рис. 2, спектры 3 и 5). Кроме того, в результате полимер - полимерного взаимодействия полиакриламида с ПЭГ повышается средство полиэтиленгликоля к полиимидной матрице, что позволяет увеличить содержание ПЭГ в тройной композиции до 2.5 мас. %. При этом наблюдается небольшое повышение интенсивности в области поглощения С-Н связи алкильных групп (рис. 2, спектр 6), указывающее на гидрофобизацию.

Исходя из вышеизложенного, при введении в сополиимид двойной смеси ПАА + ПЭГ равномерное распределение полимерной добавки в исходной (со)полиимидной матрице происходит, по-нашему мнению, в результате образования наиболее вероятного Н-комплекса (2), отличного от такового (1).



Композиционные пленки на основе разработанных растворов тройных полимерных смесей ПИ + ПАА + ПЭГ, содержащих 1.4 мас. % ПАА и 1–2,5 мас. % ПЭГ, образуются с гладкой поверхностью, прозрачные без дефектов.

Интересные результаты получены при разработке композиционных смесей ПИ + АММ + ПЭГ. Природный минерал монтмориллонит и его алкилированная форма не растворяются в органических растворителях, в которых обычно проводят синтез различных полимеров, в т.ч. полиимидов. Поэтому обычно вводимый в полимер монтмориллонит модифицируют различными соединениями [29-33]. Кроме того, при получении полимерных композиций для эффективного совмещения частиц наполнителя с полимерной средой используют адсорбционное модифицирование наполнителя с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ). Образовавшиеся вследствие адсорбции на поверхности частиц твердой фазы прочно закрепленные слои ориентированных молекул, ПАВ позволяют сблизить природу наполнителя с полимерной средой, улучшить смачивание частиц наполнителя и распределение их в полимере [34]. Как показано в работе [29], ПЭГ, являющийся поверхностно активным веществом, адсорбируется посредством полярных центров на внутренней и внешней поверхности слоистого силиката, формируя органофильные слои, и, в конечном итоге, способствуя его совместимости с матричным полимером.

В реакционном растворе, в котором синтезированы композиции на основе ПИ + АММ + ПЭГ, происходит образование Н-комплексов кислотных групп (со)полиимида с концевыми гидроксильными группами ПЭГ, адсорбированными посредством полярных центров на внешней поверхности слоистого силиката. Частицы монтмориллонита в данном случае, этому не препятствуют, имея необходимое адсорбированное количество ПЭГ для сохранения растворимости на своих внешних и внутренних (межслоевое пространство) поверхностях [35].

Взаимодействие в композиционных смесях на основе ПИ + АММ + ПЭГ происходит аналогичным образом, что и для систем на основе алициклического (со)полиимида с ПЭГ [18], с образованием водородных

связей (рис.3). Но можно заметить, что в случае алкилированного монтмориллонита, который удалось предварительно растворить в растворе ПЭГ (5% в МП), наблюдается хорошая совместимость с ПИ. В данной системе АММ вводится до 3 мас. %, а ПЭГ до 6 мас. %, т.е. удается содержание поверхностно активного вещества увеличить, при этом пленка сохраняет свою прозрачность, получается без дефектов.

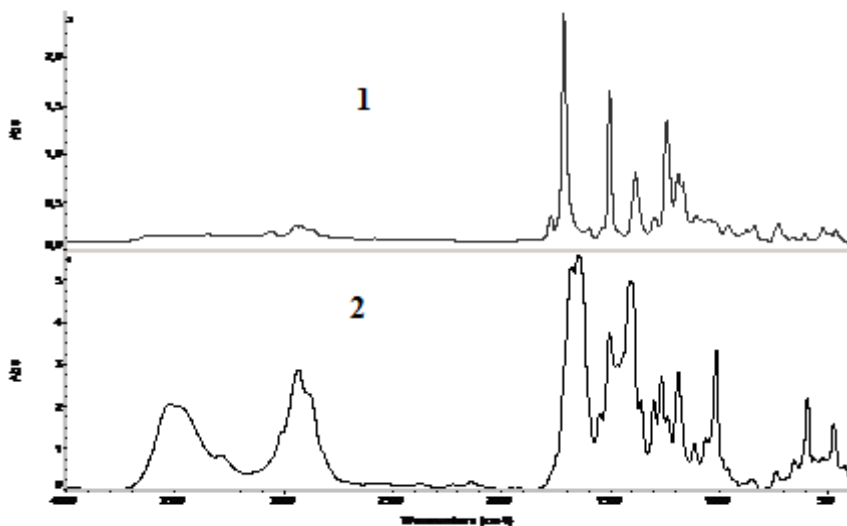


Рисунок 3 – ИК спектры

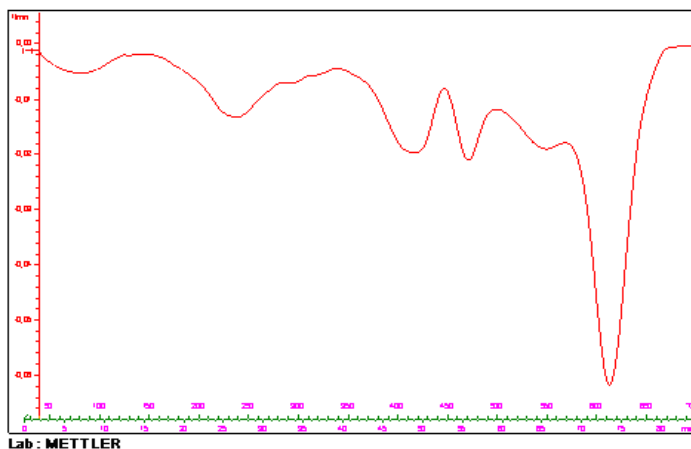
композиции ПИ + 3 мас% АММ + 6 мас.% ПЭГ (1) и термообработанной при 250°C пленки в тонком слое; (2) в растворе, в стеклах КВг.

Изучение композиционных смесей на основе ПИ + ПЭТФ + ПЭГ показало, что в взаимодействие между компонентами аналогично происходящему в тройной смеси ПИ + ПАА + ПЭГ, благодаря имеющимся у компонентов смеси функциональными группами. При добавлении двойной смеси ПЭТФ + ПЭГ к полиимидной основе образуется целевой композитный материал.

Композиционные пленки, сформованные из разработанных композиций на основе (со)полиимидов, ПЭГ и других добавок, были оценены по основным свойствам. В работе использовали пленки на основе алициклического ПИ<sub>АБ</sub> и сополиимиды, полученные при сополиконденсации диангидридов трициклодецентетракарбоновой (АБ) и дифенидосидтетракарбоновой (ДФО) кислот. Критерием оценки термостойкости полиимидных материалов является температура начала разложения имидного цикла ( $T_{н.р.}$ ), а механических свойств – прочность при разрыве ( $\sigma_{рз}$ , МПа) и относительное удлинение ( $\epsilon_{рз}$ , %). Для исходных полимеров ПИ, СПИ1 (АБ:ДФО = 90:10 моль%) и СПИ2 (АБ:ДФО = 85:15 моль%)  $T_{н.р.}$  составляет 380, 405 и 406°C, соответственно. Введение пластифицирующих, а также неорганического наполнителя в

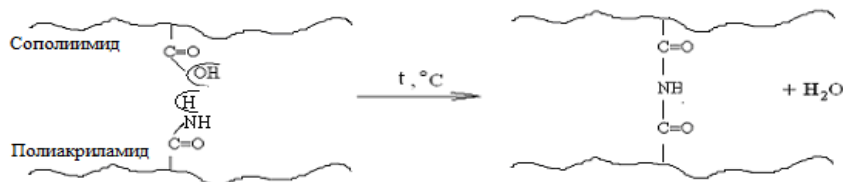


алициклический (co)полиимид повышают его термические и прочностные свойства. Для систем ПИ + ПЭГ и СПИ1; СПИ2 + ПЭГ значения  $T_{н.р}$  имидного цикла увеличиваются до 402 и  $\sim 417^\circ\text{C}$ , соответственно [15,16,19]. В зависимости от природы модифицирующего компонента термические свойства тройной композиционной пленки повышаются в следующей последовательности: ПИ + ПЭТФ + ПЭГ ( $T_{н.р.} = 423^\circ\text{C}$ ) > ПИ + ПАА + ПЭГ ( $T_{н.р.} = 426^\circ\text{C}$ ) > ПИ + АММ + ПЭГ ( $T_{н.р.} = 430^\circ\text{C}$ ) [16,17,19]. Наилучшее значение температуры разложения имидного цикла подтверждается дифференциальной кривой ТГА системы ПИ + АММ + ПЭГ (рис.4).



**Рисунок 4** – Дифференциальная диаграмма ТГА композиционной пленки на основе ПИ + 3 мас.% АММ + 6 мас.% ПЭГ

Возрастание термоустойчивости композиционных пленок с добавками полифункциональных полимеров и природного наполнителя в сравнении с исходными (co)полиимидами, по-видимому, обусловлено частичными сшивками по функциональным группам с образованием различного типа межмолекулярных «мостиков», образующихся при термообработке материала до  $250^\circ\text{C}$  для полной циклизации имидного цикла полимерной матрицы. В случае введения в (co)полиимид двойной полимерной смеси ПЭТФ + ПЭГ, предполагается образование кислородного мостика между макромолекулами (co)полиимида и ПЭТФ. Полиэтиленгликоль, связанный с полиэтилентерефталатом Н-комплексом и разрушающийся при температуре выше  $100^\circ\text{C}$ , при термообработке равномерно распределяется в порах основного исходного полимерного пористого материала [14]. При термообработке пленки СПИ(ПИ) + ПАА + ПЭГ происходит образование межмолекулярной сшивки по типу [36]:



Для системы ПИ + АММ + ПЭГ с лучшими показателями свойств установлено, что алкилированный монтмориллонит в реакционном растворе ПИ образует гидратную форму алюмосиликатного комплекса  $Al_2[Si(OCH_3)_4(OH)_4]$ , который равномерно распределяется в полиимидной матрице и способствует повышению термоустойчивости материала в целом, при этом в пленке сохраняется совместимость всех компонентов [33].

Значения прочности на разрыв ( $\sigma_{p3}$ ) композиционных пленок при переходе гомополиимида к сополимиду с добавками ПЭГ повышаются от 160 до 181°C МПа и превышают аналогичные значения исходных (со)полимеров (ПИ  $\sigma_{p3} = 71$ ; СПИ1 и СПИ2 –  $\sigma_{p3} = 137, 138$  [14])

Для тройных систем прочностные свойства возрастают в той же последовательности, что и термическая устойчивость имидного цикла в композиции: ПИ + ПЭТФ + ПЭГ ( $\sigma_{p3} = 168$  МПа) > ПИ + ПАА + ПЭГ ( $\sigma_{p3} = 194$  МПа) > ПИ + АММ + ПЭГ ( $\sigma_{p3} = 200$  МПа).

Во всех исследуемых композициях эластичность материала улучшается с введением ПЭГ. Он оказывает хорошие пластифицирующие действия, а именно относительное удлинение ( $\epsilon_{p3}$ ) увеличивается от 30 и ~20% для исходных ПИ и СПИ1/СПИ2, соответственно, до 45% и ~24% в присутствии ПЭГ с другими полимерами и минералом монтмориллонит.

Таким образом, в работе показана перспективность композиционных материалов на основе двойных и тройных композиций алициклического (со)полиимида и ПЭГ с улучшенными термическими и физико-механическими свойствами.

#### 4. Заключение

Показано влияние поверхностно активного вещества – полиэтиленгликоля, на совместимость полифункциональных полимеров (ПИ, ПАА, АММ, ПЭТФ), а также органоминеральной добавки – монтмориллонита, в композиции с (со)полиимидной матрицей и возможные механизмы взаимодействий компонентов в смеси, способствующих их совместимости. При этом улучшаются термические и физико-механические свойства композиционного материала, которые были определены соответствующими методами термогравиметрического анализа и растяжения образца с постоянной скоростью деформирования (разрыва).

Установлено, что лучшими показателями исследуемых свойств обладают композиционные пленки ПИ(СПИ)+ПЭГ+АММ:  $T_{н.р.} = 430^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_{p3} = 200$  МПа,  $\epsilon_{p3} = \sim 24\%$ .

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

## АЛИЦИКЛДІ (СО)ПОЛИМИД ПЕН ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ НЕГІЗІНДЕ КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ МАТЕРИАЛДАРДЫ АЛУДЫҢ КЕЙБІР ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ (қарау)

**Өмірзақова М.Б.<sup>1</sup>, Ысқақов Р.М.<sup>2</sup>, Сариева Р.Б.<sup>1</sup>, Еспенбетов А.А.<sup>1</sup>, Қайнарбаева Ж.Н.<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup>«К.И. Сатпаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті», Алматы, Қазақстан

E-mail: [umerzak@mail.ru](mailto:umerzak@mail.ru)

**Түйіндеме:** Машина жасау, ауыл шаруашылығы, тамақ өнеркәсібі, аспап жасау, электротехника, электроника және басқа да салалар үшін жаңа құрылымдық полимерлі материалдарды алудың қазіргі тенденциясы құрылымдық термопластика негізіндегі аралас композицияларды әзірлеу және пайдалану болып табылады. Құрылымдық материалдарды жасау үшін бастапқы компоненттердің арасында ыстыққа төзімді полимерлер, атап айтқанда полиимидтер ерекше орын алады. Бүгінгі күні термопластикалық және термореактивті полиимидтер мен басқа да имидті қабық түзетін полимерлер көп мөлшерде синтезделген, олар ерекше қасиеттері бар композициялық материалдарға сәтті өңделеді. Бұл жұмыстың мақсаты – құрамында басқа полимерлі қоспалары бар полиэтиленгликоль және монтмориллонит минералы бар алициклді (со)полиимидтер негізінде екілік және үштік полимерлі қоспаларды алу ерекшеліктерін қарастыру. Құрамдағы компоненттердің үйлесімділігіне полиэтиленгликоль сияқты беттік белсенді заттың әсері және композициялар мен пленкалардың ИҚ-спектроскопиясының деректері негізінде полифункционалды полимерлердің, сондай-ақ алкилді монтмориллониттің өзара әрекеттесуінің ықтимал механизмі көрсетілген. Үштік құрамдардың (со)полиимид + полиэтиленгликоль + қосымша компонент (полиакриламид, полиэтилентерефталат, алкилденген монтмориллонит) түзілу ерекшеліктері атап өтілді. Термогравиметриялық талдау және тұрақты деформация жылдамдығында материалды созу әдістерімен композициялардан түзілген қабықшаның жылу және физика-механикалық қасиеттері сипатталды. Зерттелген қасиеттердің ең жақсы көрсеткіштері полиимидті (сополиимид) + полиэтиленгликоль + алкирленген монтмориллониттің композициялық қабықшаларына тән екені анықталды: ыдыраудың басталу температурасы = 430°C, созылу күші = 200 МПа, салыстырмалы ұзару = ~24%.

**Түйінді сөздер:** алициклді (со)полиимид, полиэтиленгликоль, полиэтилентерефталат, полиакриламид, алкилденген монтмориллонит, композиция, сутектік байланыс, үйлесімділік

<b>Өмірзақова Майра Бердигалиқызы</b>	<i>хим. ғыл. докт., профессор, бас ғыл. қызметкер</i>
<b>Ысқақов Ринат Маратұлы</b>	<i>хим. ғыл. докт., профессор</i>
<b>Сариева Рахима Баймухаметқызы</b>	<i>хим. ғыл. канд., аға ғыл. қызметкер</i>
<b>Еспенбетов Асылбек Алибекұлы</b>	<i>хим. ғыл. докт., бас ғыл. қызметкер</i>
<b>Қайнарбаева Жания Нұрбекқызы</b>	<i>кіші ғыл. қызметкер</i>

## Список литературы

1. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. *СПб.: Научные основы и технологии*, 2008, 822 с. <https://www.twirpx.com/file/2346082/> (дата обращения: 01.03.2022)

2. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Современные полимерные композиционные материалы и их применение. *Международ. журн. прикл. и фунд. исслед.*, 2018, 5(1), 245-256. <https://applied-research.ru/article/view?id=12252> (дата обращения: 01.03.2022)

3. Yudin V.E., Bugrov A.N., Didenko A.L. Composites of multiblock (segmented) aliphatic poly(esterimide) with zirconia nanoparticles: Synthesis, mechanical properties, and pervaporation behavior. *Polym. Sci. Ser. B*, **2014**, 56, No. 6, 576-583. <https://doi.org/10.1134/S1560090414060165>
4. Meleshko T.K., Sushchenko I.G., Bogorad N.N., Gofman I.V., Svetlichnyi V.M., Rozova E.Yu., El'yashevich G.K., Kudryavtsev V.V., Yakimanskiy A.V. Conducting film-forming composites based on polyaniline-polyimide blends. *Polym. Sci. Ser. A*, **2009**, 51, No. 3, 311-316. <https://doi.org/10.1134/S0965545X09030109>
5. Rehman Sh., Li P., Zhou H.-W., Zhao X.-G., Dang G.-D., Chen Ch.-H. Thermally and hydrolytically stable-27-polyimides containing naphthalimide units. *Polym. Degr. and Stab.*, **2012**, 97, No. 9, 1581-1588. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.035>
6. Nikolaeva A., Gofman I., Yakimanskiy A., Ivankova E.M., Abalov I.V., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. Polyimide-Based Nanocomposites with Binary CeO<sub>2</sub>/Nanocarbon Fillers: Conjointly Enhanced Thermal and Mechanical Properties. *Polymers*, **2020**, 12(9), 1952. <https://doi.org/10.3390/polym12091952>
7. Bayminov B.A., Zabegaeva O.N., Sapozhnikov D.A., Vygodskii Ya.S. Trends in the synthesis of polyimides and their Nanocomposites. *J. Nesmeyanov Inst. Organoelect. Comp. Russ. Academy Sci. "INEOS OPENЭ"*, **2021**, 4 (3), 78-89. <https://doi.org/10.32931/ios2114r>
8. Gubanova G.N., Kononova S.V., Vylegzhanina M.E., Sukhanova, T.E., Grigor'ev A.I., Romashkova K.A., Svetlichnyi V.M., Korytkova E N., Christi M., Timpu D., Harabagiu V. Structure, Morphology, and Thermal Properties of Nanocomposites Based on Polyamido Imide and Hydrosilicate Nanotubes. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2010**, 83, No. 12, 2175-2181. <https://doi.org/10.1134/S1070427210120207>
9. Кононова С.В. Полимерные композиционные мембраны для газоразделения и первапорации с наноструктурированным граничным слоем. Автореф. дисс. докт. хим. наук. С-Пб.: ИВС АН РФ, **2020**, 48 с. [https://macro.ru/OLD\\_DOC/council/dis/KononovaSV/KononovaSV\\_ref.pdf](https://macro.ru/OLD_DOC/council/dis/KononovaSV/KononovaSV_ref.pdf) (дата обращения: 01.03.2022)
10. Светличный В.М., Кудрявцев В.В. Полиимиды и создание современных конструкционных композиционных материалов. *Высокомолек. соед.*, **2003**, 45(Б), 984-1036. <https://cyberleninka.ru/article/n/poliimidy-i-problema-sozdaniya-sovremennyh-konstruktsionnyh-kompozitsionnyh-materialov/viewer> (дата обращения: 01.03.2022)
11. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. Перспективные пути создания новых термостойких материалов на основе полиимидов. *Материалы Бел.Гос.Технич.Универ. Сер. «Химия и технология органических веществ, материалов и изделий»*, **2013**, No. 4, 145-149. <http://dx.doi.org/10.15688/jvolsu10.2014.3.4>
12. Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Брунилин Р.Б., Потаенкова Е.А. Растворимые полиимиды и сополиимиды с повышенной гидролитической устойчивостью на основе [(2-амино-) и (2аминометил)бицикло[2.2.1]гептен-3-ил]анилинов. *Высокомолек. соед.*, **2010**, 52А-Б, No. 10, 1861-1865.
13. Крутько Э. Т., Прокопчук Н.Р., Глоба А.И. Химическая модификация полипиромеллитимида. *Полимерные материалы и технологии*, **2017**, 3, № 1, 33-46. <https://elib.belstu.by/handle/123456789/22319> (дата обращения: 01.03.2022)
14. Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Сариева Р.Б. Модифицированные алициклические полиимиды. Алматы: Бекетаева, **2019**, 221 с.
15. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sarieva R.B., Kainarbaeva Zh. N. Composite materials based on arylalicyclic copolyimide with additives of polyethylene glycol. *Хим. Журн. Каз.*, **2018**, No. 2, 165-171. <https://chemjournal.kz/index.php/journal/article/view/307> (дата обращения: 01.03.2022)
16. Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б., Кайнарбаева Ж.Н. Тройная композиция на основе алициклического полиимиды с полимерными добавками. *Хим. Журн. Каз.*, **2019**, No. 2, 109-117. <https://chemjournal.kz/index.php/journal/article/view/185/163> (дата обращения: 01.03.2022)
17. Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б. Изучение свойств композиций на основе сополиимидов с добавками алкилированного монтмориллонита. *Хим. Журн. Каз.*, **2020**, No. 3, 107-115. <https://chemjournal.kz/index.php/journal/article/view/104/86> (дата обращения: 01.03.2022)
18. Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Исаков Р.М., Сариева Р.Б., Кайнарбаева Ж.Н. Некоторые особенности получения тройных композиций на основе алициклического полиимиды и природного минерала монтмориллонита. *Хим. Журн. Каз.*, **2017**, No. 1, 248-253. <https://pps.kaznu.kz/ru/Main/FileShow/2/92020/1> (дата обращения: 01.03.2022)

19. Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Исаков Р.М., Сариева Р.Б., Артыкова Ф.Б. Пленочный материал на основе тройной композиции из алициклического полиимиды, полиэтилентерефталата и полиэтиленгликоля. *Изв. НАН РК. Сер. хим. и технол.*, **2013**, No. 2, 3-6. <http://nblib.library.kz/elib/library.kz/journal/Jubanov.Umerzakova.pdf> (дата обращения: 01.03.2022)
20. Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Алмабеков О.А., Бекмагамбетова К.Х. Галогенсодержащие полиимиды. Алматы: Эверо, **2004**, 217 с.
21. Dodda J.M., Kovbryk T., Kadlec J., Kullovb L. Preparation, characterization and thermal degradation study of poly(amide imide)s based on tri-component mixture of PMDA/VTDA, diamines and acid chloride. *Poly. Degrad. and Stab.*, **2013**, 98, 2306-2316. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.08.010>
22. Баранов А.О., Котова А.В., Зеленцкий А.Н., Прут Э.В. Влияние характера химической реакции на структуру и свойства смесей при реакционном смешении полимеров. *Успехи химии*, **1997**, 66, No. 10, 972-984. <https://doi.org/10.1070/RC1997v066n10ABEN000335>
23. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, **1974**, 2, 430, **1972**, 1, 30.
24. Паписов И.М. Полимер-полимерные взаимодействия и его роль при образовании макромолекул. *Материалы симпозиума «Кинетика и механизм макромолекулярных реакций»*. Москва, **1971**, 19.
25. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата: Наука, **1977**, 263 с.
26. Мэнсон Дж., Сперинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979. 439 с.
27. Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Исаков Р.М., Сариева Р.Б. Спектральные исследования новых композиционных пленок на основе алициклического полиимиды и полиэтиленгликоля. *Хим. журн. Каз.*, **2012**, No. 4, 63-68.
28. Zhubanov V.A., Isakov R.M., Sarieva R.B., Abadi M. New film composites based on alicyclic polyimide. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2007**, 80, 833-837. <https://doi.org/10.1134/S1070427207050278>
29. Герасин В.А., Бахов Ф.Н., Меркалова Н.Д., Королев Ю.М., Зубова Т.Л., Антилов Е.М. Влияние структуры слоя модификатора на совместимость полимеров с модифицированным монтмориллонитом. *Инженерно-физический журн.*, **2005**, 78, No. 5, 50-55. <https://doi.org/10.1007/s10891-006-0006-4>
30. Cheng C., Cheng H. Effect of reactive channel functional groups and nanocomposite of nanoscale mesoporous silica on properties of polyimide. *Macromolecules*, **2006**, 39, No. 22, 7583-7590. <https://doi.org/10.1021/MA060990U>
31. Трофимов А.Е., Степанов И.С., Теньковец А.В. Новый подход к синтезу органо-неорганических нанокompозитов. *Журн. прикл. химии*, **2007**, 80 (4), 627-631.
32. Соколова Ю.А., Шубанов С.М., Кадырин Л.Б., Калугина Е.В. Полимерные нанокompозиты. Структура. Свойства. *Пласт. массы*, **2009**, No. 3, 18-23.
33. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технологии. Москва: Интеллект, **2009**, 352 с. <https://urss.ru/cgi-bin/db.pl?lang=Ru&blang=ru&page=Book&id=108959>
34. Ширяева Е.А., Веролайнен Н.В., Кареева В.М., Ворончихина Л.И. Роль поверхностно-активных веществ в получении композиционного материала. *Современные наукоемкие технологии*. **2005**. No. 4. С. 65-66. <http://www.top-technologies.ru/ru/article/view?id=22709> (дата обращения: 01.03.2022)
35. Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б., Еспембетов А.А. Композиции на основе алициклического сополиимиды и алкилированного монтмориллонита. *Хим. Журн. Каз.*, **2020**, No. 2, 198-206. <https://chemjournal.kz/index.php/journal/article/view/88/70> (дата обращения: 01.03.2022)
36. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sarieva R.B. Composites based on alicyclic polyimide and polyacrylamide. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2020**, 93, No. 11, 1674-1679. <https://doi.org/10.1134/S1070427220110075>.

## References

1. Mikhayilin Yu.A. Heat-resistant polymers and polymer materials. *St. Petersburg: Professiya Publ.*, **2006**, 624 p. (In Russ.). <https://www.twirpx.com/file/2346082/> (Accessed 01.03.2022).
2. Kolossova A.S., Sokol'skaya M.K., Vitkalova I.A., Torlova A.S., Pikalov Ye.S. Modern polymer composite materials and their applications. *Mezhdunarodnyi zhurn. Prikladnykh i*

*fundamental'nykh issledovaniy. Intern. J. Appl. and Basic Research.* **2018**, *5(1)*, 245-256. (In Russ.). <https://applied-research.ru/ru/article/view?id=12252> (Accessed 01.03.2022).

3. Yudin V.E., Bugrov A.N., Didenko A.L. Composites of multiblock (segmented) aliphatic poly(esterimide) with zirconia nanoparticles: Synthesis, mechanical properties, and pervaporation behavior. *Polym. Sci. Ser. B*, **2014**, *56*, No. 6, 576-583. <https://doi.org/10.1134/S1560090414060165>

4. Meleshko T.K., Sushchenko I.G., Bogorad N.N., Gofman I.V., Svetlichnyi V.M., Rozova E.Yu., El'yashevich G.K., Kudryatsev V.V., Yakimanskiy A.V. Conducting film-forming composites based on polyaniline-polyimide blends. *Polym. Sci. Ser. A*, **2009**, *51*, No. 3, 311-316. <https://doi.org/10.1134/S0965545X09030109>

5. Rehman Sh., Li P., Zhou H.-W., Zhao X.-G., Dang G.-D., Chen Ch.-H. Thermally and hydrolytically stable-27 polyimides containing naphthalimide units. *Polym. Degrad. and Stab.*, **2012**, *97*, No. 9, 1581-1588. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.035>.

6. Nikolayeva A., Gofman I., Yakimanskiy A., Ivankova E.M., Abalov I.V., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. Polyimide-Based Nanocomposites with Binary CeO<sub>2</sub>/Nanocarbon Fillers: Conjointly Enhanced Thermal and Mechanical Properties. *Polymers*, **2020**, *12(9)*, 1952. <https://doi.org/10.3390/polym12091952>.

7. Bayminov B.A., Zabegayeva O.N., Sapozhnikov D.A., Vygodskiy Ya.S. Trends in the synthesis of polyimides and their Nanocomposites. *J. Nesmeyanov Inst. Organoel. Comp. Russ. Academy Sci. "INEOS OPENЭ"*, **2021**, *4(3)*, 78-89. <https://doi.org/10.32931/102114r>. <http://ineosopen.org>

8. Gubanova G.N., Kononova S.V., Vylegzhanina M.E., Sukhanova, T.E., Grigor'ev A.I., Romashkova K.A., Svetlichnyi V.M., Korytkova E.N., Christi M., Timpu D., Harabagiu V. Structure, Morphology, and Thermal Properties of Nanocomposites Based on Polyamido Imide and Hydrosilicate Nanotubes. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2010**, *83*, No. 12, 2175-2181. <https://doi.org/10.1134/S1070427210120207>.

9. Kononova S.V. Polymer composite membranes for gas separation and pervaporation with a nanostructured boundary layer. Avtoreferat dissertatsii doktora khimicheskikh nauk. Abstract diss. doc. chem. Sciences. St. Petersburg: Inst. Macromol. Compounds ASi. RF, **2020**, 48 p. (In Russ.). [https://macro.ru/OLD\\_DOC/council/dis/KononovaSV/KononovaSV\\_ref.pdf](https://macro.ru/OLD_DOC/council/dis/KononovaSV/KononovaSV_ref.pdf) (Accessed 01.03.2022).

10. Svetlichnyi V.M., Kudryatsev V.V. Polyimides and the creation of modern structural composite materials. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Polym. Sci.*, **2003**, *45(B)*, 984-1036. (In Russ.). <https://cyberleninka.ru/article/n/poliimidy-i-problema-sozdaniya-sovremennyh-konstruktsionnyh-kompozitsionnyh-materialov/viewer> (Accessed 01.03.2022).

11. Krut'ko E.T., Prokopchuk N.R. Prospective production ways of new heat-resisting materials based on poliimides. *Materialy Bel.Gos.Tekhnich.Univer. Seriya. Khimiya i tekhnologiya organicheskikh veshchestv, materialov i izdeliy. [Proc. Belarusian State Technol. University. Ser. Chemistry and technol. org. substances, materials and products]*, **2013**, No. 4, 145-149. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.15688/jvolsu10.2014.3.4>.

12. Novakov I.A., Orlinson B.S. Polymers, based on adamantane derivatives: synthesis, properties, direction of practical use. *Vysokomolek. soed. Polym. Sci.*, **2005**, *47 C*, No. 7, 1302-1331. (In Russ.).

13. Krutko E.T., Prokopchuk N.R., Globa A.I. Chemical modification of polypyromellitimide. *Polimernye materialy i tekhnologii. Polym. materials and techn.*, **2017**, *3*, No. 1, 33-46. (In Russ.). <https://elib.belstu.by/handle/123456789/22319> (Accessed 01.03.2022).

14. Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Sariyeva R.B. Modifitsirovannye alitsiklicheskie poliimidy [Modified alicyclic polyimides]. *Almaty*, **2019**, 222 p. (In Russ.).

15. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sariyeva R.B., Kainarbayeva Zh.N. Composite materials based on arylalicyclic copolyimide with additives of polyethylene glycol. *Chem. J. Kaz.*, **2018**, No. 2, 165-171. <https://chemjournal.kz/index.php/journal/article/view/307> (Accessed 01.03.2022).

16. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sariyeva R.B., Kainarbayeva Zh.N. Triple composition on the basis of alicyclic polyimide with polymeric additives. *Chem. J. Kaz.*, **2019**, No. 2, 109-117. (In Russ.). <https://chemjournal.kz/index.php/journal/article/view/185/163> (Accessed 01.03.2022).

17. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sariyeva R.B. Study of properties of compositions based on copoliimides with additives of alkylated montmorillonite. *Chem. J. Kaz.*, **2020**, No. 3, 107-115. (In Russ.). <https://chemjournal.kz/index.php/journal/article/view/104/86> (Accessed 01.03.2022).

18. Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Iskakov R.M., Sariyeva R.B., Kainarbayeva Zh.N. Some features of obtaining ternary compositions based on alicyclic polyimide and natural mineral montmorillonite. *Chem. J. Kaz.*, **2017**, No. 1, 248-253. (In Russ.). <https://pps.kaznu.kz/ru/Main/FileShow2/92020/1> (Accessed 01.03.2022).



19. Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Iskakov R.M., Sariyeva R.B., Artykova F.B. Film material on the basis of triple composition from alicyclic polyimide, polyethylene terephthalate and polyethylene glycol. *Izvestiya NAN RK. Seriya khimii i tekhnologii. Proceedings of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Chemistry and Technology Series*, **2013**, No. 2, 3-6. (In Russ.). <http://nblib.library.kz/elib/library.kz/journal/Jubanov.Umerzakova.pdf> (Accessed 01.03.2022).
20. Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Almabekov O.A., Bekmagambetova K.H. Galogensoderzhashchie poliimidy. Almaty: Evero, **2004**, 218. (In Russ.).
21. Dodda J.M., Kovbryk T., Kadlec J., Kullov L. Preparation, characterization and thermal degradation study of poly(amide imide)s based on tri-component mixture of PMDA/BTDA, diamines and acid chloride. *Polymer Degradation and Stability*, **2013**, 98, 2306-2316. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegstab.2013.08.010>
22. Baranov A.O., Kotova A.V., Zelenetskiy A.N., Prut E.V. Influence of the nature of a chemical reaction on the structure and properties of mixtures during reaction mixing of polymers. *Uspehi himii. Advances in Chemistry*, **1997**, 66(10), 972-984. <https://doi.org/10.1070/RC1997v066n10ABEH000335>
23. Entsiklopediya polimerov: v 3-x tomakh. M.: Sov. Entsiklopediya, **1972-1974**, 1, 30; 2, 430. (In Russ.).
24. Papissov I.M. Polymer-polymer interactions and its role in the formation of macromolecules. *Materialy simpoziuma «Kinetika i mekhanizm makromolekulyarnykh reaktsiy». Proc. Symp. "Kinetics and mechanism of macromolecular reactions"*, Moskau, **1971**, 19. (In Russ.).
25. Bekturov E.A., Bimendina L.A. Interpolimernye komplekсы. [Interpolymer complexes]. Alma-Ata: Nauka, **1977**, 263. (In Russ.).
26. Menson J., Spering L. Polimernye smesi i kompozity. [Polymer blends and composites]. Moskau: Khimiya, **1979**, 439p. (In Russ.).
27. Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Iskakov R.V., Sariyeva R.B. Spectral studies of new composite films based on alicyclic polyimide and polyethylene glycol. *Chem. J. Kaz.*, **2012**, No. 4, 63-68. (In Russ.).
28. Zhubanov B.A., Iskakov R.M., Sariyeva R.B., Abadie M.J. New film composites based on alicyclic polyimide. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2007**, 80, 833-837. <https://doi.org/10.1134/S1070427207050278>
29. Gerassin V.A., Bakhov F.N., Merekalova N.D., Korolev Yu.M., Zubova T.L., Antipov E.M. Influence of the structure of a modifier layer on the compatibility of polymers with a modified montmorillonite. *J. Eng. Physics and Thermophysics*, **2005**, 78(5), 871-877. <https://doi.org/10.1007/s10891-006-0006-4>.
30. Cheng C., Cheng H. Effect of reactive channel functional groups and nanocomposite of nanoscale mesoporous silica on properties on properties of polyimide. *Macromolecules*, **2006**, 39, No. 22, 7583-7590. <https://doi.org/10.1021/MA060990U>
31. Trofimov A.Ye., Stepanov I.S., Ten'kovets A.V. A new approach to the synthesis of organic-inorganic nanocomposites. *Zhurn. Prikladnoy khimii, Russ. J. Appl. Chem.*, **2007**, 80 (4), 627-631. (In Russ.).
32. Sokolova Yu.A., Shubanov S.M., Kadyrin L.B., Kalugina Ye.V. Polymer nanocomposites. Structure. Properties. *Plasticheskie massy. Plastics*, **2009**, No. 3, 18-23. (In Russ.).
33. Bazhenov S.L., Berlin A.A., Kul'kov A.A., Oshmyan V.G. Polimernye kompozitsionnye materialy. Prochnost' i tekhnologii. [Polymer composite materials. Strength and technology]. Moskau: Intelekt, **2009**, 352 p. (In Russ.). <https://urss.ru/cgi-bin/db.pl?lang=Ru&blang=ru&page=Book&id=108959> (Accessed 01.03.2022).
34. Shirayeva E.A., Verolayinen N.V., Kareyeva V.M., Voronchikhina L.I. The role of surfactants in the production of a composite material. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii. Modern high technologies*, **2005**, No. 4, 65-66. (In Russ.). <http://www.top-technologies.ru/ru/article/view?id=22709> (Accessed on 01.03.2022).
35. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sariyeva R.B., Yespenbetov A.A. Compositions based on alicyclic polyimide and alkylated montmorillonite. *Chem. J. Kaz.*, **2020**, No. 2, 198-206. (In Russ.). <https://chemjournal.kz/index.php/journal/article/view/88/70> (Accessed on 01.03.2022).
36. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sariyeva R.B. Composites, based on alicyclic polyimide and polyacrylamide. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2020**, 93, No. 11, 1674-1679. <https://doi.org/10.1134/S1070427220110075>

## FREE ENERGIES OF 2-AMINO-1,5-DIAZASPIRO[4.5]DEC-1-EN-5-IUM CHLORIDES MONOHYDRATES AND ARYLSULFONATES FORMATION AT $\beta$ -AMINOPROPIOAMIDOXIMES ARYLSULFOCHLORINATION

Yergaliyeva E.M.<sup>1</sup>, Kayukova L.A.<sup>1</sup>, Gubenko M.A.<sup>2</sup>, Baitursynova G.P.<sup>1</sup>, Uzakova A.B.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Kostanay Regional University named after A. Baitursynov, Kostanay, Kazakhstan

E-mail: [erg\\_el@mail.ru](mailto:erg_el@mail.ru)

**Abstract:** *Introduction.* We have previously obtained new spiropyrazolinium compounds by arylsulfochlorination of  $\beta$ -aminopropioamidoximes. But it was found that under certain conditions, the main or by-product of  $\beta$ -(thiomorpholine-1-yl)propioamidoxime tosylation was 2-amino-8-thia-1,5-diazaspiro[4.5]dec-1-en-5-ium chloride monohydrate. In the case of other  $\beta$ -aminopropioamidoximes, only 2-amino-1,5-diazaspiro[4.5]dec-1-en-5-ium arylsulfonates were isolated. *The aim of the work* is to perform a theoretical comparison of reactions of tosylation, *para*- and *ortho*-nitrobenzenesulfochlorination of  $\beta$ -aminopropioamidoximes and evaluate the propability of 2-amino-1,5-diazaspiro[4.5]dec-1-en-5-ium chlorides monohydrates formation. *Methodology.* The calculations were performed using Gaussian 09 package by DFT/B3LYP/6-31G++(d,p) method. *Results and discussion.* Thermodynamically preferred products were identified by comparing the Gibbs free energies of reactions. Chemical stability and reactivity parameters for 2-amino-8-thia-1,5-diazaspiro[4.5]dec-1-en-5-ium chloride monohydrate, tosylate, *para*-nitrophenylsulphonate and *ortho*-nitrophenylsulphonate were predicted based on calculated HOMO and LUMO energies. In most cases arylsulfonates are thermodynamically favorable, except when the initial substrate is  $\beta$ -(thiomorpholine-1-yl)propioamidoxime. *Conclusion.* 2-Amino-8-thia-1,5-diazaspiro[4.5]dec-1-en-5-ium chloride monohydrate is more preferred compared to the corresponding arylsulphonates.

**Key words:**  $\beta$ -aminopropioamidoximes, arylsulfochlorination, DFT method, HOMO–LUMO analysis, Gaussian 09

<i>Yergaliyeva E.M.</i>	PhD student, Junior researcher, e-mail: <a href="mailto:erg_el@mail.ru">erg_el@mail.ru</a> , ORCID: 0000-0001-9615-2575
<i>Kayukova L.A.</i>	Dr. of chemical sciences, Professor, Chief Researcher, e-mail: <a href="mailto:lkayukova@mail.ru">lkayukova@mail.ru</a> , ORCID ID: 0000-0002-1900-1228
<i>Gubenko M.A.</i>	Master of chemical sciences, senior lecturer, <a href="mailto:gubenko_kspi@mail.ru">gubenko_kspi@mail.ru</a> , ORCID ID: 0000-0002-4035-3500
<i>Baitursynova G.P.</i>	PhD, Researcher, e-mail: <a href="mailto:gumi-27@mail.ru">gumi-27@mail.ru</a> , ORCID ID: 0000-0002-8883-0695
<i>Uzakova A.B.</i>	PhD, Junior researcher, e-mail: <a href="mailto:a7_uzakova@mail.ru">a7_uzakova@mail.ru</a> , ORCID ID: 0000-0002-9664-0912

**Citation:** Yergaliyeva E.M., Kayukova L.A., Gubenko M.A., Baitursynova G.P., Uzakova A.B. Free energies of 2-amino-1,5-diazaspiro[4.5]dec-1-en-5-ium chlorides monohydrates and arylsulfonates formation at  $\beta$ -aminopropioamidoximes arylsulfochlorination. *Chem. J. Kaz.*, **2022**, 2(78), 172-180. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-2/2710-1185.75>



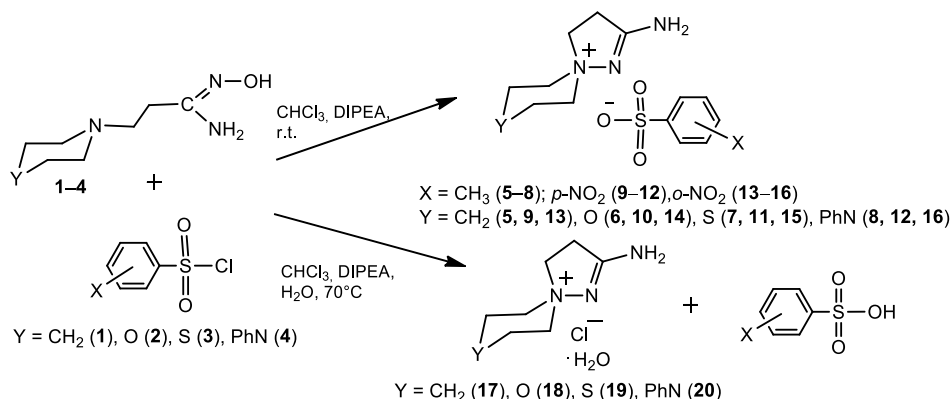
## 1. Introduction

As we previously reported [1–3], tosylation and *para*-nitrobenzenesulfonylchlorination of  $\beta$ -aminopropionamidoximes **1–4** ( $\beta$ -amino groups were: piperidin-1-yl-, morpholine-1-yl-, thiomorpholine-1-yl- and 4-phenylpiperazin-1-yl) leads to the formation of the corresponding 2-amino-1,5-diazaspiro[4.5]dec-1-en-5-ium arylsulfonates, and in the case of  $\beta$ -(benzimidazole-1-yl)propionamidoxime products are O-arylsulfo derivatives.

When optimizing the conditions for  $\beta$ -aminopropionamidoximes arylsulfochlorination, it was found that under certain conditions (when heating the reaction mixture in chloroform in the presence of *N,N*-diisopropylethylamine DIPEA), the main or by-product of  $\beta$ -(thiomorpholine-1-yl)propionamidoxime tosylation was 2-amino-8-thia-1,5-diazaspiro[4.5]dec-1-en-5-ium chloride monohydrate **19**. The experiment did not provide for carrying out  $\beta$ -aminopropionamidoximes arylsulfochlorination reactions in an inert medium. The high hygroscopicity of 2-amino-8-thia-1,5-diazaspiro[4.5]dec-1-en-5-ium chloride determines its existence as a monohydrate.

In the case of other  $\beta$ -aminopropionamidoximes (**1**, **2** and **4**) arylsulfochlorination, only 2-amino-1,5-diazaspiro[4.5]dec-1-en-5-ium arylsulfonates were isolated. Conditions of 2-amino-8-thia-1,5-diazaspiro[4.5]dec-1-en-5-ium chloride monohydrate obtaining, its physical and chemical characteristics, NMR  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  spectra and X-ray diffraction data were given in [4].

This paper presents the results of a theoretical comparative study of reactions and propability of 2-amino-1,5-diazaspiro[4.5]dec-1-en-5-ium chlorides monohydrates **17–20** formation in the reactions of tosylation, *para*- and *ortho*-nitrobenzenesulfochlorination of  $\beta$ -aminopropionamidoximes **1–4**.



**Scheme 1** – The reactions of tosylation, *para*- and *ortho*-nitrobenzenesulfochlorination of  $\beta$ -aminopropionamidoximes.

Complete optimization of the molecular geometry and calculations of thermodynamic parameters were performed using Gaussian-09 software [5]. The reliability of DFT/B3LYP method in the calculations of thermodynamic parameters and HOMO-LUMO energies related to the heterocyclic compounds

has been confirmed by previous studies [6–8]. The applied basis 6-31G++(d,p) shows sufficient accuracy in calculating the thermodynamic parameters of organic reactions [9]. Vibrational frequency analysis confirms that the ground states were found (no imaginary frequency). Ionization potential ( $IP$ ), electrophilic index ( $\omega$ ), electronegativity ( $\chi$ ), chemical softness ( $\sigma$ ) and hardness ( $\eta$ ) were calculated using HOMO and LUMO energies as reported in literature [10–12].

Solvation effects were accounted for by using the polarizable continuum model (IEFPCM) for chloroform. Thermodynamic functions were determined for standard conditions (1 atm. and 298.15 K).

## 2. Results and discussion

Thermodynamically preferred products were identified by comparing the Gibbs free energies of the corresponding chemical reactions calculated by the Hess equation as the difference between the free energies of the formation of reaction products and reagents. The calculation results are shown in Table 1.

**Table 1** –  $\Delta G$  values of products **5–16** and **17–20** formation reactions

Product	$\Delta G_S^*$ , kJ/mol	Product	$\Delta G_{Cl}^{**}$ , kJ/mol	$\Delta G_{Cl} - \Delta G_S$ , kJ/mol
<i>tosylation</i>				
<b>5</b>	-144.29	<b>17</b>	-142.14	2.15
<b>6</b>	-129.96	<b>18</b>	-130.79	-0.83
<b>7</b>	<b>-117.26</b>	<b>19</b>	<b>-125.36</b>	<b>-8.1</b>
<b>8</b>	-119.99	<b>20</b>	-129.47	-9.48
<i>para</i> -nitrobenzenesulfochlorination				
<b>9</b>	-163.57	<b>17</b>	-151.56	12.01
<b>10</b>	-160.02	<b>18</b>	-140.21	19.81
<b>11</b>	<b>-139.70</b>	<b>19</b>	<b>-145.88</b>	<b>-6.18</b>
<b>12</b>	-147.61	<b>20</b>	-138.89	8.72
<i>ortho</i> -nitrobenzenesulfochlorination				
<b>13</b>	-206.59	<b>17</b>	-162.66	43.93
<b>14</b>	-157.56	<b>18</b>	-151.31	6.25
<b>15</b>	<b>-142.80</b>	<b>19</b>	<b>-145.88</b>	<b>-3.08</b>
<b>16</b>	-154.66	<b>20</b>	-149.99	4.67
$\Delta G_S^*$ – the free energy of formation reactions sulfonates ( <b>5–16</b> )				
$\Delta G_{Cl}^{**}$ – free energy for the formation of the monohydrates of chlorides ( <b>17–20</b> )				

Calculations show that in most examples aryl sulfonates are thermodynamically favorable, except cases when the initial substrate is  $\beta$ -(thiomorpholine-1-yl)propioamidoxime **3**. 2-Amino-8-thia-1,5-diazaspiro[4.5]dec-1-en-5-ium chloride monohydrate **19**, based on comparing the values of  $\Delta G$  reactions, is more advantageous compared to 2-amino-8-thia-1,5-

diazaspiro[4.5]dec-1-en-5-ium tosylate, *para*-nitrophenylsulphonate and *ortho*-nitrophenylsulphonate (**7**, **11** and **15**, respectively).

Thermodynamic calculations of the reactions of formation of product **18** compared to **6**, and product **20** compared to **8** are exceptions. For the first one, the advantage in free energy is rather insignificant (-0.83 kJ/mol), and for the second one, a difference of -9.48 kJ/mol is observed. However, under the conditions described in [1–3], the formation of chloride monohydrate salts was observed only for the 2-amino-8-thia-1,5-diazaspiro[4.5]dec-1-en-5-ium cation **19**.

The formation of monohydrate chloride **17** should be considered the least likely, since the energetic advantage of the formation of *ortho*-nitrophenylsulfonate in  $\beta$ -(piperidine-1-yl)propioamidoxime *ortho*-nitrobenzenesulfochlorination reaction is the largest among the obtained free energy differences in  $\beta$ -aminopropioamidoximes arylsulfochlorination reactions.

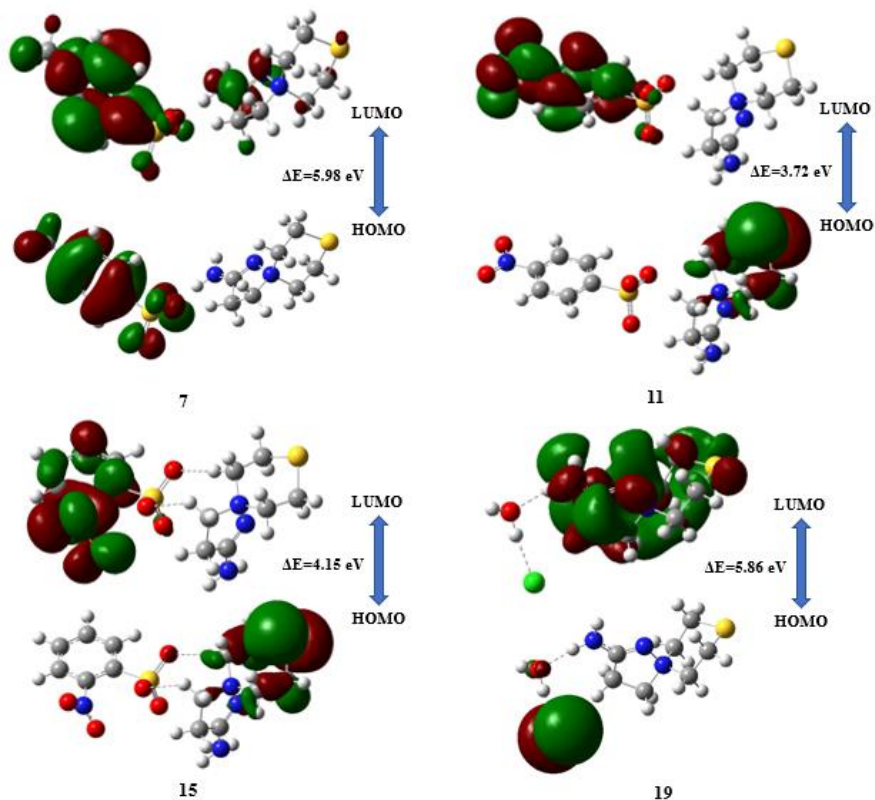
For obtained 2-amino-8-thia-1,5-diazaspiro[4.5]dec-1-en-5-ium chloride monohydrate **19** the molecular orbitals were simulated and frontier molecular orbitals (FMO) analysis was performed in comparison with tosylate, *para*-nitrophenylsulphonate and *ortho*-nitrophenylsulphonate of 2-amino-8-thia-1,5-diazaspiro[4.5]dec-1-en-5-ium (**7**, **11** and **15**, respectively).

FMO analysis is very important to predict chemical stability and reactivity parameters based on HOMO (highest occupied molecular orbital) and LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) energies. The HOMO energy in absolute value corresponds to the ionization of the orbitals and determines the electron-donor properties and, accordingly, the ability to interact with electrophilic reagents. The LUMO energy determines the electron affinity, i.e. electron accepting properties, their ability to interact with nucleophilic reagents. The reactivity parameters of products **7**, **11**, **15** and **19** reflecting their chemical properties are estimated. Results are presented in Table 2.

**Table 2** – Reactivity parameters of products **7**, **11**, **15** and **19**

Reactivity parameters	<b>7</b>	<b>11</b>	<b>15</b>	<b>19</b>
HOMO energy (eV)	-6.60	-6.74	-6.72	-6.47
LUMO energy (eV)	-0.62	-3.02	-2.57	-0.61
Energy gap $\Delta E(\text{LUMO-HOMO})$ (eV)	5.98	3.72	4.15	5.86
Ionization potential $IP = -E(\text{HOMO})(\text{eV})$	6.60	6.74	6.72	6.47
Electron affinity $EA = -E(\text{LUMO})$ (eV)	0.62	3.02	2.57	0.61
Electronegativity $\chi$ (eV) = $(I + A)/2$ (eV)	3.61	4.88	4.65	3.54
Hardness $\eta = (IP - EA)/2$ (eV)	2.99	1.86	2.08	2.93
Chemical potential $\mu = -\chi$ (eV)	-3.61	-4.88	-4.65	-3.54
Electrophilicity $\omega = \mu^2/2\eta$ (eV)	2.18	6.40	5.20	2.14
Softness $\sigma = 1/\eta$ (eV)	0.33	0.54	0.48	0.34

Figure 1 shows 3D plots of HOMO and LUMO. GaussView 05 program [13] was used to visualize molecular orbitals.



**Figure 1** – Frontier molecular orbitals of products **7**, **11**, **15** and **19**.  
Isovalue = 0.02.

A molecule with a high energy difference between HOMO and LUMO orbitals (energy gap) has low chemical reactivity and high kinetic stability [14]. Molecules with a high and low energy gap are called hard and soft molecules, respectively. Hard molecules are less polarizable than the soft ones and require more energy for excitation. Thus, it is clear from Table 2 that compounds **7** and **19** are less soft while **11** and **15** with relatively low energy gap are characterized by easy polarizability and high reactivity. Compound **11** having greater value of chemical potential ( $-4.88$  eV) is the most reactive, while chloride monohydrate **19** is the least reactive ( $-3.54$  eV) of all. A highest electron affinity value is found to be 3.02 in **11**. The least value of electron affinity is 0.61 observed in **19**. The  $\text{NO}_2$  group in compounds **11** and **15** is a very strong electrophile; these compounds exhibit higher electrophilicity than **7** and **19**. The results of calculations show that the  $E(\text{LUMO})$  orbitals of all the calculated structures are negative, which indicate that studied molecules are nucleophiles.

### 3. Experimental part

Methods for obtaining 2-amino-1,5-diazaspiro[4.5]dec-1-en-5-ium arylsulfonates, characteristics and identification were published in [1–3]. Conditions of 2-amino-8-thia-1,5-diazaspiro[4.5]dec-1-en-5-ium chloride monohydrate obtaining, its physical and chemical characteristics, NMR  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  spectra and X-ray diffraction data were given in [4].

The calculations were performed using Gaussian 09 package. The molecular structure of compounds was fully optimized using Density Functional Theory at the B3LYP levels with 6-31G++(d,p) basis set. The absence of imaginary (negative) frequencies in the calculation results indicates that a local minimum was found.

### 4. Conclusion

Calculations show that in most examples arylsulfonates are thermodynamically favorable, except when the initial substrate is  $\beta$ -(thiomorpholine-1-yl)propioamidoxime (**3**). 2-Amino-1,5-diazaspiro[4.5]dec-1-en-5-ium chloride monohydrate (**19**), based on comparing the values of  $\Delta G$  reactions, is more advantageous compared to 2-amino-8-thia-1,5-diazaspiro[4.5]dec-1-en-5-ium tosylate, *para*-nitrophenylsulphonate and *ortho*-nitrophenylsulphonate (**7**, **11** and **15**, respectively). Thermodynamic calculations of the reactions of formation of product **18** compared to **6**, and product **20** compared to **8** are exceptions. The formation of monohydrate chloride **17** should be considered the least likely. The possibility of the formation of chloride monohydrates from arylsulfonates and hydrochlorides of DIPEA was also evaluated.

For 2-amino-8-thia-1,5-diazaspiro[4.5]dec-1-en-5-ium tosylate, *para*-nitrophenylsulphonate, *ortho*-nitrophenylsulphonate and chloride monohydrate the molecular orbitals were simulated and FMO comparative analysis was performed. The results of calculations show that all the E(HOMO) and E(LUMO) orbitals are negative, which indicate that studied molecules are stable.

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

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

**$\beta$ -АМИНОПРОПИОАМИДОКСИМДЕРДІ АРИЛСУЛЬФОХЛОРОЛАУДА 2-АМИНО-1,5-ДИАЗАСПИРО[4,5]ДЕЦ-1-ЕН-5-АММОНИЙ ХЛОРИД МОНОГИДРАТТАРЫНЫҢ ЖӘНЕ АРИЛСУЛЬФОНАТТАРЫНЫҢ ТҮЗІЛУІНДЕГІ БОС ЭНЕРГИЯЛАРЫ**

Ергалиева Э.М.<sup>1\*</sup>, Каюкова Л.А.<sup>1</sup>, Губенко М.А.<sup>2</sup>, Байтурсынова Г.П.<sup>1</sup>, Узакова А.Б.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>А. Байтурсынов атындағы Қостанай аймақтық университеті, Қостанай, Қазақстан

E-mail: [erg\\_el@mail.ru](mailto:erg_el@mail.ru)

**Түйіндемe.** *Kіріспе.* Бұрын  $\beta$ -аминопропиоамидоксимдерді арилсульфохлорлау арқылы біз жана спиропиразолин қосылыстарын алдық. Бірақ белгілі бір жағдайларда  $\beta$ -(тиоморфолин-1-ил)пропиоамидоксимнің тозилденуінің негізгі немесе жанама өнімі 2-амино-8-тио-1,5-диаза Spiro[4,5]дец-1-ен-5-аммония болатыны анықталды. Басқа  $\beta$ -аминопропиоамидоксимдер үшін тек 2-амино-1,5-диаза Spiro[4,5]дец-1-ен-5-аммония арилсульфонаттары ғана бөлініп алынған. *Бұл жұмыстың мақсаты*  $\beta$ -аминопропиоамидоксимдердің тозилденуі, *para*- және *ortho*-нитробензолсульфохлорлану реакцияларын теориялық салыстыру және 2-амино-1,5-диаза Spiro[4,5]дец-1-ен-5-аммоний хлориді моногидраттарының түзілу мүмкіндігін бағалау болып табылады. *Әдістемесі.* Барлық есептеулер Gaussian 09 бағдарламасын DFT/B3LYP/6-31G++(d,p) қолдана отырып жүргізілді. *Нәтижелер мен талқылау.* Термодинамикалық қолайлы өнімдер олардың түзілу реакцияларының Гиббстің бос энергияларын салыстыру арқылы анықталды. Есептелген ЖОМО және ТБМО энергияларына сүйене отырып, біз 2-амино-8-тио-1,5-диаза Spiro[4,5]дец-1-ен-5-аммонийдің хлорид моногидраты, тозилатыны, *para*-нитрофенилсульфонат пен *ortho*-нитрофенилсульфонаттың химиялық тұрақтылығы мен реакция қабілеттілік параметрлерін болжадық. Бастапқы субстрат  $\beta$ -(тиоморфолин-1-ил)пропиоамидоксимді қоспағанда, көптеген жағдайларда арилсульфонаттар термодинамикалық тұрғыдан қолайлырақ. *Қорытынды.* 2-амино-8-тио-1,5-диаза Spiro[4,5]дец-1-ен-5-аммоний хлоридінің моногидраты тиісті арилсульфонаттарға қарағанда тиімдірек.

**Түйінді сөздер:**  $\beta$ -аминопропиоамидоксимдер, арилсульфохлорлау, ТФТ әдісі, ЖОМО –ТБМО талдауы, Gaussian 09

<i>Ергалиева Э.М.</i>	<i>PhD докторант, к.ғ.қ.</i>
<i>Каюкова Л.А.</i>	<i>х.ғ.д., профессор, ж.ғ.қ.</i>
<i>Губенко М.А.</i>	<i>химия магистрі, аға оқытушы</i>
<i>Байтурсынова Г.А.</i>	<i>PhD, ғ.қ.</i>
<i>Узакова А.Б.</i>	<i>PhD, к.ғ.қ.</i>

## СВОБОДНЫЕ ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ ХЛОРИДОВ МОНОГИДРАТОВ И АРИЛСУЛЬФОНАТОВ 2-АМИНО-1,5-ДИАЗА СПИРО[4,5]ДЕЦ-1-ЕН-5-АММОНИЯ ПРИ АРИЛСУЛЬФОХЛОРИРОВАНИИ $\beta$ -АМИНОПРОПИОАМИДОКСИМОВ

*Ергалиева Э.М.<sup>1\*</sup>, Каюкова Л.А.<sup>1</sup>, Губенко М.А.<sup>2</sup>, Байтурсынова Г.П.<sup>1</sup>, Узакова А.Б.<sup>1</sup>*

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

<sup>2</sup>Костанайский региональный университет имени А. Байтурсынова, Костанай, Казахстан

E-mail: [erg\\_el@mail.ru](mailto:erg_el@mail.ru)

**Резюме.** *Введение.* Ранее при арилсульфохлорировании  $\beta$ -аминопропиоамидоксимов нами были получены новые спиропиразолиновые соединения. Но было установлено, что при определенных условиях основным или побочным продуктом тозилрования  $\beta$ -(тиоморфолин-1-ил)пропиоамидоксима является моногидрат хлорида 2-амино-8-тио-1,5-диаза Spiro[4,5]дец-1-ен-5-аммония. Для других  $\beta$ -аминопропиоамидоксимов были выделены только арилсульфонаты 2-амино-1,5-диаза Spiro[4,5]дец-1-ен-5-аммония. *Цель настоящей работы* провести теоретическое сравнение реакций тозилрования, *para*- и *ortho*-нитробензолсульфохлорирования  $\beta$ -аминопропиоамидоксимов и оценить возможность образования моногидратов хлоридов 2-амино-1,5-диаза Spiro[4,5]дец-1-ен-5-аммония. *Методология.* Расчеты выполнены с использованием пакета Gaussian 09 методом DFT/B3LYP/6-31G++(d,p). *Результаты и обсуждение.* Термодинамически предпочтительные продукты идентифицировали путем сравнения свободных энергий Гиббса реакций их образования. На основе рассчитанных энергий ВЗМО и НСМО было выполнено прогнозирование параметров химической стабильности и реакционной способности для моногидрата хлорида, тозилата, *para*-нитрофенилсульфоната и *ortho*-нитрофенилсульфоната 2-амино-8-тио-1,5-диаза Spiro[4,5]дец-1-ен-5-аммония. В большинстве случаев арилсульфонаты термодинамически более выгодны, за исключением случаев, когда исходным субстратом является

$\beta$ -(тиоморфолин-1-ил)пропиоамидоксим. *Заключение.* Моногидрат хлорида 2-амино-8-тио-1,5-дiazаспиро[4.5]деци-1-ен-5-аммония более предпочтителен по сравнению с соответствующими арилсульфонатами.

**Ключевые слова:**  $\beta$ -аминопропиоамидоксимы, арилсульфохлорирование, метод ТФП, анализ ВЗМО–НСМО, Gaussian 09

<i>Ергалиева Э.М.</i>	<i>PhD докторант, м.н.с.</i>
<i>Каюкова Л.А.</i>	<i>д.х.н., профессор, з.н.с.</i>
<i>Губенко М.А.</i>	<i>магистр химии, старший преподаватель</i>
<i>Байтурсынова Г.А.</i>	<i>PhD, н.с.</i>
<i>Узакова А.Б.</i>	<i>PhD, м.н.с.</i>

## References

1. Kayukova L.A., Baitursynova G.P., Yergaliyeva E.M., Zhaksylyk B.A., Elibayeva N.S., Kurmangaliyeva A.B. Arylsulphonates of spiropyrazolines and O-tosilate- $\beta$ -(benzimidazol-1-yl)propioamidoxime as the products of  $\beta$ -aminopropioamidoximes tosylation. *Chem. J. Kaz.*, **2021**, 2(74), 21–31. DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.25>
2. Kayukova L.A., Vologzhanina A.V., Praliev K.D., Baitursynova G.P., Yergaliyeva E.M., Kurmangaliyeva A.B. Dependence of the regioselectivity of para-nitrophenylsulfochlorination of  $\beta$ -aminopropioamidoximes on the structure of the substrate. *Scientific Conference "Thin organic Synthesis-2021" (Nauchnaya konferentsiya «Tonkiy organicheskiy sintez-2021»)*, **2021**, 46–48. (In Russ.) <https://ihh.kz/wp-content/uploads/2021/09/Collection-of-Praliev-80.pdf> (accessed on 12 February 2022).
3. Kayukova L.A., Praliev K.D., Myrzabek A.B., Kainarbayeva Z.N. Arylsulfochlorination of  $\beta$ -aminopropioamidoximes giving 2-aminospiropyrazolylammonium arylsulfonates. *Russ. Chem. Bull.*, **2020**, 69(3), 496–503. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2789-4>
4. Kayukova L.A., Yergaliyeva E.M., Vologzhanina A.V. Redetermination of the structure of 2-amino-8-thia-1,5-diazaspiro[4.5]dec-1-en-5-ium chloride monohydrate. *Acta Crystallogr., Sect. E*, **2022**, 78(2). DOI: <https://doi.org/10.1107/S2056989022000111>
5. Gaussian 09, Revision D. 01. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. *Wallingford CT: Gaussian, Inc.*, **2009**. <https://gaussian.com> (accessed on 2 February 2022).
6. Priya M.K., Revathi B.K., Renuka V., Sathya S., Asirvatham P.S. (). Molecular structure, spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, 13C and 1H NMR) analysis, HOMO-LUMO energies, Mulliken, MEP and thermal properties of new chalcone derivative by DFT calculation. *Materials Today: Proceedings*, **2019**, 8, 37–46. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.02.078>
7. Al-Ahmary K.M., Habeeb M.M., Aljahdali S.H. Synthesis, spectroscopic studies and DFT/TD-DFT/PCM calculations of molecular structure, spectroscopic characterization and NBO of charge transfer complex between 5-amino-1, 3-dimethylpyrazole (5-ADMP) with chloranilic acid (CLA) in different solvents. *J. Mol. Liq.*, **2019**, 277, 453–470. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.072>
8. Rahmani R., Boukabcha N., Chouaih A., Hamzaoui F., Goumri-Said S. On the molecular structure, vibrational spectra, HOMO-LUMO, molecular electrostatic potential, UV-Vis, first order hyperpolarizability, and thermodynamic investigations of 3-(4-chlorophenyl)-1-(pyridine-3-yl)prop-2-en-1-one by quantum chemistry calculations. *J. Mol. Struct.*, **2018**, 1155, 484–495. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.11.033>
9. Odame F., Hosten E.C. Synthesis, Characterization and Computational Studies of Two Triazaspiro Tetracycles. *Acta Chim. Slov.*, **2018**, 65(3), 531–538. DOI: 10.17344/acsi.2017.4084
10. Verma V.K., Guin M., Solanki B., Singh R.C. Molecular structure, HOMO and LUMO studies of Di(Hydroxybenzyl)diselenide by quantum chemical investigations. *Materials Today: Proceedings*, **2022**, 49, 3200–3204. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.887>
11. Kumer A., Khan M.W. The effect of alkyl chain and electronegative atoms in anion on biological activity of anilinium carboxylate bioactive ionic liquids and computational approaches by DFT functional and molecular docking. *Heliyon*, **2021**, 7(7), e07509. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07509>

12. Choudhary V., Bhatt A., Dash D., Sharma N. DFT calculations on molecular structures, HOMO–LUMO study, reactivity descriptors and spectral analyses of newly synthesized diorganotin (IV) 2-chloridophenylacetohydroxamate complexes. *J. Comput. Chem.*, **2019**, *40*(27), 2354–2363. DOI: <https://doi.org/10.1002/jcc.26012>

13. GaussView, Version 6.1, Dennington R., Keith T.A., Millam J.M., Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, **2016**. <https://gaussian.com> (accessed on 2 February 2022).

14. Miar M., Shiroudi A., Pourshamsian K., Oliay A.R., Hatamjafari F. Theoretical investigations on the HOMO–LUMO gap and global reactivity descriptor studies, natural bond orbital, and nucleus-independent chemical shifts analyses of 3-phenylbenzo[d]thiazole-2(3H)-imine and its *para*-substituted derivatives: Solvent and substituent effects. *J. Chem. Res.*, **2021**, *45*(1-2), 147–158. DOI: <https://doi.org/10.1177/1747519820932091>



### **Глубокоуважаемый Талкыбек Кожатаевич!**

Коллектив Ордена Трудового Красного Знамени акционерного общества, «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» и редакционная коллегия журнала «Химический журнал Казахстана» сердечно поздравляют Вас с 70-летним юбилеем со дня рождения!

Ваша научная деятельность после окончания Казахского государственного университета началась с 1975 г. в Институте химических наук АН КазССР, где Вы защитили кандидатскую диссертацию под руководством крупного ученого академика НАН РК Е.А.Бектурова. В 43 года Вы защитили докторскую диссертацию на тему «Комплексообразование гетероатомсодержащих полимеров с ионами щелочных и щелочноземельных металлов» в 1995г.

Основой Ваших научных интересов являются фундаментальные и прикладные исследования в области комплексообразования неионных полимеров и амфотерных полиэлектролитов с различными классами низко- и высокомолекулярных соединений. Вами созданы научные основы синтеза и получения ионопроводящих полимерных систем для твердотельных химических источников тока. Вами достигнуты большие успехи в разработке современных методов извлечения редких и редкоземельных металлов из растворов гидрометаллургии. Значительный вклад внесли в исследовании реологии высоковязких нефтей Казахстана.

Ваша научно-исследовательская работа осуществляется в тесном контакте с ведущими учеными Каунасского университета из Литвы, Гданьского технического университета из Польши, Львовского политехнического университета из Украины и др. стран. Вы долгое время сотрудничаете с АО «НАК» Казатомпромом» с целью разработки способов и технологии извлечения редкоземельных металлов из промышленных растворов подземного выщелачивания. Благодаря высокому уровню научных исследований, профессионализму и сотрудничеству с зарубежными научными центрами Вы со своим коллективом достигли значительных результатов. Ваше научные открытия и разработанные научные направления признаны зарубежными учеными как ведущие современные разработки и занимают передовые позиции в СНГ и мире.

Ваша творческая жизнь служит примером беззаветного служения отечественной химической науке и подготовке кадров высшей квалификации. Окончив золотой медалью среднюю школу-интернат № 12 в г. Шымкент, Вы поступили на химический факультет Казахского государственного университета им. С.М.Кирова (г. Алма-ата). С третьего курса университета начали проводить свои первые научные эксперименты по синтезу и исследованию кинетики сополимеризации винильных мономеров при их радикальной полимеризации под руководством проф.

О.Ш.Курманалиева. В 32 года защищаете кандидатскую, а в 43 года докторскую диссертацию под научным руководством академика Е.А. Бектурова Вы являетесь автором 2-х научных открытий, 12 фундаментальных монографии, русско-казахского словаря химических терминов, 6 обзорных статей и 12 патентов и предпатентов на полезную модель. Под Вашим руководством были защищены 15 кандидатских 8 магистерских диссертаций, а также подготовлены 3 доктора философии (PhD).

За публикации в высокорейтинговых журналах Вы были удостоены гранта Фонда Сороса. За глубокие научные разработки Вам была присуждена государственная стипендия для выдающихся ученых. Разработки последних 20 лет направлены на создание высокоселективных полимерных сорбентов на основе интерполимерных систем и активированных ионитов на принципиально новой научной основе. Для описания равновесия в интерполимерных системах исследователями создана теория «эффекта Джумадилова». Изучение «эффекта дальнего действия» и открытие явления аномальной активности функциональных групп полиэлектролитов при их дистанционном взаимодействии, по мнению зарубежных экспертов, представляет собой новый тренд XXI века в химической науке. Развитие исследований в данной области стимулирует возникновение новых научных направлений и технологий с принципиально оригинальными техническими решениями.

Вы автор более 500 научных публикаций. руководитель 12 научно-исследовательских проектов фундаментальных и прикладных исследований и 3 хозяйственных договоров. При исследовании взаимодействия двух гидрогелей был обнаружен «эффект дальнего действия», позволяющий управлять свойствами редкосшитых полимеров на расстоянии. Данный эффект заложен в основу многих проектов. Европейский научно-промышленный консорциум присудил научное звание «Основатель научной школы» и наградил «Золотой медалью им. Д.И. Менделеева» Джумадилова Т.К. за большой вклад в развитие химической науки (2014 год).

Ваши ученики плодотворно трудятся во многих образовательных и научных коллективах республики Казахстан.

Ваша высокая эрудиция и профессионализм доброжелательность и сердечное отношение к людям вызывает чувство глубокого и искреннего уважения к Вам. Вы не только замечательный ученый, но и прекрасный педагог, заботливый руководитель и отличный семьянин

В этот знаменательный день желаем Вам и Вашим близким Талкыбек Кожатаевич дальнейших творческих успехов, плодотворной работы, здоровья на долгие годы, счастья и благополучия.

*Генеральный директор АО «Институт химических наук им А. Б. Бектурова  
и главный редактор журнала «Химический журнал Казахстана», кандидат химических наук  
Д.Е. Фишер*

## МАЗМҰНЫ

<i>Нүрділлаева Р.Н., Аскарлов А.Х., Жылысбаева А.Н., Баешов А.</i> Қолданылған ерітінділерді мыс (II) иондарынан түйіршікті графитті электродтар көмегімен тазалау....	5
<i>Нуртазина Н.Д., Ажигулова Р.Н., Уваров Н.Ф.</i> Сутегі асқын тотығының қатысуымен сілтілі ортада халькозинді глицинмен шаймалау кинетикасы.....	16
<i>Харламова Т.В.</i> Зеңге қарсы белсенділігі бар антрахинон туындылары (1 хабарлама).....	26
<i>Нурсапина Н.А., Матвеева И.В., Яровая Е.Ю., Злобина Е.В., Шыныбек Б.А., Бакытқан Б., Назаркулова Ш.Н., Пономаренко О.И.</i> Тыңайтқыштарды қолданудың металдардың қозғалғыштығына әсері.....	48
<i>А.Б. Ниязбекова, Т.А. Шакиров, А.А. Мурзагалиева</i> Көбікті бетон материалдар алуға қолдану үшін жергілікті шикізаттарды зерттеу.....	59
<i>Садықов Қ.А., Бектенов Н.А., Ыбраймжанова Л.К.</i> Полифункционалды жаңа ионалмастырғыш сорбенттер алу .....	70
<i>Исаева Ұ.Б., Ахметова Г.С., Пірәлиев Қ.Ж., Датхаев У.М., Омырзаков М.Т., Сейдахметова Р.Б., Абдамбаев Д.А., Сейлханов Т.М.</i> Фторбензой қышқылы амидтерінің синтезі және микробқа қарсы белсенділігі.....	80
<i>Камысбаева А.К., Азимбаева Г.Е., Мырзахметова Н.О., Арғынбаева З.М., Медеуова Г.Д.</i> Георгин (Dahlia) жемісінен алынған шикі спирттің химиялық құрамын зерттеу.....	92
<i>Дюрягина А.Н., Козик Д.Ю., Дегерт А.И., Ложнева М.Ю.</i> Пигментпен және ауа мен интерфазалық шекараларда органикалық амин туындысының адсорбциясын зерттеу.....	99
<i>Дарменбаева А.С., Жусипназарова Г.М.</i> Биопластикті алу мүмкіндігін зерттеу.....	109
<i>Соболева Е.А., Висурханова Я.А., Иванова Н.М., Бейсенбекова М.Е., Кенжетеева С.О.</i> Биметалды FE-AG композиттерінің қолданылуымен нитробензой қышқылының <i>П</i> - және <i>О</i> -изомерлерін электркатализдік гидрлеу.....	119
<i>Мұқталы Д., Мылтықбаева Ж.К., Акоюн А.В., Смайыл М.Б., Муфтиева Н.</i> Қарашығанақ кен орнының газды конденсатынан тура айдалып алынған бензин фракциясын тотықтырып күкіртсіздендір.....	132
<i>Бәкірова Б.С., Смагулова И.А., Акбаева Д.Н.</i> Мыс (II) хлоридінің ионды емес ПЭГ және ПВП кешенді қосылыстарының синтезі және сипаттамалары.....	142
<i>Өмірзақова М.Б., Ысқақов Р.М., Сариева Р.Б., Еспенбетов А.А., Қайнарбаева Ж.Н.</i> Алициклді (CO) полиимид пен полиэтиленгликоль негізінде композициялық материалдарды алудың кейбір ерекшеліктері (Қарау).....	153
<i>Ергалиева Э.М., Каюкова Л.А., Губенко М.А., Байтурсынова Г.П., Узакова А.Б.</i> β-аминопропиоамидоксимдерді арилсульфохлаулауда 2-амино-1,5-диаза Spiro[4,5]дец-1-ен-5-аммоний хлорид моногидраттарының және арилсульфонаттарының түзілуіндегі бос энергиялары .....	172
Құттықтау .....	181
	183

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Нурдиллаева Р.Н., Аскаров А.Х., Жылысбаева А.Н., Баешов А.</i> Очистка отработанных растворов от ионов меди (II) гранулированными графитовыми электродами.....	5
<i>Нуртазина Н.Д., Ажигулова Р.Н., Уваров Н.Ф.</i> Кинетика глицинового выпелачивания халькозина в щелочной среде в присутствии перекиси водорода.....	16
<i>Харламова Т.В.</i> Противогрибковая активность производных антрахинона Сообщение 1 .....	26
<i>Нурсапина Н.А., Матвеева И.В., Яровая Е.Ю., Злобина Е.В., Шыныбек Б.А., Бақытқан Б., Назаркулова Ш.Н., Пономаренко О.И.</i> Влияние применения удобрений на подвижность металлов .....	48
<i>Ниязбекова А.Б., Шакиров Т.А., Мурзагалиева А.А.</i> Исследование местного сырья для использования в производстве пенобетонных материалов.....	59
<i>Садыков К.А., Бектенов Н.А., Ыбраймжанова Л.К.</i> Получение новых полифункциональных ионнообменных сорбенто .....	70
<i>Исаева У.Б., Ахметова Г.С., Пралиев Қ.Ж., Датхаев У.М., Омырзаков М.Т., Сейдахметова Р.Б., Абдамбаев Д.А., Сейлханов Т.М.</i> Синтез и противомикробная активность амидов фторбензойных кислот .....	80
<i>Камысбаева А.К., Азимбаева Г.Е., Мырзахметова Н.О., Аргынбаева З.М., Медеуова Г.Д.</i> Изучение химического состава спирт-сырца полученного из клубня Георгина (Dahlia) .....	92
<i>Дюрягина А.Н., Козик Д.Ю., Дегерт А.И., Лежнева М.Ю.</i> Изучение адсорбции органического аминопроизводного на межфазных границах с пигментом и воздухом..	99
<i>Дарменбаева А.С., Жусипназарова Г.М.</i> Исследование возможности получения биопластика .....	109
<i>Соболева Е.А., Висурханова Я.А., Иванова Н.М., Бейсенбекова М.Е., Кенжетасева С.О.</i> Электродокаталитическое гидрирование <i>n</i> - и <i>o</i> -изомеров нитробензойной кислоты с применением биметаллических Fe-Ag композитов.....	119
<i>Мұқталы Д., Мылтыкбаева Ж.К., Акоюн А.В., Смайыл М.Б., Муфтиева Н.</i> Окислительное обессеривание прямогонной бензиновой фракции газового конденсата месторождения Карачаганак .....	132
<i>Бакирова Б.С., Смагулова И.А., Акбаева Д.Н.</i> Синтез и характеристика комплексов хлорида меди (II) с неионными полимерами ПЭГ и ПВП .....	142
<i>Умерзакова М.Б., Искаков Р.М., Сариева Р.Б., Еспенбетов А.А., Кайнарбаева Ж.Н.</i> Некоторые особенности получения композиционных материалов на основе алициклического (СО) полиимида и полиэтиленгликоля (Обзор) .....	153
<i>Ергалиева Э.М., Каюкова Л.А., Губенко М.А., Байтурсынова Г.П., Узакова А.Б.</i> Свободные энергии образования хлоридов моногидратов и арилсульфонатов 2-амино-1,5-диазапиридо[4,5]дец-1-ен-5-аммония при арилсульфохлорировании β-аминопропионамидоксимов.....	172
Поздравительное .....	181

## CONTENTS

<i>Nurdillayeva R.N., Askarov A.K., Zhylysbayeva A.N., Bayeshov A.</i> Removal of copper (II) ions from spent solutions by granular graphite electrodes.....	5
<i>Nurtazina N., Azhigulova R.N., Uvarov N.F.</i> Glycine leaching kinetics of chalcocite in alkaline medium in the presence of hydrogen peroxide .....	16
<i>Kharlamova T.V.</i> Anti-fungal activity of anthraquinone derivatives ( <i>Part I</i> ) .....	26
<i>Nursapina N.A., Matveyeva I.V., Yarovaya Y.Y., Zlobina Y.V., Shynybek B.A., Bakytkan B., Nazarkulova Sh.N., Ponomarenko O.I.</i> Influence of fertilizers application on mobility of metals.....	48
<i>Niyazbekova A.B., Shakirov T.A., Murzagaliyeva A.A.</i> Study of the local raw materials for using in the production of the foam concrete materials .....	59
<i>Sadykov K.A., Bektenov N.A., Ybraimzhanova L.K.</i> Obtaining new polyfunctional ion-exchange sorbents .....	70
<i>Issayeva U.B., Akhmetova G.S., Praliyev K.D., Datkhayev U.M., Omyrzakov M.T., Seidahmetova R.B., Abdambayev D.A., Seilkhanov T.M.</i> Synthesis and antimicrobial activity of fluorobenzoic acid amides.....	80
<i>Kamysbayeva A.K., Azimbayeva G.E., Myrzakhmetova N.O., Argynbayeva Z.M., Medeuova G.Zh.</i> Study of the chemical composition of raw alcohol obtained from the tuber of Dahlia .....	92
<i>Dyuryagina A.N., Kozik D.YU., Degert A.I., Lezhneva M.YU.</i> Investigation of organic amine derivative adsorption at the interface of pigment and air .....	99
<i>Darmenbayeva A.S., Zhussipnazarova G.M.</i> Study of the possibility of obtaining bioplastic .....	109
<i>Soboleva Ye.A., Vissurkhanova Ya.A., Ivanova N.M., Beisenbekova M.E., Kenzhetayeva S.O.</i> Electrocatalytic hydrogenation of <i>p</i> - and <i>o</i> -isomers of nitrobenzoic acid using bimetallic Fe-Ag composites .....	119
<i>Muktaly D., Mylytkbayeva Zh.K., Akopyan A.V., Smaiyl M.B., Mufteyeva N.</i> Oxidative desulfurization of the straight-run gasoline fraction from the gas condensate of the Karachaganak field .....	132
<i>Bakirova B.S., Smagulova I.A., Akbayeva D.N.</i> Synthesis and characterization of copper(II) chloride complexes with non-ionic polymers PEG and PVP .....	142
<i>Umirzakova M.B., Iskakov R.M., Sariyeva R.B., Yespenbetov A.A., Kaynarbayeva Zh.N.</i> Some peculiarities of obtaining composite materials, based on alicyclic (CO) polyimide and polyethylene glycol (Review) .....	153
<i>Yergaliyeva E.M., Kayukova L.A., Gubenko M.A., Baitursynova G.P., Uzakova A.B.</i> Free energies of 2-amino-1,5-diazaspiro[4.5]dec-1-en-5-ium chlorides monohydrates and arylsulfonates formation at $\beta$ -aminopropioamidoximes arylsulfochlorination.....	172
Congratulatory.....	181

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 серийный 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 PCA которых приводятся в статье, должны быть **зарегистрированы в Кембриджской базе структурных данных** и иметь соответствующие **CCDC номера**.

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

**Пример методики:** 3-(2-Amino-6-methylpyridino)-3-carbonyl-3,4-dihydrocoumarin (**12**). To the alcoholic solution of 2.18 g (0.01 mol) of 3-carbethoxycoumarin, 1.08 g (0.01 mol) of 2-amino-6-methylpyridine was added with stirring. The mixture was boiled for 10 h. The 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 **закключение**, 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](mailto: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](mailto: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 Кенесбекқызы - химия ғылымдарының кандидаты, жетекші ғылыми қызметкер, "Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты" АҚ,

Алматы, Казакстан 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,  $i$ :  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $5\text{h}$ . 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 абзачного 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),  $^\circ\text{C}$  (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, 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, С<sub>5</sub>Н<sub>5</sub>Н.НCl). 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>1.5256; Найдено, %: С 59.06; Н 7.05; I 21.00; N 8.01. С<sub>a</sub>Н<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, к,  $J$  = 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 «Каз. 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, Radioisvaz' 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. *Metodikavypolneniia 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., Mozhova 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., Zanikos 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 obezvrezhivaniya neftezagrjaznennyh gruntov, sposob obezvrezhivaniya otrabotannyh burovyyh 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 шақырылған 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 редколлекцией 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.Айтжан*

Подписано в печать 15.06.2022.

Формат 70x100 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. 12.8п.л. Бумага офсетная. Тираж 300.

---

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