

ISSN 2710-1185 (Online)

ISSN 1813-1107 (Print)

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

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

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

3 (79)

ИЮЛЬ – СЕНТЯБРЬ 2022 г.

ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА

ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2022

Журналдың бас редакторы

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

Редакция кеңесінің мүшелері:

Абсадыков 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); **Узакова Ж.Б.** (Техникалық хатшы).

«Қазақстанның химия журналы»

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

Құрылтайшы:	Еңбек Қызыл Ту орденді Ө.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты
Тіркеу:	Қазақстан Республикасының Мәдениет, ақпарат және қоғамдық келісім министрлігінде № 3995-Ж 2003 жылғы 25-маусымдағы
2003 жылы құрылған. Жылына 4 рет шығады.	
Редакцияның мекен-жайы:	050010 (А26F3Y1), Қазақстан Республикасы, Алматы қ., Ш.Уалиханов көшесі, 106. тел. 8 (727) 291-24-64, 8 (727) 291-59-31; ics_rk@mail.ru
Басылған баспахана:	ЖК «Аруна», Алматы қаласы, Алмалы ауданы, Нұрмақов, көш. 26/195-49; iraruna@yandex.ru

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

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

Главный редактор

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

Редакционная коллегия:

Абсадыков Б.Н., член-корр. НАН РК, д.т.н., проф. (Казахстан); **Айдемир М.**, Ph.D., проф., (Турция); **Буркитбаев М.М.**, академик НАН РК, д.х.н., проф. (Казахстан); **Дембицкий В.М.**, академик РАЕН, д.х.н. проф. (Канада); **Дергунов С.А.**, Ph.D., проф. (США); **Ержанов К.Б.**, д.х.н., проф. (Казахстан); **Джусипбеков У.Ж.**, член-корр. НАН РК, д.т.н., проф. (Казахстан); **Журинов М.Ж.**, академик НАН РК, д.х.н., проф. (Казахстан); **Закиров Б.С.**, д.х.н., проф. (Узбекистан); **Зейналов Э.Б.**, член-корр. НАНА, д.х.н., проф. (Азербайджан); **Кадирбеков Қ.А.**, д.х.н., проф. (Казахстан); **Каюкова Л.А.**, д.х.н., проф. (Казахстан); **Мун Г.А.**, д.х.н., проф. (Казахстан); **Пралиев К.Д.**, академик НАН РК, д.х.н., проф. (Казахстан); **Салахутдинов Н.Ф.**, член-корр. РАН, д.х.н., проф. (Россия); **Темель Хамди**, Ph.D., проф. (Турция); **Утелбаев Б.Т.**, д.х.н., проф. (Казахстан); **Ю В.К.**, д.х.н., проф. (Казахстан); **Узакова Ж.Б.** (Технический секретарь).

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

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

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

Основан в 2003 г. Выходит 4 раза в год.

Адрес редакции 050010 (A26F3Y1), Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106, тел. 8 (727) 291-24-64, 8 (727) 291-59-31;
ics_rk@mail.ru

Отпечатано в типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, Алмалинский район, ул. Нурмакова, 26/195 кв. 49;
iraguna@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); **Uzakova Zh.B.** (Executive Secretary).

«Chemical Journal of Kazakhstan»

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

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

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

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

Address of the Editorial board: 050010 (A26F3Y1), Republic of Kazakhstan, Almaty, Sh. Ualikhanov str., 106, A.B. Bekturov Institute of chemical sciences awarded by the Order of Red Banner of Labor, Fax: 8(727)291-24-64, ics_rk@mail.ru

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

ANTI-FUNGAL ACTIVITY OF ANTHRAQUINONE DERIVATIVES (Part 2)

Kharlamova T.V.

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

E-mail: kharlamovatv@mail.ru

Abstract: *Introduction.* Fungal infections are an increasingly recognized global threat to human, animal and plant health. The problem is acute in agriculture as well. The problems posed by fungal plant pathogens affect global food security by causing severe damage to many valuable crops. This is related to crop yields, post-harvest losses, and contamination of forage and consumer products. *The purpose* of the review is to analyze the problem of fungal diseases of plants and search for effective fungicides in the family of anthraquinone derivatives. *Objects.* Derivatives of 9,10-anthraquinone: chrysophanol, emodin, physcion, rhein, aloë-emodin. *Results.* Fungi are key components of global biogeochemical cycles and include numerous species with pathogenic potential that affect various plant species. Of particular concern is the impact of fungal pathogens on cultivated and commercial plant species on which the food security of the world population depends. Among natural compounds, 9,10-anthraquinone derivatives represent a group of quinones with biological activity and great structural diversity. This review presents the data on the main fungal plant pathogens and the analysis of the antifungal activity of the most abundant anthraquinone molecules, such as chrysophanol, emodin, physcion, rein and aloë-emodin, as well as some structurally related molecules, in order to analyze the influence of chemical structure of derivatives on their activity. *Conclusion.* Natural sources of antimicrobial agents, which can be regarded as an alternative to traditionally used drugs, have now begun to receive special attention. Natural sites contain a variety of biologically active secondary metabolites. Among them, derivatives of 9,10-anthraquinone, such as chrysophanol, emodin, physcion, rein, aloë-emodin, have shown activity against a variety of plant fungal pathogens and can be considered as promising structures for finding 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, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6508-9104>

ПРОТИВОГРИБКОВАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА Сообщение 2

Харламова Т.В.

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

E-mail: kharlamovatv@mail.ru

Резюме: *Введение.* Грибковые инфекции становятся все более признанной глобальной угрозой для здоровья человека, животных и растений. Эта проблема остро стоит и в сельском хозяйстве. Грибковые растительные патогены влияют на глобальную продовольственную безопасность в связи с тем, что наносят серьезный ущерб многим ценным культурам. *Цель обзорной работы* - анализ

Citation: Kharlamova T.V. Anti-fungal activity of anthraquinone derivatives. (Part). *Chem. J. Kaz.*, 2022, 3(79), 5-27. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.76>

проблемы грибковых заболеваний растений и поиска эффективных фунгицидов в ряду производных антрахинона. *Объекты.* Производные 9,10-антрахинона: хризофанол, эмодин, фисцион, реин, алоэ-эмодин. *Результаты.* Грибы являются ключевыми компонентами глобальных биогеохимических циклов и включают в себя многочисленные виды с патогенным потенциалом, которые оказывают влияние на различные виды растений. Особенную обеспокоенность вызывает воздействие грибковых патогенов на культурные и товарные виды растений от которых зависит продовольственная безопасность населения планеты. Среди природных соединений производные 9,10-антрахинона составляют группу хинонов, обладающих биологической активностью и имеющих большое структурное разнообразие. В данном обзоре приводятся данные об основных грибковых патогенах растений и анализ противогрибкового действия наиболее распространенных в природных объектах антрахиноновых молекул, таких как хризофанол, эмодин, фисцион, реин и алоэ-эмодин, а также некоторых структурно родственных молекул с целью анализа влияния химической структуры производных на их активность. *Заключение.* В настоящее время особое внимание стали уделять природным источникам антимикробных средств, которые могут рассматриваться как альтернатива традиционно применяемым препаратам. Природные объекты содержат разнообразные биологически активные вторичные метаболиты. Среди них производные 9,10-антрахинона, такие как хризофанол, эмодин, фисцион, реин, алоэ-эмодин, показали активность по отношению к разнообразным растительным грибковым патогенам и 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

Грибное царство представляет как огромные возможности, так и проблемы для человечества благодаря своему разнообразию, исключительной метаболической активности и быстрой способности меняться. Грибы включают в себя многочисленные виды с патогенным потенциалом, которые представляют угрозу для человека, животных и растений [1-3]. Достаточно остро проблема грибковых поражений растений и животных стоит в сельском хозяйстве [4-6]. Поражающие растения грибы и оомицеты бросают вызов целостности природных экосистем и ставят под угрозу глобальную продовольственную безопасность [7,8]. Это связано с урожайностью, послеуборочными потерями, загрязнением кормов и продуктов потребления. Огромный вред сельскохозяйственным культурам наносят фитопатогенные грибы (более 80%), а потери урожая возделываемых культур от грибковых заболеваний в различные годы варьируются от 5 до 30 %, а в эпифитотийные – до 50 % и более, что вызывает значительные экономические потери [9-11]. Несмотря на применение методов интенсификации сельскохозяйственных работ, использование средств защиты растений, угроза болезней растений не уменьшилась, а усугубляется [12]. Это вызвано результатами деятельности человека, адаптацией грибных патогенов к новым условиям экосистем, появлением ранее неизвестных патогенов [13,14], колебаниями климата [12,15,16]. Посадка обширных полос генетически однородных культур и использование одноцелевых противогрибковых препаратов ускорили появление новых вирулентных и устойчивых к фунгицидам

штаммов. Изменение климата влияет на трансформацию демографических показателей патогенов, которые перемещаются к полюсу в условиях потепления [17]. Существует опасение, что изменение климата, связанное глобальным потеплением, будет отбирать новые патогенные грибы, поскольку виды с патогенным потенциалом адаптируются к более высоким температурам [18]. Роль в распространение инфекций вносят и обширные торговые, транспортные сети и не полный фитосанитарный контроль. 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 являются самой большой группой природных хинонов [19], которые идентифицированы в высших растениях, лишайниках, грибах и др. Они нашли широкое применение в различных сферах деятельности человека, а исследования их биологических свойств выявило вещества с разнообразными фармакологическими свойствами [20-26]. Данный обзор посвящен основным угрозам грибковых инфекций для растений и антигрибковому действию наиболее распространенных в природных объектах антрахиноновых молекул, таких как хризофанол (1), эмодин (2), фисцион (3), реин (4) и алое-эмодин (5). С целью анализа влияния структурных характеристик молекул на их активность, рассматриваются и некоторые родственные производные 9,10-антрахинона.

2. Угрозы грибковых инфекций для растений. Современное состояние проблемы

Грибы являются ключевыми компонентами глобальных биогеохимических циклов и включают в себя многочисленные виды с патогенным потенциалом. Они оказывают влияние на различные виды растений, и особенно на культурные и товарные виды, от которых зависит обеспечение продовольствием [5,27]. Грибы и оомицеты угрожают долговечности и жизнеспособности природных экосистем. Уничтожающие деревья инфекции влияют на секвестрацию углерода [28] и вызывают потерю среды обитания для естественной флоры и фауны [7,29].

Многие патогены вызывают стойкие заболевания, а в качестве примера можно привести фитофтороз каштанов (*Cryphonectria parasitica*), который в течение 50 лет убил большинство взрослых деревьев американского каштана *C. dentata* в пределах их естественного ареала [30]. Другим примером может служить пандемия голландского вяза, которая дважды в течение 20 века убила большинство вязов *Ulmus spp.* в регионах Северной Америки, Европе и Юго-Западной Азии [31]. Следует отметить, что обе пандемии были связаны с логистикой и вызваны транспортировкой зараженной древесины [32-34]. В работе Grünwald N.J. с соавторами сообщалось о *Phytophthora ramorum* - патогене оомицетов, который является возбудителем внезапной гибели дуба, а также возбудителем фитофтороза на древесных декоративных и лесных растениях, что вызывает стеблевые язвы

на деревьях и гибель листьев или стебля на декоративных и подлесковых лесных видах [34].

Недавно появились новые болезни, такие как *Austropuccinia psidii* (миртовая ржавчина) и *Hymenoscyphus fraxineus*, которые вызывают хроническое грибковое заболевание у ясеня в Европе, характеризующееся потерей листьев и отмиранием кроны на заражённых деревьях [36]. Оба заболевания, распространяясь по всему миру, бросают вызов не только своим хозяевам как таковым, но способны распространяться на другие виды *Myrtaceae*, например, эвкалипты и чайные деревья [37], и угрожать не только роду ясеня, но и другим членам семейства *Oleaceae* [36].

Обеспечение безопасными и питательными продуктами растущего населения планеты в настоящее время является одной из ключевых задач, а исследования влияния грибковых патогенов на продовольственную безопасность являются важной частью этих усилий. Грибы-патогены растений уничтожают до 30 % сельскохозяйственной продукции, что было бы достаточно для питания около 600 миллионов человек. Другой проблемой являются грибы, продуцирующие микотоксины и портящие пищевые продукты, что еще больше сокращает их доступность [36,38]. Глобальная нехватка продовольствия, вызванная инфекцией, проявляется в двух формах, поскольку она возникает из-за потери калорий до или после сбора урожая сельскохозяйственных культур, а также потери товарных культур, которые продаются по всему миру и где экономика целых стран зависит от доходов от экспорта для доступа к продуктам питания, выращенным в других странах мира [39].

Harlan J.R. [40] показал, что глобальное потребление продуктов питания преимущественно состоит из четырех основных культур: пшеницы, риса, кукурузы и картофеля. Согласно измерению урожайности с помощью показателя калорий на душу населения в день, в пятерку самых калорийных культур в мире входят пшеница, рис, кукуруза, масличная пальма и соя [41]. Из них урожаи пшеницы и сои в настоящее время находятся под угрозой из-за вновь появившихся грибковых и оомицетных патогенов: пирикулярриоз пшеницы (*Magnaporthe oryzae*); грибок ржавчины сои (*Phakopsora pachyrhizi*) и оомицет сои (*Phytophthora sojae*) [42,43]. Возбудитель пирикулярриоза пшеницы *Magnaporthe oryzae* (также известный как *Pyricularia graministritici*) был впервые описан в 1985 году в Бразилии, а потом был зарегистрирован в Боливии, Парагвае, Аргентине и Бангладеш. Исследования показали, что «гнилая пшеница» была импортирована из Бразилии в Бангладеш, что свидетельствует о неудовлетворительных фитосанитарных практиках как в пунктах экспорта, так и в пунктах импорта [44]. Среди других грибковых патогенов зерновых культур вызывающих глобальные болезни следует отметить фузариоз (поражение *Fusarium ssp.*), пирикулярриоз риса (*Rice blast disease* (RBD)) и мучнистую росу (*Powdery mildew*) [45]. Фузариоз (*Fusarium head blight*) представляет собой тяжелую грибковую инфекцию, поражающую зерновые и другие мелкие злаки. Основной возбудитель *F. graminearum*

вырабатывает микотоксины, которые загрязняют посевы и снижают качество зерна, что приводит к экономическим потерям и снижению урожайности [8,46]. Пирикулярриоз риса считается самым опасным заболеванием риса во всем мире из-за широкого распространения, которое поражает глобальные районы его выращивания, препятствуя развитию зерна, значительно снижая урожай на 10–30% и влияя на безопасность пищевых продуктов для потребления человеком. Оно обычно вызывается *Ascomycota Magnaporthe oryzae* (телеоморф) или *Pyrripolaria oryzae* (анаморф) [45]. Мучнистая роса - еще одно грибковое заболевание, обычно встречающееся у зерновых культур, винограда и культур, подпадающих под классификацию *Brassica* (например, капуста, горчица) [47]. Широкий круг хозяев болезни обусловлен несколькими видами грибов, включая *Golovinomyces*, *Erysiphe* и *Blumeria*, причем *Blumeria graminis* является наиболее распространенным возбудителем в зерновых культурах [48-50].

Фитофтороз картофеля, вызываемый оомицетом *Phytophthora infestans*, является наиболее важным биотическим препятствием для производства картофеля во всем мире [51]. Этот паразит, вероятно, эволюционировал совместно с видами дикого картофеля (*Solanum*). По мере появления новых штаммов *P. infestans* возникают новые вспышки заболевания, например, устойчивый к фунгицидам штамм US-8, появившийся в 1992 году [52].

Товарные культуры включают второстепенные основные продовольственные культуры (цитрусовые, бананы, кофе и какао) и непищевые культуры (лесные, кормовые и табачные). Они особенно важны для развивающихся стран, поскольку они обеспечивают доход, рабочие места и поступление иностранной валюты [5]. Бананы (*Musa spp.*) являются наиболее потребляемым и продаваемым сельскохозяйственным продуктом (Bananalink, <https://www.bananalink.org.uk/>). Следует обратить внимание на проблему панамской болезни бананов вызываемый *Fusarium oxysporum f. sp. cubense Tropical Race 4* (TR4). Он был впервые описан в Малайзии, Индонезии и Китае (1990-е годы), а затем в Австралии (1997 г.), Иордании и Мозамбике (2013 г.), Европе (2018 г.), Турции (2019 г.) [53], Колумбии (2019 г.) [54].

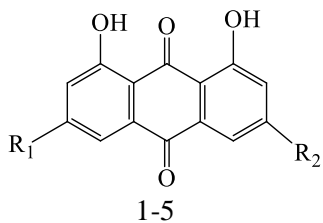
Dean R. с соавторами [55] представили список, который включает «Топ 10» грибковых патогенов в порядке ранжирования: *Magnaporthe oryzae*; *Botrytis cinerea*; *Puccinia spp.*; *Fusarium graminearum*; *Fusarium oxysporum*; *Blumeria graminis*; *Mycosphaerella graminicola*; *Colletotrichum spp.*; *Ustilago maydis*; *Melampsora lini*. Сюда следует также отнести *Phakopsora pachyrhizi* и *Rhizoctonia solani*, которые не вошли в десятку.

Грибковые инфекции связаны со значительным риском для глобальной продовольственной безопасности в связи с тем, что наносят серьезный ущерб многим ценным культурам из-за снижения производства и качества, а также загрязнения кормов и продуктов потребления [56]. Было установлено, что послеуборочные заболевания вносят наибольший вклад в потери плодоовощной продукции и вызываются условно-патогенными бактериями и грибами, которые приводят к гниению продукции. Приблизительно 40 % мирового производства продовольствия в настоящее время теряется из-за

патогенов, животных и сорняков. Из них большая часть послеуборочных потерь происходит из-за грибкового патогена, а фрукты составляют основную часть общих потерь [7, 57-59]. В последнее время спрос на экологически чистые и безопасные продукты, выращиваемые без использования синтетических агрохимикатов, быстро растет [60]. Одним из направлений является поиск новых противогрибковых агентов в природных объектах. Природные соединения обладают разнообразным химическим строением и являются бесценным ресурсом для расширения противогрибкового арсенала, а продуцентами фунгицидных веществ может быть любая часть растений (цветки, листья, стебли, кора, корни, семена и плоды). Экстракты растений обладают хорошим потенциалом для решения проблем борьбы с болезнями с которыми сталкивается сельское хозяйство [61-64]. Имеются данные по оценке растительных экстрактов и других соединений растительного происхождения в качестве альтернативного средства борьбы с грибковыми патогенами растений. Было доказано, что большинство из них экологически безопасны и не оказывают токсического воздействия на человека, растения и почву, а фитохимические исследования выявили огромное количество активных соединений, обладающих фунгицидными свойствами [56,65]. Созданы и успешно применяются ряд препаратов содержащих в своем составе растительные экстракты [66-70].

3. Активность производных антрахинона против грибковых возбудителей инфекций растений

Хризофанол (1), эмодин (2), фисцион (3), реин (4), алоэ-эмодин являются одними из наиболее широко представленных в природных объектах производными антрахинона [19,20-26,71-73]. В ряде работ была продемонстрирована эффективность антрахинонсодержащих экстрактов и ряда индивидуальных компонентов против грибковых возбудителей инфекций растений.



- 1 $R_1=H$, $R_2=CH_3$ хризофанол (chrysophanol)
- 2 $R_1=OH$, $R_2=CH_3$ эмодин (emodin)
- 3 $R_1=OCH_3$, $R_2=CH_3$ фисцион (physcion)
париетин (parietin)
- 4 $R_1=H$, $R_2=COOH$ реин (rhein)
- 5 $R_1=H$, $R_2=CH_3OH$ алоэ-эмодин (aloe-emodin)

Мицелиальные грибы рода *Colletotrichum* и их телеоморф *Glomerella* являются основными патогенами растений во многих регионах мира и представляют серьезную угрозу для фруктов и растений. Возбудители *Colletotrichum acutatum* JH Simmonds, *Colletotrichum gloeosporioides* Penz. и *Colletotrichum fragariae* A.N. могут инфицировать цветы, плоды, листья,

черешки, стволы и кроны. Исследование антигрибковой активности ряда антрахинонов по отношению к *Colletotrichum spp.* показало, что *Colletotrichum fragariae* был более чувствителен. Среди тестируемых антрахинонов, таких как 1,8-, 1,4- и 1,2-дигидроксиантрахинон и эмодин (2), слабая активность выявлена только 1,8-дигидроксиантрахинона и эмодина (2) относительно *C. fragariae*, где зона ингибирования составила 7.5 ± 0.7 мм и 4.5 ± 0.7 мм соответственно. Следует отметить, что активные молекулы содержат гидроксигруппы в 1 и 8 положении антрахиноновой системы и карбонильную группу при С-9. Лейкохинизарин, в отличие от хинизарина (1,4-дигидроксиантрахинон), показал активность относительно *C. fragariae* и *C. gloeosporioides* с зоной ингибирования 5.7 ± 1.1 мм и 6.5 ± 2.1 мм. Сравнительный анализ структурных характеристик показал, что среди тестируемых бензо- и нафтохинонов наибольшую активность к трем штаммам показал р-толил-1,4-бензохинон, плюмбаргин, 1,4-нафтобензохинон и его производные содержащие 2,3-дихлор-, 5,8-дигидрокси заместители. Наличие гидроксигруппы, третбутильного или C₂-C₅ алифатического фрагмента снижало активность [74].

Хлороформная фракция *Cassia tora* проявляла сильный фунгицидный эффект против *Botrytis cinerea*, *Erysiphe graminis*, *Phytophthora infestans* и *Rhizoctonia solani* при концентрации 1 г/л. Авторы исследования [75] с использованием хроматографических методов выделили из хлороформной фракции *Cassia tora* эмодин (2), фисцион (3) и реин (4), которые показали сильную или умеренную активность в отношении *Botrytis cinerea*, *Erysiphe graminis*, *Phytophthora infestans* и *Rhizoctonia solani* в дозах 1, 0.5 и 0.25 г/л, за исключением *Puccinia recondita* и *Pyricularia grisea*. Для эмодина (2) значение LC₅₀ составило 0.102, 0.163, 0.385 и 0.046 г/л против *R. solani*, *B. cinerea*, *P. infestans* и *E. graminis* соответственно, а для фисциона (3) - LC₅₀ 0.248, 0.263, 0.518 и 0.073 г/л по отношению к *R. solani*, *B. cinerea*, *P. infestans* и *E. graminis*. Реин (4) показал сильное фунгицидное действие против *B. cinerea*, *P. infestans* и *R. solani* в концентрации 1, 0.5 и 0.25 г/л, но был не активен по отношению к *E. graminis*, *P. recondita*, *Py. grisea*. Значение LC₅₀ реина (4) составляет 0.375, 0.478 и 0.047 г/л против *R. solani*, *B. cinerea* и *P. infestans*, соответственно.

Для оценки влияния структурных характеристик на активность антрахинонов исследованы также три дополнительных структурно родственных антрахинона: 9,10-антрахинон, алоэ-эмодин (5) и антрахинон-2-карбоновая кислота. Алоэ-эмодин (5) показал сильное или умеренное фунгицидное действие активность против *B. cinerea* и *R. solani* при 1, 0.5 и 0.25 г/л, но не ингибировал рост *E. graminis*, *P. infestans*, *P. recondita* и *Py. grisea*. Значение LC₅₀ составило 0.177 и 0.275 г/л против *R. solani* и *B. cinerea*, соответственно. Для антрахинона наблюдалась небольшая активность или ее отсутствие, а антрахинон-2-карбоновая кислота при обработке в концентрации 1 г/л не показала активности. Хлорталонил (Chlorothalonil) и дихлофлуанид (dichlofluanid) в качестве синтетических фунгицидов были активны против *P. infestans* и *B. cinerea* в концентрации 0,05 г/л соответственно [75]. Таким образом, анализ структурных характеристик соединей показал, что для

проявления противогрибкового действия по отношению к *Botrytis cinerea*, *Erysiphe graminis*, *Phytophthora infestans* и *Rhizoctonia solani* в структуре производных антрахинона должны присутствовать ароматические гидроксилы в 1 и 8 положении и наличие заместителей $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$ или $-\text{COOH}$ в положении 3 антрахиноновой системы, так как из исследуемых производных эмодин (2), фисцион (3), реин (4) и алоэ-эмодин (5) имеют такие группы, тогда как антрахинон и антрахинон-2-карбоновая кислота их не содержат.

Авторы исследования [76] показали, что этилацетатный экстракт, полученный из листьев *Cassia alata* контролирует заболевания растений, вызванные грибами *Magnaporthe oryzae*, *Phytophthora infestans*, коккоды *Colletotrichum* и *Puccinia recondita in vivo*. Среди индивидуальных веществ антрахиноновой природы были выделены алоэ-эмодин (5), его гликозид (aloe-emodin-8-O- β -D-glucoside) и реин (4). В исследовании показано умеренное ингибирующее действие на рост грибкового мицелия *Phytophthora sp. SK5* и *P. capsici TVH* алоэ-эмодина (5) и его гликозида. Их контрольные значения составили 27.5 % и 55.6 % для соединения (5) при 600 мкг/мл и 63.7 % и 94.7 % для гликозида при 200 мкг/мл соответственно. Показано, что оомицет *Phytophthora sp. SK5* оказался наиболее чувствительным к реину (4), который сильно подавлял рост мицелия видов *Phytophthora*, а его значения IC_{50} составили 85.1 и 127.5 мкг/мл для *Phytophthora sp. SK5* и *P. capsici TVH* соответственно. Эффективность контроля заболеваний против фитофтороза томатов, вызванного *P. infestans* оценивали в диапазоне концентраций от 75 до 300 мкг/мл. Из выделенных соединений реин (4) проявлял наибольшую противогрибковую активность. Он сильно ингибировал рост мицелия видов *Phytophthora in vitro* и эффективно подавлял фитофтороз томатов (TLB) на 57.1 % при 150 мкг/мл и 87.9 % при 300 мкг/мл на рассаде томатов *in vivo* [76].

С помощью ультразвуковой экстракции из *Rheum palmatum* были выделены гидроксиантрахиноны (1-5) со значительно большими выходами, чем с использованием обычных методов экстракции. Соединения протестированы относительно патогенов *R. stolonifer*, *R. solani*, *S. sclerotiorum*, *P. cyclopium* и *B. cinerea*. Показано, что для эмодина (2) и алоэ-эмодина (5) значения EC_{50} по отношению к *R. solani* составили 12.46 и 14.32 мкг/мл соответственно, а для эмодина (2) по отношению к *S. sclerotiorum* – 72.30 мкг/мл. Среди пяти антрахинонов реин (4) обладал самой сильной противогрибковой активностью против *R. solani*, *S. sclerotiorum* и *B. cinerea* со значениями EC_{50} 8.73 мкг/мл, 29.31 мкг/мл и 8.28 мкг/мл соответственно. Анализ RNA-Seq и дальнейшие исследования показали, что реин (4) значительно разрушает структуру и функции митохондрий, ингибирует цикл трикарбоновых кислот, а затем блокирует выработку энергии для уничтожения мицелия *Botrytis cinerea* и имеет выраженную профилактическую эффективность *in vivo*. Значения EC_{50} коммерческого фунгицида азоксистробина против всех пяти фитопатогенных грибов составляли 8.79 мкг/мл, >100 мкг/мл, >100 мкг/мл, 7.85 мкг/мл и 56.78 мкг/мл, соответственно [77].

Из корней *Rumex crispus* были выделены два гидроксидантрахинона, которые идентифицированы как хризофанол (1) и париетин (parietin) (1,8-дигидрокси-3-метил-6-метокси-9,10-антрахинон) (фисцион (physcion) (3)). Вещества были испытаны на активность в борьбе с болезнями растений *in vivo* в отношении шести фитопатогенных грибов: *Magnaporthe grisea*; *Corticium sasaki*; *Botrytis cinerea*; *Phytophthora infestans*; *Puccinia recondita*; *Blumeria graminis f. sp. hordei*. Показано, что оба соединения в концентрации от 50 до 200 мкг/мл проявили противогрибковую активность в отношении *Magnaporthe grisea* и *Blumeria graminis f. sp. hordei*, а хризофанол (1) в меньшей степени влиял также на *Phytophthora infestans*, *Botrytis cinerea* и незначительно на *Puccinia recondita* [78].

Мучнистая роса – одна из самых опасных болезней, вызывающая большие потери урожая ряда сельскохозяйственных культур. Из-за множества проблем, которые могут возникнуть в результате использования синтетических фунгицидов, включая загрязнение окружающей среды, фитотоксичность и производство резистентных популяции патогенов, многие ученые проводили исследования по борьбе с мучнистой росой с использованием биологических агентов, таких как растительные экстракты, эфирные масла и другие биологически активные вещества [79-83]. Анализ литературных данных показал, что некоторые производные антрахинона являются активными компонентами фунгицидных составов, эффективных против грибов мучнистой росы.

Хризофанол (1) считается одним из активных ингредиентов ревеня. В работе Tang et al. описано ингибирующее действие сырого экстракта китайского ревеня на мучнистой росе огурцов [84,85]. Исследование ингибирующего действия хризофанолола (1) на прорастание спор и рост мицелия *S. fuliginea* по данным гистопатологии показало, что хризофанол обладает как защитной, так и лечебной активностью против мучнистой росы огурца (*Sphaerotheca fuliginea* (Schlechtend.:Fr.) Pollacci) и обладает высокой токсичностью в отношении *S. fuliginea*, что выражается в снижении скорости прорастания спор, подавлении роста мицелия и размножения новых конидий и т.д. [86,87]. Позже, с помощью электронной микроскопии изучена ультраструктура мучнистой росы на листьях огурца после обработки листьев хризофанололом (1) [88]. Результаты показали, что профилактическая обработка хризофанололом (1) влияет на развитие грибов, включая прорастание спор и образование аппрессория. Хризофанол (1) влиял на выживание грибов, что приводило к нарушению клеточной стенки зародышевых трубок, набуханию и коллапсу гифальных кончиков, мальформации гифов, задержке и снижению споруляции. Морфологические изменения, индуцированные хризофанололом (1) на ультраструктурном уровне, отражались деформацией гаустория, вакуолизацией и некрозом. Клеточные стенки хозяина, инфицированные или прилегающие к гаустории были утолщены. Все эти морфологические изменения *S. fuliginea* подтвердили фунгицидную активность хризофанолола на мучнистой росе огурца [88].

Выделенные из корней *Rumex crispus* хризофанол (1) и париетин (фисцион (3)) снижали развитие мучнистой росы ячменя (*Blumeria graminis f. cn. Hordei*), а концентрации, необходимые для 50% контроля заболевания, составляли 4.7 мг/мл для хризофанолола (1), 0.48 мг/мл для париетина (3) [78]. Вещества также были эффективны в борьбе с развитием мучнистой росы огурцов вызванной *P. xanthii* в тепличных условиях. Использование хризофанолола (1) (100 мг/мл) и париетина (3) (30 и 10 мг/мл) привело к значениям контроля над болезнью более 60%, что сравнимо или выше, чем у фенаримола (30 мг/сутки). Опрыскивание париетином 30 мг/мл листьев огурца оказывает фитотоксическое действие на листья. В двух испытанных концентрациях вещества имели более высокую *in vivo* контрольную активность, чем у 100 мг/мл полиоксина В. Хризофанол (1) (100 мг/мл) был более эффективнее фунгицида фенаримола (fenarimol) (30 мг/мл) и соответствовал полиоксину В (polyoxin B) (100 мг/мл) в тепличных условиях против мучнистой росы огурцов, вызываемой *Podosphaera xanthii*. Париетин (30 и 10 мг/мл) уменьшал развитие огуречной мучнистости эффективнее фенаримола (fenarimol) (30 мг/мл) и более эффективно, чем полиоксин В (polyoxin B) (100 мг/мл) [78].

Экстракт растения *Rheum officinale Baill.*, содержащий в основном антрахиноны хризофанол (1) и фисцион (3), также обладает высокой активностью в отношении мучнистой росы растений. Эксперименты проводились в лабораторных условиях и в теплице для определения взаимодействия этих гидроксидантрахинонов на мучнистой росе огурцов (*Sphaerotheca fuliginea* (Schlecht.) Пыльца) и на мучнистой росе пшеницы (*Blumeria graminis* (DC.) Speer f. sp. *tritici Marchal*). Показано, что фисцион (3) обладал большим ингибирующим действием, чем хризофанол (1). Значение EC_{50} для фисциона (3) по отношению к мучнистой росе огурцов и пшенице составило 0.21–0.27 мкг/мл и 0.12–0.17 мкг/мл соответственно. Наблюдалось значительное синергетическое взаимодействие между двумя соединениями, когда соотношение фисциона (3) к хризофанолу (1) варьировалось от 1:9 до 5:5, а степень синергизма возрастала с увеличением доли хризофанолола (1) в комбинации [89].

Гистологическое исследование, представленное Yang X. с соавторами показало, что фисцион (3) влиял на *Blumeria graminis in vivo* путем ингибирования прорастания конидий, путем увеличения скорости деформации аппрессория до того, как патоген инфицировал клетки пшеницы (*Triticum aestivum*), а также путем уменьшения длины гаусторий и количества вторичных гаусторий после заражения [90].

В исследовании [91] показано, что фисцион (3) и хризофанол (1) индуцируют защитные реакции против мучнистой росы у огурцов. Авторы выполнили RNA-seq на образцах листьев огурца, обработанных только фисционом (3) и хризофанолом (1) их комбинацией и идентифицировали многочисленные дифференциально экспрессируемые гены. Паттерны экспрессии генов обработок хризофанолом (1) и фисционом (2) были более похожи друг на друга, чем на их совместную обработку, которая индуцировала наибольшее количество дифференциально экспрессируемых

генов. Это показывает, что фисцион (3) в сочетании с обработкой хризофанолом (1) был наиболее тесно связан с индукцией устойчивости к болезням. Анализ показал, что комбинированное лечение вызвало изменения экспрессии многочисленных генов, связанных с защитой. Эти гены имеют известные или потенциальные роли в структурных, химических и сигнальных защитных реакциях и были обогащены функциональными категориями генов, потенциально ответственными за устойчивость огурца.

С одной стороны, фисцион (3) индуцировал защитные реакции растений-хозяев против мучнистой росы, регулируя экспрессию генов, связанных со структурными, химическими, защитными реакциями [91]. С другой стороны, фисцион (3) также подавлял прорастание конидий и образование апрессорий у *Blumeria graminis f. cn. hordei* (DC.) Speer *in vitro*, который является возбудителем мучнистой росы ячменя (*Hordeum vulgare L.*) [92]. Кроме того, фисцион (3) индуцировал локальную устойчивость, а не системную устойчивость к мучнистой росе ячменя, путем модулирования экспрессии генов, связанных с защитой, особенно увеличивая экспрессию специфического для листьев тионина [93].

Авторы исследования [89] продемонстрировали прямое дозозависимое действие ряда антрахинонов на прорастание конидий и образование апрессория *Blumeria graminis f. sp. hordei* (DC.) Speer, возбудителя мучнистой росы ячменя (*Hordeum vulgare L.*). Среди протестированных соединений (9,10-антрахинон, хризофанол (1), эмодин (2), фисцион (3), реин (4), алое-эмодин (5), пахибазин (rachybasin) (1,3-дигидроксиантрахинон), 1,8-дигидроксиантрахинон (danthron), ализарин (alizarin) (1,2-дигидроксиантрахинон), хинизарин (quinizarin) (1,4-дигидроксиантрахинон), 2,3-диметилантрахинон и 2-метилантрахинон) только хризофанол (1), эмодин (2), фисцион (3), пахибазин и дантрон заметно влияли на прорастание и дифференцировку конидий *B. graminis* в пределах выбранного диапазона концентраций. Следовательно, расположение заместителей в основной структуре антрахинона имеет решающее значение для проявления антигрибкового эффекта. Эффект таких соединений, как хризофанол (1) и фисцион (3) в значительной степени объясняется индукцией защиты растений-хозяев. Фисцион (3) оказался наиболее эффективным среди испытанных соединений, а в более высоких дозах он в основном подавлял прорастание конидий. Однако, при более низких концентрациях стало заметно влияние в образовании апрессория. Фисцион (3) и другие антрахиноны действуют модулируя как инфекционную способность возбудителя мучнистой росы, так и защиту растений-хозяев.

Таким образом, анализ литературных данных показал, что многие виды патогенных грибов ставят под угрозу различные виды сельскохозяйственных растений, что отражается на глобальной продовольственной безопасности [94,95]. Природные препараты, которые выступают в роли биостимуляторов и биопротекторов вызывают в последние годы большой интерес [94,96]. Природные соединения также действуют как биогербициды, биоинсектициды и

биофунгициды [97-99]. Экстракты корней ревеня, включая такие виды как *Rheum officinale* Baill., *Rheum palmatum* L., *Rheum tanguticum* Maxim Regel, *Rheum emodi* Wall., *Rheum laciniatum* Prain и др.), а также экстракт щавеля *Rumex crispus* L., использовали для защиты огурцов, пшеницы и ячменя от мучнистая роса в контролируемых условиях теплицы и открытого грунта [78, 84-93,100,101]. Помимо мучнистой росы экстракты ревеня эффективны с рядом болезней растений, таких как серая гниль томатов, листовая ржавчина пшеницы, пирикулярриоз риса [78], фитофтороз картофеля [102], корневая гниль клубники [103], мозаичная болезнь перца и томатная мозаика [104,105]. Среди индивидуальных производных выявлена активность 1,8-дигидроксиантрахинона и эмодаина (2) относительно *Colletotrichum fragariae* [74]. Эмодин (2), фисцион (3) и реин (4) показали активность в отношении *Botrytis cinerea*, *Erysiphe graminis*, *Phytophthora infestans* и *Rhizoctonia solani* [75]. Алоэ-эмодин (5) показал фунгицидное действие активность против *B. cinerea* и *R. Solani* [75], а также выявлено ингибирующее действие на рост грибкового мицелия *Phytophthora sp. SK5* и *P. capsici TVH* алоэ-эмодаина (5) и его гликозида [76]. Хризофанол (1) и фисцион (3) в концентрации от 50 до 200 мкг/мл проявили противогрибковую активность в отношении *Magnaporthe grisea* и *Blumeria graminis f. sp. hordei*, а хризофанол (1) влиял также на *Phytophthora infestans*, *Botrytis cinerea* и незначительно на *Puccinia recondita* [78]. Исследования Ren Н.М. с соавторами показали, что хризофанол (1) также был активен против мучнистой росы огурца *S. fuliginea* [86-88]. Более того, имело место синергетическое взаимодействие между фисционом (3) и хризофанолом (1) против возбудителя мучнистой росы огурцов [89]. Фисцион (3) и хризофанол (1) являются привлекательными кандидатами для дальнейшего изучения экспрессии генов и связанных с ними регуляторных механизмов, связанных с защитным ответом [91].

4. Заключение

В последние несколько десятилетий во всем мире наблюдается увеличение заболеваемости грибковыми инфекциями, что связано с развитием устойчивости возбудителей к имеющимся средствам, выявлением видов грибов ранее считавшихся непатогенными, изменениями климата и другими факторами. Среди различных молекул, вторичные метаболиты являются основной группой биологически активных соединений, которые могут быть ответственны за биостимулирующий эффект. В дополнение к их действию в качестве биостимуляторов, эти молекулы наделены широким спектром биозащитной активности и, таким образом, могут играть важную роль в качестве защитников растений от фитопатогенов. Природные производные антрахинона широко распространены в природных объектах и отличаются большим структурным разнообразием. Многие антрахиноны обладают антимикробным действием, а эффективность антрахиноносодержащих растительных экстрактов, например, ревеня (*Rheum sp.*), щавеля (*Rumex sp.*) или

сенны (*Cassia sp.*) и индивидуальных веществ против грибовых растений патогенов была продемонстрирована рядом исследований. Такие соединения как хризофанол (1), эмодин (2), фисцион (3), реин (4), алоэ-эмодин (5), показали активность по отношению к разнообразным растительным грибовым патогенам и могут рассматриваться как перспективные структуры для поиска новых антигрибовых средств.

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 (2 хабарлама)

Харламова Т.В.

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

Түйіндеме. *Кіріспе.* Қазіргі таңда саңырауқұлақ инфекциялары адам денсаулығы, жануарлар мен өсімдіктер үшін жаһандық қауіп ретінде танылуда. Сонымен қоса, ауыл шаруашылығында да өзекті мәселе болып саналады. Саңырауқұлақ өсімдіктерінің қоздырғыштары тудыратын мәселелер көптеген құнды дақылдарға қатты зиян келтіре отырып, жаһандық азық-түлік қауіпсіздігіне әсер етеді. Бұл өнімділік, егін жинаудан кейінгі ысыраптар, жемшөп пен тұтыну өнімдерінің ластануына байланысты. *Шолу жұмысының мақсаты* өсімдіктердегі зең ауруларының мәселелерін талдау және антрахинон туындыларының арасынан тиімді фунгицидтерді іздестіру. *Нысандар.* 9,10-антрахинон туындылары, хризофанол, эмодин, фисцион, реин, алоэ-эмодин. *Нәтижелер.* Саңырауқұлақтар жаһандық биогеохимиялық циклдердің негізгі құрамдас бөлігі болып табылады және әртүрлі өсімдіктер түрлеріне әсер ететін патогендік потенциалы бар көптеген түрлерді қамтиды. Саңырауқұлақ қоздырғыштарының әлем халқының азық-түлік қауіпсіздігіне тікелей әсер ететін дәнді дақылдар мен коммерциялық өсімдік түрлеріне әсері ерекше алаңдаушылық тудырады. Табиғи қосылыстардың ішінде 9,10-антрахинон туындылары биологиялық белсенділігі және үлкен құрылымдық әртүрлілігі бар хинондар тобына жатады. Бұл шолуда өсімдіктердің негізгі саңырауқұлақ қоздырғыштары туралы деректер және хризофанол, эмодин, фисцион, реин және алоэ-эмодин сияқты табиғи объектілердегі ең көп таралған антрахинон молекулаларының, сондай-ақ кейбір құрылымдық ұқсастығы бар молекулалардың химиялық құрылысының зеңге қарсы активтілігіне әсері көрсетілген. *Қорытынды.* Қазіргі уақытта табиғи көздерден жасалынған микробқа қарсы агенттерге ерекше назар аударылуда, оларды дәстүрлі түрде қолданылатын препараттарға балама ретінде қарастыруға болады. Табиғи объектілер әртүрлі биологиялық белсенді екіншілік метаболиттерден тұрады. Олардың ішінде хризофанол, эмодин, фисцион, реин, алоэ-эмодин сияқты 9,10-антрахинон туындылары өсімдік саңырауқұлақтарының әртүрлі қоздырғыштарына қарсы белсенділік көрсеткендіктен, оларды саңырауқұлаққа қарсы жаңа агенттерді іздеудің перспективті құрылымдары ретінде қарастыруға болады.

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

Список литературы

1. Casadevall A., Cowen L.E. Threats posed by the fungal kingdom to humans, wildlife, and agriculture. *mBio*, **2020**, *11*, No. 3, e00449-20. DOI: 10.1128/mBio.00449-20
2. Bongomin F., Gago S., Oladele R.O., Denning D.W. Global and Multi-National Prevalence of Fungal Diseases-Estimate Precision. *J. Fungi*, **2017**, *57*, No. 3. DOI: 10.3390/jof3040057
3. 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*, 1–9. DOI: 10.1126/scitranslmed.3004404
4. Savary S., Ficke A., Aubertot J.N., Hollier C. Crop losses due to diseases and their implications for global food production losses and food security. *Food Secur.*, **2012**, *4*, 519–537. DOI: 10.1007/s00203-017-1426-6
5. Fisher M.C., Gurr S.J., Cuomo C.A., Blehert D.S., Jin H., Stukenbrock E.H., Stajich J.E., Kahmann R., Boone C., Denning D.W., Gow N.A.R., Klein B.S., Kronstad J.W., Sheppard D.C., Taylor J.W., Wright G.D., Heitman J., Casadevall A., Cowen L.E. Threats Posed by the Fungal Kingdom to Humans, Wildlife, and Agriculture. *mBio*, **2020**, *11*, No. 3, e00449-20. DOI: 10.1128/mbio.00449-20
6. Almeida F., Rodrigues M.L., Coelho C. The Still Underestimated Problem of Fungal Diseases Worldwide. *Front. Microbiol.*, **2019**, *10*, 214-218. DOI: 10.3389/fmicb.2019.00214
7. Fisher M.C., Henk D.A., Briggs C.J., Brownstein J.S., Madoff L.C., McCraw S.L., Gurr S.J. Emerging fungal threats to animal, plant and ecosystem health. *Nature*, **2012**, *484*, 186–194. DOI:10.1038/nature10947
8. Savary S., Willocquet L., Pethybridge S.J., Esker P., McRoberts N., Nelson A. The global burden of pathogens and pests on major food crops. *Nat. Ecol. Evol.*, **2019**, *3*, 430-439. DOI: 10.1038/s41559-018-0793-y
9. Пересыпкин В. Ф. *Сельскохозяйственная фитопатология*. М.: Колос, **1982**. 512 с.
10. Сокирко В.П., Горьковенко В.С., Зазимко М.И. *Фитопатогенные грибы (морфология и систематика): учеб. пособие*. Краснодар: КубГАУ, **2014**. 178 с.
11. Дьяков Ю.Т. *Общая фитопатология: учебное пособие для вузов* / Ю.Т. Дьяков, С.Н. Еланский. М.: Издательство Юрайт, **2020**. 238 с.
12. Anderson P.K., Cunningham A.A., Patel N.G., Morales F.J., Epstein P.R., Daszak P. al. Emerging infectious diseases of plants: pathogen pollution, climate change and agrotechnology drivers. *Trends Ecol. Evol.*, **2004**, *19*, No. 10, 535–544. DOI: 10.1016/j.tree.2004.07.021
13. Daszak P., Cunningham A.A., Hyatt A.D. Emerging infectious diseases of wildlife-threats to biodiversity and human health. *Science*, **2000**, *287*, 443-449. DOI: 10.1126/science.287.5452.443
14. Smith K.F., Sax D.F., Lafferty K.D. Evidence for the role of infectious disease in species extinction and endangerment. *Conserv. Biol.*, **2006**, *20*, 1349-1357. DOI: 10.1111/j.1523-1739.2006.00524.x
15. Brown J.K.M., Hovmoller M.S. Aerial dispersal of pathogens on the global and continental scales and its impact on plant disease. *Science*, **2002**, *297*, 537-541. DOI: 10.1126/science.1072678
16. Fones H.N., Gurr S.J. NOxious gases and the unpredictability of emerging plant pathogens under climate change. *BMC Biol.*, **2017**, *15*, No. 1, 36. DOI: 10.1186/s12915-017-0376-4
17. Bebber D.P., Ramotowski M.A., Gurr S.J. Crop pests and pathogens move polewards in a warming world. *Nat. Clim. Chang.*, **2013**, *3*, 985-988. DOI:10.1038/nclimate1990
18. Garcia-Solache M.A., Casadevall A. Global warming will bring new fungal diseases for mammals. *mBio*, **2010**, *1*, No. 1, e00061-10. DOI: 10.1128/mBio.00061-10
19. Thomson R.H. *Naturally Occuring Quinones*. New York: Chapman & Hall, **1987**. P. 345-524.
20. 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
21. 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**, *147*, 953-975. DOI: 10.1016/j.sajb.2022.01.030
22. 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
23. 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*, No. 3, 585–589. DOI: 10.1016/j.foodchem.2011.03.083
24. 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*, No. 3, 761-774. DOI: 10.1016/j.jep.2012.03.048
25. Ghorbani A., Amiri M.S., Hosseini A. Pharmacological properties of *Rheum turkestanicum* Janisch. *Heliyon*, **2019**, *5*, No. 6, e01986. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e01986

26. 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
27. Sun S., Hoy M.J., Heitman J. Fungal pathogens. *Curr. Biol.*, **2020**, *30*, No. 19, R1163-R1169. DOI: 10.1016/j.cub.2020.07.032.
28. Bhattacharyya S.S., Ros G.H., Furtak K., Iqbal H.M.N., Parra-Saldivar R. Soil carbon sequestration – An interplay between soil microbial community and soil organic matter dynamics. *Sci. Total Environ.*, **2022**, *815*, No. 1, 152928. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.152928
29. One Health: Fungal Pathogens of Humans, Animals, and Plants Report on an American Academy of Microbiology Colloquium held in Washington, DC, on October 18, 2017 Washington (DC): American Society for Microbiology. DOI: 10.1128/AAMCol.18Oct.2017
30. Anagnostakis S.L. American chestnut sprout survival with biological control of the chestnut-blight fungus population. *For. Ecol. Manage.*, **2001**, *152*, 225-233. DOI: 10.1016/S0378-1127(00)00605-8
31. Brasier C.M. Rapid evolution of introduced plant pathogens via interspecific hybridization. *Bioscience*, **2001**, *51*, 123-133 (<https://nature.berkeley.edu>).
32. Gibbs I.N., Wainhouse D. Spread of forest pests and pathogens in the Northern Hemisphere. *Forestry*, **1986**, *59*, 141-153. (<http://forestry.oxfordjournals.org/>)
33. Goheen D. Importing logs: a risky business. *Plant Dis. Rep.*, **1993**, *77*(9), 82.
34. Grünwald N.J., Goss E.M., Press C.M. Phytophthora ramorum: a pathogen with a remarkably wide host range causing sudden oak death on oaks and ramorum blight on woody ornamentals. *Mol. Plant Pathol.*, **2008**, *9*, 729-740. DOI: 10.1111/j.1364-3703.2008.00500.x
35. Rafiqi M., Saunders D., McMullan M., Oliver R., Bone R.E., Fones H., Gurr S., Vincent D, Coker T, Buggs R. *Plant-killers: fungal threats to ecosystems*. In Willis K.J. (ed), State of the world's fungi 2018. Royal Botanic Gardens Kew, Richmond, United Kingdom. **2018**, p. 56-60.
36. Berthon K., Esperon-Rodriguez M., Beaumont L.J., Carnegie A.J., Leishman M.R. Assessment and prioritization of plant species at risk from myrtle rust (*Austropuccinia psidii*) under current and future climates in Australia. *Biol. Conserv.*, **2018**, *218*, 154-162. DOI: 10.1016/j.biocon.2017.11.035
37. Kaczmarek M., Avery S.V., Singleton I. Microbes associated with fresh produce: sources, types and methods to reduce spoilage and contamination. *Adv. Appl. Microbiol.*, **2019**. DOI: 10.1016/bs.aambs.2019.02.001
38. Medina A., Akbar A., Baazeem A., Rodriguez A., Magan N. Climate change, food security and mycotoxins: do we know enough? *Fungal Biol. Rev.*, **2017**, *31*, 143-154. DOI: 10.1016/j.fbr.2017.04.002
39. Fones H.N., Bebbler D.P., Chaloner T.M., Kay W.T., Steinberg G., Gurr S.J. Threats to global food security from emerging fungal and oomycete crop pathogens. *Nature Food*, **2020**, *1*, 332-342. DOI: 10.1038/s43016-020-0075-0
40. Harlan J.R. *The Living Fields: Our Agricultural Heritage*. Cambridge: Cambridge University Press. **1998**, 271 p.
41. FAOSTAT 2016; <http://faostat.fao.org/default.aspx>
42. Langenbach C., Campe R., Beyer S.F., Mueller A.N., Conrath U. Fighting Asian soybean rust. *Front Plant Sci.*, **2016**, *7*, 797. DOI: 10.3389/fpls.2016.00797
43. Whitham S.A., Qi M., Innes R.W., Ma W., Lopes-Caitar V., Hewezi T. Molecular soybean-pathogen interactions. *Annu. Rev. Phytopathol.*, **2016**, *54*, 443-468. DOI: 10.1146/annurev-phyto-080615-100156
44. Islam M.T., Croll D., Gladieux P., Soanes D.M., Persoons A., Bhattacharjee P., Hossain M.S., Gupta D.R., Rahman M.M., Mahboob M.G., Cook N., Salam M.U., Surovy M.Z., Sancho V.B., Maciel J.L.N., NhaniJunior A., Castrogudin V.L., Reges J.T., Ceresini P.C., Ravel S., Kellner R., Fournier E., Tharreau D., Lebrun M-H., McDonald B.A., Stitt T., Swan D., Talbot N.J., Saunders D.G.O., Win J., Kamoun S. Emergence of wheat blast in Bangladesh was caused by a South American lineage of *Magnaporthe oryzae*. *BMC Biol.*, **2016**, *14*, 84. DOI: 10.1186/s12915-016-0309-7
45. Liu B., Stevens-Green R., Johal D., Buchanan R., Geddes-McAlister Jr. 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
46. Buerstmayr M., Steiner B., Buerstmayr H. Breeding for Fusarium head blight resistance in wheat-Progress and challenges. *Plant Breeding*, **2020**, *139*, No. 3, 429-454. DOI: 10.1111/pbr.12797
47. Dean R., Van Kan J.A.L., Pretorius Z.A., Hammond-Kosack K.E., Di Pietro A., Spanu P.D., Rudd J.J., Dickman M., Kahmann R., Ellis J., Foster G.D. The Top 10 fungal pathogens in molecular plant pathology. *Mol. Plant Pathol.*, **2012**, *13*, 414-430. DOI: 10.1111/j.1364-3703.2011.00783.x

48. Andrzejczak O.A., Sorensen C.K., Wang W-Q., Kovalchuk S., Hagensen C.E., Jensen O.N., Carciofi M., Hovmøller M.S., Rogowska-Wrzęsinska A., Møller I., Hebelstrup K. The effect of phyto-globin overexpression on the plant proteome during nonhost response of barley (*Hordeum vulgare*) to wheat powdery mildew (*Blumeria graminis* f. sp. *tritici*). *Sci. Rep.*, **2020**, *10*, No. 9192, 1-22. DOI: 10.1038/s41598-020-65907-z
49. Liang P., Liu S., Xu F., Jiang S., Yan J., He Q., Balmer D.A. Powdery mildews are characterized by contracted carbohydrate metabolism and diverse effectors to adapt to obligate biotrophic lifestyle. *Front. Microbiol.*, **2018**, *9*, 1–14. DOI: 10.3389/fmicb.2018.03160
50. Bindschedler L.V., Panstruga R., Spanu P.D., Wildermuth M.C., Panstruga R. Mildew-Omic: how global analyses aid the understanding of life and evolution of powdery mildews. *Front. Plant Sci.*, **2016**, *7*, 1–11. DOI: 10.3389/fpls.2016.00123
51. Fry W.E., Birch P.R.J., Judelson H.S., Grünwald N.J., Danies G., Everts K.L., Gevens A.J., Gugino B.K., Johnson D.A., Johnson S.B., McGrath M.T., Myers K.L., Ristaino J.B., Roberts P.D., Secor G., Smart C.D. Five reasons to consider *Phytophthora infestans* a reemerging pathogen. *Phytopathol.*, **2015**, *105*, 966–981. DOI: 10.1094/PHYTO-01-15-0005-FI
52. Edwards R. Tomorrow's bitter harvest – the genetic diversity of our agriculture is rapidly vanishing, leaving our crops prone to pest and plague. *New Sci.*, **1996**, 14-15. (<https://www.newscientist.com>)
53. Özarıslandan M., Akgil D.S. First report of *Fusarium oxysporum* f. sp. *cubense* race 4 causing fusarium wilt disease of banana in Turkey. *Plant Dis.*, **2020**. DOI: 10.1094/PDIS-09-19-1881-PDN
54. Garcia-Bastidas F.A., Quintero-Vargas J.C., Ayala-Vasquez M., Schermer T., Seidl M.F., Santos-Paiva M., Noguera A.M., Aguilera-Galvez C., Wittenberg A., Hofstede R., Sørensen A., Kema G.H.J. First report of fusarium wilt tropical race 4 in Cavendish bananas caused by *Fusarium odoratissimum* in Colombia. *Plant Dis.*, **2019**. DOI: 10.1094/PDIS-09-19-1922-PDN
55. Dean R., Van Kan J.A.L., Pretorius Z.A., Hammond-Kosack K.E., Di Pietro A., Spanu P.D., Rudd J.J., Dickman M., Kahmann R., Ellis J., Foster G.D. The top 10 fungal pathogens in molecular plant pathology. *Mol. Plant Pathol.*, **2012**, *13*, 414–430. DOI: 10.1111/j.1364-3703.2011.00783.x
56. Matrose N.A., Obikeze K., Belay Z.A., Caleb O.J. Plant extracts and other natural compounds as alternatives for post-harvest management of fruit fungal pathogens: A review. *Food Bioscience*, **2021**, *41*, 100840. DOI:10.1016/j.fbio.2020.100840
57. Avery S.V., Singleton I., Magan N., Goldman G.H. The fungal threat to global food security. *Fungal Biol.*, **2019**, *123*, 555–557. DOI: 10.1016/j.funbio.2019.03.006
58. Gurr S. *Fungi pose major threat to global food security (Emerging Technologies for global food security conference)*. University of Exeter. *Harvest fruit decay. Fungal Pathogenicity*, **2016**, Chapter 5. DOI: 10.5772/62568
59. Carrillo-Muñoz A.J., Giusiano G., Ezkurra P.A., Quindós G. Antifungal agents: mode of action in yeast cells. *Rev. Esp. Quimioter.*, **2006**, *19*, No. 2, 130–139.
60. Agarwal A.K., Xu T., Jacob M.R., Feng Q., Li X.C., Walker L.A., Clark A.M. Genomic and genetic approaches for the identification of antifungal drug targets. *Infect Disord Drug Targets*, **2008**, *8*, 2–15. DOI: 10.2174/187152608784139613
61. Семаков В.В. *Растительные экстракты в защите растений*. Душанбе: Дониш, **1989**. 77с.
62. Heard S.C., Wu G., Winter J.M. Antifungal natural products. *Curr. Opin. Biotechnol.*, **2021**, *69*, 232-241. DOI: 10.1016/j.copbio.2021.02.001
63. Лутова Л.А., Шумилина Г.М. Метаболиты растений и их роль в устойчивости к фитопатогенам. *Экологическая генетика*, **2003**, *1*, No. 1, 47–58. DOI: 10.17816/ecogen1047-58
64. Жемчужин С.Г., Спиридонов Ю. Я., Босак Г.С. Биопестициды: современное состояние проблемы (дайджест публикаций за 2012–2017 гг.). *Агрехимия*, **2019**, *11*, 77–85. DOI: 10.1134/S0002188119110140
65. 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*, No. 7, 621-638. DOI: 10.1080/10286020902942350
66. Su H., Blair R., Johnson T., Marrone P. Regalia bioprotectant in plant disease management. *Outlooks Pest. Manag.*, **2012**, *23*, No. 1, 30–34. DOI: 10.1564/23feb09
67. <https://biola-profi.de>
68. <https://bisolbi-sk.ru>
69. <https://silck.su>
70. <https://vseudobrenija.com>
71. 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

72. 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
73. 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
74. Meazza G., Dayan F.E., Wedge D.E. Activity of Quinones on Colletotrichum Species. *Journal Agricultural and Food Chemistry. J. Agric. Food Chem.*, **2003**, *51*, No. 13, 3824–3828. DOI: 10.1021/jf0343229
75. Kim Y.M., Lee C.H., Kim H.G., Lee H.S. Anthraquinones isolated from *Cassia tora* (Leguminosae) seed show an antifungal property against phytopathogenic fungi. *J. Agric. Food. Chem.*, **2004**, *52*, No. 20, 6096–6100. DOI: 10.1021/jf049379p
76. Pham D.Q., Pham H.T., Han J.W., Nguyen T.H., Nguyen H.T., Nguyen T.D., Nguyen T.T.T., Ho C.T., Pham H.M., Vu H.D., Choi G.J., Dang Q.L. Extracts and metabolites derived from the leaves of *Cassia alata* L. exhibit in vitro and in vivo antimicrobial activities against fungal and bacterial plant pathogens. *Indus. Crops Prod.*, **2021**, *166*, 113465. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.113465
77. Dai L.-X., Li J.-C., Miao X.-L., Guo X., Shang X.-F., Wang W.-W., Li B., Wang Y., Pan H., Zhang J.-Y. Ultrasound-assisted extraction of five anthraquinones from *Rheum palmatum* water extract residues and the antimicrobial activities. *Indus. Crops Prod.*, **2021**, *162*, 113288. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.113288
78. Choi G.J., Lee S.-W., Jang K.S., Kim J.-S., Cho K.Y., Kim J.-C. Effects of chrysophanol, parietin, and nepodin of *Rumex crispus* on barley and cucumber powdery mildews. *Crop. Prot.*, **2004**, *23*, 1215–1221. DOI: 10.1016/j.cropro.2004.05.005
79. Copping L.G., Menn J.J. Biopesticides: a review of their action, applications and efficacy. *Pest Manage. Sci.*, **2000**, *56*, 651–676. DOI: 10.1002/1526-4998(200008)56:8<651
80. Copping L. G., Duke S. O. Natural products that have been used commercially as crop protection agents. *Pest Manag. Sci.*, **2007**, *63*, No. 6, 524–554. DOI: 10.1002/ps.1378
81. Kiss L. A review of fungal antagonists of powdery mildews and their potential as biocontrol agents. *Pest Manage. Sci.*, **2003**, *59*, 475–483. DOI: 10.1002/ps.689
82. Belanger R.R., Labbe C. *Control of powdery mildews without chemicals: prophylactic and biological alternatives for horticultural crops*. In: Belanger R.R., Bushnell W.R., Dik A.J., Carver T.L.W. (Eds.). *The Powdery Mildews: A Comprehensive Treatise*. American Phytopathological Society. St. Paul, USA, **2002**, pp. 256–267.
83. Istvan U. Transforming natural products into natural pesticides—experience and expectations. *Phytoparasitica*, **2003**, 439–442. DOI: 10.1007/BF02979747
84. Tang R., Zhang X.H., Hu T.L., Cao K.Q. Control effects from *Rheum palmatum* on powdery mildew of cucumber. *J. Anhui Agr. Univ.*, **2003**, *30*, 363–366.
85. Tang R., Wang X.L., Zhang X.H. Extract and compound analysis of activity fractions against powdery mildew of cucumber from *Rheum palmatum*. *J. Anhui Agricult. Univer.*, **2005**, *32*, 441–443. (in Chinese)
86. Ren H.M., Wang S.T., Hu T.L., Yang J.Y., Wei J.J., Cao K.Q. Inhibitive effect of chrysophanol on *Sphaerotheca fuliginea*. *Acta Phytopathol. Sin.*, **2008**, *38*, 526–531. (in Chinese)
87. Ren H.M., Wang Y.N., Wei J.J., Cao K.Q. Establishment and application of bioassay method for screening fungicides against cucumber powdery mildew. *Front. Agricult. China*, **2009**, *3*, 425–430.
88. Ren H., Fan F., Cao K. Ultrastructural Changes of *Sphaerotheca fuliginea* (Schlechtend. Fr.) Pollacci in Cucumber After Treated by Chrysophanol. *J. Integrat. Agricult.*, **2012**, *11*, No. 6, 970–977. DOI: 10.1016/S2095-3119(12)60088-4
89. Yang X., Yang L., Wang S., Yu D., Ni H. Synergistic interaction of physcion and chrysophanol on plant powdery mildew. *Pest. Manag. Sci.*, **2007**, *63*, 511–515. DOI: 10.1002/ps.1362
90. Yang X., Yang L., Yu D., Ni H. Effects of physcion, a natural anthraquinone derivative, on the infection process of *Blumeria graminis* on wheat. *Can. J. Plant Pathol.*, **2008**, *30*, 391–396. DOI: 10.1080/0706060809507536
91. Li Y., Tian S., Yang X., Wang X., Guo Y., Ni H. Transcriptomic analysis reveals distinct resistant response by physcion and chrysophanol against cucumber powdery mildew. *Peer J.*, **2016**, *4*, e1991. DOI: 10.7717/peerj.1991
92. Hildebrandt U., Marsell A., Riederer M. Direct effects of physcion, chrysophanol, emodin, and pachybasin on germination and appressorium formation of the barley (*Hordeum vulgare* L.) powdery mildew fungus *Blumeria graminis* f. sp. *hordei* (DC.) speer. *J. Agric. Food Chem.*, **2018**, *66*, 3393–3401. DOI: 10.1021/acs.jafc.7b05977

93. Ma X., Yang X., Zeng F., Yang L., Yu D., Ni H. Physcion, a natural anthraquinone derivative, enhances the gene expression of leaf-specific thionin of barley against *Blumeria graminis*. *Pest. Manag. Sci.*, **2010**, *66*, 718–724. DOI: 10.1002/ps.1933
94. Du Jardin P. Plant biostimulants: definition, concept, main categories and regulation. *Sci. Hortic.*, **2015**, *196*, 3–14. DOI: 10.1016/j.scienta.2015.09.021
95. Davydov R., Sokolov M., Hogland W., Glinushkin A., Markaryan A. The application of pesticides and mineral fertilizers in agriculture. MATEC Web of Conferences. **2018**, *245*, EDP Sciences, p. 11003.
96. Wozniak E., Blaszcak A., Wiatrak P., Canady M. *Biostimulant mode of action: impact of biostimulant on whole-plant level*. In: Geelen, D., Xu, L. (Eds.), *The Chemical Biology of Plant Biostimulants*. John Wiley & Sons Ltd., Hoboken, NJ, USA, **2020**. pp. 229–243
97. Puig C.G., Reigosa M.J., Valentao P., Andrade P.B., Pedrol N. Unravelling the bioherbicide potential of *Eucalyptus globulus* Labill: biochemistry and effects of its aqueous extract. *PLoS One*, **2018**, *13*, e0192872. DOI: 10.1371/journal.pone.0192872
98. Cai X., Luo Z., Meng Z., Liu Y., Chu B., Bian L., Li Z., Xin Z., Chen Z. Primary screening and application of repellent plant volatiles to control tea leafhopper, *Empoasca onukii* Matsuda. *Pest Manag. Sci.*, **2020**, *76*, No. 4, 1304–1312. DOI: 10.1002/ps.5641
99. Ben Mrid R., Benmrird B., Hafsa J., Boukicim H., Sobeh M., Yasri A. Secondary metabolites as biostimulant and bioprotectant agents: A review. *Sci. Total Environ.*, **2021**, *777*, 146204. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.146204 0048-9697
100. Yu D.Z., Yang L.J., Yang X.J., Wang S.N., Zhang H.Y.,. Bioactivity screening of crude extracts from plants to *Blumeria graminis*. *J. Hunan Agric. Univ.*, **2004**, *30*, 142–144 (in Chinese, with English abstract).
101. Yu D.Z., Yang X.J., N, H.W., Yang L.J., Wang S.N., Zhao, Y.Y. Use of Anthraquinone Derivatives as Pesticides to Control Plant Diseases, **2006**, P.R. China Patent ZL 03 1 25346.6.
102. Jiang J.Z., Zhao L.K., Zhen X.B., Lu J.Y. Resistance to *Phytophthora infestans* in potato induced with plant extracts. *Acta Phytopathol. Sin.*, **2001**, *31*, 144–151 (in Chinese, with English abstract).
103. Jiang J.Z., Lian N. Inhibition of plant extracts on growth of strawberry root rot fungi. *J. Hebei Univ. Nat. Sci. Ed.*, **2005**, *25*, 399–404 (in Chinese, with English abstract).
104. Zhu S.F., Chiu W.F. A primary study of the therapeutic effects of some medicinal herb-extracts on the pepper mosaic caused by CMV. *Acta Phytopathol. Sin.*, **1989**, *19*, 123–128 (in Chinese, with English abstract).
105. Guo X.Q., Zhu H.C., Yan D.Y., Li X.D., Zhu X.P. Control effects of the extract from *Rheum palmatum* L. on tomato mosaic disease caused by TMV. *J. Shandong Agr. Univers.*, **1998**, *29*, 171–175 (in Chinese, with English abstract).

References

1. Casadevall A., Cowen L.E. Threats posed by the fungal kingdom to humans, wildlife, and agriculture. *mBio*, **2020**, *11*, No. 3, e00449-20. DOI: 10.1128/mBio.00449-20
2. Bongomin F., Gago S., Oladele R.O., Denning D.W. Global and Multi-National Prevalence of Fungal Diseases-Estimate Precision. *J. Fungi*, **2017**, *57*, No. 3. DOI: 10.3390/jof3040057
3. 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*, 1–9. DOI: 10.1126/scitranslmed.3004404
4. Savary S., Ficke A., Aubertot J.N., Hollier C. Crop losses due to diseases and their implications for global food production losses and food security. *Food Secur.*, **2012**, *4*, 519–537. DOI: 10.1007/s00203-017-1426-6
5. Fisher M.C., Gurr S.J., Cuomo C.A., Blehert D.S., Jin H., Stukenbrock E.H., Stajich J.E., Kahmann R., Boone C., Denning D.W., Gow N.A.R., Klein B.S., Kronstad J.W., Sheppard D.C., Taylor J.W., Wright G.D., Heitman J., Casadevall A., Coweni L.E. Threats Posed by the Fungal Kingdom to Humans, Wildlife, and Agriculture. *mBio*, **2020**, *11*, No. 3, e00449-20. DOI: 10.1128/mbio.00449-20
6. Almeida F., Rodrigues M.L., Coelho C. The Still Underestimated Problem of Fungal Diseases Worldwide. *Front. Microbiol.*, **2019**, *10*, 214–218. DOI: 10.3389/fmicb.2019.00214
7. Fisher M.C., Henk D.A., Briggs C.J., Brownstein J.S., Madoff L.C., McCraw S.L., Gurr S.J. Emerging fungal threats to animal, plant and ecosystem health. *Nature*, **2012**, *484*, 186–194. DOI:10.1038/nature10947
8. Savary S., Willocquet L., Pethybridge S.J., Esker P., McRoberts N., Nelson A. The global burden of pathogens and pests on major food crops. *Nat. Ecol. Evol.*, **2019**, *3*, 430–439. DOI: 10.1038/s41559-018-0793-y
9. Peresypkin V. F. *Sel'skhozjajstvennaja fitopatologija*. M.: Kolos, **1982**. 512 s.

10. Sokirko V.P., Gor'kovenko V.S., Zazimko M.I. *Fitopatogennye griby (morfologija i sistematika): ucheb. posobie*. Krasnodar: KubGAU, **2014**. 178 s.
11. D'jakov Ju.T. *Obshhaja fitopatologija: uchebnoe posobie dlja vuzov* / Ju. T. D'jakov, S.N. Elanskij, M.: Izdatel'stvo Jurajt, **2020**. 238 s.
12. Anderson P.K., Cunningham A.A., Patel N.G., Morales F.J., Epstein P.R., Daszak P. al. Emerging infectious diseases of plants: pathogen pollution, climate change and agrotechnology drivers. *Trends Ecol. Evol.*, **2004**, *19*, No. 10, 535–544. DOI: 10.1016/j.tree.2004.07.021
13. Daszak P., Cunningham A.A., Hyatt A.D. Emerging infectious diseases of wildlife—threats to biodiversity and human health. *Science*, **2000**, *287*, 443–449. DOI: 10.1126/science.287.5452.443
14. Smith K.F., Sax D.F., Lafferty K.D. Evidence for the role of infectious disease in species extinction and endangerment. *Conserv. Biol.*, **2006**, *20*, 1349–1357. DOI: 10.1111/j.1523-1739.2006.00524.x
15. Brown J.K.M., Hovmoller M.S. Aerial dispersal of pathogens on the global and continental scales and its impact on plant disease. *Science*, **2002**, *297*, 537–541. DOI: 10.1126/science.1072678
16. Fones H.N., Gurr S.J. NOxious gases and the unpredictability of emerging plant pathogens under climate change. *BMC Biol.*, **2017**, *15*, No. 1, 36. DOI: 10.1186/s12915-017-0376-4
17. Bebber D.P., Ramotowski M.A., Gurr S.J. Crop pests and pathogens move polewards in a warming world. *Nat. Clim. Chang.*, **2013**, *3*, 985–988. DOI:10.1038/nclimate1990
18. Garcia-Solache M.A., Casadevall A. Global warming will bring new fungal diseases for mammals. *mBio*, **2010**, *1*, No. 1, e00061–10. DOI: 10.1128/mBio.00061-10
19. Thomson R.H. *Naturally Occurring Quinones*. New York: Chapman & Hall, **1987**. P. 345–524.
20. 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
21. Adetunji T.L., Olisah C., Adegbaaju 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**, *147*, 953–975. DOI: 10.1016/j.sajb.2022.01.030
22. 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
23. 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*, No. 3, 585–589. DOI: 10.1016/j.foodchem.2011.03.083
24. 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*, No. 3, 761–774. DOI: 10.1016/j.jep.2012.03.048
25. Ghorbani A., Amiri M.S., Hosseini A. Pharmacological properties of *Rheum turkestanicum* Janisch. *Heliyon*, **2019**, *5*, No. 6, e01986. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e01986
26. Bello O.M., Fasinu P.S., Bello O.E., Ogbesejana A.B., Adetunji C.O., Dada A.O., Ibitoye O.S., Aloko S., Oguntayo 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
27. Sun S., Hoy M.J., Heitman J. Fungal pathogens. *Curr. Biol.*, **2020**, *30*, No. 19, R1163–R1169. DOI: 10.1016/j.cub.2020.07.032.
28. Bhattacharyya S.S., Ros G.H., Furtak K., Iqbal H.M.N., Parra-Saldivar R. Soil carbon sequestration – An interplay between soil microbial community and soil organic matter dynamics. *Sci. Total Environ.*, **2022**, *815*, No. 1, 152928. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.152928
29. One Health: Fungal Pathogens of Humans, Animals, and Plants Report on an American Academy of Microbiology Colloquium held in Washington, DC, on October 18, 2017 Washington (DC): American Society for Microbiology. DOI: 10.1128/AAMCol.18Oct.2017
30. Anagnostakis S.L. American chestnut sprout survival with biological control of the chestnut-blight fungus population. *For. Ecol. Manage.*, **2001**, *152*, 225–233. DOI: 10.1016/S0378-1127(00)00605-8
31. Brasier C.M. Rapid evolution of introduced plant pathogens via interspecific hybridization. *Bioscience*, **2001**, *51*, 123–133 (<https://nature.berkeley.edu>).
32. Gibbs I.N., Wainhouse D. Spread of forest pests and pathogens in the Northern Hemisphere. *Forestry*, **1986**, *59*, 141–153. (<http://forestry.oxfordjournals.org/>)
33. Goheen D. Importing logs: a risky business. *Plant Dis. Rep.*, **1993**, *77*, No. 9, 852.
34. Grünwald N.J., Goss E.M., Press C.M. *Phytophthora ramorum*: a pathogen with a remarkably wide host range causing sudden oak death on oaks and ramorum blight on woody ornamentals. *Mol. Plant Pathol.*, **2008**, *9*, 729–740. DOI: 10.1111/j.1364-3703.2008.00500.x

35. Rafiqi M., Saunders D., McMullan M., Oliver R., Bone R.E., Fones H., Gurr S., Vincent D., Coker T., Buggs R. *Plant-killers: fungal threats to ecosystems*. In Willis K.J. (ed), State of the world's fungi 2018. Royal Botanic Gardens Kew, Richmond, United Kingdom. **2018**, p. 56-60.
36. Berthon K., Esperon-Rodriguez M., Beaumont L.J., Carnegie A.J., Leishman M.R. Assessment and prioritization of plant species at risk from myrtle rust (*Austropuccinia psidii*) under current and future climates in Australia. *Biol. Conserv.*, **2018**, *218*, 154-162. DOI: 10.1016/j.biocon.2017.11.035
37. Kaczmarek M., Avery S.V., Singleton I. Microbes associated with fresh produce: sources, types and methods to reduce spoilage and contamination. *Adv. Appl. Microbiol.*, **2019**. DOI: 10.1016/bs.aambs.2019.02.001
38. Medina A., Akbar A., Baazeem A., Rodriguez A., Magan N. Climate change, food security and mycotoxins: do we know enough? *Fungal Biol. Rev.*, **2017**, *31*, 143-154. DOI: 10.1016/j.fbr.2017.04.002
39. Fones H.N., Bebbler D.P., Chaloner T.M., Kay W.T., Steinberg G., Gurr S.J. Threats to global food security from emerging fungal and oomycete crop pathogens. *Nature Food*, **2020**, *1*, 332-342. DOI: 10.1038/s43016-020-0075-0
40. Harlan J.R. *The Living Fields: Our Agricultural Heritage*. Cambridge: Cambridge University Press. **1998**, 271 p.
41. FAOSTAT 2016; <http://faostat.fao.org/default.aspx>
42. Langenbach C., Campe R., Beyer S.F., Mueller A.N., Conrath U. Fighting Asian soybean rust. *Front Plant Sci.*, **2016**, *7*, 797. DOI: 10.3389/fpls.2016.00797
43. Whitham S.A., Qi M., Innes R.W., Ma W., Lopes-Caitar V., Hewezi T. Molecular soybean-pathogen interactions. *Annu. Rev. Phytopathol.*, **2016**, *54*, 443-468. DOI: 10.1146/annurev-phyto-080615-100156
44. Islam M.T., Croll D., Gladioux P., Soanes D.M., Persoons A., Bhattacharjee P., Hossain M.S., Gupta D.R., Rahman M.M., Mahboob M.G., Cook N., Salam M.U., Surovy M.Z., Sancho V.B., Maciel J.L.N., NhaniJunior A., Castroagudin V.L., Reges J.T., Ceresini P.C., Ravel S., Kellner R., Fournier E., Tharreau D., Lebrun M.-H., McDonald B.A., Stitt T., Swan D., Talbot N.J., Saunders D.G.O., Win J., Kamoun S. Emergence of wheat blast in Bangladesh was caused by a South American lineage of *Magnaporthe oryzae*. *BMC Biol.*, **2016**, *14*, 84. DOI: 10.1186/s12915-016-0309-7
45. Liu B., Stevens-Green R., Johal D., Buchanan R., Geddes-McAliste Jr. 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
46. Buerstmayr M., Steiner B., Buerstmayr H. Breeding for Fusarium head blight resistance in wheat-Progress and challenges. *Plant Breeding*, **2020**, *139*, No. 3, 429-454. DOI: 10.1111/pbr.12797
47. Dean R., Van Kan J.A.L., Pretorius Z.A., Hammond-Kosack K.E., Di Pietro A., Spanu P.D., Rudd J.J., Dickman M., Kahmann R., Ellis J., Foster G.D. The Top 10 fungal pathogens in molecular plant pathology. *Mol. Plant Pathol.*, **2012**, *13*, 414-430. DOI: 10.1111/j.1364-3703.2011.00783.x
48. Andrzejczak O.A., Sorensen C.K., Wang W.-Q., Kovalchuk S., Hagensen C.E., Jensen O.N., Carciofi M., Hovmøller M.S., Rogowska-Wrzęsinska A., Møller I., Hebelstrup K. The effect of phytohemagglutinin overexpression on the plant proteome during nonhost response of barley (*Hordeum vulgare*) to wheat powdery mildew (*Blumeria graminis* f. sp. *tritici*). *Sci. Rep.*, **2020**, *10*, No. 9192, 1-22. DOI: 10.1038/s41598-020-65907-z
49. Liang P., Liu S., Xu F., Jiang S., Yan J., He Q., Balmer D.A. Powdery mildews are characterized by contracted carbohydrate metabolism and diverse effectors to adapt to obligate biotrophic lifestyle. *Front. Microbiol.*, **2018**, *9*, 1-14. DOI: 10.3389/fmicb.2018.03160
50. Bindschedler L.V., Panstruga R., Spanu P.D., Wildermuth M.C., Panstruga R. Mildew-Omics: how global analyses aid the understanding of life and evolution of powdery mildews. *Front. Plant Sci.*, **2016**, *7*, 1-11. DOI: 10.3389/fpls.2016.00123
51. Fry W.E., Birch P.R.J., Judelson H.S., Grünwald N.J., Danies G., Everts K.L., Gevens A.J., Gugino B.K., Johnson D.A., Johnson S.B., McGrath M.T., Myers K.L., Ristaino J.B., Roberts P.D., Secor G., Smart C.D. Five reasons to consider *Phytophthora infestans* a reemerging pathogen. *Phytopathol.*, **2015**, *105*, 966-981. DOI: 10.1094/PHYTO-01-15-0005-FI
52. Edwards R. Tomorrow's bitter harvest – the genetic diversity of our agriculture is rapidly vanishing, leaving our crops prone to pest and plague. *New Sci.*, **1996**, 14-15. (<https://www.newscientist.com>)
53. Özarslanlan M., Akgül D.S. First report of *Fusarium oxysporum* f. sp. *cubense* race 4 causing fusarium wilt disease of banana in Turkey. *Plant Dis.*, **2020**. DOI: 10.1094/PDIS-09-19-1881-PDN
54. Garcia-Bastidas F.A., Quintero-Vargas J.C., Ayala-Vasquez M., Schermer T., Seidl M.F., Santos-Paiva M., Noguera A.M., Aguilera-Galvez C., Wittenberg A., Hofstede R., Sørensen A., Kema

G.H.J. First report of fusarium wilt tropical race 4 in Cavendish bananas caused by *Fusarium odoratissimum* in Colombia. *Plant Dis.*, **2019**. DOI: 10.1094/PDIS-09-19-1922-PDN

55. Dean R., Van Kan J.A.L., Pretorius Z.A., Hammond-Kosack K.E., Di Pietro A., Spanu P.D., Rudd J.J., Dickman M., Kahmann R., Ellis J., Foster G.D. The top 10 fungal pathogens in molecular plant pathology. *Mol. Plant Pathol.*, **2012**, *13*, 414–430. DOI: 10.1111/j.1364-3703.2011.00783.x

56. Matrose N.A., Obikeze K., Belay Z.A., Caleb O.J. Plant extracts and other natural compounds as alternatives for post-harvest management of fruit fungal pathogens: A review. *Food Bioscience*, **2021**, *41*, 100840. DOI:10.1016/j.fbio.2020.100840

57. Avery S.V., Singleton I., Magan N., Goldman G.H. The fungal threat to global food security. *Fungal Biol.*, **2019**, *123*, 555–557. DOI: 10.1016/j.funbio.2019.03.006

58. Gurr S. *Fungi pose major threat to global food security (Emerging Technologies for global food security conference)*. University of Exeter. *Harvest fruit decay. Fungal Pathogenicity*, **2016**, Chapter 5. DOI: 10.5772/62568

59. Carrillo-Muñoz A.J., Giusiano G., Ezkurra P.A., Quindós G. Antifungal agents: mode of action in yeast cells. *Rev. Esp. Quimioter.*, **2006**, *19*, No. 2, 130–139.

60. Agarwal A.K., Xu T., Jacob M.R., Feng Q., Li X.C., Walker L.A., Clark A.M. Genomic and genetic approaches for the identification of antifungal drug targets. *Infect Disord Drug Targets*, **2008**, *8*, 2–15. DOI: 10.2174/187152608784139613

61. Semakov V.V. *Rastitel'nye jekstrakty v zashhite rastenij*. Dushanbe: Donish, **1989**. 77c.

62. Heard S.C., Wu G., Winter J.M. Antifungal natural products. *Curr. Opin. Biotechnol.*, **2021**, *69*, 232–241. DOI: 10.1016/j.copbio.2021.02.001

63. Lutova L.A., Shumilina G.M. Metabolity rastenij i ih rol' v ustojchivosti k fitopatogenam. *Jekologicheskaja genetika*, **2003**, *1*, No. 1, 47–58. DOI: 10.17816/ecogen1047-58

64. Zhemchuzhin S.G., Spiridonov Ju. Ja., Bosak G.S. Biopesticidy: sovremennoe sostojanie problemy (dajdzhest publikacij za 2012–2017 gg.). *Agrohimiya*, **2019**, *11*, 77–85. DOI: 10.1134/S0002188119110140

65. 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*, No. 7, 621–638. DOI: 10.1080/10286020902942350

66. Su H., Blair R., Johnson T., Marrone P. Regalia bioprotectant in plant disease management. *Outlooks Pest. Manag.*, **2012**, *23*, No. 1, 30–34. DOI: 10.1564/23feb09

67. <https://biola-profi.de>

68. <https://bisolbi-sk.ru>

69. <https://silck.su>

70. <https://vseudobrenija.com>

71. 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

72. 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

73. 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

74. Meazza G., Dayan F.E., Wedge D.E. Activity of Quinones on *Colletotrichum* Species. *Journal Agricultural and Food Chemistry*. *J. Agric. Food Chem.*, **2003**, *51*, No. 13, 3824–3828. DOI: 10.1021/jf0343229

75. Kim Y.M., Lee C.H., Kim H.G., Lee H.S. Anthraquinones isolated from *Cassia tora* (Leguminosae) seed show an antifungal property against phytopathogenic fungi. *J. Agric. Food Chem.*, **2004**, *52*, No. 20, 6096–6100. DOI: 10.1021/jf049379p

76. Pham D.Q., Pham H.T., Han J.W., Nguyen T.H., Nguyen H.T., Nguyen T.D., Nguyen T.T.T., Ho C.T., Pham H.M., Vu H.D., Choi G.J., Dang Q.L. Extracts and metabolites derived from the leaves of *Cassia alata* L. exhibit in vitro and in vivo antimicrobial activities against fungal and bacterial plant pathogens. *Indus. Crops Prod.*, **2021**, *166*, 113465. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.113465

77. Dai L.-X., Li J.-C., Miao X.-L., Guo X., Shang X.-F., Wang W.-W., Li B., Wang Y., Pan H., Zhang J.-Y. Ultrasound-assisted extraction of five anthraquinones from *Rheum palmatum* water extract residues and the antimicrobial activities. *Indus. Crops Prod.*, **2021**, *162*, 113288. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.113288

78. Choi G.J., Lee S.-W., Jang K.S., Kim J.-S., Cho K.Y., Kim J.-C. Effects of chrysophanol, parietin, and nepodin of *Rumex crispus* on barley and cucumber powdery mildews. *Crop. Prot.*, **2004**, *23*, 1215–1221. DOI: 10.1016/j.cropro.2004.05.005
79. Copping L.G., Menn J.J. Biopesticides: a review of their action, applications and efficacy. *Pest Manage. Sci.*, **2000**, *56*, 651–676. DOI: 10.1002/1526-4998(200008)56:8<651
80. Copping L. G., Duke S. O. Natural products that have been used commercially as crop protection agents. *Pest Manage. Sci.*, **2007**, *63*, No. 6, 524–554. DOI: 10.1002/ps.1378
81. Kiss L. A review of fungal antagonists of powdery mildews and their potential as biocontrol agents. *Pest Manage. Sci.*, **2003**, *59*, 475–483. DOI: 10.1002/ps.689
82. Belanger R.R., Labbe C. *Control of powdery mildews without chemicals: prophylactic and biological alternatives for horticultural crops*. In: Belanger R.R., Bushnell W.R., Dik A.J., Carver T.L.W. (Eds.). *The Powdery Mildews: A Comprehensive Treatise*. American Phytopathological Society. St. Paul, USA, **2002**, pp. 256–267.
83. Istvan U. Transforming natural products into natural pesticides—experience and expectations. *Phytoparasitica*, **2003**, 439–442. DOI: 10.1007/BF02979747
84. Tang R., Zhang X.H., Hu T.L., Cao K.Q. Control effects from *Rheum palmatum* on powdery mildew of cucumber. *J. Anhui Agr. Univ.*, **2003**, *30*, 363–366.
85. Tang R., Wang X.L., Zhang X.H. Extract and compound analysis of activity fractions against powdery mildew of cucumber from *Rheum palmatum*. *J. Anhui Agricult. Univer.*, **2005**, *32*, 441–443. (in Chinese)
86. Ren H.M., Wang S.T., Hu T.L., Yang J.Y., Wei J.J., Cao K.Q. Inhibitive effect of chrysophanol on *Sphaerotheca fuliginea*. *Acta Phytopathol. Sin.*, **2008**, *38*, 526–531. (in Chinese)
87. Ren H.M., Wang Y.N., Wei J.J., Cao K.Q. Establishment and application of bioassay method for screening fungicides against cucumber powdery mildew. *Front. Agricult. China*, **2009**, *3*, 425–430.
88. Ren H., Fan F., Cao K. Ultrastructural Changes of *Sphaerotheca fuliginea* (Schlechtend.Fr.) Pollacci in Cucumber After Treated by Chrysophanol. *J. Integrat. Agricult.*, **2012**, *11*, No. 6, 970–977. DOI: 10.1016/S2095-3119(12)60088-4
89. Yang X., Yang L., Wang S., Yu D., Ni H. Synergistic interaction of physcion and chrysophanol on plant powdery mildew. *Pest. Manage. Sci.*, **2007**, *63*, 511–515. DOI: 10.1002/ps.1362
90. Yang X., Yang L., Yu D., Ni H. Effects of physcion, a natural anthraquinone derivative, on the infection process of *Blumeria graminis* on wheat. *Can. J. Plant Pathol.*, **2008**, *30*, 391–396. DOI: 10.1080/07060660809507536
91. Li Y., Tian S., Yang X., Wang X., Guo Y., Ni H. Transcriptomic analysis reveals distinct resistant response by physcion and chrysophanol against cucumber powdery mildew. *Peer J.*, **2016**, *4*, e1991. DOI: 10.7717/peerj.1991
92. Hildebrandt U., Marsell A., Riederer M. Direct effects of physcion, chrysophanol, emodin, and pachybasin on germination and appressorium formation of the barley (*Hordeum vulgare* L.) powdery mildew fungus *Blumeria graminis* f. sp. *hordei* (DC.) speer. *J. Agric. Food Chem.*, **2018**, *66*, 3393–3401. DOI: 10.1021/acs.jafc.7b05977
93. Ma X., Yang X., Zeng F., Yang L., Yu D., Ni H. Physcion, a natural anthraquinone derivative, enhances the gene expression of leaf-specific thionin of barley against *Blumeria graminis*. *Pest. Manage. Sci.*, **2010**, *66*, 718–724. DOI: 10.1002/ps.1933
94. Du Jardin P. Plant biostimulants: definition, concept, main categories and regulation. *Sci. Hortic.*, **2015**, *196*, 3–14. DOI: 10.1016/j.scienta.2015.09.021
95. Davydov R., Sokolov M., Hogland W., Glinushkin A., Markaryan A. The application of pesticides and mineral fertilizers in agriculture. MATEC Web of Conferences. **2018**, *245*, EDP Sciences, p. 11003.
96. Wozniak E., Blaszczak A., Wiatrak P., Canady M. *Biostimulant mode of action: impact of biostimulant on whole-plant level*. In: Geelen, D., Xu, L. (Eds.), *The Chemical Biology of Plant Biostimulants*. John Wiley & Sons Ltd., Hoboken, NJ, USA, **2020**. pp. 229–243
97. Puigg C.G., Reigosa M.J., Valentao P., Andrade P.B., Pedrol N. Unravelling the bioherbicide potential of *Eucalyptus globulus* Labill: biochemistry and effects of its aqueous extract. *PLoS One*, **2018**, *13*, e0192872. DOI: 10.1371/journal.pone.0192872
98. Cai X., Luo Z., Meng Z., Liu Y., Chu B., Bian L., Li Z., Xin Z., Chen Z. Primary screening and application of repellent plant volatiles to control tea leafhopper, *Empoasca onukii* Matsuda. *Pest Manage. Sci.*, **2020**, *76*, No. 4, 1304–1312. DOI: 10.1002/ps.5641

99. Ben Mrid R., Benmrid B., Hafsa J., Boukcim H., Sobeh M., Yasri A. Secondary metabolites as biostimulant and bioprotectant agents: A review. *Sci. Total Environ.*, **2021**, 777, 146204. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.146204 0048-9697
100. Yu D.Z., Yang L.J., Yang X.J., Wang S.N., Zhang H.Y.,. Bioactivity screening of crude extracts from plants to *Blumera graminis*. *J. Hunan Agric. Univ.*, **2004**, 30, 142–144 (in Chinese, with English abstract).
101. Yu D.Z., Yang X.J., N, H.W., Yang L.J., Wang S.N., Zhao, Y.Y. Use of Anthraquinone Derivatives as Pesticides to Control Plant Diseases, **2006**, P.R. China Patent ZL 03 1 25346.6.
102. Jiang J.Z., Zhao L.K., Zhen X.B., Lu J.Y. Resistance to *Phytophthora infestans* in potato induced with plant extracts. *Acta Phytopathol. Sin.*, **2001**, 31, 144–151 (in Chinese, with English abstract).
103. Jiang J.Z., Lian N. Inhibition of plant extracts on growth of strawberry root rot fungi. *J. Hebei Univ. Nat. Sci. Ed.*, **2005**, 25, 399–404 (in Chinese, with English abstract).
104. Zhu S.F., Chiu W.F. A primary study of the therapeutic effects of some medicinal herb-extracts on the pepper mosaic caused by CMV. *Acta Phytopathol. Sin.*, **1989**, 19, 123–128 (in Chinese, with English abstract).
105. Guo X.Q., Zhu H.C., Yan D.Y., Li X.D., Zhu X.P. Control effects of the extract from *Rheum palmatum* L. on tomato mosaic disease caused by TMV. *J. Shandong Agr. Univers.*, **1998**, 29, 171–175 (in Chinese, with English abstract).

STUDY OF THE INFLUENCE OF MODIFIERS ON THE PROCESSES OF WETTING MINERAL FILLERS AND HYDROPHOBICITY OF BITUMEN FILMS

Dyuryagina A.N.^{1*}, Byzova Yu.S.¹, Salikova N.S.², Ostrovnoy K.A.¹, Gorshkova T.A.¹, Savel'yeva P.O.¹

¹JSC «North Kazakhstan University named after M. Kozybayev», Petropavlovsk, Kazakhstan

²Abay Myrzakmetov Kokshetau University, Kokshetau, Kazakhstan

e-mail: adyuryagina@inbox.ru

Abstract. *Introduction.* As you know, the quality of asphalt pavement often does not meet the stated standards. The low degree of adhesion between bitumen and mineral material is primarily due to the insufficient ability of bitumen to effectively wet the surface of crushed stone, especially of an acidic nature. *The aim of the work* is to establish the influence of various modifiers on the wetting processes of bitumen compositions. *The methods* of the work included the study of the wetting processes of mineral fillers of various nature depending on the quantitative polymer content in bitumen, as well as the study of the regularities of the effect of modifiers on the hydrophobicity of bitumen films. The wetting angle θ of the surface was experimentally determined by the lying drop method. *Results and discussion:* as follows from the analysis of the data obtained, the introduction of AG-4I most effectively contributes to the reduction of the surface tension σ_{lg} at the interface of the phases "bitumen composition – gray crushed stone". This is evidenced by the maximum wetting ability of the composition. *Conclusion:* it was found that of the two polymer modifiers, the spent sealing liquid AG-4I has the maximum effect on the wetting processes of mineral fillers and the hydrophobicity of bitumen films. A narrow range of modifier concentrations ($C_{\text{modif}} = 0.5\%$) was revealed, at which the water-repellent properties of bitumen compositions are enhanced. A hydrophobic effect comparable to AG-4I provides the introduction of 0.25% calcium chloride into the bitumen composition.

Key words: asphalt concrete compositions, mineral fillers, polymer modifiers, adhesion, wetting, hydrophobicity of bitumen films

Dyuryagina Antonina Nikolaevna

Candidate of chemical sciences, associate professor, Head of department of Chemistry and chemical technologies, e-mail: adyuryagina@inbox.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9109-8159>

Byzova Yuliya Sergeevna

Master of Chemical Sciences, PhD student, lecturer, e-mail: yuliyabyzovva@gmail.com, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-2072-0238>

Salikova Natal'ya Semenovna

Candidate of chemical sciences, associate professor, Head of Research Institute of regional development, e-mail: natsal66@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-0009-5826>

Citation: Dyuryagina A.N., Byzova Yu.S., Salikova N.S., Ostrovnoy K.A., Gorshkova T.A., Savel'yeva P.O. Study of the influence of modifiers on the processes of wetting mineral fillers and hydrophobicity of bitumen films. *Chem. J. Kaz.*, 2022, 3(79), 28-38. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.77>

<i>Ostrovnoy Kirill Aleksandrovich</i>	<i>Master of Chemical Sciences, senior lecturer, e-mail: kostrovnoy@mail.ru, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0003-3309-0965</i>
<i>Gorshkova Tat'yana Aleksandrovna</i>	<i>Master student, e-mail: tanya.gorshkova.99@mail.ru, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-8214-1100</i>
<i>Savel'yeva Polina Olegovna</i>	<i>Student, e-mail: polia.savielieva.01@gmail.com, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1081-2128</i>

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАТОРОВ НА ПРОЦЕССЫ СМАЧИВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ГИДРОФОБНОСТЬ БИТУМНЫХ ПЛЕНОК

Дюрягина А.Н.¹, Бызова Ю.С.¹, Саликова Н.С.², Островной К.А.¹, Горшкова Т.А.¹, Савельева П.О.¹*

¹НАО «Северо-Казахстанский Университет им. М.Козыбаева», Петропавловск, Казахстан

²Кокшетауский Университет им. Абая Мырзахметова, Кокшетау, Казахстан
E-mail: adyuryagina@inbox.ru

Резюме. *Введение.* Как известно, качество дорожного асфальтобетонного покрытия часто не соответствует заявленным нормам. Низкая степень сцепления между битумом и минеральным материалом обусловлена в первую очередь недостаточной способностью битума эффективно смачивать поверхность щебня, особенно кислой природы. *Цель* – установление влияния различных модификаторов на процессы смачивания битумных композиций. *Методология* работы включала исследование процессов смачивания минеральных наполнителей различной природы в зависимости от количественных содержаний полимера в битуме, а также изучение закономерностей влияния модификаторов на гидрофобность битумных пленок. Краевой угол смачивания θ поверхности экспериментально определялся методом лежащей капли. *Результаты и обсуждение:* как следует из анализа полученных данных, введение АГ-4И наиболее эффективно способствует уменьшению поверхностного натяжения $\sigma_{жст}$ на границе раздела фаз «битумная композиция – серый щебень». Об этом свидетельствует максимальный показатель смачивающей способности композиции. *Заключение:* установлено, что из двух полимерных модификаторов отработанная герметизирующая жидкость АГ-4И оказывает максимальное влияние на процессы смачивания минеральных наполнителей и гидрофобность битумных пленок. Выявлена узкая область концентраций модификатора ($C_{\text{модиф}}=0.5\%$), при которой водоотталкивающие свойства битумных композиций усиливаются. Сопоставимый с АГ-4И гидрофобизирующий эффект обеспечивает введение 0.25% хлорида кальция в состав битума.

Ключевые слова: асфальтобетонные композиции, минеральные наполнители, полимерные модификаторы, адгезия, смачивание, гидрофобность битумных пленок

<i>Дюрягина Антонина Николаевна</i>	<i>Кандидат химических наук, ассоциированный профессор</i>
<i>Бызова Юлия Сергеевна</i>	<i>Магистр химических наук, PhD докторант</i>
<i>Саликова Наталья Семеновна</i>	<i>Кандидат химических наук, ассоциированный профессор</i>
<i>Островной Кирилл Александрович</i>	<i>Магистр химических наук</i>
<i>Горшкова Татьяна Александровна</i>	<i>Магистрант</i>
<i>Савельева Полина Олеговна</i>	<i>Студент</i>

1. Введение

Для покрытия автомобильных дорог широко используют асфальтобетонные смеси, основными компонентами которых являются битум и минеральные наполнители. Качество битумов, используемых в дорожном строительстве, является недостаточным для создания долговечного асфальтобетонного покрытия. Применение низкокачественного битумного вяжущего в составе асфальтобетонной смеси приводит к снижению прочности и устойчивости дорожного полотна [1]. Наиболее эффективным методом улучшения качественных показателей битумных вяжущих является их модификация высокомолекулярными компонентами [2]. Добавка полимеров в битум позволяет значительно расширить интервал работоспособности вяжущего, увеличить его физико-механические и эксплуатационные характеристики, повысить водостойкость. Главной причиной повреждения асфальтобетонных покрытий можно считать недостаточную адгезию на границе раздела фаз между битумным вяжущим и твердой поверхностью минерального материала, что влечет малую гидрофобность асфальтобетонных покрытий [3].

Наличие в крупнотоннажных масштабах побочных продуктов пиролиза углеводородов, используемых в синтезе недорогих нефтеполимерных смол [4], а также промышленных отходов, в том числе отработанных герметиков, применяемых для защиты внутренней поверхности резервуарного оборудования и коммуникаций систем теплофикации [5], дает возможность использовать их в качестве дешевых, эффективных и конкурентоспособных модифицирующих добавок в составе битумных композиций [6-10]. В результате совмещения битума и полимера создается новая структура, которая приводит к изменению исходных свойств каждого компонента, и, как следствие, полярность композиции меняется [11-12]. Полярность композиции, в свою очередь, будет оказывать доминирующее влияние на удельную поверхностную энергию на межфазных границах: «жидкость-воздух», «твердая подложка-жидкость» и «твердая подложка-воздух». Соотношение поверхностных натяжений на указанных межфазных границах определяет, в соответствии с известным законом Юнга, краевой угол смачивания θ , который является количественной мерой данных процессов [13]. Таким образом, введение оптимальной концентрации модифицирующих аддитивов создает возможность улучшить смачивание твердой поверхности и повлиять на гидрофобные свойства битумных покрытий.

Анализ литературных источников позволяет заключить, что данные о модифицировании битумов неорганическими соединениями очень разрозненны и недостаточны для принятия научно-обоснованных решений как по определению номенклатуры и дозированию аддитивов, так и по прогнозированию их эффективности [14].

Научная новизна данного исследования состоит в установлении закономерностей влияния полимерных модификаторов на смачивающую способность битум-полимерного вяжущего по отношению к поверхности минеральных наполнителей различной природы, а также на гидрофобизирующий эффект битумно-полимерных пленок в составе асфальтобетонных смесей. Практическая ценность настоящей работы заключается, главным образом, во вторичном использовании отработанной герметизирующей жидкости, что открывает перспективы создания дешевых упрочняющих модификаторов в составе асфальтобетонных композиций.

2. Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовали вязкий нефтяной дорожный битум марки БНД 90/130 (СТ РК 1212-2003), минеральный наполнитель - щебень двух видов различной природы: аляскит (красный гранитный щебень) кислой природы и доломитизированный известняк (серый щебень) основной природы (СТ РК 1213-2003).

В качестве полимерных модификаторов применяли:

1. нефтеполимерную смолу (ТУ 2451-089-05766801-99);
 2. отработанную герметизирующую жидкость АГ-4И (ТУ 26-02-592-83).
- Неорганические аддитивы были представлены следующими солями:

1. хлорид натрия (ГОСТ 4233-77);
2. хлорид кальция (ТУ 6-09-5077-87);
3. хлорид железа (III) (ГОСТ 4147-74).

АГ-4И – продукт на основе высокомолекулярного полиизобутилена и нефтяных масел. Нефтеполимерная смола представляет собой продукт термической сополимеризации фракции жидких продуктов пиролиза С-9 (стирола, винил-толуола, дициклопентадиена, индена, α -метилстирола).

Состав и структурные характеристики образцов устанавливали методом ИК-спектроскопии (ИК-спектрометр «Инфралюм ФТ-08», диапазон волновых чисел $400-7800\text{ см}^{-1}$, спектральное разрешение не более $0,7\text{ см}^{-1}$, абсолютная погрешность $\pm 0,05\text{ см}^{-1}$). В ИК-спектре нефтеполимерной смолы присутствуют полосы, характерные для скелетных колебаний ароматического кольца (полосы $3020, 1600, 1490\text{ см}^{-1}$), наблюдаемые интенсивные полосы поглощения в области $700-800\text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о содержании в смоле моно-, ди- и триалкилзамещенных ароматических соединений, полосы поглощения при 2930 и 1450 см^{-1} характерны для колебаний $=\text{CH}_2$ - группы, а при 1370 см^{-1} – для колебаний метильных групп. Таким образом, основная часть смолы представлена моно-, ди- и тризамещенными ароматическими углеводородами. Полоса при 1485 см^{-1} в ИК-спектре полиизобутилена в составе герметизирующей жидкости свидетельствует о деформационном колебании метиленовой группы. Дублет при 1370 и 1400 см^{-1} соответствует симметричному деформационному колебанию двух метильных групп. Расщепление вызвано резонансом и характерно для диметилзамещенной цепи.

Смачивающий эффект системы «битумное вяжущее-полимер» по отношению к поверхности двух разновидностей щебня (основной и кислой природы) определялся при 0.5-8.0 % (масс.). Гидрофобизирующий эффект полимерных модификаторов при смачивании битумных пленок водой был исследован в концентрационных пределах модификатора 0.5-2.0% (масс.). Влияние неорганических солей на гидрофобность битумных пленок оценивалось при содержании аддитива 0.25-2.0%. Измерения краевых углов смачивания водой поверхности битумных пленок осуществляли по методу лежащей капли [13].

3. Результаты и обсуждение

3.1 Исследование процессов смачивания минеральных наполнителей

Влияние количественных содержаний модифицирующих добавок на показатель смачивания щебня различной природы отражают зависимости, представленные на рис.1. Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что поверхность щебня является лиофобной по отношению к битуму. В отсутствие модификаторов в битуме краевой угол θ на поверхности красного гранитного щебня составляет 126.87° , в случае с серым щебнем – 125.66° . Наибольшую смачивающую активность модификаторы проявляют по отношению к поверхности основной природы. Максимальный смачивающий эффект АГ-4И и НПС (минимумы на рисунке 1, кривые 1 и 4) приходится на их концентрации 1%. Сопоставление глубины двух экстремумов при данной концентрации ($C_{\text{модиф}}=1\%$) показывает, что наибольшее уменьшение θ происходит в присутствии АГ-4И. Так, при увеличении содержания АГ-4И в битуме от 0 до 1% краевой угол смачивания уменьшился на 12.44° (относительно базового варианта без АГ-4И) и составил 113.22° . При модифицировании битума нефтеполимерной смолой ($C_{\text{модиф}}=1\%$) фиксировали меньшее снижение краевого угла смачивания – на 7.95° (от 125.66° до 117.91°).

В отношении красного гранитного щебня смачивающая активность модифицирующих добавок оказалась хуже, чем на сером щебне (рисунок 1, кривые 2 и 3).

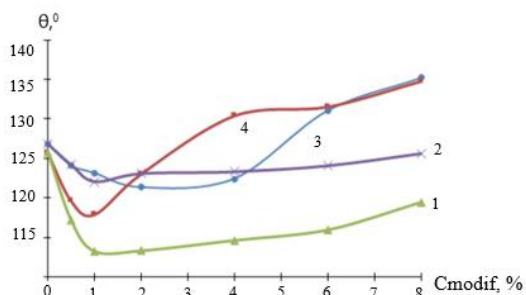


Рисунок 1 – Зависимость краевого угла смачивания поверхности основного (1,4) и кислого (2,3) щебня от концентрации модификатора: 1,2 – АГ-4И; 3,4 – НПС

Другая особенность данной поверхности – нивелирование разницы между смачивающей активностью АГ-4И и НПС, которая была установлена для поверхности основной природы. Максимум смачивающей активности НПС на поверхности красного гранитного щебня наблюдали при значительно больших содержаниях в битуме и одновременно на более широком концентрационном участке (от 2 до 4%). В этой области концентрации нефтеполимерной смолы краевой угол смачивания уменьшился на близкую с АГ-И величину ($\Delta\theta=4.26\div 5.54$) и составил $121.33\text{--}122.41^\circ$.

Для определения критерия смачивающей способности модификаторов линейные участки изотерм смачивания в присутствии модификаторов (рисунок 2) аппроксимировали уравнением вида:

$$\cos\theta = z C_{\text{модиф}} + \cos\theta_0, \quad (1)$$

где $\cos\theta_0$ – косинус угла, образуемого битумным вяжущим без модификатора; z – константа.

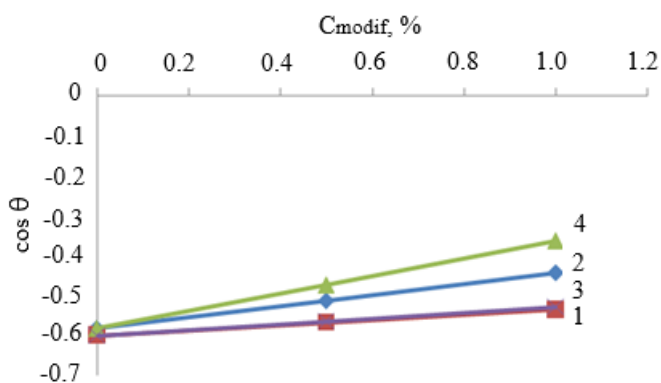


Рисунок 2 – Зависимости косинуса краевого угла смачивания поверхности основного (2,4) и кислого (1,3) щебня от концентрации модификатора: 1,2 – НПС; 3,4 – АГ-4И

Продифференцировав уравнение (1), получили:

$$d\cos\theta/dC_{\text{модиф}}=z. \quad (2)$$

Соответствующие значения z представлены в таблице.

Таблица – Значение критерия смачивающей способности z двух разновидностей модификаторов по отношению к поверхностям кислой и основной природы щебня

Модификатор/Modifier	НПС/PR	АГ-4И/AG-4I
Природа щебня/The nature of crushed stone	z	z
Серый щебень (плаггиогранит)/Gray crushed stone (plagiogranite)	0.14	0.22
Красный щебень (алаяскит)/Red crushed stone (alaskite)	0.065	0.072

Как следует из анализа полученных данных, введение АГ-4И наиболее эффективно способствует уменьшению поверхностного натяжения $\sigma_{жт}$ на границе раздела фаз «битумная композиция – серый щебень». Об этом свидетельствует максимальный показатель смачивающей способности композиции $d\cos\theta/dC_{АГ-4И}=0.22$ (таблица). Для этих же композиций эффект изменения поверхностного натяжения на межфазной границе «битум–модификатор–красный щебень» выражен менее существенно

3.2 Исследование влияния модификаторов различной природы на гидрофобность битумных пленок

Введение в битум модифицирующих добавок сопровождалось увеличением краевого угла смачивания θ в узкой области концентрации (рисунок 3). При ограниченной концентрации модификаторов полимерной природы ($C_{модиф}=0.5\%$) значение θ выросли на 5.34° (АГ-4И) и 2.42° (НПС) относительно базового варианта и составили 100.39° и 97.47° соответственно (рисунок 3, кривые 4, 5). За пределами указанного концентрационного участка отмечали незначительное ухудшение водоотталкивающих свойств битумных композиций и стабилизацию значений краевого угла смачивания $\theta=96.02^\circ-96.90^\circ$. Полученные изотермы смачивания являются детекторами изменений межмолекулярных взаимодействий внутри структуры битума при введении полимерных модификаторов (рисунок 3, кривые 4, 5). Образование смешанных пространственных структур в узком диапазоне концентраций ($C_{модиф}\leq 0,5\%$) способствует ослаблению межмолекулярных взаимодействий внутри композиций и, как следствие, увеличению θ . Дальнейшее увеличение их концентраций делает систему менее дискретной, что сопровождается незначительным уменьшением и стабилизацией краевого угла смачивания.

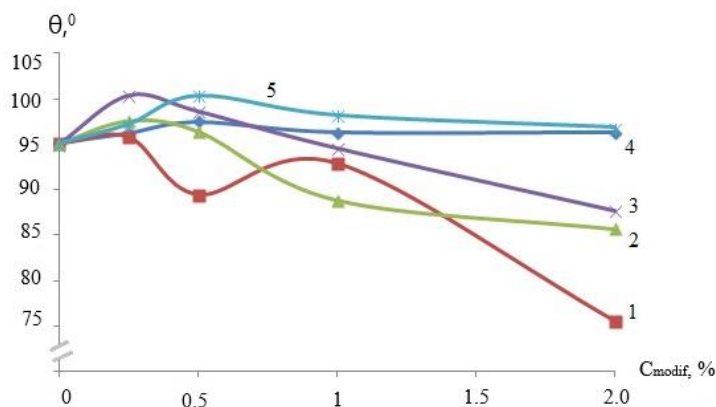


Рисунок 3– Зависимость краевого угла смачивания битумных пленок от концентрации модификаторов: 1 – NaCl; 2 – FeCl₃; 3 – CaCl₂; 4 – НПС; 5 – АГ-4И

Влияние неорганических модифицирующих добавок в зависимости от их катионного состава и количественных содержаний в битуме на водоотталкивающие свойства отражают зависимости, представленные на рис. 3 (кривые 1, 2, 3). Можно отметить ряд существенных особенностей, отличающих изотермы смачивания таких композиций от битумно-полимерных. Во-первых, максимум гидрофобности зафиксирован при меньшем содержании модификатора – 0.25%. Во-вторых, наблюдается инверсия в показателях смачивания – переход от несмачивания к смачиванию. Сопоставительный анализ изотерм смачивания композиций битума с неорганическими аддитивами показал, что в присутствии одно-, двух- и трехзарядных хлоридов гидрофобизация уменьшается в ряду: $\text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Na}^+$. Таким образом, среди исследуемых неорганических солей наибольшим водоотталкивающим эффектом обладают добавки хлорида кальция, которые ($C_{\text{CaCl}_2}=0.25\%$) обеспечивают равностепенное с АГ-4И ($C_{\text{АГ-4И}}=0.5\%$) повышение краевого угла смачивания до 100.37° .

4. Заключение

Установлено, что из двух полимерных модификаторов, АГ-4И оказывает максимальное влияние на процессы смачивания минеральных наполнителей и гидрофобность битумных пленок. При введении 1% АГ-4И в битум краевой угол смачивания уменьшился на 12.44° (относительно базового варианта без АГ-4И) и составил 113.22° . Выявлена узкая область концентраций модификатора ($C_{\text{модиф}}=0.5\%$), при которой водоотталкивающие свойства битумных композиций усиливаются ($\Delta\theta=5.34^\circ$).

Сопоставимый с АГ-4И гидрофобизирующий эффект обеспечивает введение 0.25% хлорида кальция в состав битума. За пределами данного концентрационного участка ($C_{\text{модиф}}\geq 0.25\%$) установлена точка инверсии в

показателях смачивания – переход от несмачивания к смачиванию водой ($\theta=87.71^\circ$ при $S_{\text{модиф}}=2\%$). В присутствии одно-, двух- и трехзарядных хлоридов гидрофобизация битума уменьшается в ряду: $\text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Na}^+$.

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

МИНЕРАЛДЫ ТОЛТЫРҒЫШТАРДЫҢ СУЛАНУ ПРОЦЕСТЕРІНЕ МОДИФИКАТОРЛАРДЫҢ ӘСЕРІН ЖӘНЕ БИТУМ ПЛЕНКАЛАРЫНЫҢ ГИДРОФОБТЫҒЫН ЗЕРТТЕУ

Дюрягина А.Н.^{1}, Бызова Ю.С.¹, Саликова Н.С.², Островной К.А.¹, Горшкова Т.А.¹,
Савельева П.О.¹*

¹«Манап Қозыбаев атындағы Солтүстік Қазақстан университеті» коммерциялық емес акционерлік қоғамы, Петропавл, Қазақстан

²Абай Мырзахметов атындағы Көкшетау университеті, Көкшетау, Қазақстан
e-mail: adyuryagina@inbox.ru

Түйіндеме. *Кіріспе.* Белгілі болғандай, жол асфальтбетон жабынының сапасы көбінесе мәлімделген нормаларға сәйкес келмейді. Битум мен минералды материал арасындағы адгезияның төмен деңгейі, ең алдымен, битумның қиыршық тасты, әсіресе қышқыл табиғатты тиімді ылғалдандыру қабілетінің болмауына байланысты. *Мақсаты* – битум композицияларының сулану процестеріне әртүрлі модификаторлардың әсерін анықтау. *Жұмыс әдістеріне* битумдағы полимердің сандық құрамына байланысты әр түрлі сипаттағы минералды толтырғыштарды суландыру процестерін зерттеу, сонымен қатар модификаторлардың битум пленкаларының гидрофобтығына әсер ету заңдылықтарын зерттеу кірді. Бетінің θ сулануының шеткі бұрышы эксперименттік түрде тамшы әдісімен анықталды. *Нәтижелер мен талқылау:* алынған деректерді талдаудан көрініп тұрғандай, АГ-4И енгізу "битум – сұр қиыршық тас" фазаларының шекарасындағы σ_{cr} беттік керілуін азайтуға тиімді ықпал етеді. Мұны композицияның сулану қабілетінің максималды көрсеткіші дәлелдейді. *Тұжырымдар:* екі полимерлі модификатордың ішінен пайдаланылған АГ-4И герметикалық сұйықтығы минералды толтырғыштардың сулану процестеріне және битум пленкаларының гидрофобтылығына барынша әсер ететіні анықталды. Битум композицияларының су өткізбейтін қасиеттері күшейетін модификатордың концентрациясының тар аймағы анықталды ($S_{\text{модиф}}=0.5\%$). АГ-4И-мен салыстырмалы гидрофобтандыратын әсер битум құрамына 0.25% кальций хлоридін енгізуді қамтамасыз етеді.

Түйінді сөздер: асфальтбетонды композициялар, минералды толтырғыштар, полимерлік модификаторлар, адгезия, сулану, битум пленкаларының гидрофобтығы

<i>Дюрягина Антонина Николаевна</i>	<i>химия ғылымдарының кандидаты, доцент</i>
<i>Бызова Юлия Сергеевна</i>	<i>химия ғылымдарының магистрі, PhD докторант, оқытушы</i>
<i>Саликова Наталья Семеновна</i>	<i>химия ғылымдарының кандидаты, доцент</i>
<i>Островной Кирилл Александрович</i>	<i>химия ғылымдарының магистрі, аға оқытушы</i>
<i>Горшкова Татьяна Александровна</i>	<i>магистрант</i>
<i>Савельева Полина Олеговна</i>	<i>студент</i>

Список литературы

1. Гуреев А.А. *Нефтяные вяжущие материалы*. Москва, Недра, **2018**, 239 с.
2. Шрубук А.О., Хаппи Вако Б.Д., Степанович Ю.А. Регулирование свойств битумных вяжущих материалов полимерными добавками. *Нефтехимия. Материалы I Междунар. науч.- техн. форума по хим. технологиям и по нефтегазопереработке*, Минск, **2018**, С. 27–29.
3. Xie J., Wu S., Pang L. Influence of surface treated fly ash with coupling agent on asphalt mixture moisture damage. *Constr. Build. Mater.*, **2012**, *30*, 340–346. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.11.022>
4. Царева Е. Е. Нефтеполимерные смолы в полимерной промышленности. *Вестн. Казан. ТУ*, **2012**, *7*, 163–167.
5. Дюрягина А.Н., Бызова Ю.С., Островной К.А., Тюканько В.Ю. Утилизация отработанной герметизирующей жидкости в составе асфальтобетонных покрытий. *Извест. ТПУ. Инж. георесурсов*, **2021**, *332 (4)*, 80–86. DOI: <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/4/3150>.
6. Maliar V. Cohesion Properties of Bitumen of Different Structures. *Procedia Eng.*, **2016**, *134*, 121–127. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.01.048>.
7. Brasileiro L., Navarro F., Taste-Martinez R., De Matos J.M., Rubio-Games M.C. Reclaimed Polymers as Asphalt Binder Modifiers for More Sustainable Roads: A Review. *Sustainability*, **2019**, *11*, 646. DOI: <https://doi.org/10.3390/su11030646>.
8. Apostolidis P., Liu X., Erkens S., Scarpas A. Evaluation of epoxy modification in bitumen. *Constr. Build. Mater.*, **2019**, *208*, 361–368. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.013>.
9. Memon A.M., Hartadi Sutanto M., Napiah M., Khan M.I., Rafiq W. Modeling and optimization of mixing conditions for petroleum sludge modified bitumen using response surface methodology. *Constr. Build. Mater.*, **2020**, *264*, 120701. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120701>
10. Eskandarsefat S., Venturini L., Ciarlitti A., Sogno E., Ottonelli I. Asphalt Concrete Modification with Plastomers: A Case Study Conducted 7 Years after Construction. *Infrastructures*, **2022**, *7*, 29. DOI: <https://doi.org/10.3390/infrastructures7030029>.
11. Cui S., Blackman K., Kinloch A.J., Taylor A.C. Durability of asphalt mixtures: Effect of aggregate type and adhesion promoters. *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2014**, *54*, 100–111. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2014.05.009>
12. Chomicz-Kowalska A., Gardziejczyk W., Iwanski M. M. Moisture resistance and compactibility of asphalt concrete produced in half-warm mix asphalt technology with foamed bitumen. *Constr. Build. Mater.*, **2016**, *126*, 108–118. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.004>
13. Дюрягина А.Н. *Коллоидная химия. Учебное пособие*. Петропавловск: Изд-во СКГУ, **2013**, 94 с.
14. Старостина О.И., Чистова Т.А., Степанова Е.А., Федоров И.Ф. *Активация поверхности гранитного минерального материала. Строительство и эксплуатация автомобильных дорог и мостов*. Минск: БелдорНИИ, **2002**, 155 с.

References

1. Gureev A.A. Petroleum binders. Moscow, Nedra Publ., **2018**. 239 p. (In Russ.).
2. Shrubok A.O., Khappi Vako B.D., Stepanovich Yu. A. Regulation of the properties of bituminous binders with polymer additives. Materials of the I International Scientific and Technical Forum on Chemical Technologies and Oil and Gas Processing “Petrochemistry. Minsk, **2018**, pp. 27–29 (In Russ.).
3. Xie J., Wu S., Pang L. Influence of surface treated fly ash with coupling agent on asphalt mixture moisture damage. *Constr. Build. Mater.*, **2012**, *30*, 340–346. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.11.022>.
4. Careva E. E. Petroleum resins in the polymer industry. *Bull. of the Kazan TU*, **2012**, *7*, 163–167. (In Russ.).
5. Dyuryagina A.N., Byzova Yu.S., Ostrovnoj K.A., Tyukan'ko V.Yu. Utilization of the waste sealing liquid component in asphalt concrete pavements. *Bull. of the TPU. Geo Assets Eng.*, **2021**, *332, no.4*, 80–86. DOI: <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/4/3150> (In Russ.).
6. Maliar V. Cohesion Properties of Bitumen of Different Structures. *Procedia Eng.*, **2016**, *134*, 121–127. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.01.048>.
7. Brasileiro L., Navarro F., Taste-Martinez R., De Matos J.M., Rubio-Games M.C. Reclaimed Polymers as Asphalt Binder Modifiers for More Sustainable Roads: A Review. *Sustainability*, **2019**, *11*,

646. DOI: <https://doi.org/10.3390/su11030646>.

8. Apostolidis P., Liu X., Erkens S., Scarpas A. Evaluation of epoxy modification in bitumen. *Constr. Build. Mater.*, **2019**, *208*, 361-368. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.013>.

9. Memon A.M., Hartadi Sutanto M., Napiah M., Khan M.I., Rafiq W. Modeling and optimization of mixing conditions for petroleum sludge modified bitumen using response surface methodology. *Constr. Build. Mater.*, **2020**, *264*, 120701. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120701>.

10. Eskandarsefat S., Venturini L., Ciarlitti A., Sogno E., Ottonelli I. Asphalt Concrete Modification with Plastomers: A Case Study Conducted 7 Years after Construction. *Infrastructures*, **2022**, *7*, 29. DOI: <https://doi.org/10.3390/infrastructures7030029>.

11. S. Cui, K. Blackman, A. J. Kinloch, A. C. Taylor. Durability of asphalt mixtures: Effect of aggregate type and adhesion promoters. *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2014**, *54*, 100-111. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2014.05.009>.

12. A. Chomicz-Kowalska, W. Gardziejczyk, M.M. Iwanski. Moisture resistance and compactibility of asphalt concrete produced in half-warm mix asphalt technology with foamed bitumen. *Constr. Build. Mater.*, **2016**, *126*, 108-118. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.004>.

13. Dyuryagina A.N. *Colloidal chemistry. Tutorial*. Petropavlovsk, NKSU Publ., **2013**, 94 p.

14. Starostina O.I., Chistova T.A., Stepanova E.A., Fedorov I.F. *Surface activation of granite mineral material. Construction and operation of highways and bridges*. Minsk, BeldorNII Publ., **2002**, 155 p.

RECONCILIATION OF HIGH EFFECTIVE HUMAT-CONTAINING ORGANO-MINERAL FERTILIZERS

*Dzhusipbekov U.Zh., Nurgalieva G.O., Bayakhmetova Z.K.**

*JSC «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Almaty, Republic of Kazakhstan
E-mail: zamirabkz@mail.ru*

Abstract. *Introduction.* One of the most effective ways to increase the yield and quality of crops, restore soil fertility is the use of humate-containing organo-mineral fertilizers. *The purpose* of the work is to obtain highly effective humate-containing organo-mineral fertilizers by the interaction of phosphorite and sodium humate in acidic environments. *Methodology.* Methods of chemical and physicochemical analysis were used: infrared spectroscopy, X-ray phase analysis, scanning electron microscopy. *Results and discussion.* The influence of the norm of a mixture of acids (80-110% by stoichiometry) and the amount of sodium humate (100-150 g), temperature (20-60°C) on the interaction process in a complex heterogeneous system "phosphorite - a mixture of phosphoric and nitric acids - sodium humate" was studied. The optimal conditions for obtaining humate-containing organo-mineral fertilizers were determined: the norm of the mixture of acids from stoichiometry is 90%, the amount of sodium humate is 130 g, the temperature is 60 °C. *Conclusion.* It has been established that the addition of sodium humate to the process of decomposition of phosphorite with a mixture of phosphoric and nitric acids inhibits the retrogradation of P₂O₅, increases the coefficients of water-soluble and assimilable forms of phosphorus, reduces the amount of acidic reagent by 10% of the stoichiometry and neutralizes the free acidity of suspensions. On the basis of the conducted studies, humate-containing organo-mineral fertilizers were obtained, containing I eat digestible forms of phosphorus Kusv.> 90% and more than 68% of nutrients.

Key words: sodium humate, phosphorite, phosphoric acid, nitric acid, humate-containing organo-mineral fertilizers

<i>Dzhusipbekov Umirzak Zhumasilovich</i>	<i>Corresponding Member of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Dr. of technical sciences, Professor, e-mail: jussipbekov@mail.ru, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-2354-9878</i>
<i>Nurgalieva Gulzipa Oryntaevna</i>	<i>Doctor of chemical sciences, e-mail: N_gulzipa@mail.ru, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0003-2659-3361</i>
<i>Bayakhmetova Zamira Kenesbekovna</i>	<i>Cand. of chemical, sciences e-mail: zamirabkz@mail.ru, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0001-7261-2215</i>

ТИМДІЛІГІ ЖОҒАРЫ ҚҰРАМЫНДА ГУМАТЫ БАР ОРГАНО-МИНЕРАЛДЫ ТЫҢАЙТҚЫШТАРДЫ АЛУ

*Жүсіпбеков Ө.Ж., Нұрғалиева Г.О., Баяхметова З.К.**

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

Citation: Dzhusipbekov U.Zh., Nurgalieva G.O., Bayakhmetova Z.K. Reconciliation of high effective humat-containing organo-mineral fertilizers. *Chem. J. Kaz.*, **2022**, 3(79), 39-49. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.78>

Түйіндеме: *Kipіcne.* Ауыл шаруашылығы дақылдарының өнімділігі мен сапасын арттыру, өсімдіктердің сыртқы ортаның қолайсыз факторларына иммунитетін күшейту және топырақтың құнарлығын қалпына келтірудің ең ұтымды әдістерінің бірі құрамында гуматы бар органо-минералды тыңайтқыштарды пайдалану болып табылады. *Жұмыс мақсаты* фосфоритпен натрий гуматын қышқылды ортада әрекеттестіру арқылы тиімділігі жоғары құрамында гуматы бар органо-минералды тыңайтқыштарды алу. *Әдістер.* Алынған өнімнің құрамы мен қасиеттерін зерттеу үшін химиялық және физика-химиялық талдау әдістері: инфрақызыл спектроскопия, рентгенфазалық талдау және растрлі электронды микроскопия қолданылды. *Нәтижелер және талқылау.* Жұмыста «фосфорит – фосфор және азот қышқылдарының қоспасы – натрий гуматы» күрделі гетерогенді жүйесіндегі әрекеттесу үдерісіне қышқылдар қоспасы (стехиометрия бойынша 80-110%) мен натрий гуматының мөлшері (100-150 г), температураның (20-60 °C) әсері зерттеліп, құрамында гуматы бар органо-минералды тыңайтқыштарды алудың оңтайлы жағдайлары анықталды: қышқылдар қоспасының стехиометрия бойынша мөлшері – 90%, натрий гуматының мөлшері – 130 г, температура – 60 °C. Тәжірибе нәтижелері фосфорит пен натрий гуматы минералды қышқылдар қоспасымен әрекеттескен кезде кальцийдің гуматы, дигидрофосфаты мен нитраты түзілетіндігін көрсетті. *Тұжырым.* Фосфоритті фосфор және азот қышқылдарының қоспасымен ыдырату үдерісінен натрий гуматын қосу P₂O₅-тің ретроградациясын тежеп, фосфордың суда ерігіштік және сіңірімділік коэффициенттерін жоғарлататындығы, қышқыл реагентінің мөлшерін стехиометриядан 10% төмендететіндігі және қойыртпаның бос қышқылдығын бейтараптайтындығы анықталды. Жүргізілген зерттеулер негізінде фосфордың сіңірімділік түрінің мөлшері K_{сiң.} > 90%, қоректі заттардың жиынтығы 68%-данасатын құрамында гуматы бар органо-минералды тыңайтқыштар алынды.

Түйінді сөздер: Натрий гуматы, фосфорит, фосфорқышқылы, азот қышқылы, құрамында гуматы бар органо-минералды тыңайтқыштар

<i>Жүсіпбеков Өмірзақ</i>	<i>ҚР ҰҒА корреспондент-мүшесі, техника ғылымдарының докторы,</i>
<i>Жұмасылұлы</i>	<i>профессор</i>
<i>Нұрғалиева Гүлзипа</i>	<i>химия ғылымдарының докторы</i>
<i>Орынтайқызы</i>	
<i>Баяхметова Замира</i>	<i>химия ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Кеңесбекқызы</i>	

1. Кіріспе

Қазақстанда құрамында гуматы бар органо-минералды тыңайтқыштарды алуға қолайлы табиғи (қоңыр көмір мен фосфорит) және техногенді шикізаттар (фосфогипс және т.б.) бар. Алайда органо-минералды тыңайтқыштар ретінде әртүрлі органикалық заттармен байытылған қоспалар қолданылады. Сондықтан, қоңыр көмір және фосфориттен органо-минералды тыңайтқыштар алудың тәсілдерін жасау керек.

Авторлар [1] фосфатты шикізатты азотқышқылының стехиометриядан төмен мөлшерімен өңдеу үдерісіне құрамында гумусы бар заттарды қосу арқылы органо-минералды тыңайтқыштарды алу әдісін қарастырды. Ал [2, 3] жұмыста аммоний гуматын сұйық карбамидті-аммиакты селитрамен және карбамидпен араластыру арқылы азотты-гумусты тыңайтқыш алынған. [4] әдісте минералды компоненттерді органикалық заттармен құрғақ араластыру арқылы органо-минералды нанотыңайтқыштарды алу тәсілі ұсынылған. Ал [5] жұмыста гуматталған аммофосканың (13:19:19) жоғары агрохимиялық тиімділігі айқындалған.

Сонымен, ғылыми әдебиеттерге жасалған талдау құрамында гуматы бар органо-минералды тыңайтқыштар дайын минералды тыңайтқыштарды немесе тұздарды қоңыр көмірмен немесе гуминді қосылыстармен араластыру арқылы алынатындығын көрсетті. Алайда компоненттердің арасында болатын әрекеттесу үдерісінің заңдылықтары анықталмаған, алынатын өнімнің құрамы мен қасиеттерінің әртүрлі факторлардың әсерінен өзгеруі айқындалмаған. Елімізде құрамында гуматы бар органо-минералды тыңайтқыштарды алу үшін шикізат та, өндірістік база да бар. Алайда, осындай өнімдер шет елдерден сатылып алынады.

Жұмыстың мақсаты фосфорит пеннатрий гуматын қышқылды ортада әрекеттестіру арқылы тиімділігі жоғары құрамында гуматы бар органо-минералды тыңайтқыштарды алу.

2. Тәжірибелік бөлім

Тәжірибе жүргізу үшін Қаратау фосфориті, құрамы (мас. %): P_2O_5 – 24.40; CaO – 42.70; MgO – 2.15; R_2O_3 – 2.58; F – 2.31; CO_2 – 2.47; ылғалдылық – 3.20; қ.к.ж. – 7.15; е.қ. – 13.04 мен Алматы облысы Ой-Қарағай кен орнының қоңыр көмірінен натрий гидроксидімен экстракциялау арқылы алынған натрий гуматы, құрамы (мас. %): гумин қышқылдарының мөлшері (HA^{daf}) – 82.0; C – 32.38; H – 2.97; O – 30.60; N – 1.28; битумдар – 0.60 қолданылды. Қышқылды реагенттер ретінде «х.т.» маркалы реактивтерден дайындалған концентрациясы P_2O_5 бойынша 20% болатын фосфор және 30% азот қышқылдарының қоспасы (фосфор қышқылының бір бөлігі азот қышқылының 20 мас. бөлігіне ауыстырылған) пайдаланылды.

Тәжірибе барысында «фосфорит – фосфор және азот қышқылдарының қоспасы – натрий гуматы» жүйесіндегі әрекеттесу үдерісіне қышқылдар қоспасымен натрий гуматының мөлшерінің, температураның әсері зерттелді. Стехиометрия бойынша мөлшері 80, 90 және 110% болатын қышқылдардың қоспасының Қаратау фосфоритімен әрекеттесуі 20–60 °C температурада 30 мин жүргізілді. Содан кейін фосфат-қышқылды қойыртпаға натрий гуматы (100 г фосфоритке 100–150 г) қосылып, тағы да 30 мин араластырылды, осы қойыртпа 75–80 °C тұрақты салмаққа дейін кептірілді. Дайын өнімнің құрамындағы P_2O_5 барлық түрлерінің, азоттың мөлшері химиялық әдістер [6], гумин қышқылдарының мөлшері [7] бойынша анықталды.

Үлгілердің ИҚ-спектрін алу үшін 0.5–1.0 мг мөлшердегі зат өлшендісі алынып, оған калий бромидін (0.25 мг) қосып мұқият араластырылды және таблеткаға престелді. Дайын өнімнің ИҚ-спектрлері «Specord M-80» екі сәулелі спектрофотометрінде 400–4000 cm^{-1} аймағында жазылды, максималды спектрлік ажыратымдылығы 0.4 cm^{-1} . ИҚ-спектрлердегі жұтылу жолақтарын талдау әдеби деректерге сәйкес жүзеге асырылды [8, 9].

Алынған өнімнің рентгенфазалық талдауы «ДРОН-3» рентгенді дифрактометрінде жасалды. Онда Su_{ka} және So_{ka} – шағылуы, 20 МА ток және 30 кВ кернеу пайдаланылды. Өнімнің идентификациясы эталондық

рентгенограммаларымен және әдебиеттік мәліметтермен салыстыру арқылы жүргізілді [10].

Үлгілердің микроқұрылымы растрлік электронды микроскопия және рентгеноспектрлі микроталдау әдістерінің көмегімен «Oxford instruments» (Англия) фирмасының «Inca energy» энергодисперсті спектрометрінде, «Jeol» (Жапония) фирмасының «Superprobe-733» электронды-зондалық микроанализаторында зерттелді, жеделдеткіш кернеу - 25 кВ, зондтың тоғы - 25 нА.

3. Нәтижелер және талқылау

«Фосфорит – фосфор және азот қышқылдарының қоспасы – натрий гуматы» жүйесіндегі әрекеттесу үдерісін зерттеу кезінде алынған нәтижелер (1-кесте), қышқылдар қоспасының стехиометрия бойынша мөлшері 80%-дан 110%-ға артқанда түзілген органо-минералды тыңайтқыштардың құрамындағы фосфордың барлық түрлерінің мөлшері жоғарлайтындығын көрсетті. Мәселен, натрий гуматының мөлшері 100 г болғанда жалпы P_2O_5 -тің мөлшері 33.20%-дан 39.00%-ға, суда еритін P_2O_5 – 24.80%-дан 31.09%-ға, ал сіңірімді P_2O_5 – 30.60%-дан 36.98%-ға артады. Осы аталған жағдайларда (1-кесте) азоттың мөлшері 4.16%-дан 4.84%-ға артады, ал гуминді қосылыстардың мөлшері 25.11%-дан 22.49%-ға кемиді (1-кесте, 1-сурет). Сонымен, қышқылдар қоспасының стехиометриялық мөлшері 90% болғанда фосфордың, азоттың және гуминді қосылыстардың мөлшері жоғары өнім алуға болатындығы анықталды. 1-кестедегі тәжірибе нәтижелерінен натрий гуматының мөлшерін арттыруалынған өнімдегі P_2O_5 -тің барлық түрлерінің мөлшерін кемітетіндігі анықталды. Мысалы, қышқылдар қоспасының стехиометриялық мөлшері 110% болғанда натрий гуматының мөлшерін 150 грамға жоғарлатқанда жалпы P_2O_5 -тің мөлшері 35.22%-ға, суда еритін P_2O_5 – 29.23%-ға, ал сіңірімді P_2O_5 – 33.83%-ға кемиді. Алайда, P_2O_5 -тің суда ерігіштік коэффициенті 82.99%-ға, ал сіңірімділік коэффициенті 96.05%-ға дейін артады. Өйткені, жүйеде болатын кальций гидрофосфаты гуминді қосылыстардың әсерінен жақсы еритін кальций дигидрофосфатына айналады және әрекеттесу кезінде түзілген кальций гуматы P_2O_5 -тің ретроградация үдерісін тежейді. Гуминді қосылыстардың құрамындағы азоттың үдеріске қатысуына байланысты натрий гуматының мөлшерін арттырған кезде азоттың да мөлшері жоғарлайды. Сонымен, натрий гуматының мөлшерін 130 грамнан жоғарлату алынатын өнімнің сапасына айтарлықтай әсер етпейтіндігі анықталды.

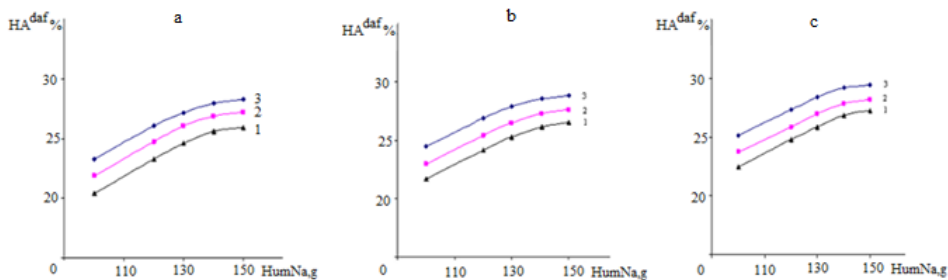
Тәжірибе барысында фосфоритті қышқылдар қоспасымен ыдырату үдерісіне натрий гуматын қосу қойыртпаның бос қышқылдығын төмендететіндігі анықталды.

2-Кесте мен 1-суреттен көрініп тұрғандай, үдерістің температурасын жоғарлатқанда, фосфордың барлық түрінің, азоттың және гуминді қосылыстардың мөлшерінің өсетіндігі анықталды. Мысалы, қышқылдар

қоспасының стехиометрия бойынша мөлшері – 90% болғанда жалпы P_2O_5 -тің мөлшері 35.20%-ға, $N_{ж.}$ – 4.83%-ға, ал HA^{daf} – 27.03%-ға артады.

Кесте 1 – Алынған өнімнің көрсеткіштеріне қышқылды реагент пен натрий гуматының мөлшерінің әсері (60 °C)

Қышқ. мөлш., мас. %	Натрий гумат. мөлш., г	P_2O_5 мөлшері, мас. %			$K_{сн.р.}$, мас. %		$N_{ж.}$ мас. %	HA^{daf} мас. %	Қоректі зат жиынт. мас. %
		жалпы	сіңір.	суда ер.	сіңір.	суда ер.			
80	100	33.20	30.60	24.80	92.17	74.69	4.16	25.11	62.47
	120	33.01	30.48	24.75	92.34	74.98	4.24	27.35	64.60
	130	32.64	30.20	24.53	92.52	75.15	4.31	28.40	65.35
	140	29.82	27.80	22.72	93.23	76.19	4.57	29.17	63.56
	150	29.00	27.10	22.11	93.44	76.24	4.84	29.49	63.33
90	100	36.60	34.10	28.35	93.17	77.46	4.61	23.71	64.92
	120	35.46	33.12	27.70	93.40	78.12	4.77	25.89	66.12
	130	35.20	33.10	27.53	94.03	78.21	4.83	27.03	67.06
	140	35.06	32.99	27.49	94.09	78.41	4.92	27.85	67.83
	150	34.91	32.89	27.42	94.21	78.54	4.99	28.23	68.13
110	100	39.00	36.98	31.09	94.82	79.72	4.84	22.49	66.33
	120	37.00	35.14	30.33	94.97	81.97	4.95	24.79	66.74
	130	36.51	34.69	29.96	95.02	82.06	5.03	25.89	67.43
	140	36.32	34.55	29.88	95.13	82.27	5.22	26.89	68.43
	150	35.22	33.83	29.23	96.05	82.99	5.37	27.26	67.85



Стехиометрия бойынша: 1 – 110%, 2 – 90%, 3 – 80%, а – 20 °C; б – 40 °C; с – 60 °C

Сурет 1 – Гуминді қосылыстар мөлшерінің натрий гуматының мөлшеріне және температураға байланысты өзгеруі.

2-Кесте мен 1-суреттен көрініп тұрғандай, үдерістің температурасын жоғарлатқанда, фосфордың барлық түрінің, азоттың және гуминді қосылыстардың мөлшерінің өсетіндігі анықталды. Мысалы, қышқылдар қоспасының стехиометрия бойынша мөлшері – 90% болғанда жалпы P_2O_5 -тің мөлшері 35.20%-ға, $N_{ж.}$ – 4.83%-ға, ал HA^{daf} – 27.03%-ға артады. Бұл суспензияның тұтқырлығының төмендеуі мен қышқылдар қоспасының диффузиясының жақсаруы компоненттер арасындағы әрекеттесу үдерісінің

жылдамдығының артуына әсер ететіндігіне байланысты. Температураны 60°C-дан артық жоғарлату азот қышқылының ыдырауына әсер ететіндіктен және қондырғының коррозиялануы артатындықтан тиімсіз болып табылады.

Кесте 2– Температура мен қышқылдар қоспасының мөлшерінің алынған өнімнің көрсеткіштеріне әсері (натрий гуматының мөлшері – 130 г)

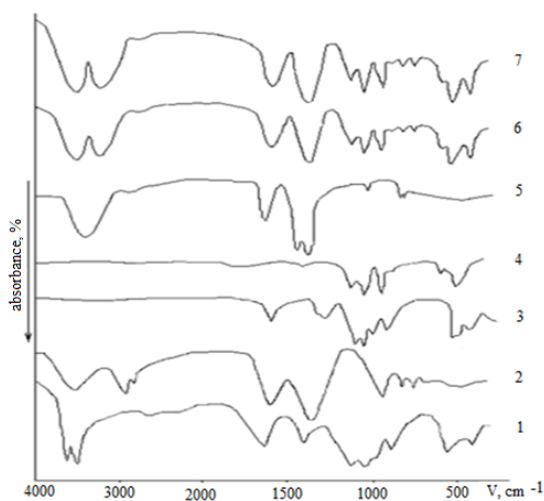
Температура, °C	P ₂ O ₅ мөлшері, мас.%			N _ж , мас. %
	жалпы	сіңір.	суда ер.	
қышқылдар қоспасының стехиометрия бойынша мөлшері – 80%				
20	28.18	25.77	20.14	3.88
40	30.67	28.30	22.60	3.99
60	32.64	30.20	24.53	4.31
қышқылдар қоспасының стехиометрия бойынша мөлшері – 90%				
20	29.35	27.20	22.60	4.12
40	32.73	30.72	25.19	4.27
60	35.20	33.10	27.53	4.83
қышқылдар қоспасының стехиометрия бойынша мөлшері – 110%				
20	30.64	28.83	24.31	4.36
40	33.47	31.82	27.39	4.59
60	36.51	34.69	29.96	5.03

Өнімнің элементтік талдауы (3-кесте) органикалық молекулада жүретін деструкция, тотығу және гидrolитикалық өзгерістеркальций гуматының молекуласындағы алифаттық қосылыстардың мөлшерінің (Н/С=2.36-3.36) артатындығын көрсетті. Азот мөлшерінің артуы өнімдердің биологиялық белсенділігін арттырады. Қышқылдың стехиометриялық мөлшері артқан кезде көміртегінің мөлшері кеміп, ал сутегінің мөлшері артады. Н/С өзгеруі молекуладағы бүйірлік алифаттық тізбектердің мөлшерінің артқандығын және ароматикалық сақинаның өзгергендігін, ал О/С артуы тотығу үрдісінің нәтижесінде құрамында оттек бар функционалды топтардың түзілгендігін көрсетеді. Натрий гуматының мөлшерін өзгерткен кезде сутегінің және көміртектің мөлшері өседі, бұл органикалық молекуладағы деструкция, тотығу және гидrolитикалық өзгерістердің әртүрлі дәрежеде жүруіне байланысты болуы мүмкін.

Кесте 3 – Алынған өнімнің элементтік талдауы

Қышқ. мөлш., мас.%	Натрий гумат. мөлш., г	Салмақтық, %				Атомдық, %				Атомдық қатынас	
		С	Н	N	О	С	Н	N	О	H/C	O/C
80	100	10.10	2.36	4.25	21.68	17.32	48.66	6.18	27.84	2.81	1.61
	150	12.53	2.47	4.76	18.45	20.80	49.90	6.80	23.00	2.36	1.11
90	100	9.64	2.52	4.78	22.83	15.72	49.51	6.68	28.09	3.15	1.79
	150	11.56	2.60	4.95	19.96	18.60	50.39	6.82	24.22	2.71	1.30
110	100	9.16	2.55	4.86	23.02	14.90	50.00	6.86	28.24	3.36	1.89
	150	10.93	2.78	5.11	21.33	16.88	51.58	6.87	24.68	3.05	1.46

Алынған үлгілердің ИҚ-спектрлерін (2-сурет) талдау түзілген өнімнің құрамының күрделілігін және жүйедегі әрекеттесу нәтижесінде кальцийдің гуматы, дигидрофосфаты және нитраты түзілетіндігін көрсетті [8, 9]. Өнімнің ИҚ-спектріндегі кальций гуматына тән карбоксилат-иондарының $1630-1610$ және $1400-1370$ см^{-1} аймағындағы валенттік тербелістерінің, спирттердің гидроксил топтарының $1130-1100$ және $1090-1070$ см^{-1} аймағындағы деформациялық тербелістерінің, комплексті қосылыстардағы оттегі атомдарының координациялық байланыстарының $930-420$ см^{-1} аралығындағы жұтылу жолақтарының, H_2PO_4^- - иондарының $1110-1100$, $1090-1080$, $920-910$ және $490-420$ см^{-1} аймағындағы, NO_3^- -иондарының $1620-1610$ және $1400-1380$ см^{-1} аймағындағы жұтылу жолақтарымен өзара әсеріне және қабаттасуына байланысты, жұтылу жолақтарының кеңеюі, жоғары немесе төмен жиіліктегі аймаққа ауысуы байқалды, ал HPO_4^{2-} (1620 және 1300 см^{-1}) CH_3^- және $(\text{CH}_2)_4$ -топтарына және H_2PO_4^- -тобына сәйкес жұтылу жолақтары $10-20$ см^{-1} төмен жиіліктегі аймаққа жылжиды.



1 – Қаратау фосфориті, 2 – натрий гуматы, 3 – CaHPO_4 , 4 – $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, 5 – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, алынған өнім: 6 – 100 г натрий гуматын қосқанда, 7 – 150 г натрий гуматын қосқанда

Сурет 2 – Алынған өнімнің ИҚ-спектрлері.

Өнімнің рентгенфазалық талдауы үлгілердің құрамында кальцийдің дигидро- және гидрофосфаты, кальций нитраты болатынын көрсетті (4-кесте). Рентгенограммадағы 4.33 ; 3.64 ; 3.60 ; 3.18 ; 3.07 ; 2.22 Å аймағындағы дифракциялық максимумдар кальций дигидрофосфатына сәйкес келсе, ал 3.48 ; 3.35 ; 3.12 ; 2.48 Å және 3.87 ; 2.56 ; 1.89 ; 1.77 Å аймағындағы

қарқындылығы төмен жолақтар кальций гидрофосфаты мен нитратын сипаттайды [10]. Гуматтың мөлшерін арттырғанда кальций дигидрофосфатының максимумының қарқындылығы жоғарылап, ал гидрофосфатынікі әлсірейтіндігі анықталды.

3-суретте зерттеліп отырған жүйедегі әрекеттесу нәтижесінде алынған өнімнің электронды-микроскоптық суреті көрсетіліп, үлгінің наномөлшерлі және микробөлшектерден (1 мкм-ден аз) құралған агрегаттар мен дәндерден тұратындығы айқындалды, арасында дөңгелек тәріздес бөлшектер де бар.

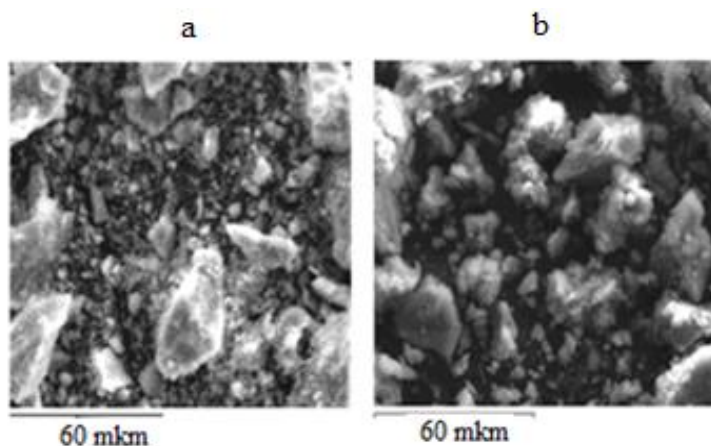
Жүргізілген химиялық және физика-химиялық талдаулар нәтижелері Қаратау фосфориті мен натрий гуматын фосфор және азот қышқылдары қоспасымен ыдырату үдерісі келесі теңдеу бойынша жүретіндігін көрсетті:



(1) теңдеуде көрсетілгендей, кальций ионы ерітіндіден кальций нитраты және кальций гуматы түрінде бөлініп шығады, ал осы реакция кезінде түзілген фосфор қышқылы ыдырамай қалған фосфоритпен әрекеттесуге түседі.

Кесте 4 – Алынған өнімнің рентгенфазалық сипаттамасы

Алынған өнім				CaHPO ₄ [10]		Ca(H ₂ PO ₄) ₂ [10]		Ca(NO ₃) ₂ [10]	
100 г натрий гуматы		150 г натрий гуматы		d _a	I/I ₀	d _a	I/I ₀	d _a	I/I ₀
4.33	10	4.34	15	-	-	4.34	20	-	-
3.87	23	3.87	22	-	-	-	-	3.85	31
3.64	85	3.62	100	-	-	3.63	100	-	-
3.60	75	3.60	82	-	-	3.61	90	-	-
3.48	10	3.47	8	3.48	13	-	-	-	-
3.35	11	3.35	8	3.33	17	-	-	-	-
3.18	16	3.17	20	-	-	3.18	35	-	-
3.12	12	-	-	3.13	20	-	-	-	-
3.07	52	3.07	57	-	-	3.05	60	-	-
2.56	11	2.56	10	-	-	-	-	2.53	14
2.48	12	2.48	9	2.49	15	-	-	-	-
-	-	2.22	11	-	-	2.23	20	-	-
1.89	25	1.89	22	-	-	-	-	1.90	27
1.77	8	1.76	8	-	-	-	-	1.79	10



a – Қаратау фосфориті, b – гумат-фосфатты тыңайтқыш

Сурет 3 – Үлгілердің электронды-микроскоптық суреттері.

4. Қорытынды

Сонымен, жүргізілген зерттеулер нәтижесінде фосфорит пен натрий гуматын қышқылдар қоспасымен ыдырату үдерісінің оңтайлы жағдайлары анықталып, тыңайтқыштық қасиеттері жақсы құрамында гуматы бар органо-минералды тыңайтқыштар алынды. Нәтижелер фосфор қышқылының бір бөлігін азот қышқылымен алмастыру және жүйеге натрий гуматын қосу фосфордың сіңірімділік коэффициенттерін ($K_{сін} > 90\%$) жоғарлататындығын көрсетті. Натрий гуматының жоғары реакциялық белсенділігі қышқыл реагентінің мөлшерін стехиометриядан 10% төмендететіндігі, бос қышқылдықты бейтараптайтындығы және P_2O_5 -тің ретроградациясын болдырмайтындығы анықталды. Химиялық және физика-химиялық талдау әдістері фосфорит пен натрий гуматы қышқылдар қоспасымен әрекеттескенде кальций гуматы, дигидрофосфаты мен нитраты түзілетіндігін көрсетті. Кальций гуматы органо-минералды тыңайтқыштардың құрамында балласт болмай өнімдердің сапасының жақсаруына әсер етеді. Әрекеттесу нәтижесінде қоректі заттардың жиынтығы 68%-дан астам құрамында гуматы бар органо-минералды тыңайтқыштар алынды.

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

Мүдделер қақтығысы: Авторлар бұл мақалада өзара мүдделер қақтығысының жоқтығын мәлімдейді.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ГУМАТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

*Джусипбеков У.Ж.**, *Нургалиева Г.О.*, *Баяхметова З.К.*

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

Резюме. *Введение.* Одним из наиболее эффективных способов повышения урожайности и качества сельскохозяйственных культур, восстановления плодородия почвы является применение гуматсодержащих органо-минеральных удобрений. *Цель работы* - получение высокоэффективных гуматсодержащих органо-минеральных удобрений путем взаимодействия фосфорита и гумата натрия в кислых средах. *Методы.* Применяли методы химического и физико-химического анализа: инфракрасную спектроскопию, рентгенофазовый анализ и растровую электронную микроскопию. *Результаты и обсуждение.* Изучено влияния нормы смеси кислот (80-110% по стехиометрии) и количества гумата натрия (100-150 г), температуры (20-60°C) на процесс взаимодействия в системе «фосфорит - смесь фосфорной и азотной кислот - гумат натрия». Определены оптимальные условия получения гуматсодержащих органо-минеральных удобрений: норма смеси кислот от стехиометрии - 90%, количество гумата натрия - 130 г, температура - 60° С. *Заключение.* Установлено, что добавление гумата натрия в процесс разложения фосфорита смесью фосфорной и азотной кислот тормозит ретроградацию P₂O₅, повышает коэффициенты воднорастворимых и усвояемых форм фосфора, снижает количество кислотного реагента на 10% от стехиометрии и нейтрализует свободную кислотность суспензий. На основании проведенных исследований получены гуматсодержащие органо-минеральные удобрения, с содержанием усвояемых форм фосфора Кусв.>90% и более 68% питательных веществ.

Ключевые слова: гумат натрия, фосфорит, фосфорная кислота, азотная кислота, гуматсодержащие органо-минеральные удобрения

Джусипбеков Умирзак член-корр. НАН РК, доктор технических наук, профессор
Жумасилович

Нургалиева Гулзипа доктор химических наук
Орынтаевна

Баяхметова Замира кандидат химических наук
Кенесбековна

Әдебиеттер тізімі

1. Панова К.И., Правдин Н.Н. Особенности процесса совместной переработки фосфатного сырья и гумусосодержащих веществ в удобрения. *Изв. С.-Петербург. гос. технол. ин-та*, **2012**, №15(41), 43-46. <http://science.spb.ru/content-iti/15-41-2012>
2. Усанбаев Н.Х., Намазов Ш.С., Беглов Б.М., Рахматжанов У.Д., Эшимбетов А.Г. Получение азотно-гумусовых удобрений на основе карбамида, окисленного бурого угля и их ИК-спектроскопическое исследование. *Научн. журн.*, **2016**, №9 (30), 1-6. [https://7universum.com/pdf/tech/9\(30\)/Usanbaev.pdf](https://7universum.com/pdf/tech/9(30)/Usanbaev.pdf)
3. Усанбаев Н.Х., Намазов Ш.С., Беглов Б.М. Исследование процессов ступенчатого окисления бурого угля Ангреноского месторождения азотной кислотой и получения жидких и твердых органо-минеральных удобрений. *Химич. пром.*, **2014**, 91, № 4. 180-185. <https://cyberleninka.ru/article/n/poluchenie-azotno-gumusovyh-udobreniy-na-osnove-karbamida-okislenno-go-burogo-uglya-i-ih-ik-spektroskopiches-koe-issledovanie/viewer>
4. Патент 2479559 RU. Способ получения гранулированных органо-минеральных наноудобрений. Донских Н.А. **2013**, <https://www.fips.ru/cdfi/fips.dll/ru?ty=29&docid=2479559>
5. Левин Б.В., Озеров С.А., Гармаш Г.А., Латина Н.В., Гармаш Н.Ю. Повышение агрохимической эффективности комплексных фосфорсодержащих удобрений за счет гуматной добавки. *Питание растений*, **2015**, №2, 2-8. <http://eeca-ru.ipni.net/article/EECARU-2286>

6. Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошерович Р.Х. *Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений*. Москва, Наука, **1963**, 360 с. https://www.studmed.ru/kelman-f-n-bruckus-e-b-osherovich-r-h-metody-analiza-pri-kontrole-proizvodstva-sernoy-kisloty-i-fosfornyh-udobreniy_6d1ed0c3e71.html
7. ГОСТ 9517 – 76 (СТ СЭВ 4787-84). Угли бурые и каменные. Методы определения выхода гуминовых кислот. Москва, Госстандарт СССР, **1987**, 5 с. <https://ohranatruda.ru/upload/iblock/ad0/4294820847.pdf>
8. Орлов Д.С., Гришина Л.А. *Практикум по химии гумуса*. Москва, МГУ, **1981**, 271 с. https://www.studmed.ru/orlov-d-s-grishina-l-a-praktikum-po-himii-gumusa_8caa68f7d7c.html
9. Тарасевич Б.Н. *ИК-спектры основных классов органических соединений*. Москва, МГУ, **2012**, 55 с. http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf
10. Кузнецова Г.А. *Качественный рентгенофазовый анализ. Методические указания*, Иркутск, ИГУ, **2005**, 28 с. <http://window.edu.ru/resource/172/30172>

References

1. Panova K.I., Pravdin N.N. Peculiarities of common treatment process of phosphorous raw materials and humus containing compounds into fertilizers. *Izv. S.-Peterburg. gos.tekhnol.in-t.*, **2012**, No.15(41),43-46. (In Russ.). <http://science.spb.ru/content-iti/15-41-2012>
2. Usanbaev N.KH., Namazov SH.S., Beglov B.M., Rakhmatzhanov U.D., Eshimbetov A.G. Obtainment of nitrogen-humic fertilizers based on urea, oxidized brown coal and their ir-spectroscopic study. *Nauchn. zhurn.*, No. 9 (30), **2016**, 1-6. (In Russ.). [https://7universum.com/pdf/tech/9\(30\)/Usanbaev.pdf](https://7universum.com/pdf/tech/9(30)/Usanbaev.pdf)
3. Usanbaev N.H., Namazov Sh.S., Beglov B.M. Investigation of stepped coal oxidation from Angren deposit in nitric acid and production of liquid and solid organic-mineral fertilizer. *Khimich.prom.*, **2014**, 91. No. 4, 180-185. (In Russ.). <https://cyberleninka.ru/article/n/poluchenie-azotno-gumusovyh-udobreniy-na-osnove-karbamida-okislenogo-burogo-u-glya-i-ih-ik-spektroskopiches-koe-issledovanie/viewer>
4. Patent 2479559 RU. *Sposob polucheniya granulirovannykh organo-mineralnykh nanoudobrenij*. [Method of producing granular organomineral nano-fertilisers]. Donskikh N.A. **2013**, <https://www.fips.ru/cdfi/fips.dll/ru?ty=29&docid=2479559>
5. Levin B.V., Ozerov S.A., Garmash G.A., Latina N.V., Garmash N.YU. Improving the agrochemical efficiency of complex phosphorus-containing fertilizers due to the humate additive. *Pitanie rastenij*. **2015**, No. 2, 2-8. (In Russ.). <http://eeca-ru.ipni.net/article/EECARU-2286>
6. Kelman F.N., Brutskus E.B., Osherovich R.KH. *Metody analiza pri kontrole proizvodstva sernoj kisloty i fosfornykh udobrenij*. [Methods of analysis in the control of production of sulfuric acid and phosphate fertilizers]. Москва, Наука, **1963**, 360p. https://www.studmed.ru/kelman-f-n-bruckus-e-b-osherovich-r-h-metody-analiza-pri-kontrole-proizvodstva-sernoy-kisloty-i-fosfornyh-udobreniy_6d1ed0c3e71.html
7. ГОСТ 9517 – 76 (СТ СЭВ 4787-84). Угли бурые и каменные. [Metody opredeleniya vykhoda guminovykh kislot]. Москва, Gosstandart SSSR, **1987**, 5p. <https://ohranatruda.ru/upload/iblock/ad0/4294820847.pdf>
8. Орлов Д.С., Гришина Л.А. *Практикум по химии гумуса*. [Workshop on the chemistry of humus]. Москва, МГУ, **1981**, 271p. https://www.studmed.ru/orlov-d-s-grishina-l-a-praktikum-po-himii-gumusa_8caa68f7d7c.html
9. Тарасевич Б.Н. *ИК-спектры основных классов органических соединений*. [IR spectra of the main classes of organic compounds]. Москва, МГУ, **2012**, 55 p. http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf
10. Kuznetsova G.A. *Kachestvennyy rentgenofazovyy analiz. Metodicheskiye ukazaniya*. [Qualitative x-ray phase analysis. Guidelines]. Иркутск, ИГУ, **2005**, 28 p. <http://window.edu.ru/resource/172/30172>

PROSPECTS FOR THE CHEMISTRY OF IMIDAZOLE DERIVATIVES (Review)

Kaldybayeva A.B.^{1,2}, Malmakova A.E.¹, Yu V.K.¹, Neborak E.V.³

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

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

³Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia

E-mail: altin_28.94@mail.ru

Abstract. *Introduction.* The problem of creating new effective domestic pharmacological preparations, including the development of the methods for obtaining biologically active substances in compliance with the “green chemistry” principles, are among the priority areas for the development of chemical science. The choice of an initial molecule, which carries the potential of biological activity, is the guarantor of a successful experimental search. Imidazole derivatives occupy a unique place in the medicinal chemistry. An imidazole cycle is part of the natural compounds such as histamine, biotin, some alkaloids and nucleic acids, and is a structural fragment of medicinal preparations. *The goal* of the present review is to analyze the publications on the chemistry of imidazole derivatives with an emphasis on the methods of obtaining biologically active and other practically useful molecules with an obligatory imidazole cycle. *The objects of the study:* imidazole derivatives. The examples of the routes of synthesizing imidazole derivatives, as well as the compounds of interest for the medicinal chemistry, agriculture, and other fields, which have been published in the scientific and technical literature since 2000, have been presented. *Conclusion.* The studies in the field of searching for new highly effective preparations among imidazole derivatives are relevant and promising. The most important stage in this search is the directed synthesis of the substances with the specified, practically useful properties. The range of new practically useful substances in the series of imidazole derivatives has been significantly expanded and replenished thanks to the modern modifications of the classical methods of their obtaining.

Key words: imidazole, imidazole derivatives, synthesis, structure, biological activity

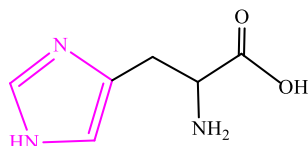
<i>Kaldybayeva Altynay Bekbolkyzy</i>	<i>Ph.D., Researcher, Lecturer, e-mail: altin_28.94@mail.ru, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2805-3633</i>
<i>Malmakova Aigul Yerbosynovna</i>	<i>Ph.D., Leading Researcher, e-mail: malmakova@mail.ru, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9996-9476</i>
<i>Yu Valentina Konstantinovna</i>	<i>Doctor of Chemical Sciences, Chief Researcher, e-mail: yu_yk@mail.ru, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6508-707X</i>
<i>Neborak Ekaterina Vladislavovna</i>	<i>Ph.D., associate professor-researcher, e-mail: neborak_ev@pfur.ru, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9336-7041</i>

Citation: Kaldybayeva A.B., Malmakova A.E., Yu V.K., Neborak E.V. Prospects for the chemistry of imidazole derivatives (Review). *Chem. J. Kaz.*, 2022, 3(79), 50-70. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.79>

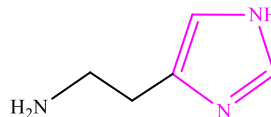
1. Introduction



Imidazole is an organic compound with the formula C_3H_4N . The imidazole ring is a valuable component of many important molecules, including natural products, bioactive molecules, ionic liquids, and imidazoliums. An imidazole fragment is part of the most important amino acids, i.e. histidine (1) and histamine (2).



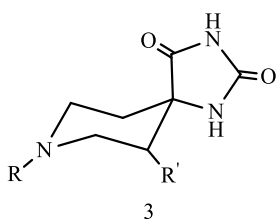
1



2

The pK_a of imidazole is 14.5 and the pK_b is 8.8. These indicators contribute to the widespread use of the derivatives of this class in various fields [1]. The literature describes a huge potential for the broad-spectrum pharmacological activities, in particular, antiviral [2], antifungal and antibacterial [3], anti-inflammatory and analgesic [4], anti-stress, anti-cancer, anti-tuberculosis [5] activities.

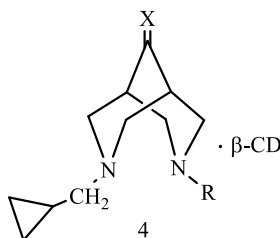
The substances (3-5), possessing an obligatory N-alkoxyalkylpiperidine fragment in the molecular structure, and a high pharmacological activity, have been discovered at the Laboratory of Chemistry of Synthetic and Natural Medicinal Substances of JSC «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences» [6-8].



3

R = $CH_2CH_2OCH_2CH_3$,
 $CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_3$,
 $CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$;
 R' = H, CH_3

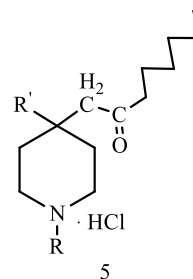
Myelostimulators



4

X = 2H, $NO_2C_6H_5$;
 R = $CH_2CH_2CH_2OCH(CH_3)_2$

Local anesthetics



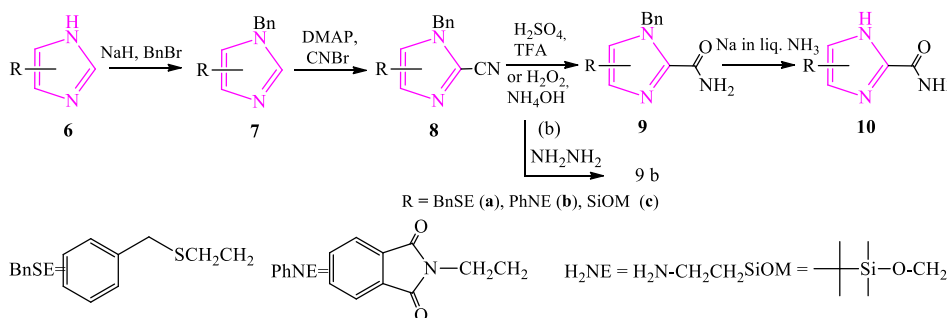
5

R = $C_3H_7OC_2H_5$;
 R' = OH, $OCOCH_3$,
 $OCOC_2H_5$, $OCOC_6H_5$

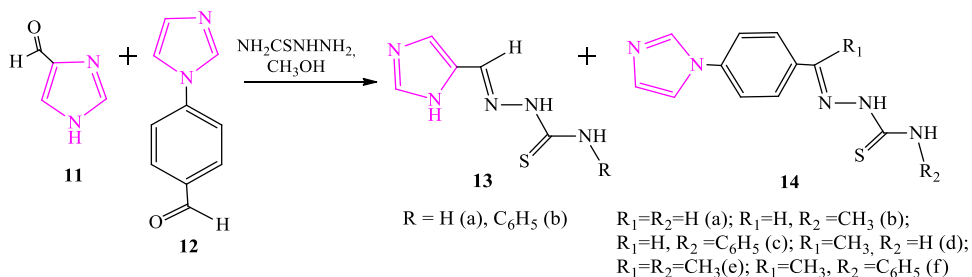
The idea of “marrying” N-alkoxyalkylpiperidine with the imidazole ring seems to be quite logical. Prior to starting an experimental research, we have set a goal to analyze the scientific literature for the period starting from 2000 on the chemistry of imidazole derivatives with an emphasis on the methods for obtaining biologically active molecules with an obligatory imidazole cycle.

2. Synthesis of biologically active imidazole derivatives

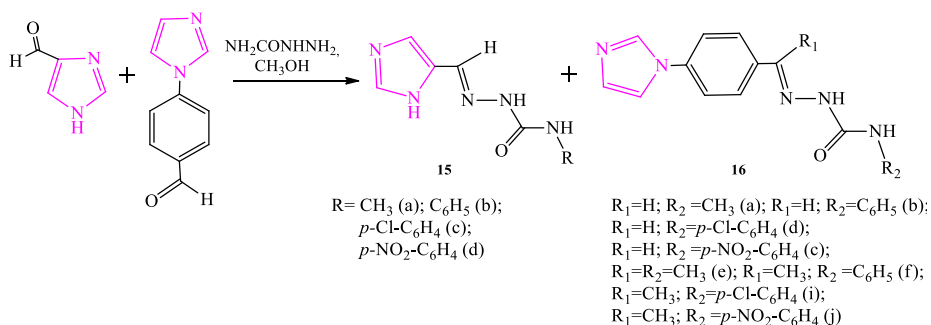
Feng Liang et al. [9] synthesized a number of 1*H*-imidazole-2-carboxamides, which could be used for the DNA recognition. From 4(5)-(2-(benzylthio)ethyl)-1*H*-imidazole (6 a), *N*-phthaloylhistamine (6 b), and 4(5)-(2-thioethyl)-1*H*-imidazole-2-carboxamides (10 a-c) were obtained, which (thiol and amine) served for the attachment of a molecule to the metal or carbon electrodes. 4(5)-(Tertbutyldimethylsilyloxymethyl)-1*H*-imidazole (6 c) was synthesized in a similar way, and used as a sample in the NMR studies. The two different methods for obtaining 1*H*-imidazole-2-carboxamides were studied, and it was shown that the 2nd position of imidazole could be converted into an ether or cyano group, and subsequently into an amide. The bonding with the protected nitrogen atom 1-*N* in compounds (7 a-c) was carried out by the interaction of sodium salt and benzyl bromide. By comparing different protecting groups such as the trityl and Boc groups, the benzyl group was found to be the most effective protecting group for the subsequent reaction of cyanation. The cyano group was introduced into the 2nd position of the imidazole ring by treating thereof with 1-cyano-4-(dimethylamino)pyridinium bromide (CAP). CAP was obtained by the reaction of the equivalent amounts of cyanogen bromide and 4-(dimethylamino)pyridine (8 a) in dimethylformamide. The cyano group was converted into the amide group (9 a) with the yield of 46% upon the hydrolysis in the presence of a mixture of 20% sulfuric acid and 18% triphosphate. Because of hydrogen peroxide, (8 b) is changed to (9 b) and (8 c) to (9 c). The final products (10 a-c) were obtained by removing the sodium and benzyl groups by the treatment with liquid ammonia.



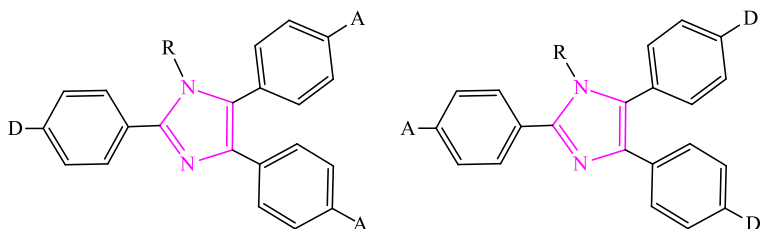
The potential of imidazole derivatives of thiosemicarbazones and hydrazones [10] as the antifungal agents against *A. flavus* and *C. cladosporioides* was demonstrated. An interaction of the equimolar amounts of 4(5)-imidazole-carboxyaldehyde and 4-(1*H*-imidazol-1-yl) benzaldehyde (11) and 4-(1*H*-imidazol-1-yl) acetophenone (12) in the presence of thiosemicarbazides in methanol provided thiosemicarbazone derivatives (13 a-b, 14 a-h). The reaction mixture was stirred for 6 h, cooled to the r.t., the resulting solid was filtered off, washed with ethanol and ether, and dried in vacuum.



Imidazolyl hydrazone derivatives (15 a-d, 16 a-j) were synthesized by the reaction of an equimolar dose (2 mmol) of 4(5)-imidazole-carboxyaldehyde and 4-(1*H*-imidazol-1-yl)benzaldehyde or 4-(1*H*-imidazol-1-yl)hydrazide in the presence of hydrazide in methanol, upon adding 3 drops of acetic acid as a catalyst [10]:



A simultaneous condensation of α -diketones and aldehydes in the presence of ammonia or ammonium salts (the Debus-Radziszewski synthesis) is one of the oldest, most versatile, and frequently used methods for the synthesis of imidazole derivatives. This simple synthetic method is widely used for obtaining chromophores - 2,4,5-triarylimidazole derivatives, which are used as an optical carrier for data storage or switching in modulating devices. There are possible two principal orientations to generate Y-shaped imidazole chromophores (17) as shown bottom. The first class of chromophores (D- π -IM-(π -A)₂ systems) are generated by the donor which is appended through an additional π -linker (aryl) to the imidazole C₂, completed with two peripheral acceptors linked at the imidazole C₄/C₅ positions. The second class (A- π -IM-(π -D)₂ systems) possesses one acceptor and two donors in the reversed orientation [11-15].

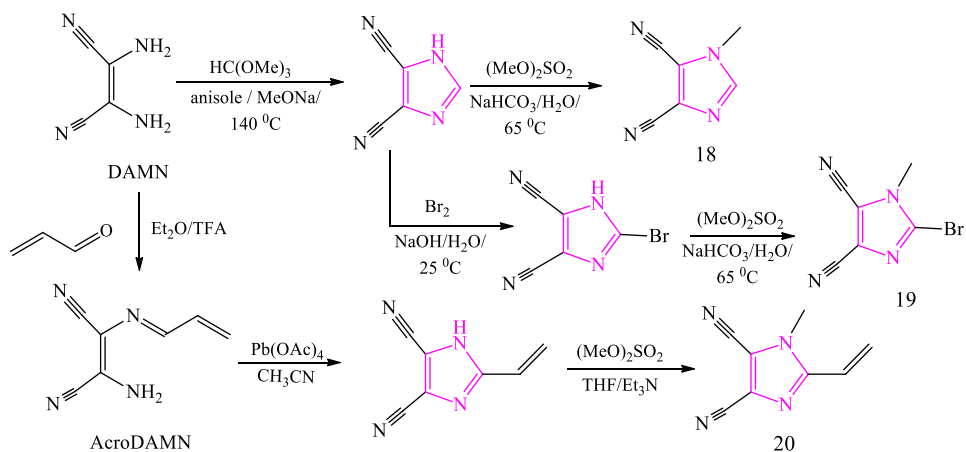


17 D = NMe₂, OMe, H

A = NO₂, SO₂, CN

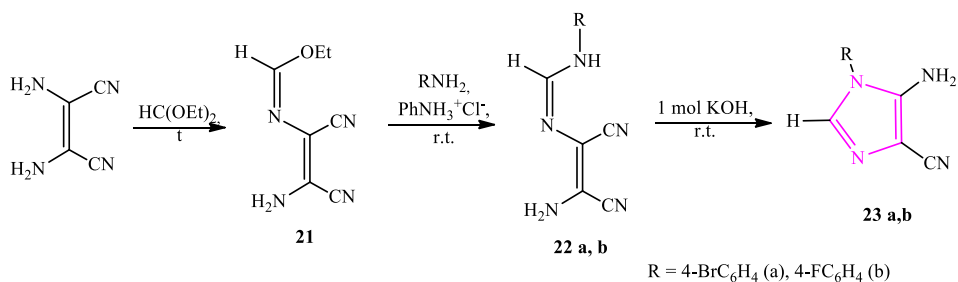
R = H, alkyl, aryl, etc.

It turned out that the synthesis of 4,5-dicyanimidazole “opened” a convenient preparative way of obtaining diverse imidazole derivatives as popular components with the acceptor properties. 1-Methylimidazole-4,5-dicarbonitrile (18), 2-bromo-1-methylimidazole-4,5-dicarbonitrile (19), and 1-methyl-2-vinylimidazole-4,5-dicarbonitrile (20), which were both acceptor fragments and donors, expanding π -conjugated bonds, were obtained in different reactions from diaminomaleonitrile (DAMN) [16–17].



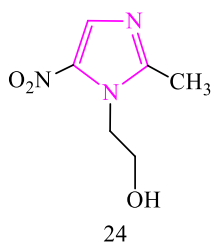
Significant contributions to obtaining imidazole-containing chromophores with excellent thermal stability in the guest environment (the host systems), and good miscibility with high-performance polymers, were made by Bu X.R. et al. [18-21]. Besides, the fragments of thiophene or thiazole were introduced into the structure of the synthesized imidazoles. The studies in the field of imidazole chromophores were continued in the works [22–26], where it was shown that the nitro-, dimethylamino-groups performed the function of an acceptor and a donor, in polarizing the π -bonds with the release of blue light.

Imidazole derivatives were synthesized as synthons for obtaining purines, widely used in the pharmaceutical industry[27]:

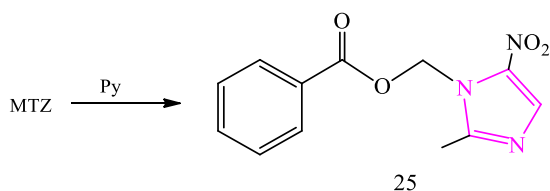


New 5-amino-1-phenyl-1H-imidazole-4 carbonitriles (23 a-b) were formed during the cyclization of formamidine in the presence of a strong base KOH by way of multi-stage synthesis, including the stage of interaction of ethanol with phenylalanine in the molar ratio of 1:1 into new formamidines (22 a-b). And then the reaction followed by their interaction with the primary amines upon the catalysis by hydrochloride of ethyl (Z) -N-(2-amino-1,2-dicyaninyl) aniline formimide (21). Purines were further obtained by treating 5-amino-1-phenyl-1H-imidazole-4 carbonitriles with ammonia.

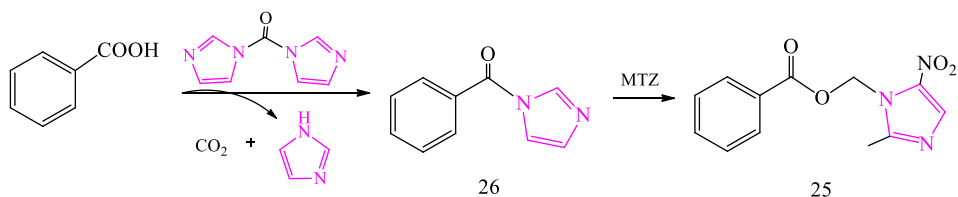
The preparation metronidazole refers to 5-nitroimidazoles (24), and has a wide spectrum of activity against anaerobic microorganisms[28]:



Its use may result in changing the patients' taste sensations, including a "metallic" taste. In order to eliminate this shortcoming, benzoylmetronidazole (HPLC)(25) was created by way of a two-stage synthesis from metronidazole (MTZ)[29]:

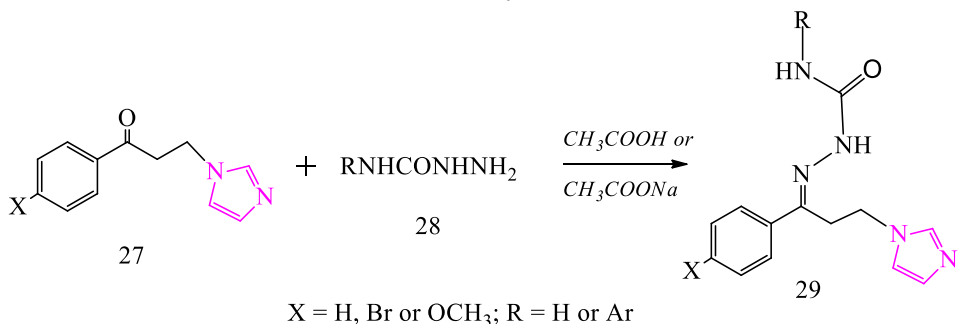


An alternative method for obtaining MTZ included carrying out the two consecutive one-pot steps through the formation of benzoylimidazole (26) with the use of N,N-carbonyldiimidazole:

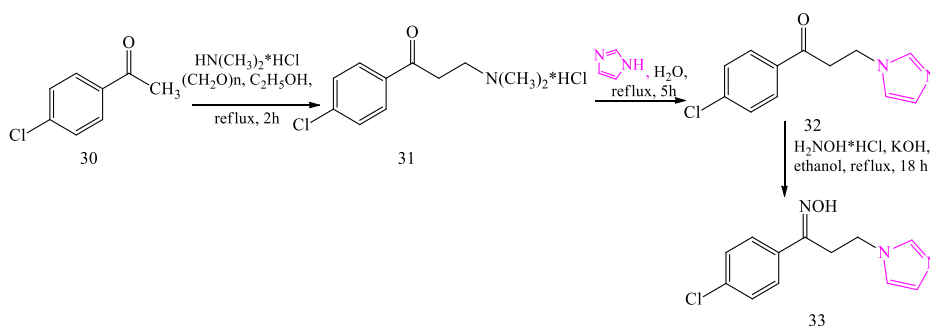


Huang Q., et al. [29] found that the by-product of the first stage, imidazole, played the role of a catalyst, contributing to obtaining the target benzoylmetronidazole. Besides, it was shown that β -cyclodextrin could be a pharmaceutical solvent for benzoylmetronidazole, and could improve its bioavailability, since it was found that the solubility of benzoylmetronidazole ($S=0.1435$ g/l) in water with the formation of 1:1 benzoylmetronidazole/ β -cyclodextrin complexes significantly, by 9.7 times, ($S=1.3881$ g/l), increased its solubility.

Alkylimidazole anticonvulsants (nafimidone and denzymol), containing both the imidazole fragments and arylsemicarbazone pharmacophores, and arylsemicarbazone antacids [30-32], related to the derivatives of (2*E*)-2-[3-(1*H*-imidazol-yl)-1-phenylpropylidene]hydrazine-carboxamide (29) [33]. The compounds were synthesized by the interaction of the solutions of the corresponding ketones (27) in acetic acid or sodium acetate in ethanol for 18 h with semicarbazide and/or semicarbazide hydrochloride (28):

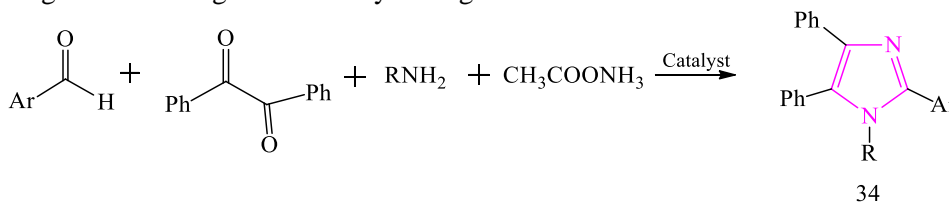


Attia M.I. et al. [34] proposed to synthesize the Mannich base (31) for obtaining antifungal agents by the reaction of 4-chloroacetophenone (30) with paraformaldehyde, dimethylamine hydrochloride with the addition of a catalytic amount of hydrochloric acid. Further, imidazole was alkylated with the obtained Mannich base (31) in water for 5 h. The oxime (33) was obtained by the reaction of imidazole-ketone (32) with hydroxylamine hydrochloride and potassium hydroxide in ethanol.



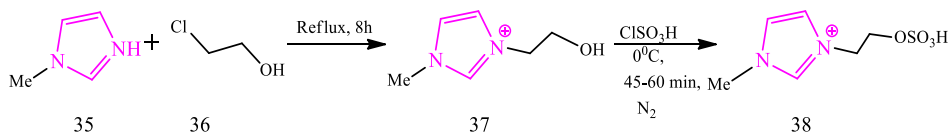
An interest in the chemistry of tetrasubstituted imidazoles was aroused due to their wide range of pharmacological properties - they were structural fragments of the preparations for the treatment of psychosis, anxiety, depression, attention deficit, memory disorders, cognitive impairment, appetite disorders, obesity etc.[34].

The synthesis of tetrasubstituted imidazole derivatives was carried out only under the catalytic conditions [35]. The condensation of benzyl, benzylamine, benzaldehyde, and ammonium acetate was carried out in many solvents in the presence of various amounts of catalyst $K_7Na_3P_2W_{18}Cu_4O_{68}$. But when the reaction was carried out without a solvent at $140^\circ C$, imidazole 1,2,4,5-tetraazole (34) was obtained with the yield of 92%. As a result of the study of the fungicidal action of substance against 9 strains of phytopathogen fungi, compound was identified with a high level of fungicidal activity in for glioma cells.

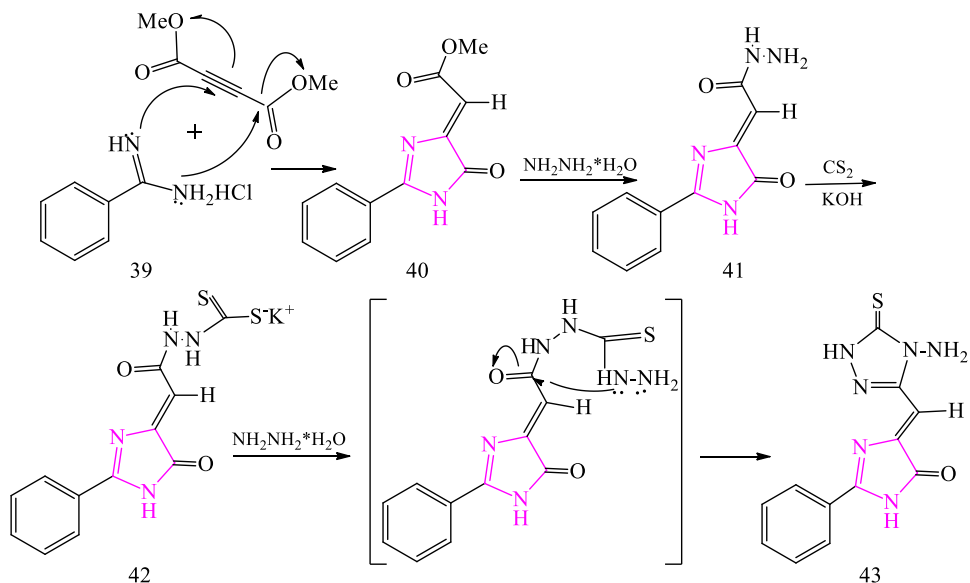


The research chemists under the leadership of Ali Javid [36] carried out this reaction in the presence of the Preisler catalyst ($H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$), and 1,2,4,5-tetrasubstituted imidazoles (34) were obtained with the yield of 48-97%.

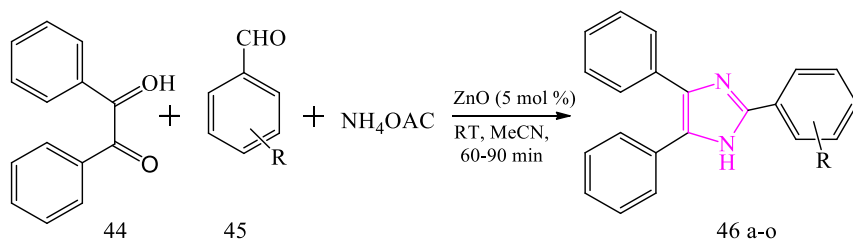
To obtain biologically active substances, imidazoles were synthesized under the conditions of the Biginelli reaction in the presence of the Bronsted acids [37]. Thus, 1-methylimidazole (35) and 2-chloroethanol (36) were subjected to chloroformation by dropping 97% stoichiometric amount of chlorosulfonic acid (37) at $0^\circ C$ for 45–60 min in vacuum to form 1-methyl-3-(2-hydroxyethyl)imidazole chloride (38):



The paper [38] described the synthesis of new imidazole and triazole derivatives with antifungal, antibacterial, antiparasitic, hypocholesterolemic, hypotensive, and anti-inflammatory activities. Benzimidinium chloride (39) was mixed with dimethylacetylenedicarboxylate (DMAD) in methanol. After heating the mixture, 2-phenyl-4-methoxycarbonylmethylene-1(3*H*)-imidazol-5-one (40) was formed. The latter reacts with hydrazine hydrate in methanol to yield 2-phenyl-4-hydrazinecarbonylmethylene-1(3*H*)-imidazol-5-one (41). Carbon disulfide and potassium hydroxide were added to 2-phenyl-4-hydrazinecarbonylmethylene-1(3*H*)-imidazol-5-one (41) in ethanol to synthesize *N*-[(2-phenyl-1(3*H*)-imidazol-5-on-4-ylidene)acetyl]hydrazine potassium carbodithioate (42). Following this, carbodithioate without further purification, and hydrazine hydrate in water refluxed while stirring to furnish 4-(4-amino-5-thioxo-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-3-ylmethylene)-2-phenyl-1(3*H*)-imidazol-5-one (43).

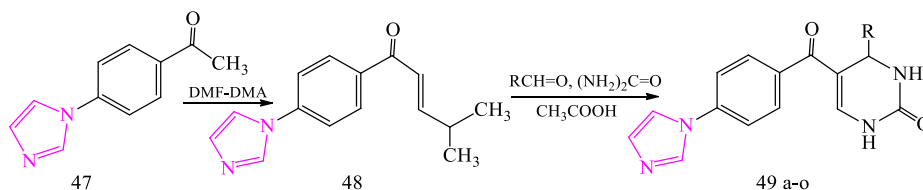


An accelerated and improved one-pot synthesis of 2,4,6-triphenyl-1*H*-imidazoles (46 a-o) was carried out by the reaction of benzyl (44), aromatic aldehydes (45), and ammonium acetate (NH_4OAc) in the presence of ZnO . The indicated route of synthesis represented an environmentally friendly, sparing reaction, leading within a short time to new imidazole derivatives with the yield of 60-93% [40].



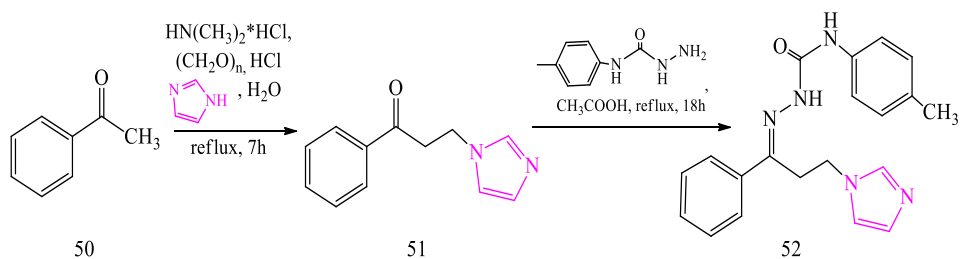
R=H (a); R=4-Me (b); R=4-Br (c); R=2-Cl (d);
 R=4-Cl (e); R=3-NO₂ (f); R=2-OH (g); R=4-OMe (h);
 R=4-OH (i); R=3,4-(OMe)₂ (j); R=2-NO₂ (k);
 R=4-NO₂ (l); R=2-F (m); R=4-F (n); R=2-Me (o)

The compounds, containing two important frameworks, imidazole and dihydropyrimidinone, looked attractive from the point of view of the therapeutic potential. Bhat M.A. et al. [41] synthesized imidazole derivatives of dihydropyrimidinone. (2E)-1-[4-(1*H*-Imidazol-1-yl)phenyl]-4-methylpent-2-en-1-one (48) was synthesized by refluxing 1-[4-(1*H*-imidazol-1-yl)phenyl]ethan-1-one (47) with dimethylformamide-dimethylacetal (DMF-DMA) for 12 h without a solvent. Further, dihydropyrimidinone derivatives (49 a-o) with an imidazolyl fragment were obtained by the interaction of the obtained enaminone with urea and various substituted benzaldehydes in the presence of glacial acetic acid.

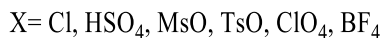
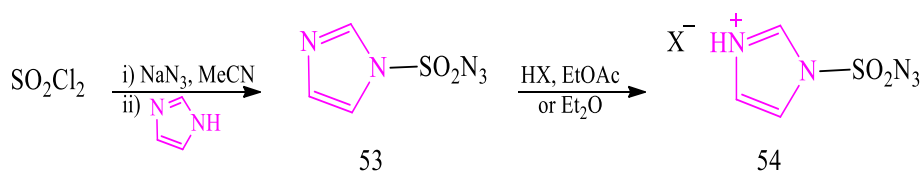


R=C₆H₅ (a); R=2-NO₂-C₆H₄ (b); R=4-NO₂-C₆H₄ (c); R=3-NO₂-C₆H₄ (d);
 R=4-Cl-C₆H₄ (e); R=2,4-(Cl)₂-C₆H₃ (f); R=2-OCH₃-C₆H₄ (g);
 R=4-OH-C₆H₄ (h); R=3-OH-C₆H₄ (i); R-OCH₃-C₆H₄ (j); R=2,4,5-(OCH₃)₃-C₆H₂ (k);
 R=2,3,4-(OCH₃)₃-C₆H₂ (l); R=3,4,5-(OCH₃)₃-C₆H₂ (m);
 R=2,4,6-(OCH₃)₃-C₆H₂ (n); R=3,4-(OCH₃)₂-C₆H₃ (o)

To obtain the preparations for the treatment of neurological disorders, (2E)-2-[3-(1*H*-imidazol-1-yl)-1-phenylpropylidene]-N-(4-methylphenyl)hydrazinecarboxamide (52) was synthesized by the interaction of N-(4-methylphenyl)hydrazine-carboxamide, which obtained from acetophenone (50), with 3-(1*H*-imidazol-1-yl)-1-phenylpropan-1-one (51) in the presence of glacial acetic acid in alcohol [42].

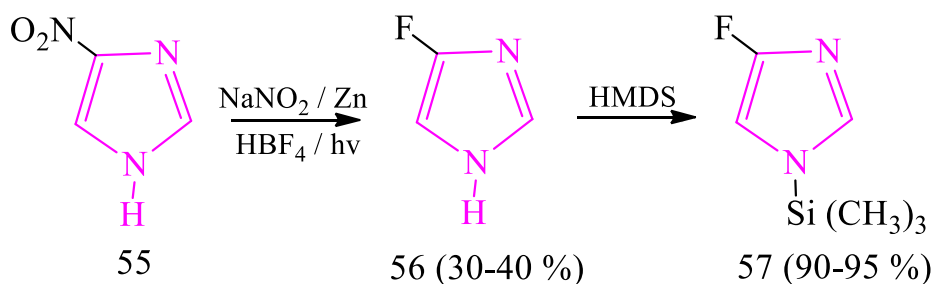


It was found that imidazole-1-sulfonylazide hydrochloride [43] was an effective reagent, sensitive to shocks, heat, and friction. It was shown that imidazole-1-sulfonyl azide (53) was easily formed by adding an equimolar amount of sodium azide in acetonitrile to sulfonyl chloride, followed by dropping 2 moles of imidazole into the reaction mixture. The salts (54) of the target product were obtained by the reaction of the corresponding acid in ethyl acetate or diethyl ether:

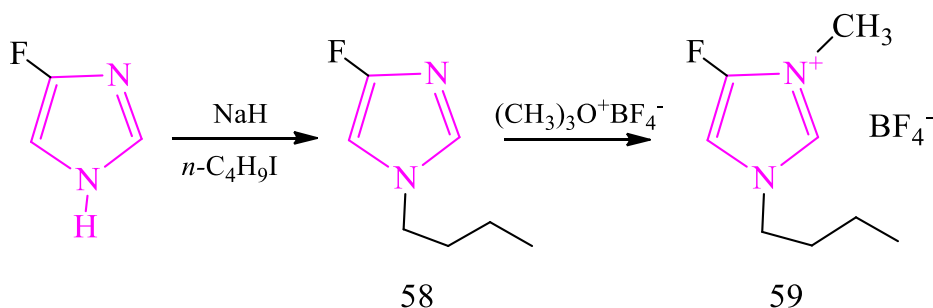


A review of the chemistry of fluoroimidazoles and their heteroannulated derivatives was published in 2014 by Nossova et al. [44]. The review considered the syntheses, chemical properties, biological significance, and other properties of the fluoroimidazole class of heterocycles.

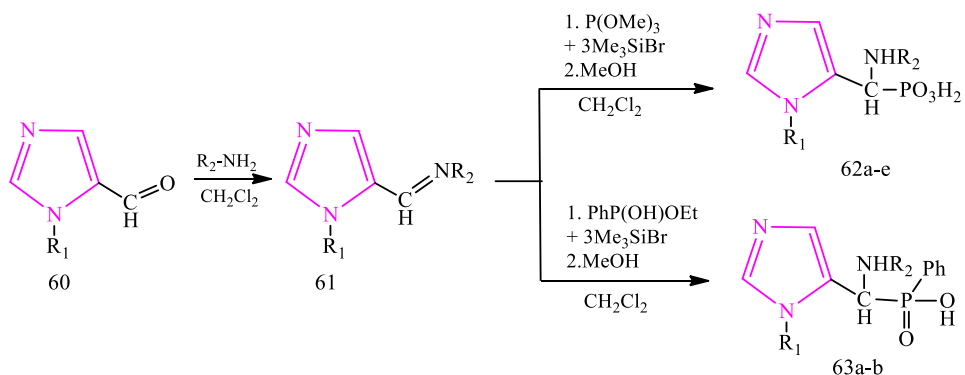
For the studies [45], aimed at changing the basicity of the axial ribonucleoside coenzyme residue, 5'-deoxyadenosylcobalamine, a fluoroimidazole-substituted ribonucleoside was synthesized. The choice of fluoroimidazole as a heterocyclic component of the ribonucleoside was necessitated by the requirement to a fragment, which could be easily glycosylated into a ribosyl unit. 4-Fluoro-N-trimethylsilylimidazole (57) acted as the required heterocyclic component. The latter was obtained by the reduction-diazotization of 4-nitro-1*H*-imidazole (55) with the NaNO₂/Zn mixture, followed by the photolysis in the presence of aqueous tetrafluoroboric acid to form 4-fluoro-1*H*-imidazole (56) with the yield of 30–40%. The fluorine derivative was treated with hexamethyldisilazide (HMDS) /reflux for 10 h to yield the desired N-TMS derivative (90–95%) as an intermediate product for glycosylation.



Lingsheid Y., Paul M., Breohl A., Giernoth R. proposed a scheme for obtaining the fluoroimidazole analogues [46]. 1-Butyl-4-fluoro-1*H*-imidazole (58) was obtained by deprotonation, using sodium hydride in *N,N*-dimethylformamide, followed by alkylation with 1-iodobutane. The process proceeded selectively. The subsequent treatment of *N*-butylfluoroimidazole with trimethyloxonium fluoroborate in dichloromethane resulted 1-butyl-4-fluoro-3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium tetrafluoroborate (BMIMBF₄) (59) in an ionic liquid:

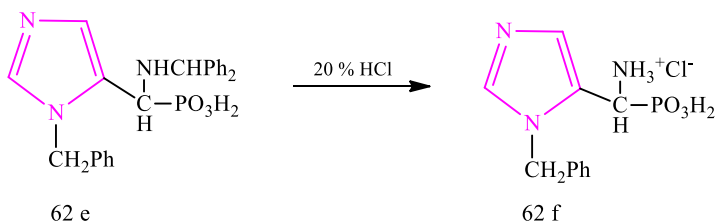


With the purpose to obtain new biologically active imidazole derivatives, and test their binding ability in relation to metal ions, Boduszek et al. [47-49] synthesized a number of imidazole-containing aminophosphonic and aminophosphinic acids, proving that imidazole aldehydes (60) reacted with the primary amines with the formation of the corresponding aldimines (61). The aldimines (61) reacted without isolation with a mixture of trimethyl phosphite (or ethylphenyl phosphinate) and bromotrimethylsilane to form phosphonic (or phosphinic) silylated intermediates, which, after treating with methanol yielded the final aminophosphonic (62 a-e) or aminophosphinic acid (63 a-b).

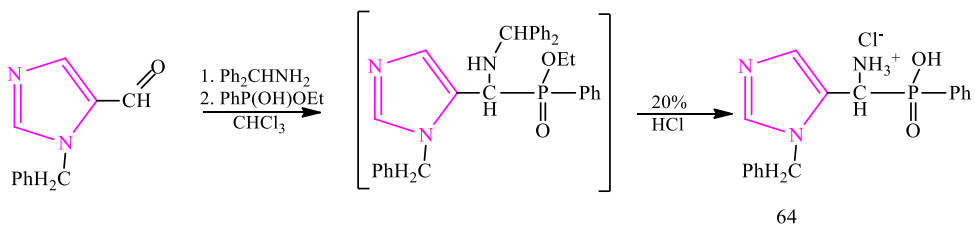


$\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{CH}_2\text{Ph}$ (a); $\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{R}_2 = \text{CH}_2\text{Ph}$ (b); $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{Bu}$ (c);
 $\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{R}_2 = \text{Bu}$ (d); $\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{Ph}$, $\text{R}_2 = \text{CHPh}_2$ (e)

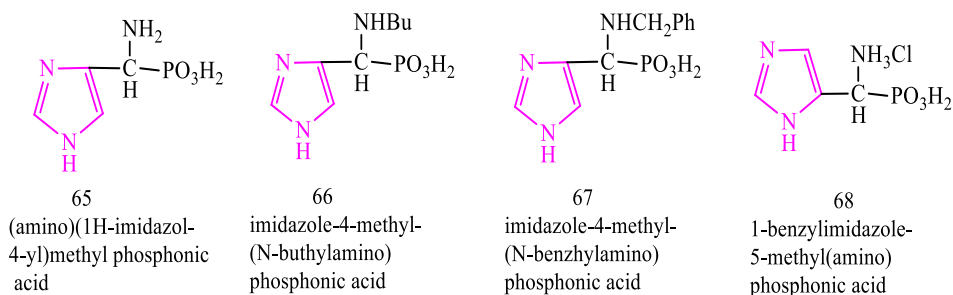
1-Benzylimidazole-5-(amino)methylphosphonic acid (62f) was obtained by heating the N-benzidryl derivative (62e) with hydrochloric acid. During the hydrolysis, the benzhydyl group was removed, forming aminophosphonic acid (62 f) in the form of a hydrochloride.



1-Benzylimidazole-5-(amino)methylphosphinic acid (64) was obtained in the one-pot reaction as shown below:

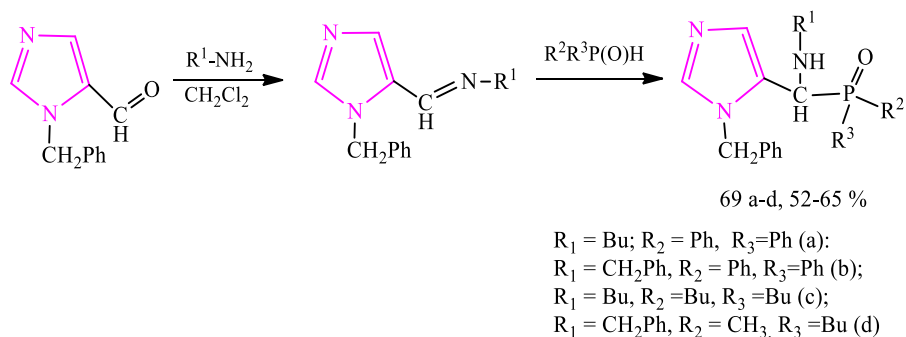


Sobek et al. [50] showed, using the potentiometric titration and spectroscopic data, that the introduction of imidazole into the aminophosphonate fragments (65-68) resulted in a very powerful ligand for Cu (II) and Ni (II) ions, and also increased anantimetabolites activity of the modified molecules.

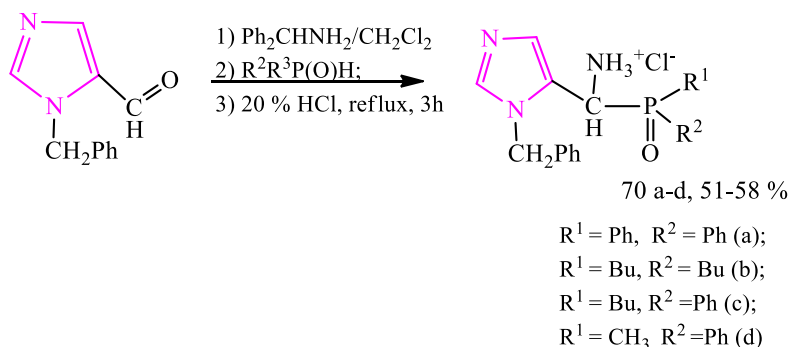


It was established that the phosphonic function was the main donor system in the media with pH below 6, and above this pH value the ligand was coordinated with a metal ion, with the participation of nitrogens of the amino and imidazole groups.

The authors [51] studied the effect of the imidazole fragment in 1-benzylimidazole-5-carboxaldehyde with the primary amines, with the formation of the corresponding aldimines, using the standard procedure under the mild conditions, followed by the reaction of aldimines with phosphine oxides at the r.t. in the inert solvent (CH_2Cl_2) to obtain imidazole aminophosphine oxides (69 a-d) in high yields:

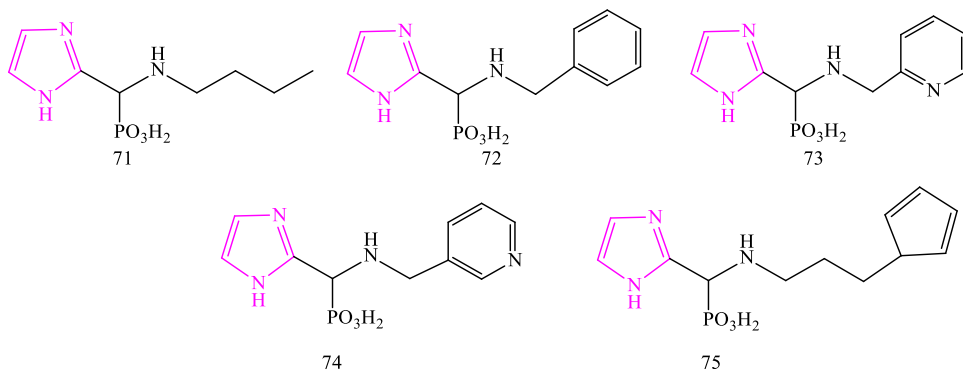


It was established that the use of benzhydramine (Ph_2CHNH_2) in the reaction with an aldehyde made it possible to obtain some imidazolaminophosphine oxides with a free amino group. The benzhydryl group in the intermediate N-benzhydryl derivatives (70 a-d) were removed by the hydrolysis with hydrochloric acid, resulting in the final products in the form of hydrochlorides.



Some of the synthesized imidazolamine phosphine oxides were studied as new binding reagents for the transition metal ions [51].

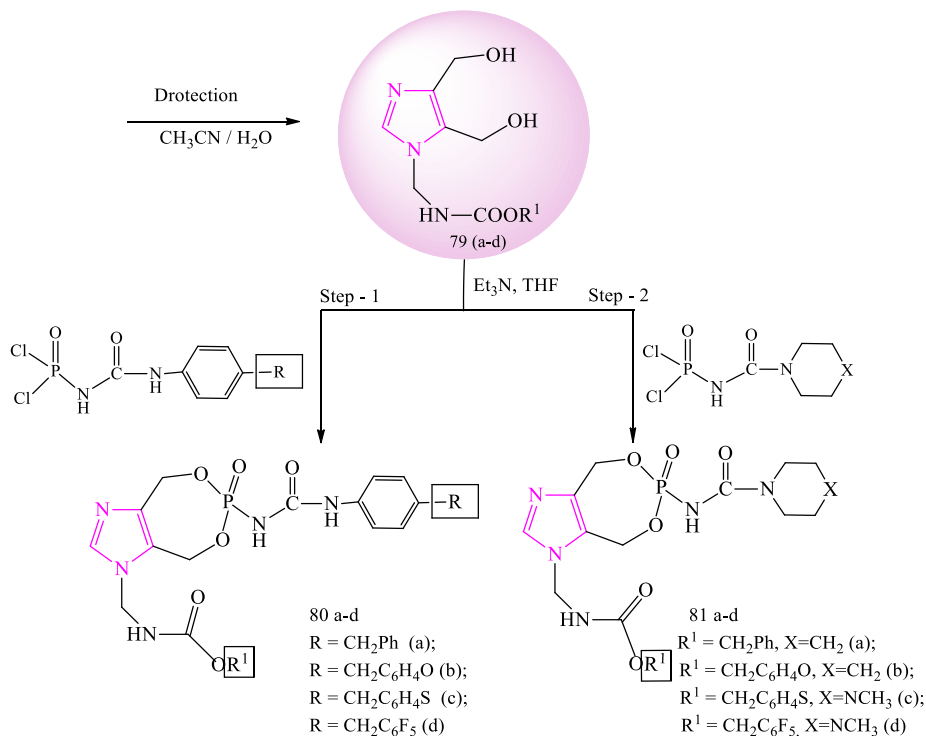
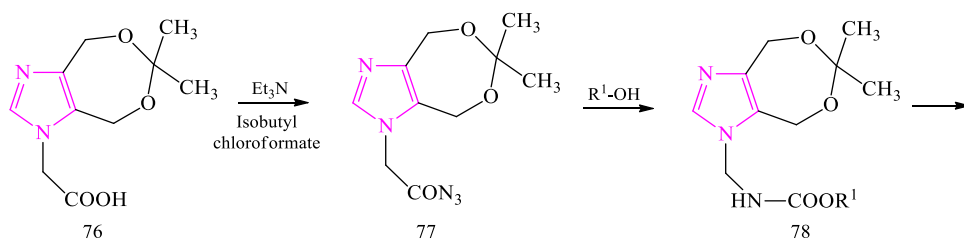
It was shown [52–55], that the presence of the imidazole ring made phosphonates (71-75) much more effective chelating ligands with nickel (II) ions than the previously developed 4-substituted imidazoles. Further, M. Pirkosz et al. [62] studied the solutions of Cu (II) and Ni (II) complexes of a new N-substituted imidazol-2-yl (amino)methylphosphonate for using as a chelating agent in the analytical chemistry, for the industrial purification, removal of toxic metal ions from the environment, or as the inhibitors of corrosion.



The study [56] showed, that the introduction of pyridine as an additional donor into the side chain further increased a binding capacity of the ligand. The efficiency of this compound was due to the chelation of metal ions through the nitrogens of imidazole, imino group and pyridine.

It is well known that imidazole derivatives have a wide spectrum of pharmacological activity, including valuable vasodilators and vasoconstrictors [57]. The chemistry of nitrogen-containing heterocyclic phosphorus compounds attracts great attention of chemists due to their wide range of application in agriculture, medicine and industry. For example, the authors [58] synthesized imidazole substituted carbamate ureido/carboxamides via the Curtius rearrangement. These newly synthesized compounds were showed antibacterial

and antifungal activities. The antibacterial activity of carbamates containing imidazole ureas/caboxamides dioxaphosphepinoes were screened against the *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cerus* and *Escherichia coli*. Antifungal activity of compounds were screened against *Aspergillus niger* and *Candida albicans*. Ketoconazole and Amoxicillin are tested as references compound to compare the activities.



3. Conclusion

The performed analysis of the literature shows that imidazole derivatives are widely used in various fields as the medicinal preparations against microbes and bacteria, for the treatment of the nervous system diseases, seizures, etc., as well as anti-corrosion agents and dyes, catalysts, polymerizing agents, herbicides, fungicides, etc.

The most important step in this search is the targeted synthesis of the substances with the pre-set practically useful properties, associated with the identification issues, physicochemical characteristics and biological activity. Thanks to the modern modifications of the classical methods of obtaining, the range of new practically useful substances in the series of imidazole derivatives is significantly expanded and replenished.

The studies in the field of searching for new highly effective preparations among imidazoles is relevant, and is being intensively developed.

Funding: Funding for this research was financially supported by the Grant from Committee of Science of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan [Chief of Grant Yu V.K. AP 08856051]

Conflict of Interest: No conflict of interest.

ИМИДАЗОЛ ТУЫНДЫЛАРЫ ХИМИЯСЫНЫҢ БОЛАШАҒЫ (ШОЛУ)

Қалдыбаева А.Б.^{1,2}, Малмакова А.Е.¹, Ю В.К.¹, Неборак Е.В.³

¹«Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдарының институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

²әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

³Ресей халықтар достастығы университеті, Мәскеу, Ресей

E-mail: altin_28.94@mail.ru

Түйіндеме. *Кіріспе.* Жаңа тиімді отандық фармакологиялық препараттарды құру мәселесі, оның ішінде «жасыл химия» қағидаттарын сақтай отырып, биологиялық белсенді заттарды алу әдістерін әзірлеу химия ғылымын дамытудың басым бағыттарының бірі болып табылады. Сәтті эксперименттік ізденістің кепілі биологиялық белсенділік потенциалы бар бастапқы молекуланы таңдау. Имидазол туындылары медициналық химияда ерекше орын алады. Имидазол циклі гистамин, биотин, кейбір алкалоидтар және нуклеин қышқылдары сияқты табиғи қосылыстардың бөлігі және дәрілік заттардың құрылымдық фрагменті болып есептеледі. Бұл шолудың мақсаты міндетті имидазол циклі бар биологиялық белсенді молекулаларды алу жолына баса назар аударатын, имидазол туындыларының химиясы бойынша жарияланымдарды талдау. *Зерттеу нысандары:* имидазол туындылары. *Нәтижелері.* Имидазол туындыларын синтездеу жолдары ұсынылған, сонымен қатар 2000 жылдан бастап ғылыми және ғылыми-техникалық әдебиеттерде жарияланған дәрілік химия, ауыл шаруашылығы және басқа салалар үшін қызығушылық тудыратын қосылыстар келтірілген. *Қорытынды.* Имидазол туындылары арасында жаңа жоғары тиімді препараттарды іздеу саласындағы зерттеулер өзекті және мақсатты. Бұл ізденістің маңызды кезеңі-берілген пайдалы қасиеттері бар заттардың бағытталған синтезі. Өндірудің классикалық әдістерінің заманауи модификацияларының арқасында имидазол туындылары қатарында іс жүзінде жаңа пайдалы заттардың ауқымы едәуір кеңейеді және толықтырылады.

Түйінді сөздер: имидазол, имидазол туындылары, синтез, құрылыс, биологиялық белсенділік.

*Қалдыбаева Алтынай
Бекболқызы*

PhD, ғылыми қызметкер, оқытушы

*Малмакова Айгуль
Ербосыновна*

PhD, жетекші ғылыми қызметкер

*Ю Валентина
Константиновна*

Химия ғылымдарының докторы, бас ғылыми қызметкер

*Неборак Екатерина
Владиславовна*

PhD, доцент-зерттеуші

ПЕРСПЕКТИВЫ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛА (ОБЗОР)**Қалдыбаева А.Б.^{1,2}, Малмакова А.Е.¹, Ю В.К.¹, Неборак Е.В.³**¹АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан²Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан³Российский университет дружбы народов, Москва, РоссияE-mail: altin_28.94@mail.ru

Резюме. *Введение.* Проблема создания новых эффективных отечественных фармакологических препаратов, включая разработку методов получения биологически активных веществ со соблюдением принципов «зеленой химии», входит в число приоритетных направлений развития химической науки. Выбор исходной молекулы, несущий потенциал биологической активности, служит гарантом успешного экспериментального поиска. Производные имидазола занимают уникальное место в медицинской химии. Имидазольный цикл входит в состав природных соединений, таких как гистамин, биотин, некоторые алкалоиды и нуклеиновые кислоты, и является структурным фрагментом лекарственных препаратов. Анализ публикаций по химии производных имидазола с акцентом на пути получения биологически активных и других практически полезных молекул с обязательным имидазольным циклом определен как *цель* данного обзора. *Объекты исследования:* производные имидазола. Приведены примеры путей синтеза производных имидазола, а также представлены соединения, представляющие интерес для медицинской химии, сельского хозяйства и других областей, опубликованных в научной и научно-технической литературе с 2000 г. *Заключение.* Исследования в области поиска новых высокоэффективных препаратов среди производных имидазола актуальны и перспективны. Важнейшим этапом этого поиска является направленный синтез веществ с заданными практически полезными свойствами. Благодаря современным модификациям классических методов получения значительно расширяется и пополняется круг новых практически полезных веществ в ряду производных имидазола.

Ключевые слова: имидазол, производные имидазола, синтез, строение, биологическая активность

<i>Қалдыбаева Алтынай Бекболқызы</i>	<i>PhD, научный сотрудник, преподаватель</i>
<i>Малмакова Айгуль Ербосыновна</i>	<i>PhD, ведущий научный сотрудник</i>
<i>Ю Валентина Константиновна</i>	<i>доктор химических наук, главный научный сотрудник</i>
<i>Неборак Екатерина Владиславовна</i>	<i>PhD, доцент-исследователь</i>

Список литературы

- Schiltz G.E. Use of carbonyl derivatives for heterocyclic synthesis. *Comprehensive Organic Synthesis*, **2014**, 6, No. 2, 555-572. DOI: 10.1016/B978-0-08-097742-3.00621-2
- Narasimhan B., Sharma D., Kumar P. Biological importance of the imidazole nucleus in the new millennium. *Med. Chem. Res.*, **2011**, 20, 1119–1140. DOI: 10.1007/s00044-010-9472-5
- Reddy P.V., Kiran Y.B., Reddy C.D., Reddy C.D. Synthesis and antimicrobial activity of novel phosphorus heterocycles with exocyclic P-C link. *Chem. Pharm. Bull.*, **2004**, 52, 307-310. DOI: 10.1002/chin.200433191
- Abdel-Hafez S.H. Selenium containing heterocycles: Synthesis, anti-inflammatory, analgetic and anti-microbial activities of some new 4-Cyanopyridazine-3(2H)selenone derivatives. *Eur. J. Med. Chem.*, **2008**, 43, 1971-1977. DOI: 10.1016/j.ejmech.2007.12.006
- Mittal A. Synthetic nitroimidazoles: Biological activities and mutagenicity relationships. *Sci. Pharm.*, **2009**, 77, 497-520. DOI:10.3797/scipharm.0907-14
- Yu V., TenA., Baktybayeva L., Sagatbekova I., Praliyev K., Zolotareva D., Seikhanov T., Zazybin A. Synthesis and biological evaluation of 1,3,8-triazaspiro[4.5]decane-2,4-dione derivatives as myelostimulators. *J. Chem.*, **2018**, Article ID 7346835. DOI: 10.1155/2018/7346835
- Malmakova A.Ye., Yu V.K., Praliyev K.D., Kaldybayeva A.B., Amirkulova M.K., Kadyrova

D.M. Synthesis, structure, and biological activity of novel bispidine derivatives. *Int. J. Appl. Pharm.*, **2021**, *13*, Special issue 1, 69-74. DOI: 10.22159/ijap.2021.v13s1.Y1013

8. Zhumakova S.S., Malmakova A.E., Yu V.K., Praliev K.D., Iskakova T.K., Ten A.Yu., Amirkulova M.K., Kadyrova D.M., Satpaeva E.M., Seilkhanov T.M.. Structure—activity relationship of local anesthetics based on alkynylpiperidine derivatives. *Pharm. Chem. J.*, **2021**, *54*, No. 12, 1209-1214. DOI: 10.1007/s11094-021-02345-9

9. Liang F., Li Sh., Lindsay S., Zhang P. Synthesis, physicochemical properties, and hydrogen bonding of 4(5)-substituted 1-*H*-imidazole-2-carboxamide, a potential universal reader for DNA sequencing by recognition tunneling. *Chemistry*, **2012**, *18*, No. 19, 5998–6007. DOI:10.1002/chem.201103306

10. Reis D.C., Recio Despaigne A.A., Silva J.G., Silva N.F., Vilela C.F., Mendes I.C., Takahashi J.A., Beraldo H. Structural studies and investigation on the activity of imidazole-derived thiosemicarbazones and hydrazones against crop-related fungi. *Molecules*, **2013**, *18*, 12645-12662. DOI: 10.3390/molecules181012645

11. Kulhanek J., Bures F., Mikysek T., Ludvik J., Pytela O. Imidazole as a central π -linkage in Y-shaped push–pull chromophores. *Dyes Pigm.*, **2011**, *90*, 48–55. DOI: 10.1016/j.dyepig.2010.11.004

12. Ren J., Wang S.M., Wu L.F., Xu Z.X., Dong B.H. Synthesis and properties of novel Y-shaped NLO molecules containing thiazole and imidazole chromophores, *Dyes Pigm.*, **2008**, *76*, 310–314. DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.09.003

13. Dierschke F., Mullen K. Blue emission of a soluble poly(*p*-phenylene) with a cross-conjugated bisimidazole-based chromophore. *Macromol. Chem. Phys.*, **2007**, *208*, 37–43. DOI: 10.1002/macp.200600412

14. Kulhanek J., Bures F., Pytela O., Mikysek T., Ludvik J. Imidazole as a donor/acceptor unit in charge-transfer chromophores with extended π -linkers. *Chem.: Asian J.*, **2011**, *6*, 1604–1612. DOI: 10.1002/asia.201100097

15. Batista R.M., Costa S.P., Belsey M., Lodeiro C., Raposo M.M. Synthesis and characterization of novel (oligo)thienyl-imidazo-phenanthrolines as versatile π -conjugated systems for several optical applications. *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 9230–9238. DOI: 10.1016/j.tet.2008.07.043

16. Johnson D.M., Rasmussen P.G. An improved synthesis of 2-vinyl-4,5-dicyanoimidazole and characterization of its polymers. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 8597–8603. DOI: 10.1021/ma000779x

17. Kulhanek J., Bures F., Pytela O., Mikysek T., Ludvik J., Ruzicka A. Push-pull molecules with a systematically extended π -conjugated system featuring 4,5-dicyanoimidazole // *Dyes Pigm.*, **2010**, *85*, 57–65. DOI: 10.1016/j.dyepig.2009.10.004

18. Santos J., Mintz E.A., Zehnder O., Bosshard C., Bu X.R., Gunter P. New class of imidazoles incorporated with thiophenevinyl conjugation pathway for robust nonlinear optical chromophores. *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 805–808. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)02143-2

19. Bu X.R., Van Derveer D., Santos J., Hsu F.L., Wang J., Bota K. Crystal Structure of 4,5-Bis(4-dimethylaminophenyl)-2-(4-nitrophenyl)imidazole. *Anal. Sci.*, **2003**, *19*, 469–470. DOI: 10.2116/analsci.19.469

20. Feng K., Boni L., Misoguti L., Mendonca C.R., Meador M., Hsu F.L., Bu X.R. Y-shaped two-photon absorbing molecules with an imidazole–thiazole core. *Chem. Commun*, **2004**, *10*, 1178–1180. DOI: 10.1039/B402019G

21. Feng K., Hsu F.L., Van Derveer D., Bota K., Bu X.R. Tuning fluorescence properties of imidazole derivatives with thiophene and thiazole. *J. Photochem. Photobiol.*, **2004**, *165*, 223–228. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2004.03.021

22. Fang Z., Wang S., Zhao L., Xu Z., Ren J., Wang X., Yang Q. A novel polymerizable imidazole derivative for blue light-emitting material. *Mater. Lett.*, **2007**, *61*, 4803–4806. DOI: 10.1016/j.matlet.2007.03.038

23. Yan Y.X., Sun Y.H., Tian L., Fan H.H., Wang H.Z., Wang C.K. Tian Y.P., Tao X.T., Jiang M.H. Synthesis, characterization and optical properties of a new heterocycle-based chromophore. *Opt. Mater.*, **2007**, *30*, 423–426. DOI: 10.1016/j.optmat.2006.11.073

24. Yan Y.X., Fan H.H., Lam C.K., Huang H., Wang J., Hu S., Wang H.Z., Chen X.M. Synthesis, structures, and two-photon absorption properties of two new heterocycle-based organic chromophores. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2006**, *79*, 1614–1619. DOI: 10.1246/bcsj.79.1614

25. Zhang M., Li M., Zhao Q., Li F., Zhang D., Zhang J., Yi T., Huang C. Novel Y-type two-photon active fluorophore: synthesis and application in fluorescent sensor for cysteine and homocysteine. *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 2329–2333. DOI: 10.1016/j.tetlet.2007.01.158

26. Velusamy M., Hsu Y.C., Lin J.T., Chang C.W., Hsu C.P. 1-Alkyl-1*H*-imidazole-based dipolar organic compounds for dye-sensitized solar cells. *Chem.: Asian J.*, **2010**, *5*, 87–96. DOI: 10.1002/asia.200900244
27. Yahyazadeh A., Habibi F. Synthesis and characterization of 9-phenyl-9*H*-purin-6-amines from 5-amino-1-phenyl-1*H*-imidazole-4-carbonitriles. *E-J. Chem.*, **2007**, *4*, No. 3, 372-375. DOI: 10.1155/2007/218508
28. Kalinin S., Vedekhina T., Paramonova P., Krasavin M. Antimicrobial activity of 5-membered nitroheteroaromatic compounds beyond nitrofurans and nitroimidazoles: Recent progress. *Curr. Med. Chem.*, **2021**, *28*, No. 29, 5926-5982. DOI: 10.2174/0929867328666210216114838
29. Huang Q., Li B., Yang Sh., Ma P., Wang Zh. Preparation and cyclodextrin solubilization of the antibacterial agent benzoyl metronidazole. *Sci. World J.*, **2013**, Article ID 306476. DOI: 10.1155/2013/306476
30. Dalkara S., Karakurt A. Recent progress in anticonvulsant drug research: strategies for anticonvulsant drug development and applications of antiepileptic drugs for non-epileptic central nervous system disorders. *Curr. Top. Med. Chem.*, **2012**, *12*, No. 9, 1033–1071. DOI: 10.2174/156802612800229215
31. Perucca E., French J., Bialer M. Development of new antiepileptic drugs: challenges, incentives, and recent advances. *Lancet Neurol.*, **2007**, *6*, No. 9, 793–804. DOI: 10.1016/S1474-4422(07)70215-6
32. Bialer M., Yagen B. Valproic acid: second Generation. *Neurotherapeutics*, **2007**, *4*, No. 1, 130–137. DOI: 10.1016/j.nurt.2006.11.007
33. Abdelhameed A.S., Kadi A.A., Attia M.I., Angawi R.F., Attwa M.W., Darwish H.W. Pseudo-MS3 approach using electrospray mass spectrometry (ESI-MS/MS) to characterize certain (2*E*)-2-[3-(1*H*-imidazol-1-yl)-1-phenylpropylidene] hydrazinecarboxamide derivatives. *J. Chem.*, **2014**, Article ID 386301. DOI: 10.1155/2014/386301
34. Attia M.I., Ghabbour H.A., Almutairi M.S., Ghoneim S.W., Abdel-Aziz H.A., Fun H. Synthesis and X-Ray crystal structure of (1*E*)-1-(4-chlorophenyl)-*N*-hydroxy-3-(1*H*-imidazol-1-yl)propan-1-imine. *J. Chem.*, **2013**, Article ID 418601. DOI: 10.1155/2013/418601
35. Kalkhorani N.M., Heravi M.M. K₇N₃P₂W₁₈Cu₄O₆₈: A mild, efficient, and reusable catalyst for the one-pot synthesis of 1,2,4,5-tetra substituted imidazoles. *J. Chem.*, **2013**, Article ID 645801. DOI: 10.1155/2013/645801
36. Javid A., Heravi M.M., Bamoharram F.F., Nikpour M. One-pot synthesis of tetrasubstituted imidazoles catalyzed by preyssler-type heteropoly acid. *E-J. Chem.*, **2011**, *8*, No. 2, 547-552. DOI: 10.1155/2011/980546
37. Sajjadifar S., Nezhad E.R., Darvishi Gh. 1-Methyl-3-(2-(sulfooxy)ethyl)-1*H*-imidazol-3-ium chloride as a new and green ionic liquid catalyst for one-pot synthesis of dihydropyrimidinones under solvent-free condition. *J. Chem.*, **2013**, Article ID 834656. DOI: 10.1155/2013/834656
38. Hooshang V., Navabeh N., Nasrin N. Synthesis and structure elucidation of 4-(4-amino-5-thioxo-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazol-3-yl-methylene)-2-phenyl-1*H*-imidazol-5(4*H*)-one. *E-J. Chem.*, **2010**, *7*, No. 3, 1116-1119. DOI: 10.1155/2010/904823
39. Sharma A., Kumar V., Kharb R., Kumar S., Sharma P.C., Pathak D.P. Imidazole derivatives as potential therapeutic agents. *Curr. Pharm. Des.*, **2016**, *22*, No. 21, 3265-301. DOI: 10.2174/1381612822666160226144333
40. Bandgar B.P., Hote B.S., Korbadi B.L., Patil S.A. ZnO as an efficient and inexpensive catalyst for one pot synthesis of 2,4,5-triphenyl-1*H*-imidazole derivatives at room temperature. *E-J. Chem.*, **2011**, *8*, No. 3, 1339-1345. DOI: 10.1155/2011/759706
41. Bhat M.A., Al-Omar M.A., Naglah A.M., Kalmouch A., Al-Dhfyhan A.4,5 Synthesis and characterization of novel biginelli dihydropyrimidinone derivatives containing imidazole moiety. *J. Chem.*, **2019**, Article ID 3131879. DOI: 10.1155/2019/3131879
42. Al-Wabli R.I., Manimaran D., John L., Joe I.H., Haress N.G., Attia M.I. Spectroscopic Investigations, DFT Calculations, and molecular docking studies of the anticonvulsant (2*E*)-2-[3-(1*H*-Imidazol-1-yl)-1-phenylpropylidene]-*N*-(4-methylpiperidyl)hydrazinecarboxamide. *J. Spectrosc.*, **2016**, Article ID 8520757. DOI: 10.1155/2016/8520757
43. Fischer N., Goddard-Borger E.D., Greiner R.T., Klaotke T.M., Skelton B.W., Stierstorfer J. Sensitivities of some imidazole-1-sulfonyl azide salts. *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 1760–1764. DOI: 10.1021/jo202264r
44. Lipunova G.N., Nosova E.V., Charushin V.N. Fluoroimidazoles and their heteroannulated derivatives: synthesis and properties. *Chem. Heterocycl. Compd.*, **2014**, *49*, 1691–1714. DOI:

10.1007/s10593-014-1422-6

45. Chandra T., Zou X., Valente E.J., Brown K.L. Regio- and stereoselective glycosylation: synthesis of 5-haloimidazole alpha-ribonucleosides. *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 5000–5003. DOI: 10.1021/jo060087s

46. Lingsheid Y., Paul M., Breohl A., Giernoth R. Determination of inter- ionic and intra-ionic interactions in a combination of X-ray crystallography and NOE NMR spectroscopy. *Magn. Reson. Chem.*, **2018**, *56*, 80–85. DOI: 10.1002/mrc.4608

47. Boduszek B., Vegh D., Korenova A., Uher M. Novel heterocyclic aminophosphonic acids derived from furan and thiophene. *Pol. J. Chem.*, **2010**, *32*, 1271-1275. DOI: 10.1002/chin.200149138

48. Boduszek B. Application of bromotrimethylsilane and trialkylphosphites for convenient and effective synthesis of aminophosphonic acids and corresponding monoalkyl and dialkyl esters. *Pol. J. Chem.*, **2010**, *32*, 663-672. DOI: 10.1002/chin.200132173

49. Boduszek B., Olszewski T. Synthesis of new imidazole aminophosphonic and aminophosphinic acids. *Pol. J. Chem.*, **2002**, *76*, 1619-1623. DOI: 10.1002/chin.200307122

50. Sobek S., Boduszek B., Kozłowski H. Aminomethylphosphonate ligands containing imidazole side chain are powerful ligands for Cu (II) and Ni (II) ions. *Inorganica Chim. Acta*, **2003**, *365*, 462-/465. DOI: 10.1016/j.ica.2003.08.003

51. Boduszek B., Olszewski T. Synthesis of new imidazole aminophosphine oxides. *Pol. J. Chem.*, **2005**, *79*, 553-559. DOI: 10.1002/chin.200531159

52. Chruscinski L., Mlynarz P., Malinowska K., Ochocki J., Boduszek B., Kozłowski H. Methylphosphonate, hydroxyphosphonate and aminophosphonate ligands containing pyridine, pyrazole or imidazole in side chains: the coordination abilities towards Cu (II) ions. *Inorganica Chim. Acta*, **2000**, *303*, 47-53. DOI: 10.1016/S0020-1693(99)00516-2

53. Lipinski R., Chruscinski L., Mlynarz P., Boduszek B., Kozłowski H. Coordination abilities of amino-phosphonate derivatives of pyridine. *Inorganica Chim. Acta*, **2001**, *322*, 157-161. DOI: 10.1016/S0020-1693(01)00580-1

54. Galezowska J., Kafarski P., Kozłowski H., Mlynarz P., Nurchi V.M., Pivetta T. *N,N'*-Ethylenediaminobis(benzylphosphonic acids) as a potent class of chelators for metal ions. *Inorganica Chim. Acta*, **2009**, *362*, 707-713. DOI: 10.1016/j.ica.2008.04.035

55. Goldeman W., Pyrkosz M., Gumienna-Kontecka E., Boduszek B. Synthesis and solution studies of Cu(II) complexes with pyridine derivatives of iminobisphosphonic acids. *Inorganica Chim. Acta*, **2011**, *365*, 391-399. DOI: 10.1016/j.ica.2010.09.045

56. Pyrkosz M., Goldeman W., Gumienna-Kontecka E. Binding ability of aminophosphonates containing imidazole and pyridine as additional donor systems. *Inorganica Chim. Acta*, **2012**, *380*, 223-229. DOI: 10.1016/j.ica.2011.09.024

57. Vazquez G.N., Figueroa S.H., Piedra M.T., Galicia J.V., Leyva J.R., S.E. Soto, Rivera I.L. Synthesis, vasorelaxant activity and antihypertensive effect of benzo[d]imidazole derivatives. *Bioorg. Med. Chem.*, **2010**, *18*, No. 11, 3985-91. DOI: 10.1016/j.bmc.2010.04.027

58. Rani E., Rani M. Synthesis, characterization and antimicrobial evaluation of novel organophosphocarbamates containing imidazole ureas/carboxamides Containing Dioxaphospholanes. *J. Appl. Chem.*, **2014**, *7*, No. 12, 23-33. DOI: 10.9790/5736-071212333

QUANTUM CHEMICAL STUDY OF THE PROCESS OF CLEANING BIOFUEL FROM FREE FATTY ACIDS USING IONIC LIQUIDS AT THE MOLECULAR LEVEL

Sailau Zh.A.^{1*}, Almas N.Zh.², Toshtay K.¹, Aldongarov A.A.³

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Astana IT University, Nur-Sultan, Kazakhstan

³L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan

*e-mail: sailau.online@gmail.com

Abstract: *Introduction.* Among alternative sources of energy, such as solar, wind, and hydrogen energy, biofuel occupies a special place because it has a few useful properties. Compared to the current price of gasoline, the price of biofuel is very low. During its use, biofuel releases less greenhouse gases into the environment and is less flammable. However, in order to support biofuel, it is necessary to purify its composition from unnecessary glycerol, methanol, and free fatty acids. Free fatty acids in biofuel are flammable and pollute car engines. Various ionic liquids have been developed for the purification of biofuel. One of them is 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide. *The purpose of this work* is to study the state of purification of free fatty acids in biofuel by 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide at the molecular level using chemical quantum calculations. *Methodology.* HyperChem PM3 method was used for quantum chemical calculations of chemical structures, molecular electrostatic potentials, molecular orbitals, bond distances, and energies. *Results.* During the study of bond energy, bond length, and structure of free fatty acids in biofuel using 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide, it was found that there is a strong chemical bond between ionic liquid and free fatty acid. It is known that free fatty acids in biofuels chemically bond with hydrogen atoms close to nitrogen in ionic liquids. *Conclusion.* This research will contribute to the rational design of ionic liquids and will help advance research related to the purification of biofuels from free fatty acids.

Keywords: 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide, ionic liquid, free fatty acids, biofuel, extraction

<i>Sailau Zhassulan Askhatuly</i>	<i>3rd year PhD student, e-mail: sailau.online@gmail.com, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0001-5222-6827</i>
<i>Almas Nurlan Zhumabekuly</i>	<i>1st year postdoctoral attendee, e-mail: n.almas@astanait.edu.kz, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0003-2183-3389</i>
<i>Tostay Kainaubek</i>	<i>PhD, Senior Lecturer, e-mail: kainaubek.toshtay@gmail.com, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0003-1182-7460</i>
<i>Aldongarov Anuar Akylkhanovich</i>	<i>PhD, Associated Professor, e-mail: enu-2010@yandex.kz, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0001-7784-0524</i>

Citation: Sailau Zh.A., Almas N., Toshtay K., Aldongarov A.A. Quantum chemical study of the process of cleaning biofuel from free fatty acids using ionic liquids at the molecular level. *Chem. J. Kaz.*, 2022, 3(79), 71-80. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.80>

ИОНДЫҚ СҰЙЫҚТЫҚТАР АРҚЫЛЫ БИООТЫН ҚҰРАМЫН БОС МАЙ ҚЫШҚЫЛДАРЫНАН ТАЗARTU ПРОЦЕССІН МОЛЕКУЛАЛЫҚ ДЕНГЕЙДЕ КВАНТТЫҚ ХИМИЯЛЫҚ ЖОЛМЕН ЗЕРТТЕУ

Сайлау Ж.А.^{1*}, Алмас Н.Ж.², Тоштай Қ.¹, Алдонгаров А.А.³

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан

²Astana IT University, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

³Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия Ұлттық Университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

*e-mail: sailau.online@gmail.com

Түйіндеме: *Kіріспе.* Күн, жел, сутегі энергиясы сияқты баламалы энергия көздерінің арасында биоотын ерекше орын алады, себебі ол бірқатар пайдалы қасиеттерге иеленеді. Қазіргі бензин бағасымен салыстырғанда биоотынның бағасы өте төмен. Қолданыс барысында биоотын қоршаған ортаға парникті газдарды аз шығарады және аз тұтанғыш. Дегенмен, биоотынды қолдау үшін оның құрамын қажетсіз глицерин, метанол, бос май қышқылдарынан тазарту қажет. Биоотын құрамындағы бос май қышқылдары тұтанғыш және машинаның қозғалтқыштарын ластайды. Биоотынды тазарту үшін қазіргі таңда әртүрлі иондық сұйықтықтар пайда болды. Солардың бірі 1-бутил-3-метилимидазолий дицианамид. *Бұл жұмыстың мақсаты.* 1-бутил-3-метилимидазолий дицианамид арқылы биоотынның құрамындағы бос май қышқылдарын тазарту жағдайын химиялық кванттық есептеулер арқылы молекулалық деңгейде зерттеу. *Әдістемесі.* HyperChem PM3 әдісі химиялық құрылымдарды, молекулалық электростатикалық потенциалдарды, молекулалық орбитальдарды, байланыс қашықтығын және энергияны кванттық химиялық есептеулер үшін қолданылды. *Жұмыстың нәтижелері.* 1-бутил-3-метилимидазолий дицианамид арқылы биоотынның құрамындағы бос май қышқылдарын тазарту жағдайының байланыс энергиясын, байланыс ұзындығын, құрылымын зерттеу барысында, иондық сұйықтық пен бос май қышқылының арасында күшті химиялық байланыс бары анықталды. Биоотын құрамындағы бос май қышқылдары иондық сұйықтықтар құрамындағы азотқа жақын сутегі атомдарымен химиялық байланысатыны белгілі болды. *Қорытынды.* Бұл зерттеу иондық сұйықтарды рационалды дизайнға өз үлесін қосады және биоотынды бос май қышқылдарынан тазартуға байланысты зерттеулерін дамытуға көмектеседі.

Түйінді сөздер: 1-бутил-3-метилимидазолий дицианамид, иондық сұйықтық, бос май қышқылдары, биоотын, экстракция

Сайлау Жасұлан Асхатұлы	3-ші курс докторанты
Алмас Нұрлан Жұмабекұлы	1-ші курс постдокторанты
Тоштай Қайнаубек	PhD доктор
Алдонгаров Ануар Ақылханович	PhD доктор, доцент

1. Кіріспе

Мұнай және көмір отындарының жануы, табиғаттың өзгеруі, ауаның ластану және т.б. қоршаған ортаны қорғау мәселесіне байланысты жаңа отын түрін ойлап табуға бүкіл әлем ниетті. Осыған орай биоотын табиғи газды, көмірді және мұнайды қоса алғанда, мұнай негізіндегі дәстүрлі отындарды алмастыра алатын маңызды биологиялық ыдырайтын отынның бірі болып табылады. Осыған байланысты биодизель – құрамында алкилді күрделі тізбектері бар мұнай негізіндегі отын және негізінен май қышқылының моноэфирлерін алу үшін липидтердің спиртпен әрекеттесуі арқылы өндіріледі. Биодизельді жануарлар майларынан, өсімдік майларынан, майлы микробтық биомассадан, қарағайдан, соядан және т.б.

заттардан оңай дайындауға болады [1-5]. Бұл жерде биоотынның көптеген артықшылықтары бар, оның ішінде жаңартылатын, азтұтанғыш және дәстүрлі отынмен салыстырғанда арзанырақ, парниктік газдар шығарындыларын азайту және т.б. Дегенмен, кең ауқымда биоотын өндірісінің негізгі мәселесі оның қажетсіз қоспаларын, соның ішінде глицеридтерді, глицеринді, суды, метанолды, сабын/катализаторды, бос май қышқылдарын және т.б. тазартумен байланысты [3-6]. Осыған байланысты биоотын құрамындағы бос майқышқылдарын алып тастау өте маңызды. Бос май қышқылдары биоотын құрамындағы көптеген мәселелерді тудырады, соның ішінде i) өте қатты тұтанғыш зат, ii) машинаның қозғалтқышын коррозияға ұшыратады, iii) және т.б. [6-10]. Қазіргі таңда бос май қышқылдарын биоотыннан алудың көптеген жолдары бар және маңызды жолдардың бірі иондық сұйықтықтар арқылы бос май қышқылдарын биоотыннан алумен байланысты.

Қазіргі қоғамда иондық сұйықтықтар дәстүрлі еріткіштердің жаңа түрі болып табылады. Демек, иондық еріткіштер ғалымдардың үлкен назарында болды, өйткені оның көптеген артықшылықтары бар, соның ішінде табиғи қосылыстардан түзілуі, жоғары тұрақтандыру және экстракциялық потенциалы, биологиялық ыдырайтын, қарапайым дайындау техникасы, төмен құны, тұрақтылығы, төмен ұшқыштығы және т.б. [13]. Иондық сұйықтықтардың өптеген қолданбалары бар, соның ішінде i) тұрақтандыру, ферменттік реакциялар, iii) экстракция, iv) биотрансформация, v) биоактивтілікті арттыру, vi) биоотынды тазарту және т.б. [13-15]. Бір қызығы, биоотыннан бос май қышқылдарын алуға болатын кейбір иондық сұйықтықтар зерттелген [13-17]. Мысалы, бос май қышқылдарын биоотыннан тазарту үшін 1-бутил-3-метилимидазолий дицианамид негізіндегі иондық сұйықтық биоотын құрамындағы бос май қышқылдарын кетіруде тиімді екені анықталды [18-25]. Мысалы, 1-бутил-3-метилимидазолий дицианамид негізіндегі иондық сұйықтық арқылы биоотыннан бос май қышқылдарының 92% экстракцияланды [25]. Бұл бағытта 1-бутил-3-метилимидазолий дицианамид негізіндегі иондық сұйықтығының түзілу механизмін жан-жақты зерттеу және осы иондық сұйықтықтар арқылы биоотыннан бос майқышқылдарын алуда қолдану жағдайын молекулалық деңгейде зерттеу өте маңызды [17-25].

Бұл жерде 1-бутил-3-метилимидазолий дицианамид негізіндегі иондық сұйықтығының молекулааралық түзілуін және олардың биоотыннан бос май қышқылдарын кванттық химиялық есептеу арқылы алу қабілетін зерттейтін боламыз. Кванттық химиялық есептеулер үшін HyperChem бағдарламалық құралының PM3 әдісін енгіздік. Негізінде иондық сұйықтықтарды қалыптастыру және иондық сұйықтықтар арқылы биоотыннан бос май қышқылдарын алу үшін оңтайландырылған құрылымдарды, энергияларды, молекулалық электростатикалық карталарды және молекулалық орбитальдарды зерттедік.

2. Тәжірибелік бөлім

HyperChemPM3 әдісі химиялық құрылымдарды алу, молекулалық электростатикалық потенциалдарды, молекулалық орбитальдарды, байланыс қашықтығын және энергияны есептеу үшін кванттық химиялық есептеулер үшін енгізілді. Және де байланыс энергиясын есептеудің формуласы төменде көрсетілді:

$$E(\text{байланыс}) = E(AB) - (E(A) + E(B))$$

Мұнда иондық сұйықтықтардың есептеу моделі ретінде 1-бутил-3-метилимидазолий дицианамид, бос май қышқылдары үлгісі ретінде линол қышқылы және биоотын үлгісі ретінде метиллинолатты таңдадық. Жасалған модельдеу жүйелері 1-кестеде көрініп тұрғандай, бастапқыда 1-бутил-3-метилимидазолий дицианамид компоненттері және де қоспасы үшін кванттық химиялық есептеулерді орындадық. Осыдан кейін бос май қышқылымен метиллинолаттан тұратын таза үлгіленген биоотынды модельдедік. Соңында иондық сұйықтықтар арқылы биоотыннан бос май қышқылдарын алу процесі үшін кванттық химиялық есептеулер жүргіздік.

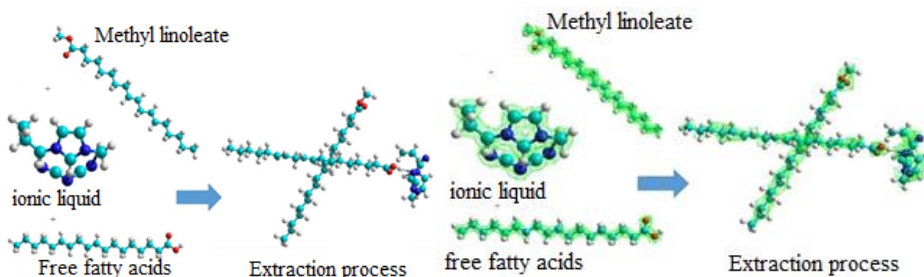
Кесте 1 – Иондық қосылыстар түзілуін және оны биоотыннан бос май қышқылдарын алуда қолдануды зерттеу үшін жобаланған модельдеу жүйесі

1-бутил-3-метилимидазолий	Дицианамид	Линол қышқылы	Метиллинолат	Маңызы
1	-	-	-	Таза 1-бутил-3-метилимидазолий
-	1	-	-	Таза дицианамид
1	1	-	-	Иондық сұйықтық
-	-	1	-	Таза Линол қышқылы
-	-	-	1	Таза Метиллинолат
-	-	1	1	Биоотын
1	1	1	1	Экстракция

Энергияның екінші туындыларының аналитикалық есептеулері арқылы стационарлық нүктелер сәйкесінше олардың потенциалдық энергия беттері үшін ақиқат минимумдер екені расталды.

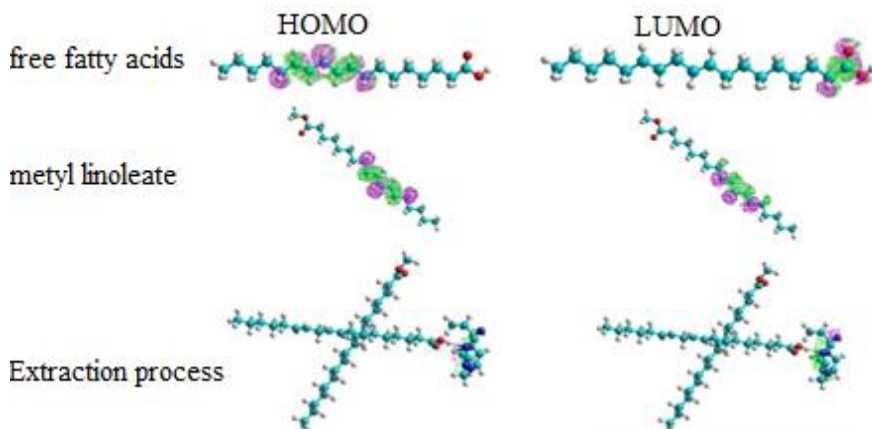
3. Нәтижелер мен талқылау

1-бутил-3-метилимидазолий дицианамид, линол қышқылы, метиллинолаты бар глицериннің қосылыстардың 2D құрылымдары 1-суретте көрсетілген. Бұл бөлімде, дицианамид және 1-бутил-3-метилимидазолий негізіндегі иондық сұйықтығының түзілу механизмін зерттейміз. Бастапқыда, иондық сұйықтықтардың түзілуі үшін, молекулааралық әрекеттесулерді зерттеу үшін 1-бутил-3-метилимидазолий және дицианамид негізіндегі иондық сұйықтықтарды оңтайландырылған



Сурет 5 - Иондық сұйықтықтардың, бос май қышқылының және метиллинолиаттың оңтайландырылған құрылымдарына негізделген кванттық химиялық есептеу. Сұр: сутегі; көгілдір: көміртегі; көк: азот; қызыл: оттегі.

Сурет 6 - Иондық сұйықтықтардың, бос май қышқылының және метиллинолиаттың молекулалық электростатикалық карталарына негізделген кванттық химиялық есептеулер.



Сурет 7 - Иондық сұйықтықтардың, бос май қышқылының және метиллинолиаттың молекулалық орбитальдарына негізделген кванттық химиялық есептеу.

Кесте 3 – Иондық сұйықтықтардың, бос май қышқылының және метиллинолиаттың түзілу энергиясы. Бірлік: ккал/моль

Бос май қышқылы	Метил линелоат	Иондық сұйықтық	Экстракция
-74160.50	-77595.70	-47814.20	-201037.00

Бірінші бөлімде 1-бутил-3-метилимидазолий және дицианамид негізіндегі иондық сұйықтықтардың түзілуін зерттеуге арналды. Бастапқыда иондық сұйықтықтар ретінде таза 1-бутил-3-метилимидазолийдің, дицианамидтің және олардың қоспасының геометриялық құрылымын құрастырдық және оңтайландырдық. 2-суретте азот атомының қасындағы сутегі атомдары 1-бутил-3-метилимидазолийдің және дицианамидтің арасындағы байланыстырушы агент ретінде әрекет ететінін көруге болады. 1-бутил-3-метилимидазолийдің мен дицианамидтің арасындағы ең қысқа қашықтық 4 Å болды.

Екіншіден, иондық сұйықтықтар ретінде таза 1-бутил-3-метилимидазолийдің және дицианамидтің және олардың қоспасының геометриялық құрылымының молекулалық электростатикалық карталарын зерттедік. Зарядтардың 1-бутил-3-метилимидазолий мен дицианамид арасында орналасқан азот атомының айналасында орналасқанын көруге болады.

Үшіншіден, молекулалық орбитальдары иондық сұйықтықтар ретінде таза 1-бутил-3-метилимидазолийдің және дицианамидтің және олардың қоспасының геометриялық құрылымы үшін ұсынылған. 4-суретте жоғарғы валентті орбиталының негізінен имидазолдың айналасында орналасқанын, ал төменгі валентсіз орбиталдар қалыптасқан иондық сұйықтықтардың цианид тобының айналасында орналасқанын көруге болады.

Төртіншіден, 1-бутил-3-метилимидазолийдің үшін жалпы энергия - 31095.50 ккал/моль, ал дицианамид үшін жалпы энергия -16446.40 ккал/моль болды, ал иондық сұйықтықтың түзілуіне жалпы энергия шамамен -47814.20 ккал/моль болды. Мұнда иондық сұйықтықтардың осы түзілу процесі үшін байланыстыру энергиясын төмендегідей есептеуге болады:

Байланыстыру = -47814.20 ккал/моль – (-31095.50 ккал/моль - 16446.40 ккал/моль) = -272.30 ккал/моль

Бұл жерде, жоғарыда келтірілген есептеуде байқалғандай байланыс энергиясының мәні төмен, құрамдас компоненттерге қарағанда 1-бутил-3-метилимидазолийдің және дицианамидтің негізіндегі иондық сұйықтықтың төмен балку температурасын көрсетеді.

Екінші бөлімде иондық сұйықтықтар арқылы биоотыннан бос май қышқылдарын алумен байланысты. Бастапқыда таза линол қышқылының, метиллинолиаттың және олардың иондық сұйықтықтармен биоотын ретіндегі қоспасының геометриялық құрылымын құрастырдық және оңтайландырдық. 5-суреттен иондық сұйықтықтың линол қышқылы арасындағы байланыстырушы агент ретінде әрекет ететінін анық көруге болады. Иондық сұйықтық пен бос май қышқылы арасындағы ең қысқа қашықтық 2 Å болды.

Екіншіден, иондық сұйықтықпен биоотын ретіндегі таза линол қышқылының, метиллинолиаттың және олардың қоспасының геометриялық құрылымының молекулалық электростатикалық карталарын зерттедік. 6-суретте иондық сұйықтықпен биоотын ретіндегі линол қышқылы, метиллинолеат және олардың қоспасының молекулалық электростатикалық карталарының нәтижелері көрсетілген. Зарядтардың иондық сұйықтық арқылы азоттың айналасында орналасқанын көруге болады.

Үшіншіден, жоғарғы валентті орбиталь және төменгі валентсіз орбитальдары линол қышқылының геометриялық құрылымы үшін, метиллинолиаттың және олардың иондық сұйықтықпен биоотын ретіндегі қоспасы үшін ұсынылған. 7-суреттен жоғарғы валентті орбиталы негізінен азот атомының айналасында орналасқанын, ал LUMO қалыптасқан иондық

сұйықтықтың имидазолий тобының айналасында орналасқанын көруге болады.

Төртіншіден, линол қышқылының жалпы энергиясы -74160.50 ккал/моль, ал метиллинолиаттың жалпы энергиясы -77595.70 ккал/моль, ал иондық сұйықтықтың түзілу энергиясы -47814.20 ккал/моль. Иондық сұйықтықпен биоотыннан биоотынды алу процесі -201037.00 ккал/моль шамасында болды. Мұнда иондық сұйықтықтың осы түзілу процесі үшін байланыстыру энергиясын төмендегідей есептеуге болады:

Байланыстыру = -201037.00 ккал/моль – (-47814.20 ккал/моль -77595.70 ккал/моль -74160.50 ккал/моль) = -1466.60 ккал/моль

Бұл жерде жоғарыда келтірілген есептеуде байқалғандай байланыс энергиясының мәні төмен метиллинолаттан линол қышқылын экстракциялаудың қолайлы тиімділігін көрсетеді.

4. Қорытынды

Бұл жұмыста 1-бутил-3-метилимидазолийдің және дицианамид негізіндегі иондық сұйықтықтардың түзілуі, содан кейін иондық сұйықтықтар арқылы биоотыннан бос май қышқылының алынуын кванттық химиялық есептеулер арқылы зерттедік. Жұмысымыздың бірінші бөлігі азот атомының қасындағы сутегі атомдары онтайландырылған құрылымдарға, молекулалық электростатикалық карталарға, молекулалық орбитальдарға және энергияларға сәйкес 1-бутил-3-метилимидазолий мен дицианамид арасында байланыстырушы атом ретінде көрсетті. Жұмысымыздың екінші бөлігі иондық сұйықтықтың ионының бос май қышқылын экстракциялаушы және байланыстырушы агент ретінде әрекет етеді деген қорытындыға келді.

Қазіргі жұмыс иондық сұйықтықтардың биоотыннан бос май қышқылдарын экстракциялау процесін ұтымды жобалауға және жақсартуға көмектесуі мүмкін.

Қаржыландыру: Бұл зерттеуге Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі Ғылым комитетінің №AP08052504 гранты қолдау көрсетті, және №AP13268877 докторантурадан кейінгі стипендиялық бағдарламасымен қаржыландырылды.

Мүдделер қақтығысы: Авторлар бұл мақалада өзара мүдделер қақтығысының жоқтығын мәлімдейді.

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ БИОТОПЛИВА ОТ СВОБОДНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ НА МОЛЕКУЛЯРНОМ УРОВНЕ

Сайлау Ж.А.^{1*}, Алмас Н.Ж.², Тоштай К.¹, Алдонгаров А.А.³

¹Казахский Национальный Университет имени Аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Astana IT University, Нур-Султан, Казахстан

³Евразийский Национальный Университет имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

*e-mail: sailau.online@gmail.com

Резюме. Введение. Среди альтернативных источников энергии, таких как солнечная, ветровая и водородная энергия, биотопливо занимает особое место, поскольку обладает рядом полезных свойств. По сравнению с нынешней ценой на бензин цена на биотопливо очень низкая. При

использовании биотопливо выделяет меньше парниковых газов в окружающую среду и менее огнеопасно. Однако для поддержки биотоплива необходимо очистить его состав от ненужного глицерина, метанола и свободных жирных кислот. Свободные жирные кислоты в биотопливе легко воспламеняются и загрязняют автомобильные двигатели. Для очистки биотоплива были разработаны различные ионные жидкости. Одним из них является дицианамид 1-бутил-3-метилимидазолия. *Целью данной работы* является изучение состояния очистки свободных жирных кислот в биотопливе дицианамидом 1-бутил-3-метилимидазолия на молекулярном уровне с использованием химических квантовых расчетов. *Методология.* Метод HyperChemPM3 использовался для квантово-химических расчетов химических структур, молекулярных электростатических потенциалов, молекулярных орбиталей, расстояний связей и энергий. *Результаты работы.* При изучении энергии связи, длины связи и структуры свободных жирных кислот в биотопливе с использованием дицианамидом 1-бутил-3-метилимидазолия было установлено, что существует прочная химическая связь между ионной жидкостью и свободной жирной кислотой. Известно, что свободные жирные кислоты в биотопливе химически связываются с атомами водорода, близкими к азоту в ионных жидкостях. *Вывод.* Это исследование будет способствовать рациональному конструированию ионных жидкостей и помогать развитию исследований, связанных с очисткой биотоплива от свободных жирных кислот.

Ключевые слова: дицианамид 1-бутил-3-метилимидазолия, ионные жидкости, свободные жирные кислоты, биотопливо, добыча

<i>Сайлау Жасулан Асхатулы</i>	<i>докторант PhD</i>
<i>Алмасов Нурлан Жумабекович</i>	<i>постдокторант PhD.</i>
<i>Тоштай Кайнаубек</i>	<i>доктор PhD.</i>
<i>Алдонгаров Ануар Акылханович</i>	<i>доктор PhD, доцент</i>

References

- Züttel A., Remhof A., Borgschulte A., Friedrichs O. Hydrogen: the future energy carrier. *Phil. Trans. Royal Soc.*, **2010**, 368(1923), 3329-3342. DOI: 10.1098/rsta.2010.0113
- Su D.S., Centi G.A perspective on carbon materials for future energy application. *J. Energy Chem.*, **2013**, 22(2), 151-173. DOI: 10.1016/S2095-4956(13)60022-4
- Schlögl R. The role of chemistry in the energy challenge. *Chem. Sus. Chem.*, **2010**, 3(2), 209-222. DOI: 10.1002/cssc.200900183
- Crabtree R.H. An organometallic future in green and energy chemistry? *Organometallics*, **2011**, 30(1), 17-19. DOI: 10.1021/om1009439
- Zhou Q., Ma J., Dong S., Li X., Cui G. Intermolecular chemistry in solid polymer electrolytes for high-energy-density lithium batteries. *Adv. Mat.*, **2019**, 31(50), 1902029. DOI: 10.1002/adma.201902029
- Demirbas A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Conves. Manag.*, **2008**, 49(8), 2106-2116. DOI: 10.1016/j.enconman.2008.02.020
- Bullen R.A., Arnot T.C., Lakeman J.B., Walsh F.C. Biofuel cells and their development. *Biosens. Bioelectron.*, **2006**, 21(11), 2015-2045. DOI: 10.1016/j.bios.2006.01.030
- Sims R.E., Mabee W., Saddler J.N., Taylor M. An overview of second generation biofuel technologies. *Bioresour. Technol.*, **2010**, 101(6), 1570-1580. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.11.046
- Joshi G., Pandey J.K., Rana S., Rawat D.S. Challenges and opportunities for the application of biofuel. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2017**, 79, 850-866. DOI: 10.1016/j.rser.2017.05.185
- Gressel J. Transgenics are imperative for biofuel crops. *Plant Sci. J.*, **2008**, 174(3), 246-263. DOI: 10.1016/j.plantsci.2007.11.009
- Weldekidan H., Strezov V., Town G. Review of solar energy for biofuel extraction. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2018**, 88, 184-192. DOI: 10.1016/j.rser.2018.02.027
- Li P., Sakuragi K., Makino H. Extraction techniques in sustainable biofuel production: A concise review. *Fuel Process. Technol.*, **2019**, 193, 295-303. DOI: 10.1016/j.fuproc.2019.05.009
- Lovejoy K.S., Davis L.E., McClellan L.M., Lillo A.M., Welsh J.D., Schmidt E.N., Sanders C.K., Lou A.J., Fox D.T., Koppisch A.T., Del Sesto R.E. Evaluation of ionic liquids on phototrophic microbes and their use in biofuel extraction and isolation. *J. Appl. Phycol.*, **2013**, 25(4), 973-981. DOI:

10.1007/s10811-012-9907-0

14. Shalaby E.A. Biofuel: sources, extraction and determination. Liquid, gaseous and solid biofuels-conversion techniques. *InTech*, **2013**, 451-78. DOI: 10.5772/51943

15. Sharmila S., Rebecca L.J., Chandran P.N., Kowsalya E., Dutta H., Ray S., Kripanand N.R. Extraction of biofuel from seaweed and analyse its engine performance. *Int. J. Pharm. Technol.*, **2015**, 7(2), 8870-8875. ISSN: 0975-766X

16. Fadeev A.G., Meagher M.M. Opportunities for ionic liquids in recovery of biofuels. *ChemComm.*, **2001**, (3), 295-296. DOI: 10.1039/B006102F

17. Simoni L.D., Chapeaux A., Brennecke J.F., Stadtherr M.A. Extraction of biofuels and biofeedstocks from aqueous solutions using ionic liquids. *Comput. Chem. Eng.*, **2010**, 34(9), 1406-1412. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2010.02.020

18. Liu C.Z., Wang F., Stiles A.R., Guo C. Ionic liquids for biofuel production: opportunities and challenges. *Appl. Energy*, **2012**, 92, 406-414. DOI: 10.1016/j.apenergy.2011.11.031

19. Khraisheh M., AlMomani F., Inamdar M., Hassan M.K., Al-Ghouthi M.A. Ionic liquids application for wastewater treatment and biofuel production: A mini review. *J. Mol. Liq.*, **2021**, 337, 116421. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.116421

20. Lovejoy K.S., Davis L.E., McClellan L.M., Lillo A.M., Welsh J.D., Schmidt E.N., Sanders C.K., Lou A.J., Fox D.T., Koppisch A.T., Del Sesto R.E. Evaluation of ionic liquids on phototrophic microbes and their use in biofuel extraction and isolation. *J. Appl. Phycol.*, **2013**, 25(4), 973-981. DOI: 10.1007/s10811-012-9907-0

21. Abdellatif F.H.H., Babin J., Arnal-Herault C., David L., Jonquieres A. Grafting cellulose acetate with ionic liquids for biofuel purification membranes: Influence of the anion. *Carbohydr. Polym.*, **2018**, 196, 176-186. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.05.008

22. Xie H., Zhao Z.K. Biofuel production with ionic liquids. *In Production of Biofuels and Chemicals with Ionic Liquids*, **2014**, 171-193. DOI: 10.1007/978-94-007-7711-8_7

23. Abushammala H., Mao J. A review on the partial and complete dissolution and fractionation of wood and lignocelluloses using imidazolium ionic liquids. *Polymers*, **2020**, 12(1), 195. DOI: 10.3390/polym12010195

24. Pezoa-Conte R., Leyton A., Anugwom I., Von Schoultz S., Paranko J., Mäki-Arvela P., Willfor S., Muszynski M., Nowicki J., Lienqueo M.E., Mikkola, J.P. Deconstruction of the green alga *Ulva rigida* in ionic liquids: closing the mass balance. *Algal Res.*, **2015**, 12, 262-273. DOI: 10.1016/j.algal.2015.09.011

25. Manic M.S., Najdanovic-Visak V., da Ponte M.N., Visak Z.P. Extraction of free fatty acids from soybean oil using ionic liquids or poly (ethyleneglycol)s. *Aiche J.*, **2011**, 57(5), 1344-1355. DOI: 10.1002/aic.12349

SYNTHESIS, CHEMICAL MODIFICATION AND GROWTH-STIMULATING ACTIVITY OF N-BENZYL METHYLAMINE AND INDOLINE DERIVATIVES

Anuarbekova I.N.¹, Markina D.B.^{1*}, Sycheva E.S.¹, Mukanova M.S.¹,
Sarsenbaeva G.B.², Seilkhanov O.T.³

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

²Zh. Zhiembaev Kazakh Research Institute of Plant Protection and Quarantine, Almaty, Kazakhstan

³Kokshetau State University, Kokshetau, Kazakhstan

E-mail: dimels_946@list.ru

Abstract. *Introduction.* One of the main tasks of organic chemistry is development of purposeful synthesis ways of biologically active substances. The chemistry of dithiocarbamic compounds opens up wide possibilities for solving this problem. There is a strong interest in dithiocarbamic acids due to a wide range of their biological activity (anticancer, antibacterial, antifungal, anti-neurodegenerative, anti-tuberculosis, growth stimulating, root forming, etc.). *The purpose of this study* is the synthesis of biologically active substances in the series of element(N-,O-,S-,F-,Cl-)organic compounds based on N-benzylmethylamine and indoline, their structure determination and biological activity investigation. *Results and discussion.* The initial sodium dithiocarbamates were synthesized by the reaction of N-benzylmethylamine and indoline with carbon disulfide in the yields 92 and 52%. Acylation of synthesized dithiocarbamates with acid chlorides was carried out and the corresponding derivatives of dithiocarbamic aromatic and heterocyclic thioanhydrides were obtained in the yields 58-85%. The structure of the synthesized compounds was identified by using elemental analysis, IR spectra, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. Laboratory study of growth-stimulating activity of new biologically active compounds on laboratory germination and germination energy of wheat and soybean seeds was carried out. *Conclusion.* The best results were achieved when wheat seeds were treated with sodium indoline-1-carbodithioate and benzyl(methyl)carbamothio-4-fluorobenzoic thioanhydride at 0.001% concentration. Germination energy and laboratory seed germination were 100% and 100%, and for the standard - 80% and 90%, respectively. It was found that seed treatment with new synthesized preparations intensively stimulates the growing and germination of wheat shoots in comparison with the control and the standard.

Key words: dithiocarbamates, thioanhydrides, growth-stimulating activity, wheat and soybean seeds

Citation: Anuarbekova I.N., Markina D.B., Sycheva E.S., Mukanova M.S., Sarsenbaeva G.B., Seilkhanov O.T. Synthesis, chemical modification and growth-stimulating activity of n-benzylmethylamine and indoline derivatives. *Chem. J. Kaz.*, **2022**, 3(79), 81-91. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.81>

<i>Anuarbekova Indira Niayzbekkyzy</i>	PhD of Chemical Sciences, e-mail: Indikosh_1987@mail.ru , ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-3468-4987
<i>Markina Dariay Bazarbekovna</i>	Master of Engineering Sciences, e-mail: dimels_946@list.ru , ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-0534-3032
<i>Sycheva Yelena Sergeevna</i>	Candidate of Chemical Sciences, e-mail: yelena-sycheva@yandex.kz , ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-8409-2672
<i>Mukanova Meruyert Sisenbekovna</i>	Candidate of Chemical Sciences, e-mail: chem_mukan@mail.ru , ORCID ID: https://orcid.org/0000-0003-3128-1311
<i>Sarsenbaeva Gaziza Bazarbekovna</i>	Candidate of Agricultural Sciences, e-mail: aziza_niiz@mail.ru , ORCID ID: https://orcid.org/0000-0003-0276-8569
<i>Seilkhanov Olzhas Tulegenovich</i>	Master of Natural Sciences, e-mail: seilkhanov@mail.ru , ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2322-8863

СИНТЕЗ, ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ И РОСТСТимулирующая АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ N-БЕНЗИЛМЕТИЛАМИНА И ИНДОЛИНА

Ануарбекова И.Н.¹, Маркина Д.Б.^{1}, Сычева Е.С.¹, Муканова М.С.¹, Сарсенбаева Г.Б.², Сейлханов О.Т.³*

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

²Казахский научно-исследовательский институт защиты и карантина растений им. Ж. Жиембаева, Алматы, Казахстан

³Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова, Кокшетау, Казахстан
E-mail: dimels_946@list.ru

Резюме. *Введение.* Одной из основных задач органической химии является разработка путей целенаправленного синтеза синтетических и природных биологически активных веществ. Химия дитиокарбаминовых соединений открывает широкие возможности решения этой задачи. Интерес к дитиокарбаминовокислотам обусловлен широким спектром их биологической активности (противоопухолевая, антибактериальная, противогрибковая, антинейродегенеративная, противотуберкулезная, ростстимулирующая, корнеобразующая и др.). *Целью данной работы* является синтез биологически активных веществ в ряду элемент(N-,O-,S-,F-,Cl-)органических соединений на основе N-бензилметиламина и индолина, установление строения и изучение биологической активности синтезированных соединений. *Результаты и обсуждение.* Реакцией взаимодействия N-бензилметиламина и индолина с сероуглеродом в присутствии гидроксида натрия при комнатной температуре синтезированы исходные дитиокарбаматы натрия с выходами 92 и 52%, соответственно. Осуществлено ацилирование изучаемых бензил(метил)карбамодитиоата натрия и индолин-1-карбодитиоата натрия в хлороформе с хлорангидридами, получены соответствующие производные ароматических и гетероциклических тиоангидридов дитиокарбаминовокислот с выходами 58-85%. Структура синтезированных соединений установлена на основании данных элементного анализа, ИК-спектров, спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C. Проведены лабораторные исследования ростстимулирующей активности новых дитиокарбаминовых производных N-бензилметиламина и индолина на лабораторную всхожесть и энергию прорастания семян пшеницы и сои. *Заключение.* Лучшие результаты получены при обработке семян пшеницы индолин-1-карбодитиоатом натрия и бензил(метил)карбамотио-4-фторбензойным тиоангидридом при концентрации 0.001%. Энергия прорастания и лабораторная всхожесть семян составили – 100% и 100% по сравнению с эталоном КН-2 – 80 % и 90 %, соответственно. Установлено, что обработка семян новыми синтезированными препаратами интенсивно стимулирует прорастание и всхожесть побегов пшеницы по сравнению с контролем (вода) и эталоном КН-2 (Акпинол).

Ключевые слова: дитиокарбаматы, тиоангидриды, ростстимулирующая активность, семена пшеницы и сои

<i>Ануарбекова Индира Ниязбеккызы</i>	<i>PhD</i>
<i>Маркина Дария Базарбековна*</i>	<i>магистр технических наук</i>
<i>Сычева Елена Сергеевна</i>	<i>кандидат химических наук</i>
<i>Муканова Меруерт Сисенбековна</i>	<i>кандидат химических наук</i>
<i>Сарсенбаева Газиза Базарбековна</i>	<i>кандидат сельскохозяйственных наук</i>
<i>Сейлханов Олжас Тулегенович</i>	<i>магистр естественных наук</i>

1. Введение

Целенаправленный синтез природных и синтетических биологически активных соединений остается одним из наиболее актуальных направлений развития органической химии. Серосодержащие дитиокарбаминовые кислоты проявляют широкий спектр биологической активности и занимают одно из важных мест в медицине и сельском хозяйстве [1, 2]. В особенности, дитиокарбаминовые кислоты (дитиокарбаматы), благодаря высокой реакционной способности и простоте их получения, являются важнейшими исходными веществами для синтеза различных сераорганических веществ, о чём свидетельствует наличие вариативных возможностей их дальнейшей модификации [3-6]. Серосодержащие соединения с различно замещенным атомом серы широко применяются в качестве гербицидов, фунгицидов и рострегулирующих веществ [7-10]. В частности, дитиокарбаминовые производные ароматического и гетероциклического ряда, и содержащие дополнительно арильные фрагменты, могут являться потенциальными препаратами для стимулирования роста растений при предпосевной обработке семян [11, 12].

Приведенные литературные данные подтверждают актуальность нашего исследования в области синтеза и изучения биологической активности новых веществ в ряду элемент(N-,O-,S-,F-,Cl-)органических соединений на основе N-бензилметиламина и индолина.

2. Экспериментальная часть

Ход реакций и чистоту продуктов контролировали методом тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol UV-254», элюент – вода, этанол/вода (1/3), ацетон/гексан (1/3), с проявлением пятен веществ парами йода. ИК спектры записаны на спектрометре «Nicolet 5700» в таблетках с KBr. Температура плавления соединений определена на приборе Nanop MP450. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C соединений сняты в дейтерированных D_2O , DMSO-d_6 на спектрометре JNM-ECA 400 (Jeol) с рабочей частотой 400 (^1H) и 100 МГц (^{13}C). Все реагенты и растворители получены от Sigma-Aldrich и использованы без дальнейшей очистки.

N-бензил(метил)карбамодитиоат натрия (1). К раствору 9.39 г (0.07 моль) *N*-бензилметиламина в 15 мл спирта добавляли раствор 3.1 г гидроксида натрия в 5 мл дистиллированной воды. Затем при комнатной температуре и перемешивании прикапывали раствор 5.89 г (0.07 моль) сероуглерода. Реакционную смесь после полного прикапывания

сероуглерода перемешивали при комнатной температуре в течение четырех ч. Растворитель отгоняли в вакууме водоструйного насоса, твердый остаток очищали перекристаллизацией из бензола. Получали 15.6 г (92 %) соединения 1, т.пл. 130 °С, R_f 0.25 (H₂O). Найдено, %: С 49.17; Н 4.57; N 6.28; S 29.41. C₉H₁₀NS₂Na. Вычислено, %: С 49.29; Н 4.60; N 6.39; S 29.24. ИК спектр (в таблетках KBr), ν , см⁻¹: 1076 (C=S), 633 (C-S), 1467, 1373, 1196, 815, 742 (Ph).

Индолин-1-карбодитиоат натрия (2) синтезирован аналогично. Выход 5.65 г (52%), R_f 0.14 (1/3, этанол/ вода), т.пл. 300 °С. Найдено, %: С 49.67; Н 3.65; N 6.38; S 29.41. C₉H₈NS₂Na. Вычислено, %: С 49.75; Н 3.71; N 6.45; S 29.51. ИК спектр (в таблетках KBr), ν , см⁻¹: 1046 (C=S), 704 (C-S), 1602, 1446, 1173, 950, 615 (Ph). ЯМР ¹H спектр (D₂O), δ , м.д. (J, Гц): 2.94 (2H, т, H³); 3.92 (2H, т, H²); 7.05 (1H, тд, ArH⁵); 7.17 (1H, тд, ArH⁶); 7.22 (1H, д, ArH⁴); 9.10 (1H, дд, ArH⁷). ЯМР ¹³C спектр (D₂O) δ , м.д.: 26.25 (C³); 58.73 (C²); 119.74, 124.72, 125.74, 126.10, 136.82, 144.36 (Ar_{индолин}); 207.70 (C=S).

Бензил(метил)карбамотиобутановый тиоангидрид (3). К раствору 1 г (0.004 моль) бензил(метил)карбамотиоата натрия в 15 мл хлороформа при перемешивании прикапывали раствор 0.48 г (0.004 моль) бутаноилхлорида. Затем при комнатной температуре перемешивали в течение двух часов. Растворитель отгоняли в вакууме водоструйного насоса, продукт выделяли перекристаллизацией из гексана. Получали 0.7 г (58%) в виде масла, R_f 0.47 (1/3, ацетон/гексан). Найдено, %: С 58.27; Н 6.39; N 5.15; S 23.51. C₁₃H₁₇NOS₂. Вычислено, %: С 58.39; Н 6.41; N 5.24; S 23.98. ИК спектр (тонкий слой), ν , см⁻¹: 1727 (C=O), 1080 (C=S), 701 (C-S), 1643, 1490, 1408, 1260, 991, 820 (Ph). ЯМР ¹H спектр (DMSO-d₆), δ , м.д.: 0.85 (3H, т, H¹⁷, CH₃); 1.49 (2H, м, H¹⁶, CH₂); 2.13 (2H, т, H¹⁵, CH₂); 2.85 (3H, с, N-CH₃); 4.46 (2H, с, N-CH₂); 7.16-7.32 (ArH). ЯМР ¹³C спектр (DMSO-d₆) δ , м.д.: 14.27 (CH₃); 18.57 (CH₂); 34.90 (CH₂); 36.17 (N-CH₃); 50.35 (N-CH₂); 126.97, 127.88, 128.89, 128.98, 138.53 (Ar); 172.62 (C=O); 174.87 (C=S).

Бензил(метил)карбамотиоизобутановый тиоангидрид (4) синтезирован аналогично. Выход 1.66 г в виде масла (79%), R_f 0.76 (1/3, ацетон/гексан). C₁₃H₁₇NOS₂. Найдено, %: С 58.27; Н 6.15; N 5.11; S 23.62. Вычислено, %: С 58.39; Н 6.41; N 5.24; S 23.98. ИК спектр (тонкий слой), ν , см⁻¹: 1735 (C=O), 1056 (C=S), 696 (C-S), 1606, 1457, 1308, 1125, 998, 963, 875 (Ph). ЯМР ¹H спектр (DMSO-d₆), δ , м.д.: 1.01 (3H, д, CH₃); 1.04 (3H, д, CH₃); 2.39 (1H, м, CH); 2.88 (3H, с, N-CH₃); 4.49 (2H, с, N-CH₂); 7.16-7.28 (ArH). ЯМР ¹³C спектр (DMSO-d₆) δ , м.д.: 19.62 (CH₃); 20.15 (CH₃); 29.93 (CH); 34.76 (N-CH₃); 50.46 (N-CH₂); 126.70, 127.33, 127.82, 128.82, 129.07, 138.50 (Ar), 176.43 (C=O); 178.23 (C=S).

Индолин-1-карботиобензойный тиоангидрид (5) синтезирован аналогично. Выход 2.56 г (85 %), R_f 0.51 (1/3, ацетон/гексан), т.пл. 119 °С. C₁₆H₁₃NOS₂. Найдено, %: С 64.27; Н 4.15; N 4.61; S 21.32. Вычислено, %: С 64.19; Н 4.38; N 4.68; S 21.42. ИК спектр (в таблетках KBr), ν , см⁻¹: 1631 (C=O), 1018 (C=S), 667 (C-S), 1593, 1481, 1400, 1173, 756, 698 (Ph). ЯМР ¹H

спектр (DMSO-d₆), δ, м.д.: 3.01 (2H, т, H³); 3.92 (2H, т, H²); 6,98 (1H, т, ArH⁵); 7.10 (1H, с, ArH⁶); 7.21 (1H, д, ArH⁴); 7.44 (2H, д, ArH); 7.45 (2H, т, ArH); 7.52 (2H, д, ArH). ЯМР ¹³C спектр (DMSO-d₆), δ, м.д.: 28.18 (C³); 50.79 (C²); 124.23, 125.43, 125.61, 127.37, 129.01, 130.61, 133.24, 137.63, 143.16 (Ar); 168.60 (C=O); 201.37 (C=S).

Бензил(метил)карбамотио-4-хлорбензойный тиоангидрид (6) синтезирован аналогично. Выход 2.47 г (82%), R_f 0.45 (1/3, ацетон/гексан), т.пл. 135 °С. C₁₆H₁₄ClNOS₂. Найдено, %: С 57.27; Н 4.11; N 4.09; S 18.98. Вычислено, %: С 57.22; Н 4.20; Cl 10.56; N 4.17; S, 19.09. ИК спектр (в таблетках KBr), ν, см⁻¹: 1680 (C=O), 1072 (C=S), 695 (C-S), 3651, 1591, 1495, 1353, 1175, 979, 926, 848 (Ph). ЯМР ¹H спектр (DMSO-d₆), δ, м.д.: 3.35 (3H, с, N-CH₃); 5.29 (2H, с, N-CH₂); 7.27–7.38 (ArH); 7.51 (2H, д, ArH); 7.50 (2H, д, ArH).

Индолин-1-карботио-4-хлорбензойный тиоангидрид (7) синтезирован аналогично. Выход 1.92 г (58 %), R_f 0.85 (1/3, ацетон/гексан), т.пл. 108 °С. C₁₆H₁₂ClNOS₂. Найдено, %: С 57.51; Н 3.49; N 4.18; S 19.14. Вычислено, %: С 57.56; Н 3.62; Cl 10.62; N 4.20; S 19.21. ИК спектр (в таблетках KBr), ν, см⁻¹: 1674 (C=O), 1010 (C=S), 628 (C-S), 825 (C-Cl), 1585, 1411, 1199, 891, 709, 547 (Ph). ЯМР ¹H спектр (DMSO-d₆), δ, м.д.: 3.02 (2H, т, H³); 3.93 (2H, т, H²); 6.97 (1H, т, ArH⁵); 7.10 (1H, с, ArH⁶); 7.20 (1H, д, ArH⁴); 7.48 (2H, д, ArH); 7.56 (2H, д, ArH⁷); 7.89 (2H, д, ArH). ЯМР ¹³C спектр (DMSO-d₆), δ, м.д.: 28.20 (C³); 50.81 (C²); 125.66, 127.53, 129.18, 129.55, 130.18, 131.63, 133.24, 135.36, 136.29, 138,33, 143,03 (Ar); 166.99 (C=O); 201.37 (C=S).

Бензил(метил)карбамотио-2,4-дихлорбензойный тиоангидрид (8) синтезирован аналогично. Выход 2.43 г (73%), R_f 0.44 (1/3, ацетон/гексан), т.пл. 140 °С. C₁₆H₁₃Cl₂NOS₂. Найдено, %: С 51.77; Н 3.31; N 3.69; S 17.18. Вычислено, %: С 51.89; Н 3.54; Cl 19.15; N 3.78; S 17.32. ИК спектр (в таблетках KBr), ν, см⁻¹: 1644 (C=O), 1085 (C=S), 610 (C-S), 3029, 1589, 1493, 1370, 1145, 970, 869, 831 (Ph). ЯМР ¹H спектр (DMSO-d₆), δ, м.д.: 3.39 (3H, с, N-CH₃); 5.29 (2H, с, N-CH₂); 7.27–7.37 (ArH); 7.47 (2H, д, ArH); 7.67 (1H, с, ArH); 7.78 (2H, д, ArH). ЯМР ¹³C спектр (DMSO-d₆), δ, м.д.: 43.37 (N-CH₂); 55.77 (N-CH₃); 127.97, 130.62, 130.71, 131.25, 132.91, 133.59, 135.35, 137.08 (Ar); 166.34 (C=O); 198.53 (C=S).

Бензил(метил)карбамотио-4-фторбензойный тиоангидрид (9) синтезирован аналогично. Выход 2.2 г (75%), R_f 0.48 (1/3, ацетон/гексан), т.пл. 108 °С. C₁₆H₁₄FNOS₂. Найдено %: С 60.09; Н 4.34; N 4.27; S 19.97. Вычислено, %: С 60.16; Н 4.42; F 5.95; N 4.39; S 20.08. ИК спектр (в таблетках KBr), ν, см⁻¹: 1638 (C=O), 1070 (C=S), 606 (C-S), 1589, 1484, 1400, 1199, 974, 894, 848 (Ph). ЯМР ¹H спектр (DMSO-d₆), δ, м.д.: 3.35 (3H, с, N-CH₃); 5.28 (2H, с, N-CH₂); 7.20–7.35 (ArH); 7.47 (1H, с, ArH); 7.96 (2H, д, ArH). ЯМР ¹³C спектр (DMSO-d₆), δ, м.д.: 43.34 (N-CH₂); 58.87 (N-CH₃); 115.91, 127.92, 128.89, 130.98, 131.07, 132.56, 133.20, 135.43, 161.78, 166.89 (Ar); 185.00 (C=O); 195.68 (C=S).

Индолин-1-карботио-4-нитробензойный тиоангидрид (10) синтезирован аналогично. Выход 1.24 г (72%), R_f 0.22 (1/3, ацетон/гексан), т.пл. 125°C. $C_{16}H_{12}N_2O_3S_2$. Найдено, %: С 55.86; Н 3.45; N 8.4; S, 18.52. Вычислено, %: С 55.80; Н 3.51; N 8.13; S 18.62. ИК спектр (в таблетках KBr), ν , cm^{-1} : 1670 (C=O), 1056 (C=S), 686 (C-S), 1342 (NO₂), 1519, 1411, 1192, 902, 840, 745, 594 (Ph). ЯМР ¹H спектр (DMSO-d₆), δ , м.д.: 3.01 (2H, с, H³); 3.88 (2H, с, H²); 7.00 (1H, с, Ar_{индолин}); 7.21 (1H, с, Ar_{индолин}); 7.79 (2H, с, Ar_{индолин}); 8.09 (2H, с, ArH); 8.23 (2H, с, ArH). ЯМР ¹³C спектр (DMSO-d₆), δ , м.д.: 28.20 (C³); 50.81 (C²); 125.66, 127.53, 129.18, 129.55, 130.18, 131.63, 133.24, 135.36, 136.29, 138,33, 143,03 (ArH).

Рострегулирующая активность полученных соединений исследовано в ТОО «Казахский научно-исследовательский институт защиты и карантина растений им. Ж. Жиёмбаева».

Объект исследования: семена пшеницы (сорт Стекловидная 24) и семена сои (сорт Жансая). Опытные образцы закладывали в 3-х кратной повторности по 50 семян. Продолжительность опыта составляла 3–7 сут. Энергию прорастания проверяли на 3 сутки, лабораторную всхожесть на 7 сутки после обработки по количеству проросших семян.

Варианты лабораторного опыта на семенах пшеницы и сои:

1. Контроль (без обработки)
2. Акпинол КН-2 (эталон), (0.01% и 0.001%)
3. Соединение 2 (0.01% и 0.001%)
4. Соединение 9 (0.01% и 0.001%)

3. Результаты и обсуждение

С целью получения новых биологически активных соединений, содержащих ароматический и гетероциклический скелет, нами осуществлен синтез дитиокарбаматов натрия и их химическая модификация. В качестве исходных соединений использованы ароматический и гетероциклический амины - N-бензилметиламин и индолин.

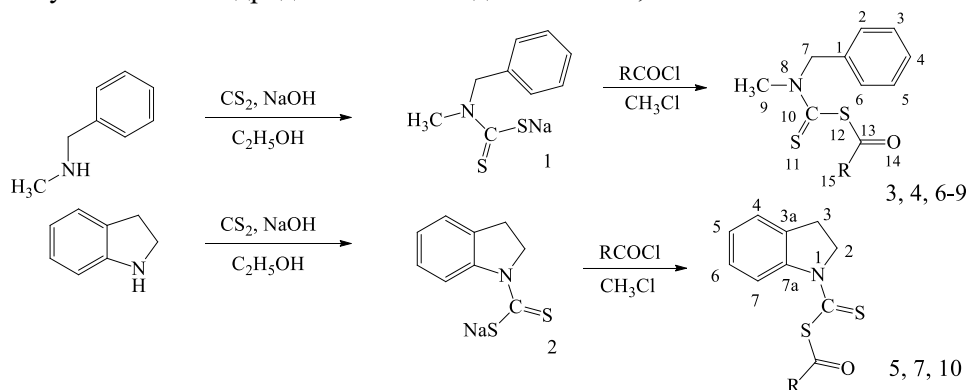
Дитиокарбаматы натрия получены взаимодействием аминов (N-бензилметиламина и индолина) с сероуглеродом в присутствии щелочи в среде абсолютного спирта при комнатной температуре. Ход реакций контролировали методом тонкослойной хроматографии на силикагеле. После окончания реакций и соответствующей обработки реакционных смесей в индивидуальном виде выделены бензил(метил)карбамодитиоат натрия 1 (92%) и индолин-1-карбодитиоат натрия 2 (52%).

Дитиокарбаминовая группа в соединениях 1, 2 позволяет использовать ее в конструировании новых производных в ряду дитиокарбаминовых кислот, потенциально обладающих ростстимулирующей активностью.

В результате ацилирования дитиокарбаматов натрия синтезированы новые карбонильные производные – тиоангириды. Ацилирование дитиокарбаматов 1, 2 проводили взаимодействием бензил(метил)карбамодитиоата натрия 1 и индолин-1-карбодитиоата натрия

2 с хлорангидридами (бутиловый, *изо*-бутиловый, бензойный, 4-хлорбензойный, 2,4-дихлорбензойный, 4-фторбензойный и 4-нитробензойный) в среде хлороформа при комнатной температуре в течение 1.5-3 ч.

В результате выделения из реакционных смесей в индивидуальном виде получены тиоангидриды 3–10 с выходами 58-85%, соответственно.



Состав полученных веществ подтвержден данными элементного анализа, тонкослойной хроматографии и физико-химическими характеристиками. Строение соединений 3–10 установлено на основании анализа данных ИК и ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии.

В ИК-спектрах дитиокарбаматов натрия 1, 2 и тиоангидридов дитиокарбаминовых кислот 3–10 присутствуют полосы поглощения валентных колебаний C=S группы в области 1010–1141 см⁻¹. Валентные колебания C-S связи присутствуют в области 606–759 см⁻¹. Характеристические полосы поглощения валентных колебаний в области 1638–1735 см⁻¹ однозначно подтверждают введение в молекулы новых соединений 3–10 группы C=O.

В спектре ЯМР ¹H соединения 3 протоны метильной группы C¹⁷H₃ резонируют в виде триплета интенсивностью в три протона в области δ 0.85 м.д. Химические сдвиги метиленовых протонов C¹⁶H₂ группы проявляются в области 1.49 м.д. в виде мультиплета интенсивностью в два протона. Протоны метиленовой группы C¹⁵H₂ резонируют в виде триплета в области 2.13 м.д. Протоны метильной группы C⁹H₃ при атоме азота резонируют в виде синглета интенсивностью три протона при δ 2.85 м.д. Сигнал метиленовой группы C⁷H₂ при атоме азота проявляется в виде синглета интенсивностью два протона в области δ 4.46 м.д. Ароматические протоны резонируют в области δ 7.16–7.32 м.д.

В спектре ЯМР ^{13}C соединения 3 сигналы метильных углеродных атомов C^{17} и C^9 наблюдаются при δ 14.27 и 36.17 м.д., соответственно. Атомы углерода метиленовых групп резонируют в области δ 18.57 (C^{16}), 34.90 (C^{15}), 50.35 (C^7) м.д. Ароматические атомы углерода резонируют в области δ 126.93–138.53 м.д. Атомы углерода $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{S}$ групп резонируют при δ 172.62 и 174.87 м.д., соответственно.

С целью выявления новых стимуляторов роста растения изучено влияние дитиокарбамата 2 и тиоангидрида 9 на всхожесть семян пшеницы и сои в лабораторных условиях. Ростстимулирующую активность исследуемых соединений 2 и 9 оценивали по двум параметрам: энергия прорастания семян и лабораторная всхожесть.

Анализ результатов испытания показывает, что соединения 2 и 9 при концентрации внесения 0.001% проявляют наибольшую ростстимулирующую активность на семенах пшеницы по сравнению с контролем и прототипом КН-2 (рис. 2). У опытных сеянцев пшеницы, по сравнению с контролем и прототипом КН-2, наблюдали одновременное прорастание семян. Так, энергия прорастания и лабораторная всхожесть семян пшеницы в контроле составляют 90 % и 90 %, соответственно, а при концентрации 0.001% для препарата КН-2–80 % и 90 %, с использованием соединений 2 и 9 – 100% и 100%.

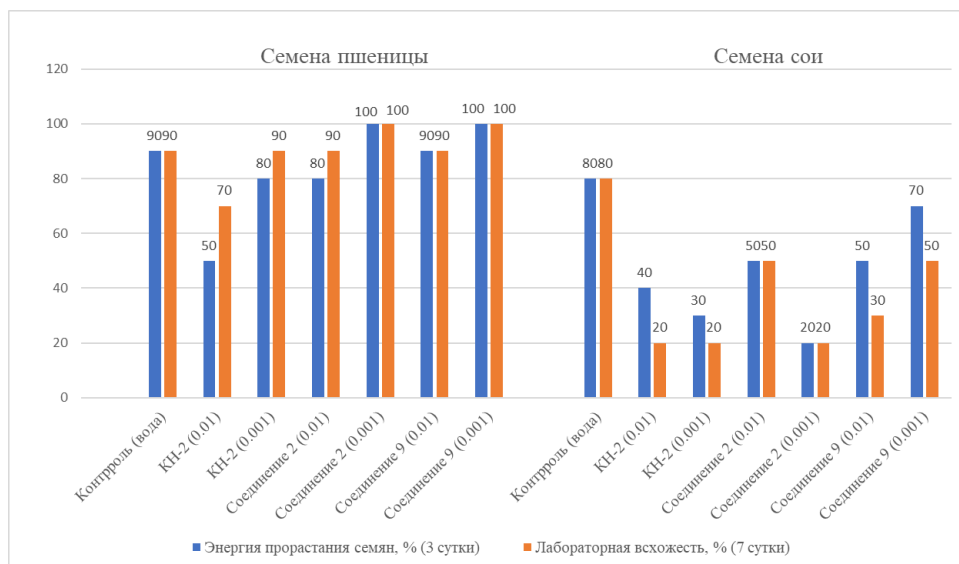


Рисунок 2 – Влияние соединений 2 и 9 на всхожесть семян пшеницы и сои на 3 и 7 сут.

Следует отметить, что изучаемые стимуляторы роста оказывают меньшее влияние на посевные качества сои в отличие от семян пшеницы.

4. Заключение

В результате проведенных исследований синтезированы новые тиоангидриды ароматических и гетероциклических дитиокарбаматов на основе N-бензилметиламина и индолина. Структура соединений установлена на основании анализа данных спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C . Установлено, что индолин-1-карбодитиоат натрия и бензил(метил)карбамотио-4-фторбензойный тиоангидрид обладают высокой ростстимулирующей активностью по сравнению с контролем и стандартом КН-2 и могут быть использованы в выращивании зерновых культур.

Финансирование: Работа выполнена при финансовой поддержке КН МОН РК в рамках грантового проекта молодых ученых № AP09057956 «Разработка биоорганических комплексов с природными полисахаридами в качестве экологически безопасных средств защиты растений».

Конфликт интересов: Конфликт интересов между авторами отсутствует.

N-БЕНЗИЛМЕТИЛАМИН ЖӘНЕ ИНДОЛИН ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ СИНТЕЗИ, ХИМИЯЛЫҚ МОДИФИКАЦИЯСЫ ЖӘНЕ ӨСУДІ ҢНТАЛАНДЫРАТЫН БЕЛСЕНДІЛІГІ

Әнуарбекова И.Н.¹, Маркина Д.Б.^{1*}, Сычева Е.С.¹, Муқанова М.С.¹, Сарсенбаева Г.Б.², Сейлханов О.Т.³

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

²Ж. Жиембаев атындағы Қазақ өсімдік қорғау және карантин ғылыми зерттеу институты, Алматы, Қазақстан

³Ш. Уәлиханов атындағы Көкшетау мемлекеттік университеті, Көкшетау, Қазақстан
E-mail: dimels_946@list.ru

Түйіндеме. *Kipicne.* Органикалық химияның негізгі міндеттерінің бірі синтетикалық және табиғи биологиялық белсенді заттарды мақсатты синтездеу жолдарын жасау болып табылады. Дитиокарбаминді қосылыстар химиясы бұл мәселені шешуге үлкен мүмкіндіктер ашады. Дитиокарбамин қышқылдарына деген қызығушылық олардың биологиялық белсенділігінің кең спектріне байланысты (кәтерлі ісікке қарсы, зеңге қарсы, бактерияға қарсы, нейродегенерацияға қарсы, туберкулезге қарсы, өсуді ынталандыратын, тамыр түзгіш және т.б.). *Бұл жұмыстың мақсаты* N-бензилметиламин мен индолин негізінде элементті (N-,O-,S-,F-,Cl-) органикалық қосылыстардың қатарында биологиялық белсенді заттарды синтездеу, синтезделген қосылыстардың құрылысын анықтау және биологиялық белсенділігін зерттеу болып табылады. N-бензилметиламин мен индолиннің күкірткөміртектен өзара әрекеттесу реакциясы бөлме температурасында натрий гидроксидінің қатысуымен 92 және 52% шығыммен бастапқы натрий дитиокарбаматтары синтезделді. *Нәтижелер мен талқылау.* Зерттелген натрий бензил(метил)карбамотиоаты және натрий индолин-1-карбодитиоатының ацилденуі жүзеге асырылды. Зерттелетін натрий бензил(метил)карбамотиоаты және натрий индолин-1-карбодитиоатының хлорангидридтермен ацилденуі хлороформда және 58-85% шығыммен дитиокарбамин қышқылдарының ароматты және гетероциклді тиоангидридтерінің тиісті туындыларының түзілуіне әкеледі. Синтезделген қосылыстардың құрылымы элементтік талдау, ИҚ-спектрлер, ЯМР ^1H және ^{13}C спектроскопиясы негізінде дәлелденді. Жаңа N-бензилметиламин мен индолиннің дитиокарбаминдік туындыларының өсуді ынталандыратын белсенділігі бидай мен соя тұқымдарының өңгіштігі мен өну энергиясына зертханалық зерттеулер жүргізілді. *Қорытынды.* Бидай тұқымын натрий индолин-1-карбодитиоатымен және бензил(метил)карбамотио-4-фторбензойлы тиоангидридпен 0.001% концентрациясында өңдеу кезінде жақсы нәтижелер алынды. Тұқымның өну энергиясы мен зертханалық өнуі сәйкесінше КН-2 (80% және 90%) эталонымен салыстырғанда - 100% және 100% құрады. Зерттеулер нәтижесінде тұқымдарды жаңа синтезделген препараттармен өңдеу бақылау (су) және КН-2 эталонымен

(Аквинол) салыстырғанда бидай өскіндерінің өнуі мен өнуін қарқынды түрде ынталандыратыны анықталды.

Түйінді сөздер: дитиокарбаматтар, тиоангидридтер, өсуді ынталандырғыш белсенділігі, бидай және соя тұқымдары

Әнуарбекова Индира Ниязбекқызы	<i>PhD</i>
Маркина Дария Базарбековна*	<i>техникалық ғылымдар магистрі</i>
Сычева Елена Сергеевна	<i>химия ғылымдарының кандидаты</i>
Муканова Меруерт Сисенбековна	<i>химия ғылымдарының кандидаты</i>
Сарсенбаева Газиза Базарбековна	<i>ауыл шаруашылығы ғылымдарының кандидаты</i>
Сейлханов Олжас Тулегенович	<i>жаратылыстану ғылымдарының магистрі</i>

Список литературы

- Kaul L., Süß R., Zannettino A., Richter K. The Revival of Dithiocarbamates: From Pesticides to Innovative Medical Treatments. *iScience*, **2021**, 24 (2), 102092. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.ISCI.2021.102092>
- Shinde S.D., Sakla A.P., Shankaraiah N. An insight into medicinal attributes of dithiocarbamates: Bird's eye view. *Bioorg. Chem.*, **2020**, 105, 104346. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2020.104346>
- Aly A. A., Brown A.B., Bedair T.M.I., Ishak E.A. Dithiocarbamate Salts: Biological Activity, Preparation, and Utility in Organic Synthesis. *J. Sulfur Chem.*, **2012**, 33(5), 605–617. DOI: <https://doi.org/10.1080/17415993.2012.718349>
- Ziyaei H.A., Lotfi N.Y. Synthesis of N,S-Heterocycles and Dithiocarbamates by the Reaction of Dithiocarbamic Acids and S-Alkyl Dithiocarbamates with Nitroepoxides. *Org. Lett.*, **2017**, 19(24), 6748–6751. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b03501>
- Azizi N., Khajeh M., Hasani M., Dezfooli S. An Efficient Four-Component Synthesis of Dithiocarbamate Derivatives. *Tetrahedron Lett.*, **2013**, 54(39), 5407–5410. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.07.124>
- Zhu H., Zhang S.B., Liu X., Cheng Y., Peng H.Y., Dong Z.B. Copper(II)-Promoted Cascade Synthesis of 2-Aminobenzothiazoles Starting from 2-Iodoanilines and Sodium Dithiocarbamates. *European J. Org. Chem.*, **2018**, (41), 5711–5716. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejoc.201801122>
- Ahmed A.J. Metal Complexes of Dithiocarbamate Derivatives and Its Biological Activity. *Asian J. Chem. Chem. Publ. Co.*, **2018**, 2595–2602. DOI: <https://doi.org/10.14233/ajchem.2018.21545>
- Chauhan K., Sharma M., Singh P., Kumar V., Shukla P.K., Siddiqi M.I., Chauhan P.M., Discovery of a new class of dithiocarbamates and rhodanine scaffolds as potent antifungal agents: synthesis, biology and molecular docking. *Med. Chem. Comm.*, **2012**, 3, 1104–1110. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2md20109g>
- Singh G., Sahota H.K. Impact of benzimidazole and dithiocarbamate fungicides on the photosynthetic machinery, sugar content and various antioxidative enzymes in chickpea. *Plant Physiol. Biochem.*, **2018**, 132, 166–173. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2018.09.001>
- Sycheva Ye.S., Mukanova M.S., Rakhimbekov Zh.A., Yu V.K., Mukanova G.S. Synthesis and root-forming activity of dithiocarbamates based on the 2-(methylamino)ethanol and quinoline-8-ol. *Chem. J. Kaz.*, **2019**, 4, 31–36.
- Патент РК № 6970. Гидрохлорид бензил(метил)-1-карбамотиоевого 4-фторбензойного тиоангидрида, обладающий ростстимулирующей активностью, ӘнуарбековаИ.Н., СычеваЕ.С., МукановаМ.С., СарсенбаеваГ.Б., **2022**.
- Sycheva Ye.S., Mukanova M.S., Mukanova G.S., Sarsenbaeva G.B. Growth stimulating activity of new plant growth regulators. *ВестникКазНУ. Сер. Биол.*, **2021**, 4, 34–41. DOI: <https://doi.org/10.26577/eb.2021.v89.i4.04>

References

- Kaul L., Süß R., Zannettino A., Richter K. The Revival of Dithiocarbamates: From Pesticides to Innovative Medical Treatments. *iScience*, **2021**, 24(2), 102092. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.ISCI.2021.102092>

2. Shinde S.D., Sakla A.P., Shankaraiah N. An insight into medicinal attributes of dithiocarbamates: Bird's eye view. *Bioorg. Chem.*, **2020**, *105*, 104346. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2020.104346>
3. Aly A. A., Brown A.B., Bedair T.M.I., Ishak E.A. Dithiocarbamate Salts: Biological Activity, Preparation, and Utility in Organic Synthesis. *J. Sulfur Chem.*, **2012**, *33(5)*, 605–617. DOI: <https://doi.org/10.1080/17415993.2012.718349>
4. Ziyaei H.A., Lotfi N.Y. Synthesis of N,S-Heterocycles and Dithiocarbamates by the Reaction of Dithiocarbamic Acids and S-Alkyl Dithiocarbamates with Nitroepoxides. *Org. Lett.*, **2017**, *19(24)*, 6748–6751. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b03501>
5. Azizi N., Khajeh M., Hasani M., Dezfooli S. An Efficient Four-Component Synthesis of Dithiocarbamate Derivatives. *Tetrahedron Lett.*, **2013**, *54(39)*, 5407–5410. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.07.124>
6. Zhu H., Zhang S.B., Liu X., Cheng Y., Peng H.Y., Dong Z.B. Copper(II)-Promoted Cascade Synthesis of 2-Aminobenzothiazoles Starting from 2-Iodoanilines and Sodium Dithiocarbamates. *European J. Org. Chem.*, **2018**, (41), 5711–5716. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejoc.201801122>
7. Ahmed A.J. Metal Complexes of Dithiocarbamate Derivatives and Its Biological Activity. *Asian J. Chem. Chem. Publ. Co.*, **2018**, 2595–2602. DOI: <https://doi.org/10.14233/ajchem.2018.21545>
8. Chauhan K., Sharma M., Singh P., Kumar V., Shukla P.K., Siddiqi M.I., Chauhan P.M., Discovery of a new class of dithiocarbamates and rhodanine scaffolds as potent antifungal agents: synthesis, biology and molecular docking. *Med.Chem.Comm.*, **2012**, *3*, 1104–1110. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2md20109g>
9. Singh G., Sahota H.K. Impact of benzimidazole and dithiocarbamate fungicides on the photosynthetic machinery, sugar content and various antioxidative enzymes in chickpea. *Plant Physiol. Biochem.*, **2018**, *132*, 166–173. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2018.09.001>
10. Sycheva Ye.S., Mukanova M.S., Rakhimbekov Zh.A., Yu V.K., Mukanova G.S. Synthesis and root-forming activity of dithiocarbamates based on the 2-(methylamino)ethanol and quinoline-8-ol. *Chem. J. Kaz.*, **2019**, *4*, 31–36.
11. Patent KZ № 6970. *Gidroklorid benzil(metil)-1-karbamotioyevogo 4-ftorbenzoynogo tioangidrida, obladayushchiy roststimuliruyushchey aktivnost'yu*, [Benzyl(methyl)-1-carbamothioic 4-fluorobenzoic thioanhydride hydrochloride having growth-stimulating activity]., Anuarbekova I.N., Sycheva Ye.S., Mukanova M.S., Sarsenbaeva G.B., **2022**.
12. Sycheva Ye.S., Mukanova M.S., Mukanova G.S., Sarsenbaeva G.B. Growth stimulating activity of new plant growth regulators *Bulletin of KazNU. Exp. Bio.*, **2021**, *4*, 34–41. DOI: <https://doi.org/10.26577/eb.2021.v89.i4.04>

SYNTHESIS AND GROWTH-STIMULATING ACTIVITY OF TRIMECAINE ETHYL IODOETHANOATE

Dauletbakov A.A.^{1,2}, Belyankova Y.O.¹, Tursynbek S.Y.¹, Anapiyayev B.B.², Zolotareva D.S.^{1,2}, Ten A.Yu.^{1,3} and Zazybin A.G.^{1,2}*

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

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

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

E-mail: dayletbakovanuar@gmail.com

Abstract: *Introduction.* Novel activation methods such as ultrasonic activation and microwave irradiation are becoming increasingly popular in the green synthesis of ionic liquids and ionic compounds. The use of ionic liquids and ionic compounds is becoming more and more interesting for scientists precisely because of their growth-stimulating activity. *The purpose.* Synthesis of trimecaine ethyl iodoethanoate was carried out via N-alkylation in classical conditions and using ultrasonic irradiation and microwave-assisted synthesis. *Methodology.* The structure and functional groups of novel synthesized substance identified by ¹H, ¹³C NMR and IR, and growth-stimulating activity tested for ten genotypes of sweet sorghum seeds. The synthesis of trimecaine ethyl iodoethanoate was carried out via N-alkylation in classical conditions and using microwave radiation and ultrasonic activation. *Results.* The synthesized ionic compounds were characterized by IR, ¹H and ¹³C NMR, growth-stimulating activity was tested on ten varieties and hybrids of sweet sorghum seeds. Alternative methods for the synthesis of ultrasonic and MW activation showed a good result in the synthesis of N,N-diethyl-N-ethylethanoate-N-(2-(mesitylamino)-2-oxoethyl)aminium iodide with a higher isolation yield in a shorter time compared to classical conditions. *Conclusion.* The product with the highest yield is formed under MW irradiation in a short time, while under classical conditions the yield was lower, and the reaction time was longer. The synthesized ionic compound had a better effect on the energy and germination of all types of sweet sorghum seeds compared to the control.

Key words: microwave-assisted synthesis, ultrasonic irradiation, trimecaine, germination capacity, germination energy, sweet sorghum

Dauletbakov Anuar Ametovich

PhD doctor, Kazakh-British Technical University, Department of Chemical Engineering, Almaty, Republic of Kazakhstan, e-mail: dayletbakovanuar@gmail.com, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1941-6121>

Belyankova Yelizaveta Olegovna

PhD student, Kazakh-British Technical University, Department of Chemical Engineering, Almaty, Republic of Kazakhstan, e-mail: belyankovae@gmail.com, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7418-0564>

Citation: Dauletbakov A.A., Belyankova E.O., Tursynbek S.Y., Anapiyayev B.B., Zolotareva D.S., Tenand A.Yu., Zazybin A.G. Synthesis and growth-stimulating activity of trimecaine ethyl iodoethanoate. *Chem. J. Kaz.*, **2022**, 3(79), 92-100. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.82>

Tursynbek Saniya Yerzhankyzy	<i>MS student, Kazakh-British Technical University, Department of Chemical Engineering, Almaty, Republic of Kazakhstan, e-mail: erzhanovnasss@gmail.com</i>
Anapiyayev Bakhytzhан Beisenbekovich	<i>Doctor of Biological Sciences, professor, School of Chemical & Biochemical Engineering, Satbayev University, Almaty, Republic of Kazakhstan, e-mail: anapiyayev@gmail.com, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-3130-0212</i>
Zolotareva Darya Sergeevna	<i>MS, Scientific researcher, Kazakh-British Technical University, Department of Chemical Engineering, Almaty, Republic of Kazakhstan, e-mail: zolotareva.2909@mail.ru, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-4809-2616</i>
Ten Assel Yurevna	<i>Candidate of Chemical Sciences, scientific researcher, JCS «A.B. Bekurov Institute of Chemical Sciences» Almaty, Republic of Kazakhstan, e-mail: ten-assel@mail.ru, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0003-1815-932X</i>
Zazybin Alexey Georgievich	<i>PhD, professor, Kazakh-British Technical University, Department of Chemical Engineering, Almaty, Republic of Kazakhstan, e-mail: azazybin@yahoo.com, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-6244-9327</i>

1. Introduction

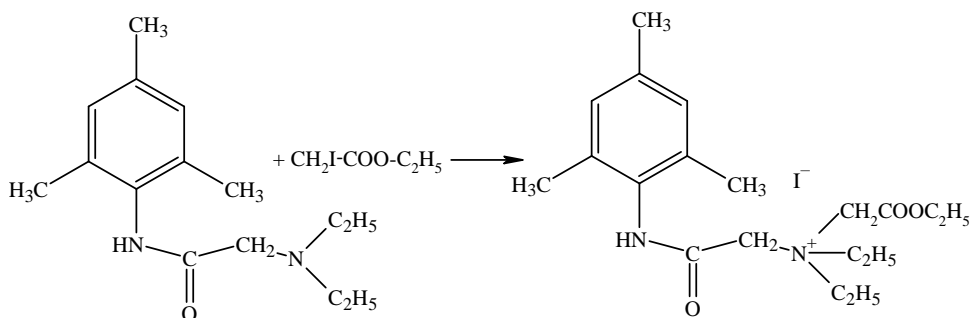
Alternative activation methods such as ultrasonic activation and microwave irradiation are getting more popular in green synthesis methodologies of organic and inorganic substances[1]. The use of ultrasound (US) activation in chemical synthesis in a liquid phase, can generate various physico-chemical effects [2]. During ultrasonic activations, intense thermal, mechanical, and chemical effects occur, leading to the phenomenon of cavitation, through the formation, growth, and collapse of gaseous microbubbles in the liquid phase[3,4]. Electromagnetic radiation with a frequency in the range of 0.3–300 GHz, microwave (MW) band, can heat matter through a dielectric mechanism, which may include dipolar polarization and ionic conductivity. This is the ability of a material to absorb microwave energy and convert it into heat, causing volumetric heating [5]. MW and US activation has been used to speed up a lot of organic reactions with shorter times and higher yields[6].

One of the important applications of ionic liquids and ionic compounds, of great interest to scientists, is their growth-stimulating activity. Plant growth stimulants are substances that can speed up the metabolism and stimulate the set of green mass in representatives of the flora; active compounds of the physiological class, which in small quantities cause tangible changes of a positive nature in the process of plant growth[7-8]. They can be of natural or synthetic origin. The use of growth stimulants allows you to get a more lush, branched, and voluminous plant, which in the end will bring a rich harvest[9-10]. They may also include metabolic stimulants, since they speed up the metabolism, without which it is simply impossible to achieve rapid growth. Various growth regulators such as gibberellic acid, ethephon, and chlormequat are used to promote germination and yield in sorghum[11]. This report presents the synthesis and growth-stimulating activity of a new ionic compound obtained by N-alkylation based on trimecaine.

2. Experimental part

1. Materials and methods. The m. p. of ionic substance was measured in open capillary tube on an OptiMelt (Stanford Research System). The ^1H - and ^{13}C -NMR spectra were recorded using a NMR Ready 60 MHz spectrometer at 25 or 30 °C by using CDCl_3 as a solvent. IR spectra was recorded on a spectrometer «Nicolet 5700 FT-IR» using KBr pellets. The purity of product was tested by thin layer chromatography on silica plates (Sigma Aldrich®, Germany) with iodine vapors development. The diethyl ether:ethanol mixtures (4:1 V/V and 5:1 V/V) were used as eluents. The TLC spots on the developed plates were observed in UV light ($\lambda = 254 \text{ nm}$). All the reactants and solvents from Sigma Aldrich®. An ultrasonic probe from Cole Parmer (42 kHz, 100 W) and a domestic microwave generator (80 W) were used for the reaction. The separation and purification of substances was carried out by crystallization from appropriate solvents.

Trimecaine base - was synthesized from commercially available hydrochloride by neutralization, conditions and methods discussed in [12]. The equation of synthesis trimecaine ethyl iodoethanoate from trimecaine base is given in Scheme 1.



Scheme 1 – Synthesis of N,N-diethyl-N-ethylethanoate-N-(2-(mesitylamino)-2-oxoethyl)aminium iodide.

The synthesis of the trimecaine ethyl iodoethanoate had been carried out under conventional method and using MW and US activation. The reaction time of trimecaine base with ethyl iodoethanoate under normal conditions (reflux in acetonitrile) and using ultrasonic and microwave activation is presented in Table 1. After completion of the process, the volume of the solution was evaporated by half and cooled. The resulting isolated product was separated and purified by crystallization, and the purity of the product was checked by TLC using a mixture of diethyl ether and ethanol (5:1).

2. Spectral and other data for the N,N-diethyl-N-ethylethanoate-N-(2-(mesitylamino)-2-oxoethyl)aminium iodide. 15 ml of acetonitrile was added to a 100 ml flask and 0.01 mol of trimecaine base was dissolved. After that, a solution of 0.011 mol of ethyl iodoethanoate was added and the resulting solution was boiled according to the classical method (75-82 °C). The same mixture of

solutions was used in alternative methods, and the reaction mixture was placed in a US reactor, and the contents were reacted under US conditions, parameters: 42 kHz, 100 W at 25–35 °C, while the solution of mixture was placed in a microwave reactor, and the contents reacted under microwave irradiation at 80-160 W at 25–60 °C.

The N,N-diethyl-N-ethylethanoate-N-(2-(mesitylamino)-2-oxoethyl)aminium iodide was separated as pale-yellow crystals after crystallization process. M.p. 125-128°C. IR (KBr), cm^{-1} : 3179 (N-H), 1699 (C=Oamide), 1481 ($\text{C}_{\text{sp}2}=\text{C}_{\text{sp}2}$). ^1H NMR (CDCl_3 , 25 °C) δ , ppm: 13.11 (N-H); 6.79 ($\text{C}_{\text{sp}2}\text{H}$); 3.91 (CO- $\text{CH}_2\text{-N}^+$); 3.71 (q, ($-\text{CH}_2-$) $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 2.55 ($\text{C}_{\text{sp}2}\text{-CH}_3$); 2.42 ($\text{C}_{\text{sp}2}\text{-CH}_3$); 1.56 (t, ($-\text{CH}_3$) $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 25 °C) δ , ppm: 161.11 (C=O); 134.89 ($\text{C}_{\text{sp}2}\text{-NH}$); 128.9 ($\text{C}_{\text{sp}2}$); 68.8 (CO- $\text{CH}_2\text{-N}^+$); 53.7 ($\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$); 21.01 ($\text{C}_{\text{sp}2}\text{-CH}_3$); 20.07 ($\text{C}_{\text{sp}2}\text{-CH}_3$); 8.17 ($\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3$).

The next stage of the experiment was to find out how the trimecaine ethyl iodoethanoate solution affects the vigor of germination and the ability of genotypes of sweet sorghum seeds, like Kiz-9 2015, Kaz-20 2015, UNL 3016 2014, Black top 2015, Kaz-8 2013, Victoria-4 2013, Baikadam 2019, Rio 2014, Topper 76 2015, Kaz-16 2017. To achieve this goal, 0.01 and 0.001 % (by mass) solutions were made with the new synthesized substance. Utensils and other chemical glasswares were cleaned and dried in oven at 110°C for 50 min. All genotypes of sweet sorghum seeds were sterilized with alcohol for 5–7 min and washed several times with distilled water. For every sample, 10 Petri dishes were used for standard and 50 dishes (20 seeds) for one solution of trimecaine ethyl iodoethanoate. Seeds were added and arranged far from to each other without touching the wall of dish. Before planting the seeds, the filter paper wetted with water for control and solutions of trimecaine ethyl iodoethanoate for the stimulating. The prepared examples were placed in an opaque cabinet with a temperature of 22 to 25°C. Germination and germination capacity were measured according to the standard. The root length and shoot length of germinated seeds were measured twice, i.e., 4 and 9 days after sowing. The number of germinated seeds counted from every batch, which had 100 seeds. If the final result of the germination of individual batches didn't exceed the SD, as a result, the arithmetic mean was determined with an exactly of one percent, the batches were considered comparable.

3. Results and discussion

The right implementation of US and MW in the field of green chemistry depends on the scalability of the excellent laboratory research results for industrial use. Some preliminary results were encouraging on a continuous or experimental scale, but it is important to demonstrate the possible US and MW contributions that open doors for industrial applications. Compared with the classical method, the use of US and MW is a good method in organic synthesis, to obtaining products with higher yields in a shorter time. The results of the N-alkylation reaction with the different type of condition and an average yield of product given in Table 1.

Table 1–Thereaction time and yieldofN,N-diethyl-N-ethylethanoate-N-(2-(mesitylamino)-2-oxoethyl)aminium iodide

Synthesis / reaction conditions	Time, min	Yield, %
Classical method (thermal activation)	90-120	82.8
US activation	30-40	79.4
MW activation	15-20	92.2

The greatest productivity is obtained with microwave-assisted synthesis in the shorter time, while in classical conditions the reaction time was 6 times longer at a poor yield. Ultrasonic irradiation had almost the same yield results as the classical method, but the reaction speed was faster. To study the growth-stimulating activity of trimecaine ethyl iodoethanoate towards the sweet sorghum seeds, experiments have been carried out with a solution (concentration 0.001 and 0.01 % by mass). The average number of the results of trimecaine ethyl iodoethanoate on the effect of germination energy and capacity of sweet sorghum seeds with control (water), including standard deviation (SD) is given in Table 2.

Table 2–The results of N,N-diethyl-N-ethylethanoate-N-(2-(mesitylamino)-2-oxoethyl)aminium iodide effect on germination energy and capacity of sweet sorghum seeds (concentration of solutions are 0.01 and 0.001 %; lengths of shoot and root in cm)

№	Genotype	Germination energy, %			Germination capacity, %		
		Length of root (SD ± 0.05)	Length of shoot (SD ± 0.05)	% (SD ± 3)	Length of root (SD ± 0.05)	Length of shoot (SD ± 0.1)	% (SD ± 3)
Control(water)							
1	Kiz-9 2015	0.7	1.2	10	0.4	1.4	10
2	Kaz-20 2015	0	0	0	0	0	0
3	UNL3016 2014	0	0	0	0	0	0
4	Black top 2015	0	0.3	5	0	0	0
5	Kaz-8 2013	0.2	0.4	10	0.7	1.4	10
6	Victoria-4 2013	0	0	0	0	0	0
7	Baikadam 2019	0.4	0.6	45	0.8	1.7	55
8	Rio 2014	0	0	0	0	0	0
9	Topper 762015	0.9	1.6	35	0.9	2.4	25
10	Kaz-16 2017	0.3	0.5	45	0.5	1.2	50
Tr.CH₂I-COO-C₂H₅(0.01%)							
1	Kiz-9 2015	2.1	0.8	5	3.9	4.5	10
2	Kaz-20 2015	1.9	1.2	15	3.7	4.9	20
3	UNL3016 2014	1.2	1.7	5	1.7	3.4	15
4	Black top 2015	0.2	0.5	5	2.8	4.8	15
5	Kaz-8 2013	0	0	0	0	0.3	5
6	Victoria-4 2013	0	0	0	0	0	0
7	Baikadam 2019	0.8	2.1	55	2.7	4.8	75
8	Rio 2014	0.7	1.2	30	1.6	2.7	35
9	Topper 76 2015	0.7	1.7	45	1.4	4.8	50
10	Kaz-16 2017	2.0	2.4	75	3.7	2.9	95

Tr.CH ₂ I-COO-C ₂ H ₅ (0.001%)							
1	Kiz-9 2015	0.2	0.4	10	1.9	2.9	35
2	Kaz-20 2015	0.3	0.4	5	0.4	0.6	20
3	UNL3016 2014	0	0	0	0	0	0
4	Black top 2015	0.2	0.3	5	0.7	2.3	25
5	Kaz-8 2013	1.2	0.5	15	5.7	5.2	20
6	Victoria-4 2013	0	0	0	0	0	0
7	Baikadam 2019	0.9	2.2	80	3.2	5.7	80
8	Rio 2014	2.3	2.1	25	4.3	5.3	30
9	Topper 76 2015	3.2	1.7	70	1.7	4.7	55
10	Kaz-16 2017	2.7	2.9	80	3.6	5.8	100

The germination capacity in ethalon(water) was 55 %, in ionic substance solution (0.01%) 75 % and in dilute solution (0.001%) 80 % in the genotype of *Baikadam 2019*. Studies have shown that the solution of an ionic substance can improve the germination of seeds, and the energy of germination, increasing the processes of gemmogenesis (the process of shoot growth) and the intensity of rhizogenesis (the process of formation of the root system). Solution of ionic compound with different concentrations affected better to intensity of rhizogenesis in genotypes *Topper 76 2015* and *Kaz-16 2017* than standard solution. The germination ability and energy, including the intensity of rhizogenesis and gemmogenesis, were higher when using a solution of trimecaine ethyl iodoethanoate in all varieties of sweet sorghum seed than standard solution (control). Effect of a solution of ionic compound on gemmogenesis of *Baikadam 2019*, *Rio 2014*, *Topper 76 2015*, and *Kaz-16 2017* presented in Figure.

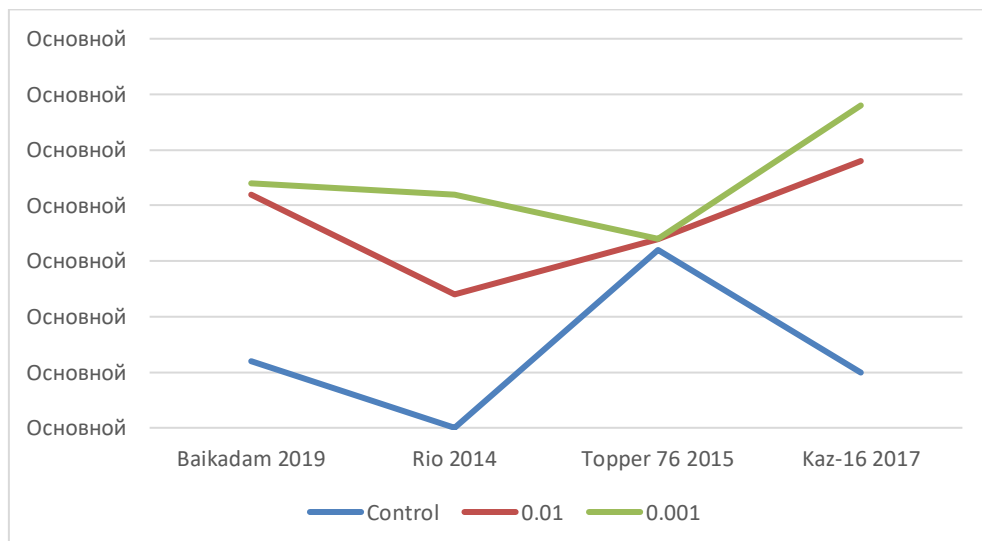


Figure – The effect of growth regulator on intensity of gemmogenesis.

The germinated sweet sorghum seed of *Baikadam 2019* root length wastwice longer in synthesized ionic compound than in control, as well as in genotype *Kiz-9 2015* root length in control was 0.7 cm when it was 2.1 cm in 10⁻² % solution. The dilute solution of ionic compound showed the highest intensity to the germination and rhizogenesis of *Kaz-16 2017*.

4. Conclusion

Alternative methods of synthesis US and MW activations showed greater result in synthesis N,N-diethyl-N-ethylethanoate-N-(2-(mesitylamino)-2-oxoethyl)aminium iodide with a higher isolated yield in shorter time compared with classical condition. The greatest mass of product is formed under microwave-assisted synthesis, in a shorter time, while in classical condition the productivity was poor and reaction rate was greater. The synthesized trimecaine ethyl iodoethanoate better influenced the germination capacity and energy for all genotypes of sweet sorghum seeds compared with the control. The germination energy in control was 45 % while in ionic compound solution (0.01%) it was 75 % and in dilute solution (0.001%) showed 80% germination energy for genotype of *Kaz-16 2017*. The dilute solution of ionic compound stimulates sweet sorghum seeds better than water and concentrated solution.

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

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

ТРИМЕКАИН ЭТИЛ ЙОДЭТАНОАТЫНЫҢ СИНТЕЗИ ЖӘНЕ ӨСУ- СТИМУЛЯТОРЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІ

Даулетбаков А.А.^{1,2*}, Белянкова Е.О.¹, Турсынбек С.Ы.¹, Анапияев Б.Б.², Золотарева Д.С.^{1,2}, Тен А.Ю.^{1,3} и Зызыбин А.Г.^{1,2}

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

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

³АҚ "А.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты", Алматы, Қазақстан
E-mail: daylebakovanuar@gmail.com

Түйіндеме. *Kiprice*. Иондық сұйықтықтар мен иондық қосылыстардың жасыл синтезінде ультрадыбыстық белсендіру және микротолқынды сәулелендіру сияқты жаңа белсендіру әдістері барған сайын танымал болып келеді. Иондық сұйықтықтар мен иондық қосылыстарды қолдану олардың өсуді ынталандыратын белсенділігіне байланысты ғалымдар үшін барған сайын қызықты болып келеді. *Мақсаты*. Тримекаин этилйодэтанатының синтезі классикалық жағдайда және микротолқынды сәулеленуді және ультрадыбыстық белсендіруді қолдану арқылы N-алкилдеу арқылы жүзеге асырылды. *Методологиясы*. Синтезделген иондық қосылыс ИҚ, ¹H және ¹³C ЯМР-мен сипатталды, өсуді ынталандырушы белсенділік тәтті құмай тұқымдарының он сорттары мен будандарында сыналды. Ультрадыбыстық және микротолқынды белсендіру балама әдістері N,N-диэтил-N-этилэтанат-N-(2-(меситиламин)-2-оксоэтил)амин иодидін синтездеуде жақсы нәтиже көрсетті. Микротолқынды сәулелендіру әдісінен жоғары шығымды, қысқа мерзімде түзсе, ал классикалық жағдайларда өнімділік төмен және реакция уақыты ұзағырақ болды.

Нәтижесі. Дәстүрлі әдіспен салыстырғанда, ультрадыбыстық (УД) синтездеуде өнім шығымы бірдей болғанмен, реакция уақыты УД синтездеуде әлде қайда төмен болды. Синтезделген иондық қосылыс бақылаумен (сумен) салыстырғанда тәтті құмай тұқымдарының барлық түрлері мен генотиптерінің энергиясы мен өнгіштігіне жақсы әсер етті. Kaz-16 2017 генотипіне, бақылаудағы өну энергиясы 45% болса, иондық қосылыс ерітіндісінде (10⁻²%) 75%, ал концентрациясы төмен ерітіндіде (10⁻³%) өну энергиясы 80% көрсетті. *Қорытынды.* Қарапайым дәстүрлі әдістен қарағанда МТ және УД белсендіру әдістері әлде қайда жоғары нәтиже көрсетті. Иондық қосылыстың сұйытылған ерітіндісі тәтті құмай тұқымдарының барлық түрлерінің өну күші мен өнгіштігіне, бақылау мен концентрілі ерітіндісіне қарағанда жақсы әсер етті.

Түйінді сөздер: тримекаин, иондық қосылыстар, микротолқынды және ультрадыбысты активтендіру, тәтті құмай, өсу белсенділігі

<i>Даулетбаков Ануар Аметович</i>	<i>PhD доктор</i>
<i>Белянкова Елизавета Олеговна</i>	<i>PhD докторант</i>
<i>Турсынбек Сания Ержанқызы</i>	<i>магистр</i>
<i>Анапияев Бахытжан Бейсенбекович</i>	<i>биология ғылымдарының докторы, профессор</i>
<i>Золотарева Дарья Сергеевна</i>	<i>магистр</i>
<i>Тен Асель Юрьевна</i>	<i>химия ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Зазыбин Алексей Георгиевич</i>	<i>химия ғылымдарының кандидаты, PhD, профессор</i>

СИНТЕЗ И РОСТСТИМУЛИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ ЭТИЛ ЙОДЭТАНОАТА ТРИМЕКАИНА

Даулетбаков А.А.^{1,2}, Белянкова Е.О.¹, Турсынбек С.Ы.¹, Анапияев Б.Б.², Золотарева Д.С.^{1,2}, Тен А.Ю.^{1,3} и Зазыбин А.Г.^{1,2}*

¹АО «Казахстанско-Британский технический университет»

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

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

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

E-mail: dayletbakovanuar@gmail.com

Резюме. *Введение.* Современные методы активации, такие как ультразвуковая активация и микроволновое облучение, становятся все более популярными в зеленом синтезе ионных жидкостей и ионных соединений. Применение ионных жидкостей и ионных соединений становится все более интересным для ученых именно их ростостимулирующей активностью. *Цель.* Синтез этилйодэтаната тримекаина осуществляли путем N-алкилирования в классических условиях и с использованием микроволнового излучения и ультразвуковой активации. *Методология.* Синтезированное ионное соединение охарактеризовано с помощью ИК, ¹H и ¹³C ЯМР, рост-стимулирующая активность проверена на десяти сортах и гибридах семян сладкого сорго. Альтернативные методы синтеза УЗ и МВ активации показали высокий результат в синтезе N,N-диэтил-N-этилэтанат-N-(2-(метиламино)-2-оксоэтил)аминия йодида с более высоким выходом выделения за более короткое время по сравнению с классическими условиями. *Результаты.* Продукт с наибольшим выходом образуется при МВ облучении за короткое время, тогда как в классических условиях выход был ниже, а время реакции больше. Синтезированное ионное соединение лучше влияло на энергию и всхожесть всех видов семян сладкого сорго по сравнению с контролем. Энергия прорастания в контроле составила 45 %, тогда как в растворе ионного соединения (10⁻²%) она составила 75 %, а раствор с меньшей концентрацией (10⁻³ %) показал 80 % энергии прорастания для генотипа Каз-16 2017. *Заключение.* Методы активации МВ и УЗ показали гораздо более высокие результаты, чем классические методы синтеза. Синтезированное ионное соединение лучше влияло на энергию прорастания и всхожесть ко всем видам семян сладкого сорго по сравнению с контролем.

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

<i>Даулетбаков Ануар Аметович</i>	<i>PhD доктор</i>
<i>Белянкова Елизавета Олеговна</i>	<i>PhD докторант</i>
<i>Турсынбек Саня Ержанқызы</i>	<i>магистр</i>
<i>Анапияев Бахытжан Бейсенбекович</i>	<i>доктор биологических наук, профессор</i>
<i>Золотарева Дарья Сергеевна</i>	<i>магистр</i>
<i>Тен Асель Юрьевна</i>	<i>кандидат химических наук</i>
<i>Зазыбин Алексей Георгиевич</i>	<i>кандидат химических наук, PhD, профессор</i>

References

1. Nasir Baig R.B. and Varma R.S. Alternative energy input: mechanochemical, microwave and ultrasound-assisted organic synthesis. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 1559–1584. DOI:10.1039/C1CS15204A
2. Mason T. J. Sonochemistry, Oxford University Press: Oxford, **1999**, 96 p.
3. Chatel G. Sonochemistry – New opportunities for Green Chemistry, World Scientific Publishing Europe Ltd.: London, **2017**, 170 p.
4. Suslick K.S., Hammerton D.A. and Cline D.E. Ionic Liquids and Ultrasound in Combination: Synergies and Challenges. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 5641–5645.
5. Lopy A. Microwaves in Organic Synthesis, Wiley-VCH: 2nd Ed., Weinheim, **2006**, 990 p.
6. Gawande M. B., Shelke S. N., Zboril R., Varma R. S. Microwave-Assisted Chemistry: Synthetic Applications for Rapid Assembly of Nanomaterials and Organics. *Acc. Chem. Res.*, **2014**, *47*, 1338–1348. DOI:10.1021/ar400309b
7. Salgado J., Parajó J.J., Teijeira T., Cruz O., Proupín J., Villanueva M., Reyes O. New insight into the environmental impact of two imidazolium ionic liquids. Effects on seed germination and soil microbial activity. *Chemosphere*, **2017**, *185*, 665–672. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.07.065
8. Biczak R., Pawlowska B., Telesinski A., Kapusniak J. Role of cation structure in the phytotoxicity of ionic liquids: growth inhibition and oxidative stress in spring barley and common radish. *ESPR*, **2017**, *24*, 18444–18457. DOI: 10.1007/s11356-017-9439-x
9. Chen Z., Zhou Q., Guan W., Wang J., Li Y., Yu N., Wei J. Effects of imidazolium-based ionic liquids with different anions on wheat seedlings. *Chemosphere*, **2018**, *194*, 20–27. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.11.145
10. Shahriari S., Tome L.C., Araujo J.M.M., Obelo L.P.N., Coutinho J.A.P., Marrucho I.M., Freire M.G. Aqueous biphasic systems: a benign route using cholinium-based ionic liquids. *RSC Adv.*, **2013**, *6*, 1835 p. DOI:10.1039/C2RA22972B
11. Willian Rodrigues Macedo, Diego Kitahara Araújo, Valdeinei Moreira Santos, Paulo Roberto de Camargo e Castro, Gisele Machado Fernandes. Plant growth regulators on sweet sorghum: physiological and nutritional value analysis. *Com. Sci.*, **2017**, *8*, 170-175. DOI: 10.14295/cs.v8i1.1315
12. Dauletbakov A.A., Belyankova E.O., Zolotareva D.S., Yu V.K., Zazybin A.G. Synthesis of ionic compounds based on trimecaine in classical condition and using alternative methods. *Chem. J. Kaz.*, **2020**, *1*, 115-124.

VAPOR-PHASE OXIDATION OF 2-METHYLPYRIDINE ON V-Zr-O-CATALYSTS MODIFIED WITH TIN AND NIOBIUM OXIDES

Yugay O.K.^{*}, Mikhailovskaya T.P., Kadirbekov K.A.

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

E-mail: yu.ok@mail.ru

Abstract: *Introduction.* Vapor-phase catalytic oxidation of pyridine alkyl derivatives is an effective method for obtaining a variety of physiologically active substances that are widely used in practice, as well as for the synthesis of solvents, starting materials for the production of dyes, herbicides, etc. For the process, a cheap oxidizing agent is used - atmospheric oxygen. Of great importance is the choice and creation of an active and selective process catalyst. Basically, the oxidation processes are carried out in the presence of catalysts based on vanadium oxide with the addition of transition metal oxides. *The aim of the work.* Study of the behavior of V-Zr-O catalysts modified with tin and niobium oxides in the vapor-phase oxidation of 2-methylpyridine. *Methodology.* Vapor-phase oxidation of 2-methylpyridine was carried out in a flow-type reactor simulating an element of an industrial contact apparatus. The reaction products were analyzed by chromatographic method. *Results and discussion.* It was shown that the component composition of the contact determines the catalytic action in the studied process, affecting not only the activity of the catalyst, but also the composition of the reaction products. By varying the conditions of the vapor-phase catalytic oxidation of 2-methylpyridine, such as temperature, the molar ratio of the initial substance:O₂:H₂O, it is possible to obtain both oxygen-containing derivatives (pyridine-2-aldehyde and picolinic acid) and pyridine, a product of oxidative demethylation. *Conclusion.* It has been established that pyridine, which is one of the important products of the vapor-phase oxidation of 2-methylpyridine, can be obtained in 85.3% yield on a V-Zr-O catalyst modified with niobium oxide.

Key words: oxidation, 2-methylpyridine, catalyst, pyridine-2-aldehyde, picolinic acid, V-Zr-O-catalyst, tin oxide, niobium oxide

Yugay Olga Konstantinovna	Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Senior Researcher, e-mail: yu.ok@mail.ru , ORCID ID: https://orcid.org/0000-0003-0301-6801
Mikhailovskaya Tatyana Petrovna	Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Senior Researcher, e-mail: tanya2855@mail.ru , ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-0987-0809
Kadirbekov Kairat Adyrbekovich	Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the laboratory, e-mail: kkairati@mail.ru , ORCID ID: https://orcid.org/0000-0003-3141-7661

Citation: Yugay O.K., Mikhailovskaya T.P., Kadirbekov K.A. Vapor-phase oxidation of 2-methylpyridine on V-Zr-O-catalysts modified with tin and niobium oxides. *Chem. J. Kaz.*, **2022**, 3(79), 101-109. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.83>

ПАРОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ 2-МЕТИЛПИРИДИНА НА V-Zr-O-КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ ОЛОВА И НИОБИЯ

Югай О.К., Михайловская Т.П., Кадирбеков К.А.*

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

E-mail: yu.ok@mail.ru

Резюме: *Введение.* Парофазное каталитическое окисление алкилпроизводных пиридина является эффективным способом получения разнообразных физиологически активных веществ, которые находят широкое практическое применение, а также для синтеза растворителей, исходных веществ для производства красителей, гербицидов и т.д. Для проведения процесса используется дешевый окислитель – кислород воздуха. Большое значение играет выбор и создание активного и селективного катализатора процесса. В основном, процессы окисления проводят в присутствии катализаторов на основе оксида ванадия с добавками оксидов переходных металлов. *Цель работы.* Изучение поведения V-Zr-O-катализаторов, модифицированных оксидами олова и ниобия в парофазном окислении 2-метилпиридина. *Методология.* Исследование парофазного окисления 2-метилпиридина проводили в реакторе проточного типа, моделирующем элемент промышленного контактного аппарата. Анализ продуктов реакции проводили хроматографическим методом. *Результаты и обсуждение.* Было показано, что компонентный состав контакта определяет каталитическое действие в изученном процессе, влияя не только на активность катализатора, но и на состав продуктов реакции. Варьированием условий парофазного каталитического окисления 2-метилпиридина, таких как температура, мольное соотношение исходное вещество:O₂:H₂O, возможно получить как кислородсодержащие производные (пиридин-2-альдегид и пиколиновая кислота), так и пиридин – продукт окислительного деметилирования. *Заключение.* Установлено, что пиридин, являющийся одним из важных продуктов парофазного окисления 2-метилпиридина, может быть получен с выходом 85.3% на V-Zr-O-катализаторе, модифицированном оксидом ниобия.

Ключевые слова: окисление, 2-метилпиридин, катализатор, пиридин-2-альдегид, пиколиновая кислота, V-Zr-O-катализатор, оксид олова, оксид ниобия

*Югай Ольга
Константиневна*

*Кандидат химических наук, ассоциированный профессор,
старший научный сотрудник*

*Михайловская Татьяна
Петровна*

*Кандидат химических наук, ассоциированный профессор,
старший научный сотрудник*

*Кадирбеков Кайрат
Адырбекович*

Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией

1. Введение

Продукты окислительных превращений 2-метилпиридина обладают разнообразными, в том числе и физиологически активными свойствами. 2-Пиридинальдегид используется в качестве исходного продукта для синтеза лекарственных препаратов, гербицидов [1], красителей [2]. Пиколиновая кислота является эндогенным метаболитом L-триптофана (TRP), который обладает широким спектром нейропротекторных, иммунологических и антипролиферативных эффектов в организме [3]. Пиколиновая кислота и ее азотсодержащие производные применяются в качестве бактерицидных, противотуберкулезных и других лекарственных препаратов. Пиридин – специфический растворитель для многих органических веществ, трудно растворимых в других средах. Безводный

пиридин может растворять многие неорганические соли, в частности, бромида серебра и нитрата серебра, нитрата свинца и т.д. [2].

В процессах парофазного окисления алкилпроизводных пиридина в основном используются оксидованадиевые катализаторы, модифицированные оксидами переходных металлов [4]. Известны исследования по применению бинарных фосфор-титановых, сурьма-титановых и фосфор-сурьмяных катализаторов в окислении 2-метилпиридина [5]. Оксид ниобия – промотор, который повышает кислотность, а также активность и стабильность катализатора [6, 7]. Оксид олова способен увеличивать подвижность связи V=O в решетке V₂O₅, что приводит к усилению диссоциации последнего и восстановлению до VO₂ [8].

Катализатор определяет как направление процесса, так и его эффективность. Поэтому разработка новых активных и селективных катализаторов является приоритетной задачей. Ранее нами были изучено поведение V-Zr-O-катализаторов, модифицированных оксидами олова и ниобия, в парофазном окислении 3- и 4-метилпиридинов [4, 9]. В настоящей статье было проведено исследование этих катализаторов в парофазном окислении 2-метилпиридина.

2. Экспериментальная часть

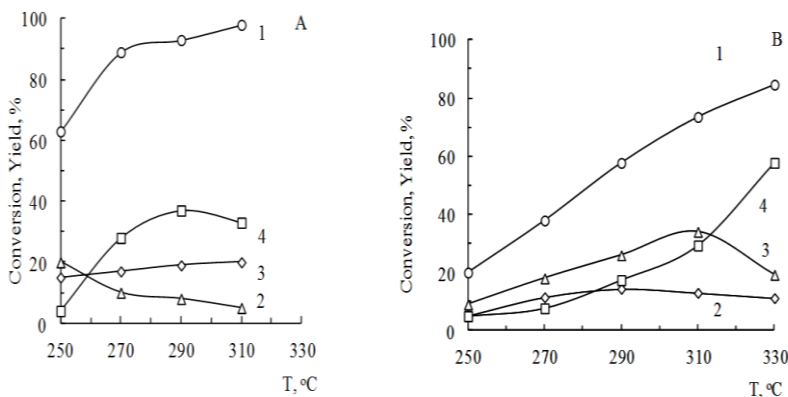
Исходный 2-метилпиридин марки «чистый» после сушки и перегонки имел следующие характеристики: т.кип. 126-127 °С/694 мм рт.ст., $d_4^{20} = 0.9547$, $n_D^{20} = 1.5018$, соответствующие индивидуальному веществу. Исследование парофазного окисления 2-метилпиридина проводили в реакторе проточного типа из нержавеющей стали длиной 1000 и диаметром 20 мм, моделирующем элемент промышленного контактного аппарата. Скорость подачи 2-метилпиридина 35 г на 1 л катализатора в час. Мольное отношение 2-метилпиридин:O₂:H₂O=1:15–30:0–80.

Продукты реакции улавливали водой в скрубберах типа эрлифта. Количество 2-метилпиридина, пиридин-2-альдегида и пиридина в катализатах определяли хроматографическим методом. Условия проведения хроматографического анализа приведены в [10]. Пиколиновую кислоту определяли потенциометрическим титрованием аликвоты реакционной жидкости раствором КОН с известным титром с использованием рН-метра рН-150МИ. Анализ СО₂ проводили хроматографическим методом на детекторе по теплопроводности. Адсорбент для определения СО₂ – Полисорб-1 (0.16–0.20 мм). Температура термостата колонок 40 °С.

Катализаторы готовили смешением соответствующих оксидов, формованием, спеканием. После термообработки катализатор измельчали до гранул размером 3-5 мм.

3. Результаты и обсуждение

Парофазное окисление 2-метилпиридина проводили на смешанных оксидных ванадиево-циркониевых катализаторах, промотированных оксидами олова и ниобия, в сопоставимых условиях. На рисунке 1 представлено влияние температуры на конверсию и выход основных продуктов парофазного окисления 2-метилпиридина. Качественный состав продуктов реакции был одинаков и состоял из пиридин-2-альдегида, пиколиновой кислоты, пиридина и непрореагировавшего 2-метилпиридина. Однако наблюдалось различие в поведении катализаторов в исследуемом процессе. Так, V-Zr-Sn-O-катализатор проявил высокую активность: уже при 250 °С конверсия пиридинового основания составляла 63%. Повышение температуры до 310 °С привело к практически полной конверсии исходного вещества. V-Zr-Nb-O-Катализатор показал меньшую активность, о чем свидетельствовала конверсия 2-метилпиридина, составлявшая только 20% при 250 °С. Даже при температуре 330 °С превращение исходного вещества не превышало 84.6%. Как видно из рисунка 1 деметилирующие свойства V-Zr-Nb-O-катализатора сильнее, чем V-Zr-Sn-O-катализатора, так как уже при 290 °С кривая выхода пиридина проходила через максимум в 37%.

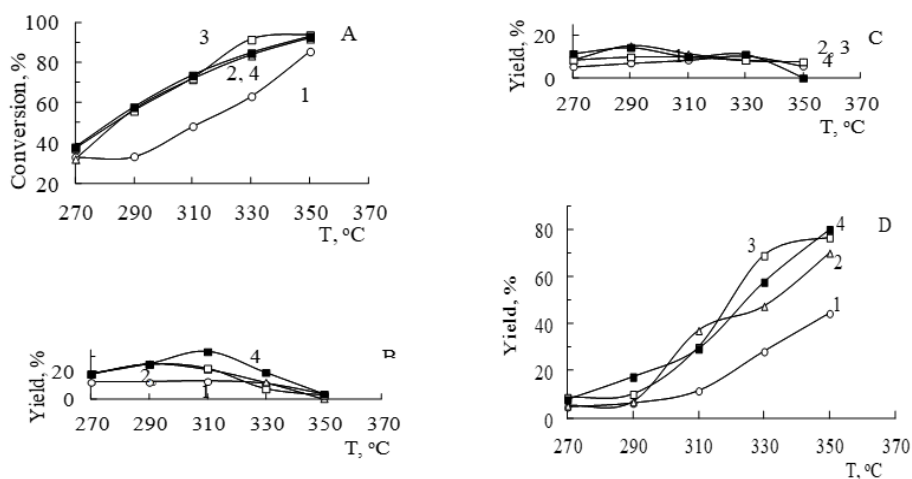


Мольное соотношение 2-метилпиридин:O₂:H₂O=1:35:80.
 Обозначение кривых: 1 – конверсия 2-метилпиридина, %; выход, %;
 2 – пиридин-2-альдегид; 3 – пиколиновая кислота; 4 – пиридин

Рисунок 1 – Окисление 2-метилпиридина на V-Zr-O-катализаторах, модифицированных оксидами олова (А) и ниобия (Б).

Далее было исследовано поведение V-Zr-Nb-O-катализатора в парофазном окислении 2-метилпиридина в более широком диапазоне температур и условий.

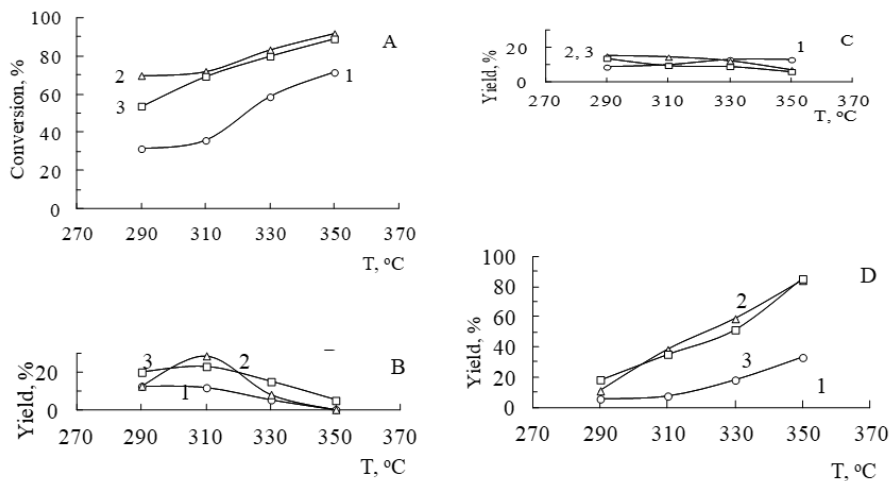
На рисунке 2 приведены данные по влиянию температуры и воды на выход основных продуктов парофазного окисления 2-метилпиридина. Введение в зону реакции паров воды способствовало вовлечению исходного вещества в окислительный процесс, о чем свидетельствовало повышение конверсии исходного пиридинового основания более чем на 20% при температурах 290-330 °С. Наиболее существенное влияние пары воды оказали на образование пиридина, выход которого вырос более чем на 35–40% и составил 76.6–80.0% при мольном отношении 2-метилпиридин:O₂:H₂O = 1:35:50–80.



Мольное соотношение 2-метилпиридин:O₂:H₂O = 1:35:0–80.
 Вода, моль на 1 моль 2-метилпиридина: 1 – 0; 2 – 27; 3 – 50; 4 – 80.
 Обозначение кривых: А – Конверсия 2-метилпиридина; выход, %:
 В – пиридин-2-альдегид, С – пиколиновая кислота, D – пиридин.

Рисунок 2 – Влияние температуры и добавок воды на конверсию и выход продуктов парофазного окисления 2-метилпиридина на V-Zr-Nb-O-катализаторе

Уменьшение подачи воздуха с 35 до 15 моль на моль 2-метилпиридина (мольное отношение 2-метилпиридин:O₂:H₂O=1:15:0–80) привело к росту деметилирующей способности катализатора, выход пиридина увеличился более чем на 50% при температурах 330-350 °С (рисунок 3). При этом общая картина зависимости образования продуктов реакции и конверсии исходного пиридинового основания от температуры при различной подаче воды не изменилась.



Мольное соотношение 2-метилпиридин:O₂:H₂O = 1:15:0–80.
 Вода, моль на 1 моль 2-метилпиридина: 1 – 0; 2 – 50; 3 – 80.
 Обозначение кривых: А – Конверсия 2-метилпиридина;
 выход, %: В – пиридин-2-альдегид, С – пиколиновая кислота, D – пиридин.

Рисунок 3 – Влияние температуры и добавок воды на конверсию и выход продуктов парофазного окисления 2-метилпиридина на V-Zr-Nb-O-катализаторе

Известно, что добавки воды в реакционную зону модифицируют поверхность катализатора, увеличивая ее кислотность и способствуя вовлечению в окислительный процесс исходного 2-метилпиридина, являющегося основанием [11]. Сравнение поведения модифицированных V-Zr-O-катализаторов показало, что добавление оксида олова привело к образованию в большей степени кислородсодержащих производных 2-метилпиридина (пиридин-2-альдегида и пиколиновой кислоты), в то время как добавки оксида ниобия способствовали увеличению деметилирующих свойств и снижению активности катализатора. При этом выход пиридина достигал 85.3%.

4. Заключение

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что введение модифицирующей добавки в V-Zr-O-катализатор позволяет влиять на селективность процесса парофазного окисления 2-метилпиридина, добиваясь преимущественного образования кислородсодержащих производных (пиридин-2-альдегид и пиколиновую кислоту) или же проводить процесс до окислительного деметилирования в пиридин. Введение паров воды в реакционную зону способствует росту конверсии исходного вещества и увеличению селективности процесса по пиридину.

Суммарный выход кислородсодержащих производных достигал 40-42%. Максимальный выход пиридина на V-Zr-Nb-O-катализаторе составлял 85.3% при 350 °С.

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

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

БУ КҮЙІНДЕ 2-МЕТИЛПИРИДИНДІ НИОБИЙ ЖӘНЕ ҚАЛАЙЫ ОКСИДТЕРІМЕН МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН V-Zr-O-КАТАЛИЗАТОРЫНДА ТОТЫҚТЫРУ

Югай О.К., Михайловская Т.П., Кадирбеков К.А.*

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

E-mail: yu.ok@mail.ru

Түйіндеме. *Кіріспе.* Пиридин алкил туындыларын бу күйінде катализатор қатысында тотықтыру, практикада кең қолданыс табатын әртүрлі физиологиялық белсенді заттарды алудың тиімді әдісі болып табылады. Алынған өнімдер еріткіштерді синтездеуде, бояғыштарды, гербицидтерді және т.б. заттарды алуда пайдаланылады. Үдеріс барысында арзан тотықтырғыш – ауа оттегісі қолданылады. Үдерісті тиімді жүргізуде катализатордың құрамы мен селективтілігі үлкен маңызға ие. Тотықтыру, ванадий оксиді негізіндегі катализаторлардың ауыспалы металл оксидтерімен қоспасы қатысында жүргізіледі. *Бұл жұмыстың мақсаты.* Бу күйінде 2-метилпиридиннің тотығуына қалайы және ниобий оксидтерімен модификацияланған V-Zr-O-катализаторларының қасиетін зерттеу. *Әдістеме.* 2-метилпиридиннің бу-фазалық тотықтыру өнеркәсіптік контактілі аппараттың элементін имитациялайтын ағынды типті реакторда жүргізілді. Реакция өнімдері хроматографиялық әдіспен талданды. *Нәтижелер мен талқылау.* Ұсынылып отырған мақаланың мақсаты бу күйінде 2-метилпиридиннің тотығуына қалайы және ниобий оксидтерімен модификацияланған V-Zr-O-катализаторларының қасиетін зерттеу болып табылады. Катализатор құрамы үдеріс жүруіне ықпал етумен қатар, оның белсенділігіне және реакция өнімдерінің құрамына да әсер ететіні тұжырымдалды. Бу күйіндегі 2-метилпиридиннің катализатор қатысында тотығу жағдайларын өзгерту арқылы оның оттекті туындыларымен қатар, деметилдену өнімдерін алуға болатындығы көрсетілді. Мысалы, температура, бастапқы заттың молярлық қатынасы :O₂:H₂O өзгерту арқылы құрамында оттегі бар туындыларды (пиридин-2-альдегид және пиколин қышқылы) және деметилдену өнімі – пиридинді алуға болады. *Қорытынды.* Бу күйінде 2-метилпиридиннің тотығуының маңызды өнімдерінің бірі болып табылатын пиридин шығымы ниобий оксидімен модификацияланған V-Zr-O катализаторында 85.3% құрайды.

Түйінді сөздер: тотықтыру, 2-метилпиридин, катализатор, пиридин-2-альдегид, пиколин қышқылы, V-Zr-O-катализатор, қалайы оксиді, ниобий оксиді

<i>Югай Ольга Константиновна</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты, доцент, аға ғылыми қызметкер</i>
<i>Михайловская Татьяна Петровна</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты, доцент, аға ғылыми қызметкер</i>
<i>Кадирбеков Кайрат Адырбекұлы</i>	<i>Химия ғылымдарының докторы, профессор, зертхана меңгерушісі</i>

Список литературы

1. Cessna A.J., Grover R., Waite D.T. Environmental Fate of Triclopyr. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **2002**, *174*, 19–48. DOI:10.1007/978-1-4757-4260-2_2
2. Эльдерфилд Р. *Гетероциклические соединения*. Москва, Иностранная литература, **1953**, 555 с.
3. Grant R., Coggan S., Smythe G. The physiological action of picolinic acid in the human brain. *Int. J. Tryptophan Res.*, **2009**, *2(1)*, 71–79. DOI: 10.4137/ijtr.s2469
4. Воробьев П.Б., Михайловская Т.П., Саурамбаева Л.И., Югай О.К. О механизме промотирующего действия диоксидов олова, титана и циркония на активность и селективность трехкомпонентных катализаторов окисления 3-метилпиридина. *Хим. Журн. Каз.*, **2015**, *1*, 21–31.
5. Al'kaeva E.M., Andrushkevich T.V., Zenkovets G.A., Babushkin D.E. Studies on the conditions of synthesis of picolinic acid by heterogeneous catalytic oxidation of 2-picoline. *Catal. Lett.*, **1998**, *54(3)*, 149–152. DOI:10.1023/A:1019000610586
6. Tanabe K. Catalytic application of niobium compounds. *Catal. Today*, **2003**, *78(1–4)*, 63–77. DOI:10.1016/S0920-5861(02)00343-7
7. Громов Н.В. Твердые кислотные катализаторы на основе оксидов ниобия и циркония для гидролизадегидратации целлюлозы в глюкозу и 5-гидроксиметилфурфурол. Влияние метода приготовления на каталитические свойства. *Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия*, **2020**, *13(2)*, 283–296. DOI: 10.17516/1998-2836-0182
8. Sachtler W.M.H., Dorgelo G.J.H., Fahrebfort J., Voorhoeve R.J.H. Correlation between catalytic and thermodynamic parameters of transition metal oxides. *Rec. trav. Chim.*, **1970**, *89(5)*, 460–480. DOI:10.1002/recl.19700890504
9. Югай О.К., Воробьев П.Б. Парофазное окисление β - и γ -пиколинов на V-Nb-Zr-оксидном катализаторе. *Хим. Журн. Каз.*, **2016**, *4*, 293–301.
10. Воробьев П.Б., Михайловская Т.П., Курмакызы Р., Чухно Н.И. Парциальное окисление 2-метилпиридина на бинарных V-Ti-O и V-Al-O катализаторах. *Хим. Журн. Каз.*, **2014**, *1*, 167–174.
11. Суворов Б.В., Глубоковских Л.К., Кан И.И. Получение пиридина окислительным деметилированием 2-пиколина на V_2O_5 . *Журн. прикл. химии*, **1980**, *53(11)*, 2519–2521.

References

1. Cessna A.J., Grover R., Waite D.T. Environmental Fate of Triclopyr. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **2002**, *174*, 19–48. DOI:10.1007/978-1-4757-4260-2_2
2. Elderfield R. *Geterociklicheskie soedinenija* [Heterocyclic compounds]. Moscow, Foreign Literature, **1953**, 555 p.
3. Grant R., Coggan S., Smythe G. The physiological action of picolinic acid in the human brain. *Int. J. Tryptophan Res.*, **2009**, *2(1)*, 71–79. DOI: 10.4137/ijtr.s2469
4. Vorobyev P.B., Mikhailovskaya T.P., Saurambaeva L.I., Yugay O.K. О механизме промотирующего действия диоксидов олова, титана и циркония на активность и селективность трехкомпонентных катализаторов окисления 3-метилпиридина [About mechanism of promoting action of stannum, titanium and zirconium dioxides for activity and selectivity three-component catalysts at 3-methylpyridine oxidation]. *Chem. J. Kaz.*, **2015**, *1*, 21–31. (In Russian).
5. Al'kaeva E.M., Andrushkevich T.V., Zenkovets G.A., Babushkin D.E. Studies on the conditions of synthesis of picolinic acid by heterogeneous catalytic oxidation of 2-picoline. *Catal. Lett.*, **1998**, *54(3)*, 149–152. DOI:10.1023/A:1019000610586
6. Tanabe K. Catalytic application of niobium compounds. *Catal. Today*, **2003**, *78(1–4)*, 63–77. DOI:10.1016/S0920-5861(02)00343-7
7. Gromov N.V. Tverdye kislotnye katalizatory na osnove oksidov niobija i cirkonija dlja gidrolizadehidratatsii cellulozы v gl'ukozu i 5-gidroksimetilfurfurоl. Vlijanie metoda prigotovlenija na kataliticheskie svojstva [Solid Acid Catalysts Based on Niobium and Zirconium Oxides for Hydrolysis-Dehydration of Cellulose Into Glucose and 5-Hydroxymethylfurfural. Impact of Preparation Technique on Catalytic Properties]. *Zhurn. Sib. feder. un-ta. Himija [SibFU's Journal]*, **2020**, *13(2)*, 283–296. DOI: 10.17516/1998-2836-0182. (In Russian).
8. Sachtler W.M.H., Dorgelo G.J.H., Fahrebfort J., Voorhoeve R.J.H. Correlation between catalytic and thermodynamic parameters of transition metal oxides. *Rec. trav. Chim.*, **1970**, *89(5)*, 460–480. DOI:10.1002/recl.19700890504

9. Yugay O.K., Vorobyev P.B. Parofaznoe okislenie β - i γ -pikolinov na V-Nb-Zr-oksidnom katalizatore [Vapor phase oxidation of β - and γ -picolines on V-Nb-Zr-oxide catalyst]. *Chem. J. Kaz.*, **2016**, 4, 293–301. (In Russian)

10. Vorobyev P.B., Mikhailovskaya T.P., Kurmakizy R., Chuhno N.I. Parcial'noe okislenie 2-metilpiridina na binarnyh V-Ti-O i V-Al-O katalizatorah [Partial oxidation of 2-methylpyridine on binary V-Ti-O and V-Al-O catalysts]. *Chem. J. Kaz.*, **2014**, 1, 167–174. (In Russian)

11. Suvorov B.V., Glubokovskikh L.K., Kan I.I. Poluchenie piridina oksitel'nym demetilirovaniem 2-pikolina na V_2O_5 [Obtaining pyridine by oxidative demethylation of 2-picoline on V_2O_5]. *Russ. J. Appl. Chem., (Engl. Transl.)*, **1980**, 53(11), 2519–2521. (In Russian).

ETHOXYCARBONYLATION OF PENTENE-1 IN THE PRESENCE OF $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ SYSTEM

Shalmagambetov K.M.¹, Zhaksylykova G.J.¹, Kanapiyeva F.M.¹,
Kudaibergenov N.J.¹, Abyzbekova G.M.²

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Korkyt Ata Kyzylorda University, Kyzylorda, Kazakhstan

E-mail: banu.81@mail.ru

Abstract: *Introduction:* Reactions based on CO allow the synthesis of almost all oxygen-containing organic compounds, which are important raw materials for obtaining practically valuable products of wide consumption. Alkoxy carbonylation of olefins with CO and various alcohols in the presence of metal complex catalysts synthesizes esters of carboxylic acids in one step. *The purpose:* In accordance with previously synthesized ethyl esters of enanthic and 2-methylcapronic acids in the reaction of ethoxycarbonylation of hexene-1 with CO in the presence of the catalytic system $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ in this work we planned to synthesize ethyl esters of capronic and 2-methylvalerianic acids by hydroethoxycarbonylation of pentene-1 with CO in the presence of the same catalytic system. *Methodology:* The autoclave was sealed and then filled with CO to 1.5 MPa pressure. The pressure of CO was brought to 2.0 MPa, the temperature was raised to 100°C for 1 hour and at this pressure and temperature the reaction mixture was stirred for 5 h. *Results and discussion:* Experimental results show that the reaction proceeds with the formation of two isomeric products of linear (EECA) and branched structure (EE-2-MVA). Optimal reaction conditions have been found, at which the yield of the target products (sum of isomeric esters of EECA and EE-2-MVA) reaches 74.72 %. *Conclusion:* The catalytic activity of the three-component system $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ containing AlCl_3 as a promoter in the reaction of ethoxycarbonylation of pentene-1 has been established. The reaction proceeds with the formation of two isomeric products of linear (EECA) and branched structure (EE-2-MVA).

Key words: pentene-1, carbon oxide(II), alcohols, ethoxycarbonylation, metal complex catalysts

<i>Shalmagambetov Kairzhan Mustafinovich</i>	<i>Doctor of chemical sciences, Head of the laboratory, e-mail: kairshan@yandex.ru, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-5660-9208</i>
<i>Zhaksylykova Gulbanu Zhaksylykova</i>	<i>Candidate of chemical sciences, associate professor, senior researcher, e-mail: banu.81@mail.ru, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0003-2390-0688</i>
<i>Kanapiyeva Fatima Mukhidinovna</i>	<i>Candidate of chemical sciences, senior researcher, e-mail: fatima31@mail.ru, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-9829-3117</i>
<i>Kudaibergenov Nurbolat Zharylkasinuly</i>	<i>Doctor of philosophy (PhD) in chemistry, senior researcher, e-mail: nuka1991@mail.ru, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-4641-6779</i>
<i>Abyzbekova Gulmira Mynbayevna</i>	<i>Candidate of chemical sciences, senior researcher, e-mail: abizgul@mail.ru, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0003-3721-1322</i>

Citation: Shalmagambetov K.M., Zhaksylykova G.Zh., Kanapiyeva F.M., Kudaibergenov N.J., Abyzbekova G.M. Ethoxycarbonylation of pentene-1 in the presence of $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ system. *Chem. J. Kaz.*, 2022, 3(79), 110-119. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.84>

1. Introduction

Palladium-catalyzed carbonylation of olefins has been of industrial interest for about five decades, as confirmed by several papers [1]. Syntheses of most organic compounds based on carbon oxide (II) is an extensive and topical part of modern organic synthesis. A wide range of oxygen-containing organic compounds, which are valuable raw materials for obtaining medicines, pesticides, plastic masses, synthetic fibers, etc., can be obtained on the basis of carbon oxide (II). The vast majority of carbon oxide (II) based syntheses are catalytic [2].

Carboxylic acids and their derivatives (esters, anhydrides, amides, metal salts, etc.) are high volume products and chemical intermediates. There are several known ways of obtaining carboxylic acids and their derivatives by carbonylation catalyzed by transition metals. Although oxidative carbonylation is sometimes also called hydrocarboxylation or hydroetherification, it differs significantly in that an oxidizer, usually air, is required to re-oxidize Pd⁰ formed in stoichiometric amounts to Pd²⁺. In addition, the catalytic system also contains a catalyst, usually a copper salt, to catalyze the conversion of Pd⁰/Pd²⁺, thereby closing the catalytic cycle and stabilizing the Pd-catalyst [3-4].

Recently, Reppe carbonylation has received considerable attention. This process is very versatile because it can transform not only olefins but also acetylenes and dienes. It can also transfer a large variety of functional groups, which makes it attractive in organic synthesis. The main agents are CO and a nucleophile, usually water, alcohol, or acid, yielding a wide range of saturated or unsaturated acids, esters, or anhydrides, respectively. When the nucleophile is water or alcohol, the process is called hydrocarboxylation or hydroetherification, respectively. Hydroetherification is sometimes also called hydroalkoxycarbonylation or hydrocarbalkoxylation [3].

Oxidative carbonylation of unsaturated hydrocarbons catalyzed by PdCl₂(PPh₃)₂ can produce acids and their derivatives in a single step, but has the disadvantage of producing complex product mixtures, lower yields of the target product, and the need for complex separation processes. Despite these disadvantages, Union Oil has developed a process to convert ethylene to acrylic acids, and ARCO has announced the commercial availability of its technology to convert butadiene to adipic and sebacic acids. It was reported in [3] that Pd(II)-monophosphine complexes like [PdCl₂(PPh₃)₂] in combination with HCl were active, although under rather harsh pressure conditions (300-700 bar). Subsequently, it was found that the reaction could be carried out at much lower pressures. This fact prompted several research groups, including us [3-9].

α -Olefins (alkenes) unsaturated acyclic hydrocarbons contained in petroleum and natural gas products are widely used in petrochemical synthesis to obtain plastic materials, some synthetic rubbers, ester chemical fibers and other industrially important products due to their high reactivity, availability and cheapness [10-11]. There are few publications about the use of Lewis acids metal complex catalysts as promoters in the carbonylation reaction of organic substrates with carbon oxide (II) [12-13]. In [13] it was found that some Lewis acids like

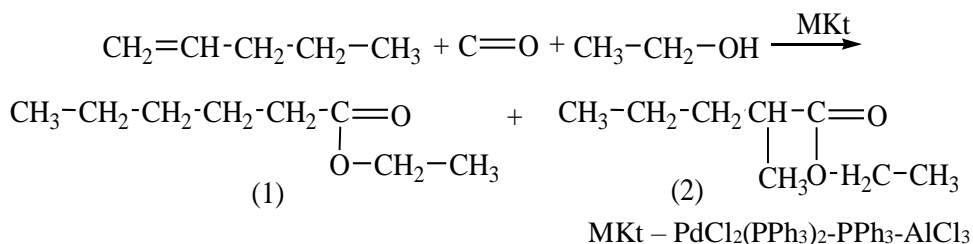
$\text{Al}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ and $\text{Al}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ are effective as promoters of palladium complex based catalytic systems in styrene and pentene-1 hydroetherification reactions and they can replace the Brensted acids traditionally used for this purpose. It is noted that the use of AlCl_3 as a promoter of metal complex catalysts in these reactions is ineffective.

The catalytic activity of the three-component $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ system containing Lewis acid (AlCl_3) as a promoter in the ethoxycarbonylation of pentene-1 was studied in the present work.

2. Results and discussion

We studied the catalytic activity of the three-component system $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ with dry aluminum chloride as a metal complex catalyst promoter in the alkoxy carbonylation reaction of pentene-1 by Reppe synthesis.

In this work, we investigated the catalytic activity of metal complex catalyst promoters for the hydroesterification reaction of pentene-1.



1 – ethyl ester of caproic acid;
2 – ethyl ester of 2-methylvaleric acid

In order to compare Brensted and Lewis acids in this work, we used several types of promoters. Para-toluenesulfonic acid was used as Brensted acid. Aluminum trichloride was used as an example of Lewis acids.

Before that, Brensted acids were almost entirely investigated in scientific works, and Lewis acids have been of interest only in recent years. The reaction was found to proceed with the formation of two products (linear - ethyl ester of caproic acid (EECA) and branched - ethyl ester of 2-methylvaleric acid (EE-2-MVA)). Since the boiling points of these two isomers (EECA=168⁰C, EE-2-MVA=152-153⁰C) are very close, their yield ratios were determined on an Agilent 7890A/5975C chromato-mass spectrometer (USA) and an IR-Prestige 21 IR spectrometer by Shimadzu (Japan). The results of the chromato-mass spectrometer and IR-spectrum are shown.

The activity of $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ three-component catalytic system with a promoter in the form of aluminum trichloride in the reaction of ethoxycarbonylation of pentene-1 by Reppe was studied. The reaction conditions (catalytic system components ratio, CO pressure, temperature, reaction time) were determined and the effect of the target products (EECA and EE-2-MVA) on the

yield of the target product was studied.

The ratio of the three-component system $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ and the reagent ratio in the ethoxycarbonylation reaction of pentene-1 at low pressure of CO were studied. The pressure of CO as was investigated earlier was 2.0 MPa or 20 atm, the temperature required for the reaction was 100°C, the time required for the reaction was 5 h.

Molar ratios of reagents [pentene-1]:[ethanol] in the ratio $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]:[\text{PPh}_3]:[\text{AlCl}_3]=1:6:7$ in ethoxycarbonylation reaction of pentene-1 at low CO pressure have been determined. As a result, in the ratio [pentene-1]:[ethanol]=435:550, the target yield was 61.16%, the linear yield was 50.92%, and the branched yield was 10.24%. The results of the experiment are presented below in Table 1.

Table 1 - Investigation of molar ratio of reactants at $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]:[\text{PPh}_3]:[\text{AlCl}_3]=1:6:7$ in ethoxycarbonylation reaction of pentene-1 and low pressure of CO ($P_{\text{CO}}=2.0$ MPa, $T=100^\circ\text{C}$, $\tau=5$ h)

№	Reagent molar ratio pentene-1:ethanol	EECA* and EE-2- MVA**, % (mass.)total yield	Yield, % (mass.)	
			Yield EECA*, % (mass.)	Yield EE-2-MVA**, % (mass.)
1	550:435	44.94	36.09	8.85
2	550:550	50.69	40.65	10.04
3	435:550	61.16	50.92	10.24
4	435:740	60.86	48.13	12.73

Notes: 1 EECA* - Ethyl ester of caproic acid.
2 EE-2-MVA** - Ethyl ester of 2-methylvaleric acid.

After studying the molar ratios of reactants in the reaction of ethoxycarbonylation of pentene-1 at low pressure of CO the relationships of three-component system ($[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]:[\text{PPh}_3]:[\text{AlCl}_3]$) were studied. As a result, it was found that the optimum ratio of the three-component catalytic system $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]:[\text{PPh}_3]:[\text{AlCl}_3]$ is 1:7:9, the total product yield is 68.74%, the linear product is 57.06%, and the branched product is 11.68%. The results of the experiment are given below in the Tables 2-3.

Table 2 – Investigation of the PPh_3 molar ratios in the three-component system $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ in the reaction of ethoxycarbonylation of pentene-1 at a low pressure of CO ($P_{\text{CO}}=2.0$ MPa, $T=100^\circ\text{C}$, $\tau=5$ h)

№	Molar ratio of catalysts	EECA* and EE-2- MVA**, % (mass.)total yield	Yield, % (mass.)	
			Yield EECA*, % (mass.)	Yield EE-2- MVA**, % (mass.)
1	$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3(1:5:7)$	50.06	39.83	10.23
2	$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3(1:6:7)$	61.16	50.92	10.24
3	$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3(1:7:7)$	62.32	50.38	11.94
4	$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3(1:8:7)$	50.73	40.81	9.92

Notes: 1 EECA* - Ethyl ester of caproic acid.
2 EE-2-MVA** - Ethyl ester of 2-methylvaleric acid.

Table 3 - Investigation of AlCl₃ molar ratio in the three-component system PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ in the ethoxycarbonylation reaction of pentene-1 at low pressure of CO (P_{CO}=2.0 MPa, T=100⁰C, τ=5 h)

№	Molar ratio of catalysts PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ -PPh ₃ -AlCl ₃	EECA* and EE-2- MVA**, % (mass.) total yield	Yield, % (mass.)	
			Yield EECA*, % (mass.)	Yield EE-2- MVA**, % (mass.)
1	1:7:5	66.72	55.53	11.19
2	1:7:7	67.04	55.59	11.45
3	1:7:9	68.74	57.06	11.68
4	1:7:12	57.09	44.76	12.33

Notes: 1 EECA* - Ethyl ester of caproic acid.
2 EE-2-MVA** - Ethyl ester of 2-methylvaleric acid.

After investigation of molar ratios of reactants in ethoxycarbonylation reaction of pentene-1 at low pressure of carbon oxide (II) [pentene-1]:[ethanol]=435:550 three-component system [PdCl₂(PPh₃)₂]:[PPh₃]:[AlCl₃]=1:7:9 the optimum temperature of process has been determined. As a result, it was found that the optimum temperature of the process was 100 ⁰C. The total yield of the products was 68.74%, the yield of the linear product was 57.06% and the branched product was 11.68%. The results of the experiment are presented below in Table 4.

Table 4 – Investigation of the temperature effect on the yield of the target product in the presence of the three-component system [C₅H₁₀]:[C₂H₅OH]: [PdCl₂(PPh₃)₂]:[PPh₃]:[AlCl₃] in the ethoxycarbonylation reaction of pentene-1 at low pressure of CO (P_{CO}=2.0 MPa, τ=5 h)

№	Temperature, °C	EECA* and EE-2- MVA**, % (mass.) total yield	Yield, % (mass.)	
			Yield EECA*, % (mass.)	Yield EE-2-MVA**, % (mass.)
1	90	52.3	42.9	9.4
2	100	68.74	57.06	11.68
3	105	60.3	44.62	15.68
4	110	50.41	42.03	8.38

Notes: 1 EECA* - Ethyl ester of caproic acid.
2 EE-2-MVA** - Ethyl ester of 2-methylvaleric acid.

Molar ratios of reagents in ethoxycarbonylation reaction of pentene-1 at low pressure of CO [pentene-1]:[ethanol]=435:550, three-component system [PdCl₂(PPh₃)₂]:[PPh₃]:[AlCl₃]=1:7:9 and process temperature were studied, then influence of duration of reaction was studied. As a result, it was found that the optimum duration of the process was 7 h. The total yield was 72.74%, the linear product was 59.06% and the branched product was 13.68%. The results of the experiment are presented below in Table 5.

Table 5 – Investigation of the influence of process duration effect on yield of target product in presence of three-component system $[C_5H_{10}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]=435:550:1:7:9$ in ethoxycarbonylation reaction of pentene-1 at low pressure of CO ($P_{CO}=2.0$ MPa, $T=100$ °C)

№	Time of the reaction, h	EECA* and EE-2-MVA**, % (mass.) total yield	Yield, % (mass.)	
			EECA*, % (mass.)	EE-2-MVA**, % (mass.)
1	5	68.74	57.06	11.68
2	6	70.56	58.06	12.5
3	7	72.74	59.06	13.68
4	8	71.7	60.6	11.1
5	9	63.9	53.7	10.2

Notes: 1 EECA* - Ethyl ester of caproic acid.
2 EE-2-MVA** - Ethyl ester of 2-methylvaleric acid.

Molar ratios of reactants in the reaction of ethoxycarbonylation of pentene-1 at low pressure of CO $[pentene-1]:[ethanol]=435:550$, three-component system $[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3] = 1:7:9$, after studying the process flowing temperature the influence of pressure was investigated. As a result, it was found that the pressure, which showed the optimal result, was 2.0 MPa. The total yield was 72.74%, the yield of the linear product was 59.06% and the branched product was 13.68%. The results of the experiment are presented below in Table 6.

Table 6 - Investigation of process pressure effect on yield of target product in the presence of three-component system $[C_5H_{10}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]: [PPh_3]:[AlCl_3]=435:550:1:7:9$ in ethoxycarbonylation reaction of pentene-1 at low pressure of CO ($\tau = 7$ h, $T=100$ °C)

№	Study of system effect on pressure, atm	EECA* and EE-2-MVA**, % (mass.) total yeild	Yield, % (mass.)	
			Yield EECA*, % (mass.)	Yield EE-2-MVA**, % (mass.)
1	15	66.21	55.02	11.19
2	20	72.74	59.06	13.68
3	25	62.57	50.21	12.36
4	30	55.34	44.82	10.52

Notes: 1 EECA* - Ethyl ester of caproic acid.
2 EE-2-MVA** - Ethyl ester of 2-methylvaleric acid.

Thus, the three-component system $PdCl_2(PPh_3)_2-PPh_3-AlCl_3$ with aluminum trichloride promoter in the ethoxycarbonylation of pentene-1 at low pressure of CO (>20 atm) was found to exhibit catalytic activity. Optimal conditions for the process were found $([C_5H_{10}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]=435:550:1:7:9; T=100$ °C; $P_{CO}=2.0$ MPa; $\tau = 7$ h); the total product yield reached 74.72%, the linear product-ethyl ester of caproic acid–59.06%, and the branched product-ethyl ester of 2-methylvaleric acid–13.68%.

IR and chromatography-mass spectroscopy of obtained products

The IR spectra of the product obtained by the reaction of ethoxycarbonylation of pentene-1 with carbon oxide (II) and ethanol in the presence of catalytic system $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$.

The IR spectrum shows 1738.4 cm^{-1} clear absorption bands of wavelength 1 (complex ether group C=O), $1033\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ clear absorption bands characterizing wavelength 1 ("ether bands") and $2857\text{-}2928\text{ cm}^{-1}$ absorption bands of CH- , CH_2 - and CH_3 groups (CH_3 , CH_2 and CH - groups).

The yield ratios (EECA + EE-2-MVA) of Agilent 7890A/5975C (USA) chromatography-mass spectrometer of two products obtained by the reaction of ethoxycarbonylation with ethanol and carbon oxide (II) in the presence of $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ catalytic system, which showed high yield within promoters.

3. Experimental part

Pentene-1 and dichlorobis(triphenylphosphine)palladium, SIGMA-ALDRICH triphenylphosphine, absolute ethanol, reactive aluminum trichloride and carbon (II) oxide without special purification were used as initial reagents. The experiments were performed without the use of solvents in a laboratory autoclave-type unit made of stainless steel. Due to proximity of boiling points of isomeric products (esters) of linear and branched structure, their separation by fractional distillation is impossible, their ratio was determined by chromatography on Agilent 7890A/5975C (USA) chromatography-mass spectrometer. Chromatographic conditions: 7890A gas chromatograph with 5975C mass-selective detector from Agilent; mobile phase (carrier gas) - helium; evaporator temperature $300\text{ }^\circ\text{C}$, flow drop (Split) 1000:1; column thermostat temperature, beginning $40\text{ }^\circ\text{C}$ (1 min), temperature rise $5\text{ }^\circ\text{C}$ per minute, end $250\text{ }^\circ\text{C}$, at this temperature held 1 min, total analysis time 44 min; ionization mode of mass-detector by electronic shock. HP-FFAP capillary chromatographic column, column length 30 m, inner diameter 0.25 mm, fixed phase - nitroterephthalic acid modified with polyethylene glycol.

Identification of the synthesized compounds was performed by infrared spectroscopy. IR spectra were taken on a single-beam infrared spectrometer "Nicolet 5700" of Termo Electron Corporation (USA) in the region of $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

Ethoxycarbonylation of pentene-1. In a 100 ml steel autoclave, equipped with an agitator and a carbon oxide (II) injection device, 2.23 g ($3.17 \cdot 10^{-2}$ mol) of pentene-1, 1.16 g ($2.51 \cdot 10^{-2}$ mol) of ethanol, 0.091 g ($3.46 \cdot 10^{-4}$ mol) of PPh_3 , 0.054 g ($4.04 \cdot 10^{-4}$ mol) of AlCl_3 , 0.041 g ($5.77 \cdot 10^{-5}$ mol) of $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$. Ratio of initial reagents and component of catalytic system ($[\text{C}_5\text{H}_{10}]$: $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$: $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$: $[\text{PPh}_3]$: $[\text{AlCl}_3]$) is equal to 550:435:1:6:7.

The autoclave was sealed, purged 2 times with carbon oxide (II) to remove air from it, and then filled with CO to 1.5 MPa pressure. After that stirring and

heating were switched on. The pressure of CO was brought to 2.0 MPa, the temperature was raised to 100 °C for 1 h and at this pressure and temperature the reaction mixture was stirred for 5 h. Then it was cooled to r.t. The reaction mixture was fractionated under vacuum. As a result the total yield reached 74.72%, the linear product - ethyl ester of caproic acid is equal 59.06% and the branched product - ethyl ester of 2 - methylvaleric acid – 13.68%.

4. Conclusion

The catalytic activity of the three-component system $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ containing AlCl_3 as a promoter in the reaction of ethoxycarbonylation of pentene-1 has been established. The reaction proceeds with the formation of two isomeric products of linear (EECA) and branched structure (EE-2-MVA). Optimal reaction conditions have been found, at which the yield of the target products (sum of isomeric esters of EECA and EE-2-MVA) reaches 74.72 %.

Funding: The work was performed in the "Center for physico-chemical methods of research and analysis" at Al-Farabi Kazakh National University under the project YS 2021-2023, IRN AP09058656 under the grant funding of the Committee of Science of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan.

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

ПЕНТЕН-1-ДІ $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ ЖҮЙЕСІ ҚАТЫСЫНДА ЭТОКСИКАРБОНИЛДЕУ

*Шалмағамбетов Қ.М.¹, Жақсылықова Г.Ж.¹, Қанапиева Ф.М.¹,
Құдайбергенов Н.Ж.¹, Абызбекова Г.М.²*

¹Ал-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

²Қорқыт ата атындағы Қызылорда университеті, Қызылорда, Қазақстан

E-mail: bani.81@mail.ru

Түйіндеме. *Kіріспе.* Көміртегі тотығына негізделген реакциялар барлық дерлік оттегі бар органикалық қосылыстарды синтездеуге мүмкіндік береді, олар іс жүзінде құнды өнімдерді алу үшін маңызды шикізат болып табылады. Олефиндерді СО және әртүрлі спирттермен алкоксихарбонилдеу арқылы металлкомплексті катализаторлардың қатысуымен карбон қышқылдарының эфирлерін бір сатыға синтездеуге мүмкіндік береді.

Бұл жұмыстың мақсаты. Бұрын синтезделген энанта және 2-метилкапрон қышқылының этил эфирлеріне сәйкес $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ каталитикалық жүйесінің қатысуымен гексен-1 СО этоксихарбонилдену реакциясында осы жұмыста ұқсас каталитикалық жүйенің қатысуымен пентен-1 СО гидроэтоксихарбонилдену реакциясымен капрон және 2-метилвалериан қышқылдарының этил эфирлерінің синтездері жоспарланған. *Әдістеме.* Автоклав саңылаусызданып, содан кейін СО-ны 1.5 МПа қысымына дейін толтырылды. СО қысымы 2.0 МПа дейін жеткізілді, температура 1 сағат ішінде 100°C дейін көтерілді және бұл қысым мен температурада реакция қоспасы 5 сағат бойы араластырылды. *Нәтижелер мен талқылау.* Тәжірибе нәтижелері реакцияның сызықтық (КҚЭЭ) және тармақталған құрылымды (2-МВҚЭЭ) екі изомерлік өнімінің түзілуімен жүретінін көрсетті. Реакцияның оңтайлы шарттары табылды, онда мақсатты өнімдердің шығымы (КҚЭЭ және 2-МВҚЭЭ изомерлік эфирлерінің қосындысы) 74.72% жетті. *Қорытынды.* Пентен-1 этоксихарбонилдену реакциясында промотор ретінде AlCl_3 бар $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ үш компонентті жүйесінің каталитикалық белсенділігі анықталды. Реакция сызықтық (КҚЭЭ) және тармақталған құрылымды (2-МВҚЭЭ) екі изомерлік өнімінің пайда болуымен жүретіндігі анықталды.

Түйінді сөздер: пентен-1, көміртек оксиді (II), спирттер, этоксикарбонилдеу, металлкомплексті катализаторлар.

Шалмагамбетов Қайыржан Мустафинович	<i>Химия ғылымдарының докторы, лаборатория меңгерушісі</i>
Жаксылыкова Гүлбану Жаксылыковна	<i>Химия ғылымдарының кандидаты, доцент, аға ғылыми қызметкер</i>
Канапиева Фатима Мухидиновна	<i>Химия ғылымдарының кандидаты, аға ғылыми қызметкер</i>
Құдайбергенов Нұрболат Жарылқасынұлы	<i>PhD, аға ғылыми қызметкер</i>
Абызбекова Гүлмира Мыңбайқызы	<i>Химия ғылымдарының кандидаты, аға ғылыми қызметкер</i>

ЭТОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЕ ПЕНТЕНА-1 В ПРИСУТСТВИИ СИСТЕМЫ PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃

**Шалмагамбетов К.М.¹, Жаксылыкова Г.Ж.¹, Канапиева Ф.М.¹,
Қудайбергенов Н.Ж.¹, Абызбекова Г.М.²**

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Кызылординский университет им. Коркыт Ата, Кызылорда, Казахстан

E-mail: bani.81@mail.ru

Резюме: Введение. Реакции на основе СО позволяют синтезировать практически все кислородсодержащие органические соединения, которые являются важным сырьем для получения практически ценных продуктов широкого потребления. Алкоксикарбонилирование олефинов с помощью СО и различных спиртов в присутствии металлокомплексных катализаторов синтезирует сложные эфиры карбоновых кислот в одну стадию. *Цель работы.* В соответствии с ранее синтезированными этиловыми эфирами энантовой и 2-метилкапроновой кислот в реакции этоксикарбонилирования гексена-1 с СО в присутствии каталитической системы PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ в данной работе запланированы синтезы этиловых эфиров капроновой и 2-метилвалериановой кислот реакцией гидроэтоксикарбонилирования пентена-1 с СО в присутствии аналогичной каталитической системы. *Методология.* Автоклав герметизировали и затем заполнили СО до давления 1,5 МПа. Давление СО доводили до 2,0 МПа, температуру повышали до 100^oС в течение 1 ч и при этом давлении и температуре реакционную смесь перемешивали в течение 5 ч. *Результаты и обсуждение.* Результаты экспериментов показывают, что реакция протекает с образованием двух изомерных продуктов линейной (ЭЭКК) и разветвленной структуры (ЭЭ-2-МВК). Найдены оптимальные условия реакции, при которых выход целевых продуктов (сумма изомерных эфиров ЭЭКК и ЭЭ-2-МВК) достигает 74.72 %. *Заключение.* Установлена каталитическая активность трехкомпонентной системы PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃, содержащей AlCl₃ в качестве промотора, в реакции этоксикарбонилирования пентена-1. Реакция протекает с образованием двух изомерных продуктов линейного (ЭЭКК) и разветвленного строения (ЭЭ-2-МВК).

Ключевые слова: пентен-1, оксид углерода (II), спирты, этоксикарбонилирование, металлокомплексные катализаторы

Шалмагамбетов Қайыржан Мустафинович	<i>Доктор химических наук, заведующий лабораторией</i>
Жаксылыкова Гүлбану Жаксылыковна	<i>Кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник</i>

Канапиева Фатима Мухидиновна	Кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Кудайбергенов Нурболат Жарылкасынулы	PhD, старший научный сотрудник
Абызбекова Гулмира Мынбайкызы	Кандидат химических наук, старший научный сотрудник

References

1. Cavinato G., Toniolo L. Carbonylation of Ethene Catalysed by Pd(II)-Phosphine Complexes. *Molecules*. **2014**, 19(9), 15116-15161. DOI: 10.3390/molecules190915116
2. Suerbaev Kh.A., Kudaibergenov N.Zh., Vavasori A. Hydroethoxycarbonylation of α -Olefins at Low Pressure of Carbon(II) Oxide in the Presence of the PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ System. *Russ. J. Gen. Chem.* **2017**, 87, №4, 574-579. DOI: 10.1134/S1070363217040089
3. Kiss G. Palladium-Catalyzed Reppe Carbonylation. *Chem. Rev.*, **2001**, 101(11), 3435-3456. DOI: 10.1021/cr010328q
4. Del Rio I., Claver C., van Leeuwen P.W.N.M. On the Mechanism of the Hydroxycarbonylation of Styrene with Palladium Systems. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2719-2738. DOI: 10.1002/1099-0682(200111)2001:11<2719::aid-ejic2719>3.0.co;2-5
5. Suerbaev Kh.A., Kudaibergenov N.Zh., Kurmansitova A.K. Catalytic Hydroethoxycarbonylation of Octene-1 in the Presence of the System PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃. *Russ. J. Gen. Chem.* **2016**, 86, №9, 2124-2125. DOI: 10.1134/S1070363216090243
6. Tshabalala T.A., Ojwach S.O., Akerman M.A. Palladium Complexes of (Benzoimidazol-2-ylmethyl)amine Ligands as Catalysts for Methoxycarbonylation of Olefins. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2015**, №406, 178-184. DOI: 10.1016/j.molcata.2015.05.012
7. Abarca G., Brown K., Moya S.S., Bayon J.C. Aguirre P.A. Methoxycarbonylation of Styrene Using a New Type of Palladium Complexes Bearing P,N-donor Ligands as Catalysts. *Catal. Lett.* **2015**, №145(7), 1396-1402. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10562-015-1502-y>
8. Fini F., Beltrani M., Mancuso R., Gabriele B., Carfagna C. Selective Aryl α -Diimine/Palladium-Catalyzed Bis-alkoxycarbonylation of Olefine for the Synthesis of Substituted Succinic Diesters. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, №357(1), 177-184. DOI: <https://doi.org/10.1002/adsc.201400501>
9. Pruvost R., Boulanger J., Leger B., Ponchel A., Monflier E., Ibert M., Mortreux A., Chenal T., Sauthier M. Synthesis of 1,4:3,6-Dianhydrohexitols Diesters from the Palladium-Catalyzed Hydroesterification Reaction. *ChemSusChem*. **2014**, №7(11), 3157-3163. DOI: 10.1002/cssc.201402584. Epub 2014 Sep 10
10. Bardik D.L., Leffler W.L. *Petrochemistry*. 3rd ed. M: CJSC "Olimp-Business". **2005**, P.323
11. Heifits L.A., Dashunin V.M. *Fragrant substances and other products for perfumery: Reference book*. 1994. 256 p
12. Williams B.G., Shaw M.L., Green M.J., Holzapfel C.W. Aluminum triflate as a highly active and efficient nonprotic cocatalyst in the palladium-catalyzed methoxycarbonylation reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, №47(3), 560-563. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200702889>
13. Yang J., Yuan YZ. Promoting Effect of Lewis Acid on the Olefin Hydroesterification Catalyzed by Triphenylphosphine-Palladium Complex. *Catal. Lett.* **2009**, № 131(3-4), 643-648. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10562-009-0007-y>

DETERMINATION OF THE AREA OF CRYSTALLIZATION OF A NEW DOUBLE COMPOUND IN THE SYSTEM MONOMETHYLOL UREA-MOLYBDENUM PHYTO COMPOUND-WATER

Ramazanova E.N.*, Usmanov S., Fischer D.E., Balgyn T., Yeserkeeva N.N.

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

E-mail: elzira82@mail.ru

Abstract. *Introduction.* The used seed protectants of agricultural crops, and in particular cotton, with a shortage of nitrogen fertilizers, do not provide plants with additional nitrogen in the required volume. In this article, the task is set to create an active and on its basis a preparative form of a composition of multifunctional action, which allows simultaneously reducing diseases of cotton plants, increasing the accumulation of easily hydrolyzable nitrogen in the soil and obtaining a high yield of raw cotton. *The purpose.* Study of chemical interaction in a three-component water-salt system monomethylolourea (MMM) - molybdenum phytocomposition (FSMo) - water by visual-polythermal and isothermal methods. *Objects.* MMM, FSMo, double compound MMM•FSMo-active substance *Results.* The binary systems MMM–water and FSMo–water, which are part of the system under study, were studied from the complete freezing of the system $-3.4 \div 45.4^{\circ}\text{C}$ (MMM) and $-1.3 \div 43.2^{\circ}\text{C}$ (FSMo). The triple MMM–FSMo–water system was investigated at temperatures from $-11.0 \div 40.0^{\circ}\text{C}$, by six internal sections; of these, I-IV were carried out from the MMM–water side to the top of the molybdenum phytocomposition, and V-VI from the FSMo –water side to the top of the MMM formed in the temperature range $-6.9 \div 35.2^{\circ}\text{C}$ at a content of 3.7-38.3% MMM and 5.1-6.5% FSMo. *Conclusion.* Thus, by visual-polythermal and isothermal methods of physico-chemical analysis, the region of crystallization of a new double compound – an active substance based on monomethylolourea and a phyto-compound of molybdenum at a molar ratio of 1:1 has been established.

Key words: active substance, monomethylol urea, molybdenum phytocompound, visual-polythermal method, isothermal method.

<i>Ramazanova Elzira Nuradilovna</i>	<i>Researcher, e-mail: elzira82@mail.ru; ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-2383-4660</i>
<i>Usmanov Sultan</i>	<i>Doctor of Engineering Professor; e-mail: usmanov_su@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-9747-3589</i>
<i>Fischer Dametken Edilovna</i>	<i>Candidate in Engineering sciences; ORCID ID: https://orcid.org/0000-0001-8326-1545</i>
<i>Tolkyn Balgn</i>	<i>Junior researcher, e-mail: balgn-888@mail.ru; ORCID ID: https://orcid.org/0000-0001-7230-3682</i>
<i>Yeserkeyeva Nazgul Nurkasymovna</i>	<i>Junior researcher, e-mail: nazka_0791@mail.ru; ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-5866-6978</i>

Citation: Ramazanova E.N., Usmanov S., Fischer D.E., Balgyn T., Yeserkeeva N.N. Determination of the area of crystallization of a new double compound in the system monomethylol urea-molybdenum phyto compound-water. *Chem. J. Kaz.*, **2022**, 3(79), 120-129. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.85>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЛАСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НОВОГО ДВОЙНОГО СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМЕ МОНОМЕТИЛОЛМОЧЕВИНА-ФИТОСОЕДИНЕНИЕ МОЛИБДЕНА-ВОДА

*Рамазанова Э.Н.**, *Усманов С.*, *Фишер Д.Е.*, *Балгын Т.*, *Есеркеева Н.Н.*

АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан
E-mail: elzira82@mail.ru

Резюме. *Введение.* Используемые протравители семян сельскохозяйственных культур, и в частности хлопчатника, при дефиците азотных удобрений не обеспечивают растения дополнительным азотом в нужном объеме. В данной статье ставится задача по созданию действующего и на его основе перпаративной формы композиции полифункционального действия, позволяющая одновременно снизить болезни растений хлопчатника, увеличить накопление в почве легкогидролизуемого азота и получить высокого урожая хлопка-сырца. *Цель.* Изучение химического взаимодействия в трехкомпонентной водно-солевой системе монометилолмочевина (МММ) - фитосоединение молибдена (ФСМо) - вода визуально-политермическим и изотермическим методами. *Объекты.* МММ, ФСМо, двойное соединение МММ•ФСМо-действующее вещество. *Результаты и обсуждения.* Бинарные системы МММ–вода и ФСМо–вода, входящие в состав исследуемой системы изучены от полного замерзания системы $-3.4 \div 45.4^\circ\text{C}$ (МММ) и $-1.3 \div 43.2^\circ\text{C}$ (ФСМо). Тройная система МММ–ФСМо–вода исследована при температуре от $-11.0^\circ\text{C} \div 40.0^\circ\text{C}$, шестью внутренними разрезами; из них I-IV проведены со стороны МММ – вода к вершине фитосоединения молибдена, а V-VI со стороны ФСМо – вода – к вершине МММ. Анализ диаграммы растворимости показал, что соединение МММ•ФСМо образуется в интервале температур $-6.9 \div 35.2^\circ\text{C}$ при содержании 3.7-38.3% МММ и 5.1-6.5% ФСМо. Изотермическим методом при температуре 25°C установлено, что в интервале концентрации растворов 12.2-9.8% МММ и 2.8-5.4% ФСМо в системе кристаллизуется МММ, при концентрационном интервале 5.7-2.1% МММ и 12.3-15.5% ФСМо кристаллизуется ФСМо, а в интервале концентраций 8.2-6.4% МММ и 6.2-9.3 % ФСМо из раствора в донную фазу выделяется соединение МММ•ФСМо. *Заключение.* Визуально-политермическим и изотермическим методами химического анализа изучено химическое взаимодействие в трехкомпонентной водно-солевой системе МММ-ФСМо-Н₂O. Установлена область кристаллизации нового двойного соединения – действующего вещества на основе МММ•ФСМо при мольном отношении 1:1.

Ключевые слова: действующее вещество, монометилолмочевина, фитосоединение молибдена, визуально-политермический метод, изотермический метод.

<i>Рамазанова Эльзира Нурадиловна</i>	<i>научный сотрудник</i>
<i>Усманов Султан</i>	<i>профессор, доктор технических наук.</i>
<i>Фишер Даметкен Едиловна</i>	<i>кандидат химических наук</i>
<i>Толкын Балгын</i>	<i>младший научный сотрудник</i>
<i>Есеркеева Назул Нуркасымовна</i>	<i>младший научный сотрудник</i>

1. Введение

На посевах сельскохозяйственных культур и в частности хлопчатника против фотогенов используют фунгициды. Применяемые в растениеводстве, в настоящее время протравители семян хлопчатника, разработанные иностранными компаниями, имеют II, III класс токсичности и негативно влияют на почвенные биоты [1]. Разработанные в начале 2000 годов малотоксичные протравители семян не отвечают требованиям практики [2].

Для решения недостатков разработанных и используемых на посевах

хлопчатника протравителей семян в АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова» были проведены исследования теоретических основ синтеза действующего вещества и препаративной формы композиции полифункционального действия на основе моно-, диметилломочевины и фитосоединений меди, цинка и кобальта для протравливания семян хлопчатника, повышения урожая и качества хлопка-сырца [3-11]. При высокой эффективности разработанных действующих веществ и на их основе препаративных форм композиций полифункционального действия в случае дефицита азотного питания наблюдалось снижение урожая хлопка-сырца и качества волокна.

Для повышения эффективности композиции при случае дефицита азотного питания в 2018-2020 гг. АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова» по программе целевого финансирования были проведены исследования по синтезу действующих веществ и технологии получения препаративной формы протравителя семян хлопчатника полифункционального действия на основе монометилломочевины, диметилломочевины и фитосоединения кобальта [12]. Недостатком действующих веществ МММ•ФССо и ДММ•ФССо является незначительное повышение азотного питания растения.

2. Экспериментальная часть

В данном проекте в качестве микроэлемента вместо кобальта будет использован молибден, который является незаменимым металлокомпонентом многих ферментов. Молибден участвует в углеводном, азотном и фосфорном обменах, синтезе витаминов и [хлорофилла](#), повышает интенсивность [фотосинтеза](#), входит в состав [фермента](#) нитрат редуктазы, при участии которого в растениях происходит восстановление нитратов до аммиака. При этом молибдену отведена важная роль в обеспечении растений дополнительным азотом посредством фиксации азота из атмосферы клубеньковыми и свободноживущих бактериями [13]. Использование вместо кобальта *молибдена* может обеспечить растение дополнительным питательным азотом 1.1-1.3 мг/кг почвы (13-15%), что соответствует повышению урожайности хлопчатника на 1.5-2.5 ц/га хлопка-сырца.

Исследование химического взаимодействия и определение области кристаллизации нового двойного соединения – действующего вещества в трехкомпонентной водно-солевой системе монометилломочевина – фитосоединениемолибдена – вода выполнено визуально-политермическими изотермическим методами [13].

3. Результаты и обсуждение

1. Визуально-политермическим методом были исследованы бинарные системы: монометилломочевина (МММ)–вода; фитосоединение молибдена

(ФСМо)–вода, а также тройная система: МММ–ФСМо–вода в широком концентрационном и температурном интервале.

Бинарные системы МММ–вода и ФСМо–вода, входящие в состав исследуемой системы, изучены от полного замерзания системы $-3.4 \div 45.4^{\circ}\text{C}$ (МММ) и $-1.3 \div 43.2^{\circ}\text{C}$ (ФСМо).

В бинарной системе МММ–вода определен состав и температура кристаллизации 13 фигуративных точек системы (таблица 1).

Установлен качественный и количественный состав жидкой фазы и соответствующие им равновесные твердые фазы.

Таблица 1 – Данные по растворимости в системе МММ – H₂O

Состав жидкой фазы, %		Температура кристаллизации, °C	Твердая фаза
МММ	H ₂ O		
3.4	96.6	-3.4	лед+МММ
6.0	94.0	-6.2	лед+МММ
8.1	91.9	-0.8	МММ
9.5	90.5	5.0	МММ
11.6	88.4	8.8	МММ
14.4	85.6	13.7	МММ
19.3	80.7	20.3	МММ
21.8	78.2	23.7	МММ
25.6	74.4	27.2	МММ
29.7	70.3	30.4	МММ
31.7	68.3	33.6	МММ
35.1	64.9	39.8	МММ
38.3	61.7	45.4	МММ

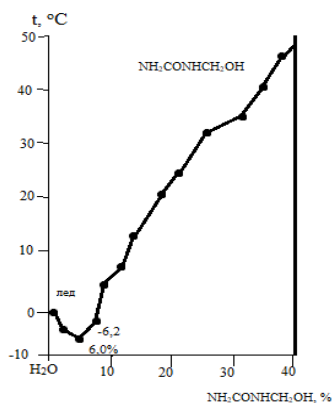
На основании полученных данных построена политермическая диаграмма растворимости бинарной системы МММ – вода (рисунок 1).

Из приведенных данных видно, что МММ хорошо растворима в воде. Ветвь кристаллизации ее очень широкая и простирается от 8.1% до 38.3% концентрации МММ.

Растворимость бинарной системы ФСМо – вода изучена в пределах $-1.3^{\circ}\text{C} \div 43.2^{\circ}\text{C}$ (таблица 2.).

Определены состав и температура кристаллизации 12 фигуративных точек системы. Установлен качественный и количественный состав жидких и твердых фаз (рисунок 2а).

Выделение льда, на кривой растворимости системы продолжается до 4.6% содержания ФСМо при -2.7°C (эвтектика). Начиная с этой точки, в системе кристаллизуется чистое ФСМо. Ветвь кристаллизации его простирается от 6.8% до 11.7% концентрации ФСМо.

Рисунок 1– Диаграмма растворимости системы МММ – Н₂О.Таблица 2 – Данные по растворимости в системе ФСМо – Н₂О

Состав жидкой фазы, %		Температура кристаллизации, °С	Твердая фаза
ФСМо	Н ₂ О		
2.3	97.7	-1.3	лед+ФСМо
4.6	95.4	-2.7	лед+ФСМо
6.8	93.2	2.6	ФСМо
7.4	92.6	6.3	ФСМо
7.6	92.4	9.8	ФСМо
8.2	91.8	14.7	ФСМо
8.8	91.2	20.5	ФСМо
9.4	90.6	25.5	ФСМо
9.5	90.5	28.8	ФСМо
9.8	90.2	32.8	ФСМо
11.2	88.8	38.9	ФСМо
11.7	88.3	43.2	ФСМо

Выделение льда, на кривой растворимости системы продолжается до 4.6% содержания ФСМо при (-2.7°C) (эвтектика). Начиная с этой точки, в системе кристаллизуется чистое ФСМо. Ветвь кристаллизации его простирается от 6.8% до 11.7% концентрации ФСМо.

Тройная система МММ–ФСМо–вода исследована визуально-политермическим методом, шестью внутренними разрезами; из них III–IV проведены со стороны МММ – вода к вершине фитосоединения молибдена, а V–VI – со стороны ФСМо – вода к вершине МММ.

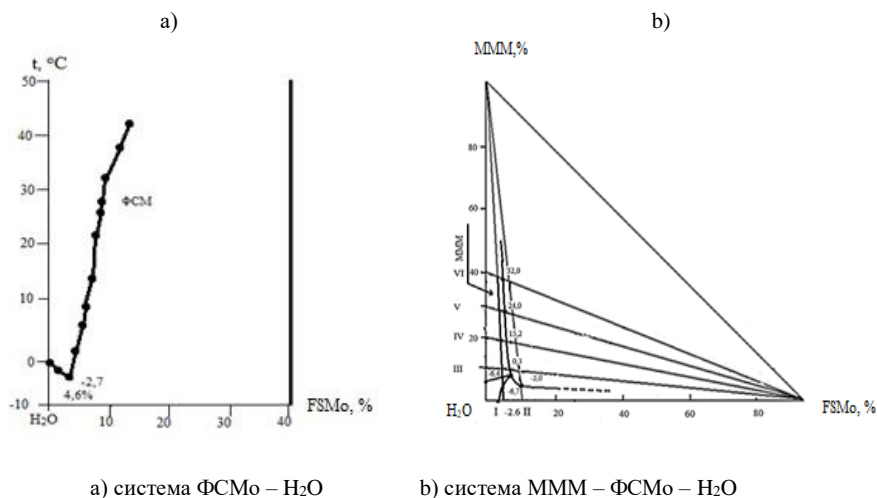
На основании растворимости боковых систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы МММ–ФСМо–вода при температуре от -11.0°C до 40.0°C (рисунок 2b).

На фазовой диаграмме состояния системы разграничены поля кристаллизации льда, МММ, ФСМо и нового соединения состава

МММ·ФСМо. Установлено наличие двух тройных неинвариантных точек системы (таблица 3). Для которых определены температуры кристаллизации и составы равновесного раствора.

На политермической диаграмме растворимости нанесены изотермы через каждые 10 °С в интервале температур 0 – 40.6°С.

Анализ диаграммы растворимости показал, что обнаруженное соединение МММ с ФСМо конгруэнтно растворимо в воде, поскольку лучи соединения, связующие полюс соединения с началом координат, пересекает поля кристаллизации в широком интервале температур.



а) система ФСМо – H₂O

б) система МММ – ФСМо – H₂O

Рисунок 2 – Политермическая диаграмма растворимости систем.

Соединение МММ·ФСМо образуется в интервале температур (-6.9) – 35.2°С при содержании 3.7-38.3% МММ и 5.1-6.5% ФСМо.

2. Изучение химического взаимодействия и определение области кристаллизации нового двойного соединения – действующего вещества в трехкомпонентной водно-солевой системе монометилломочевина – фитосоединение молибдена – вода, изотермическим методом.

Тройная система МММ–ФСМо–вода изучена изотермическим методом физико-химического анализа. Равновесие фаз в системе устанавливалось при непрерывном перемешивании и термостатировании через 8.5 ч.

Полученные данные использовали для определения составов твердых фаз по Скрейнемакерсу и построения диаграмм растворимости при 25°С. Данные по растворимости системы МММ–ФСМо–вода представлены на рисунке 3, из которых следует, что в изученной системе имеет место образование нового соединения состава - МММ•ФСМо.

Таким образом, изотермическим методом установлен область кристаллизации нового ДС – ДВ на основе МММ и ФСМо, при мольном

отношении 1:1, что подтверждает достоверность результатов исследований визуально-политермического метода физико-химического анализа.

Таблица 3 – Двойные и тройные точки системы МММ – ФСМо – Н₂О

Состав жидкой фазы, %			Температура кристаллизации, %	Твердая фаза
МММ	ФСМо	вода		
-	4.6	95.4	-2.6	лед + ФСМо
3.7	5.1	91.9	-6.9	лед + ФСМо•МММ
6.9	6.2	91.2	-6.4	лед+ МММ•ФСМо
6.5	4.9	88.6	-11.0	лед+ МММ•ФСМо+МММ
11.2	5.9	82.9	0.3	МММ•ФСМо +МММ
21.0	5.8	73.2	15.2	МММ•ФСМо +МММ
29.8	5.6	64.6	24.0	МММ•ФСМо +МММ
37.5	6.1	56.4	32.0	МММ•ФСМо +МММ
38.3	6.5	55.2	35.2	МММ•ФСМо +МММ
4.9	-	95.1	-5.9	лед+МММ

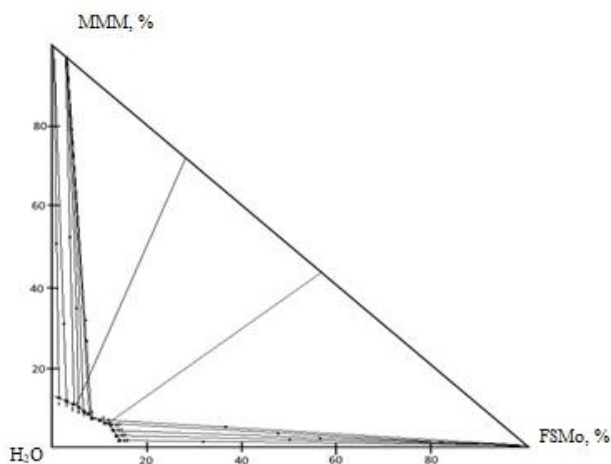


Рисунок 3 – Изотермическая диаграмма растворимости системы МММ–ФСМо–Н₂О.

4. Заключение

1. В АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова» 2015-2020 гг. были исследованы синтез двойных соединений-действующих веществ и разработана технология получения их препаративной формы протравителей семян хлопчатника полифункционального действия на основе МММ, ДММ, микроэлементов меди, цинка, кобальта. Недостатком этих действующих веществ является отсутствие или некоторое повышение численности

азотфиксирующих микроорганизмов, обеспечивающих растения дополнительным азотным питанием.

2. Для повышения обеспечения растений дополнительным азотным питанием в качестве микроэлемента в составе фитосоединения выбран молибден, которому отведена важная роль в обеспечении растений дополнительным азотом посредством фиксации азота из атмосферы клубеньковыми и свободноживущих бактериями.

3. Классическими визуально-политермическим и изотермическим методами химического анализа изучено химическое взаимодействие области кристаллизации нового двойного соединения – действующего вещества в трехкомпонентной водно-солевой системе МММ–ФСМо–вода. Определена область кристаллизации нового двойного соединения – действующего вещества МММ•ФСМо.

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

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

МОНОМЕТИЛОЛМОЧЕВИНА–МОЛИБДЕННИҢ ФИТОҚОСЫЛЫСЫ–СУ ЖҮЙЕСІНДЕГІ ЖАҢА ҚОС ҚОСЫЛЫСТЫҢ КРИСТАЛДАНУ АЙМАҒЫН АНЫҚТАУ

*Рамазанова Э.Н.**, *Усманов С.*, *Фишер Д.Е.*, *Т. Балғын*, *Есеркеева Н.Н.*

«Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан
E-mail: elzira82@mail.ru

Түйіндемe. *Кіріспе.* Азот тыңайтқыштары жетіспеген кезде пайдаланылатын дақыл тұқымдарын, атап айтқанда мақтаны улағыштар өсімдіктерді қажетті мөлшерде қосымша азотпен қамтамасыз етпейді. Бұл мақалада мақта өсімдіктерінің ауруларын азайтуға, топырақта оңай гидролизденетін азоттың жиналуын арттыруға және шикі мақтадан жоғары өнім алуға мүмкіндік беретін полифункционалды әрекеттің қолданыстағы және оның негізінде перпаративті композициясын құру міндеті қойылған. *Мақсаты.* Монометилолмочевина-молибденнің фитокосылысы-су үш компонентті сулы-тұзды жүйесіндегі химиялық өзара әрекеттесуін физика-химиялық талдаудың визуалды-политермиялық және изотермиялық әдістерімен зерттеу. *Нысандар.* МММ, МоФҚ, Қос қосылыс МММ-МоФҚ белсенді әрекеттесуші зат. *Нәтижелер.* Бинарлық жүйелер визуалды-политермиялық әдіспен зерттелді: монометилолмочевина (МММ)–су; молибден фито–қосылысы (МоФҚ)–су, сондай–ақ үш жүйе: кең концентрация және температура интервалындағы МММ-МоФҚ-су. Зерттелетін жүйенің құрамына кіретін МММ–су және МоФҚ–су екілік жүйелері (-3.4) 45.4 °С (МММ) дейін және (-1.3) 43.2 °С (МоФҚ) дейін толық қатып қалуы зерттелген. МММ–МоФҚ–судың үштік жүйесі (-11.0 °С) бастап 40.0 °С дейінгі температурада, алты ішкі тілікпен зерттелген; оның ішінде I-IV тарапынан МММ–су–МоФҚ шыңына, ал V–VI тарапынан МоФҚ–су–МММ шыңына жүргізілген. Ерігіштік диаграммасын талдау МММ•МоФҚ қосылысы 3.7-38.3% МММ және 5.1-6.5% МоФҚ құрамы кезінде 35.2 °С дейінгі температура интервалында (-6.9) түзілетінін көрсетті. 25°С температурада изотермиялық әдіспен ерігінді концентрациясының 12.2 – 9.8% МММ және 2.8 – 5.4% МоФҚ жүйесінде МММ кристалдануы, 5.7 - 2.1% МММ және 12.3 – 15.5% МоФҚ кристалдануы, ал 8.2 – 6.4% МММ және 6.2 – 9.3% МоФҚ кристалдануы анықталды МММ•МоФҚ қосылысы ерігіндіден төменгі фазаға бөлінеді. *Қорытынды.* Осылайша, 1:1 мольдік қатынаста монометилолмочевина және молибденнің фитокосылысы негізінде әрекеттесуші заттың

– жаңа қос қосылыстың кристалдану аймағы физика-химиялық талдаудың визуалды-политермиялық және изотермиялық әдістері бекітілді.

Түйін сөздер: әрекеттесуші зат, монометилломочевина, молибденнің фитокосылысы, визуалды-политермиялық әдіс, изотермиялық әдіс.

<i>Рамазанова Эльзира Нурадиловна</i>	<i>ғылыми қызметкер</i>
<i>Усманов Султан</i>	<i>техника ғылымдарының докторы, профессор</i>
<i>Фишер Даметкен Едиловна</i>	<i>химия ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Толқын Балғын</i>	<i>кіші ғылыми қызметкер</i>
<i>Есеркеева Назгул Нуркасымовна</i>	<i>кіші ғылыми қызметкер</i>

Список литературы

1. Фунгициды, протравители семенного материала и бактерициды. - <http://www.cnshb.ru/akdil/0034/base/RT/000418.shtm>. №27.08.2020.
2. Усманов С., Идрисов Д.А., Елешев Р.Е., Махмудов Р.У., Калкабаева А.М. Восстановление плодородия почв, защита и питание растений. Стратегическая политика ТОО Агропромышленный концерн «Сункар» в решении проблем. – Алматы: ТОО РПИК «Дaur», 2003. - 404 с.
3. Патент РК 2381. Состав для протравливания семян хлопчатника., Усманов С., Тойпасова У.М., Омарова Г.Т., Мамбетжанова И.Т., Махмудов Р.У., 2017.
4. Патент РК 2382. Состав для протравливания семян хлопчатника., Усманов С., Тойпасова У.М., Омарова Г.Т., Рамазанова Э.Н., Усманов Х.С., 2017.
5. Патент РК 2383. Состав для протравливания семян хлопчатника., Усманов С., Тойпасова У.М., Омарова Г.Т., Толкын Б., Усманов Х.С., 2017.
6. Патент РК 2384. Состав для протравливания семян хлопчатника., Усманов С., Тойпасова У.М., Омарова Г.Т., Кабылбек К., Махмудов Р.У., 2017.
7. Патент РК 2920. Состав для протравливания семян хлопчатника., Усманов С., Омарова Г.Т., Рамазанова Э.Н., Толкын Б., 2018.
8. Патент РК 2919. Состав для протравливания семян хлопчатника., Усманов С., Омарова Г.Т., Кабылбек К., Усманов Х.С., 2018.
9. Патент РК 3598. Состав для протравливания семян хлопчатника., Усманов С., Омарова Г.Т., Рамазанова Э.Н., Толкын Б., Зулпанова Г.К., Усманов А.С., 2019.
10. Патент РК 3597. Состав для протравливания семян хлопчатника., Усманов С., Омарова Г.Т., Ш. Байбацаева, Х.У. Усманов, Р.У. Махмудов., 2019.
11. Патент РК 4824. Состав для протравливания семян хлопчатника., Усманов С., Омарова Г.Т., Байбацаева Ш., Махмудов Р.У., Зулпанова Г.К., Усманов Х.С., 2019.
12. Молибден для растений / <http://www.agrocounsel.ru/molibden-dlya-rastenij>. №05.10.2014.
13. Русин Г.Г. Физико-химические методы анализа в агрохимии. – Москва, Агропроиздат, 1990. – 303 с.

References

1. Fungicides, seed dressers and bactericides. -<http://www.cnshb.ru/akdil/0034/base/RT/000418.shtm>. №08.27.2020.
2. Usmanov S., Idrisov D.A., Eleshev R.E., Makhmudov R.U., Kalkabaeva A.M. Restoration of soil fertility, protection and nutrition of plants. Strategic policy of LLP Agro-industrial concern "Sunkar" in solving problems. - Almaty: LLP RPIK "Daur", 2003. - 404 p.
3. Patent RK 2381. Composition for etching cotton seeds., Usmanov S., Toypasova U.M., Omarova G.T., Mambetzhanova I.T., Makhmudov R.U., 2017.
4. Patent RK 2382. Composition for etching cotton seeds., Usmanov S., Toypasova U.M., Omarova G.T., Ramazanova E.N., Usmanov H.S., 2017.
5. Patent RK 2383. Composition for etching cotton seeds., Usmanov S., Toypasova U.M., Omarova G.T., Tolkin B., Usmanov H.S., 2017.
6. Patent RK2384. Composition for etching cotton seeds., Usmanov S., Toypasova U.M., Omarova G.T., Kabyzbek K., Makhmudov R.U., 2017.

7. Patent RK2920. Composition for etching cotton seeds., Usmanov S., Omarova G.T., Ramazanova E.N., Tolkyn B., **2018**.
8. Patent RK2919. Composition for etching cotton seeds., Usmanov S., Omarova G.T., Kabylbek K., Usmanov H.S., **2018**.
9. Patent RK3598. Composition for etching cotton seeds., Usmanov S., Omarova G.T., Ramazanova E.N., Tolkyn B., Zulpanova G.K., Usmanov A.S., **2019**.
10. Patent RK3597. Composition for etching cotton seeds., Usmanov S., Omarova G.T., Baibashchaeva Sh., Usmanov H.U., Makhmudov R.U., **2019**.
11. Patent RK4824. Composition for etching cotton seeds., Usmanov S., Omarova G.T., Baibashchaeva Sh., Makhmudov R.U., Zulpanova G.K., Usmanov H.S., **2019**.
12. Molybdenum for plants / <http://www.agrocounsel.ru/molibden-dlya-rastenij>. №05.10.2014.
13. Rusin G.G. Physical and chemical methods of analysis in agricultural chemistry. – Moscow, Agroproizdat, **1990**. - 303 p.

STUDY OF RADICAL COPOLYMERIZATION REACTION OF UNSATURATED
POLYESTERS WITH ACRYLIC ACID

Kovaleva A.K.*, Burkeyeva G.K., Tazhbayev Ye.M., Muslimova D.M.

N-PLC Karagandy University of the name of academician E.A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan

E-mail: cherry-girl1899@mail.ru

Abstract. *Introduction.* One of the promising and inexpensive types of raw materials, taking into account the use of modern technologies for the production of sealing and adhesive materials, are unsaturated polyesters of various compositions. *The aim* of this work is to study the reaction of radical copolymerization of polyethylene(propylene)-glycolfumarate with acrylic acid in a dioxane solution at various molar ratios of the initial polymer-monomer mixture. *Methodology.* The composition of the copolymers was identified by HPLC spectroscopy by analyzing the mother liquors, the structure was confirmed by IR spectroscopy. The copolymerization kinetics was studied by the dilatometric method. The degree of swelling of the copolymers was determined by the gravimetric method, and their degree of unsaturation, by the bromid-bromate method. Radical copolymerization constants calculated by the Mayo-Lewis integral method. *The results obtained* indicate that for any composition of the initial polymer-monomer mixture, the composition of the copolymer is enriched with acrylic acid links, and with an increase in its content in the initial polymer-monomer mixture, the reaction rate increases significantly. An increase in the content of unsaturated polyester in the initial polymer-monomer mixture leads to a decrease in the ability of the copolymer to absorb moisture, which makes it possible to assume their use as bases in the production of sealing and adhesive materials. *Conclusion.* An analysis of the numerical values of the copolymerization constants showed a higher activity of acrylic acid in comparison with unsaturated polyesters, thereby confirming the previously put forward assumption about the relatively lower reactive ability of the latter.

Key words: unsaturated polyesters, radical copolymerization, kinetics, sealants, glue

<i>Kovaleva Anna</i>	<i>PhD, e-mail: cherry-girl1899@mail.ru, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0001-9758-648X</i>
<i>Konstantinovna</i>	
<i>Burkeyeva Gulsym Kabayevna</i>	<i>PhD, e-mail: guls_b@mail.ru, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0003-1993-7648</i>
<i>Tazhbayev Yerkeblan Muratovich</i>	<i>Doctor of Chemical Sciences, Full Professor, e-mail: tazhbaev@mail.ru, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0003-2043-6672</i>
<i>Muslimova Danagul Magazovna</i>	<i>2st year PhD student, e-mail: m.dana_777@mail.ru, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-3041-7072</i>

Citation: Kovaleva A.K., Burkeyeva G.K., Tazhbayev Ye.M., Muslimova D.M. Study of radical copolymerization reaction of unsaturated polyesters with acrylic acid. *Chem. J. Kaz.*, 2022, 3(79), 130-140. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.86>

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ**

Ковалева А.К., Буркеева Г.К., Тажбаев Е.М., Муслимова Д.М.

*НАО Карагандинский университет им. академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан
E-mail: cherry-girl1899@mail.ru*

Резюме: *Введение.* Одним из перспективных и недорогих видов сырья с учетом применения современных технологий получения герметизирующих и клеящих материалов являются ненасыщенные полиэфирные соединения различного состава. *Целью данной работы* является исследование реакции радикальной сополимеризации полиэтилен(пропилен)-гликольфумарата с акриловой кислотой в растворе диоксана при различных мольных соотношениях исходной полимер-мономерной смеси. *Методология:* состав сополимеров идентифицировали методом ВЭЖХ-спектроскопии путем анализа маточных растворов, структура подтверждена ИК-спектроскопией. Кинетика сополимеризации исследована dilatометрическим методом. Степень набухания сополимеров определена гравиметрическим методом, а их степень ненасыщенности – бромид-броматным методом. Константы радикальной сополимеризации рассчитаны интегральным методом Майо-Льюиса. *Полученные результаты* свидетельствуют о том, что при любом составе исходной полимер-мономерной смеси состав сополимера обогащается звеньями акриловой кислоты, а с увеличением ее содержания в исходной полимер-мономерной смеси скорость реакции существенно возрастает. Увеличение содержания ненасыщенного полиэфирного соединения в исходной полимер-мономерной смеси приводит к снижению способности сополимера к влагопоглощению, что дает возможность предположить их применение в качестве основ при получении герметизирующих и клеящих материалов. *Выводы:* путем анализа численных значений констант сополимеризации доказана более высокая активность акриловой кислоты в сравнении с ненасыщенными полиэфирными соединениями, и тем самым подтверждено выдвинутое ранее предположение о сравнительно более низкой реакционной способности последних.

Ключевые слова: ненасыщенные полиэфирные соединения, радикальная сополимеризация, кинетика, герметик, клеи

Ковалева Анна

Доктор PhD.

Константиновна

Буркеева Гүлсым Кабаевна

Доктор PhD

Тағбаев Еркеблан Муратович

Доктор химических наук, профессор

Муслимова Данагуль Магазовна

Докторант PhD

1. Введение

В настоящее время в связи с расширением области применения в строительстве герметизирующих соединений, способных в той или иной степени к водонабуханию, первоочередной задачей становится необходимость уделять дополнительное внимание к разработке и модификации состава композиций для их синтеза. Составы подобных материалов, которые могут найти применение не только в строительной индустрии, но и в других областях практической деятельности человека, ввиду специфических особенностей их применения и требований по их эксплуатации, постоянно совершенствуются, что позволяет не только улучшить их качество, но и снизить их себестоимость путем подбора новых композиций для их изготовления. Так, значительное внимание в настоящее

время уделяется разработкам, где в качестве исходных сорреагентов при синтезе герметиков выступают доступные материалы относительно низкой стоимости, обладающие при этом комплексом практически ценных свойств, что позволяет, в свою очередь, решить основные задачи, предъявляемые к новым видам герметизирующих материалов – увеличение срока их эксплуатации и надежности. Так, перспективным материалом для получения герметиков становятся ненасыщенные полиэферы различного строения, обладающие хорошими диэлектрическими свойствами, устойчивостью к ультрафиолетовому (УФ) излучению и неизменностью оптических характеристик, стойкостью перед химическими веществами и агрессивными средами. Немаловажным является и их хорошая совместимость с наполнителями и способность вступления в реакции радикальной сополимеризации с виниловыми мономерами, в результате чего могут быть получены соединения с высокими показателями стойкости к механическому воздействию и механической нагрузке и адгезии [1, с.117].

Ранее были получены герметики на основе ненасыщенных полиэфиров различного строения [2], однако применение в качестве полимерной основы герметизирующих материалов сополимеров полиэтилен(пропилен-)гликольфумарата с акриловой кислотой ранее не было исследовано, что определяет новизну данного исследования.

2. Экспериментальная часть

В работе были использованы следующие реактивы: этиленгликоль, пропиленгликоль, фумаровая кислота, хлористый цинк («Реахим»), акриловая кислота (Aldrich), перекись бензоила (Aldrich). Все реактивы марки «ЧДА», применялись без дополнительной очистки.

Исходные ненасыщенные полиэферы (НП) – полиэтиленгликольфумарат (п-ЭГФ) и полипропиленгликольфумарат (п-ППФ) были получены реакцией поликонденсации соответствующих реагентов, взятых в соотношении 1.05:1 моль этилен(пропилен)гликоль : фумаровая кислота по стандартной методике [3] в присутствии катализатора – $AlCl_3$, взятого в количестве 2% от исходной реакционной массы. Температура реакции за счет введения катализатора была снижена до 423–433К. Реакция поликонденсации контролировалась посредством определения численного значения кислотного числа и косвенным методом – по количеству выделившейся воды в ходе реакции.

Реакцией радикальной сополимеризации вышеуказанных НП с акриловой кислотой (АК) были получены сополимеры различных мольных концентраций. Реакция радикальной сополимеризации осуществлялась в растворе диоксана в соотношении растворитель : полимер-мономерная

смесь 1:1 по массе, при температуре 333К в присутствии радикалообразующего инициатора – перекиси бензоила (ПБ) в течение 52 часов. Дилатометрическим методом была исследована кинетика радикальной сополимеризации.

Для очистки синтезированных сополимеров различного состава от остатков непрореагировавшей исходной полимер-мономерной смеси их промывали диоксаном, а полученный маточный раствор исследовали методом ВЭЖХ на хроматографе Agilent 1260 Infinity LC, что позволило установить фактический состав полученных соединений. После промывки диоксаномсополимеры были также промыты дистиллированной водой и перенесены в чашки Петри для высушивания в вакуумном шкафу до установления постоянной массы.

Идентификация сополимеров была осуществлена методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре «ФСМ 1201» в области 450–4000 см⁻¹. Интегральным методом Майо-Льюиса [4] были рассчитаны константы и параметры реакции сополимеризации п-ЭГФ и п-ПГФ с АК.

3. Результаты и обсуждение

Полученные полиэферы п-ЭГФ и п-ПГФ представляли собой высокомолекулярные соединения медоподобной консистенции матового молочно-белого и светло-желтого цвета, обладающие относительно низкой температурой размягчения, хорошо растворимые в хлороформе и диоксане и нерастворимые в воде.

Молекулярная масса п-ЭГФ составила ~2500 Da, в то время как для п-ПГФ данный показатель не превышает ~1488 Da, что дает возможность, согласно [5, с.18] утверждать, что образующиеся соединения являются полимерами. Численные значения молекулярных масс синтезированных нами полиэфиров, определенные методом светорассеяния, хорошо коррелируются со значениями, вычисленными косвенными методами – путем определения кислотного числа и измерения объема выделившейся воды в ходе поликонденсации, что подтверждает достоверность полученных результатов.

Структура синтезированных нами НП была идентифицирована посредством ИК-спектроскопии. На ИК-спектрах присутствуют характерные полосы поглощения в интервале 1570–1590 см⁻¹, соответствующие ненасыщенным связям fumarатных групп.

Далее реакцией радикальной сополимеризации были получены сетчатые сополимеры вышеуказанных НП с АК. Данный процесс схематично представлен на рисунке 1:

Стоит отметить, более низкую скорость реакции с участием п-ЭГФ в отличии от п-ПГФ. Объяснением данному обстоятельству может служить, представление о строении п-ПГФ, который был синтезирован на основе фумаровой кислоты и пропиленгликоля, что указывает на большую разветвленность молекулы гликоля, благодаря чему возникают дополнительные стерические трудности в процессе сополимеризации с АК.

Идентификация сополимеров также была осуществлена методом ИК-спектроскопии. Так, на ИК-спектре сополимера п-ПГФ присутствуют характерные полосы, проявляемые в интервале $1570\text{--}1590\text{ см}^{-1}$, что определяет наличие некоторого количества непрореагировавших ненасыщенных двойных связей, характеризующих вхождение в состав сополимера звеньев НП. Анализ численного значения площади пика данного интервала указывает на его сокращение в 2–3.5 раза в сравнении с соответствующим численным показателем площади указанного пика на ИК-спектре непосредственно самого НП, что дает возможность утверждать об уменьшении числа ненасыщенных двойных связей в составе п-ПГФ в результате протекания реакции сополимеризации с АК. Аналогичные данные были получены в результате сравнения площадей пиков ИК-спектров для рассматриваемой нами бинарной системы п-ЭГФ с АК. Также образование сополимера п-ПГФ–АК подтверждается присутствием на ИК-спектрах данного сополимера областей поглощения в интервале $650\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, характерных для групп --COOH .

Далее, состав двухкомпонентных систем НП–АК, синтезированных при различных мольных долях сомономеров, определенный посредством ВЭЖХ-анализа маточных растворов по остаточному принципу, приведен в таблице 1 [8]. При этом параллельное определение состава синтезированных нами сополимеров методом потенциометрии дало результаты, которые хорошо коррелируются с полученными посредством ВЭЖХ-анализа данными, что может служить подтверждением их достоверности [9].

Таблица 1 – Зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси при сополимеризации НП (п-ЭГФ, п-ПГФ) (M_1) с АК (M_2), $[I]=8\text{ моль/м}^3$, $T = 333\text{ К}$

Исходное соотношение мономеров, мол.%		Состав сополимера, мол.%		$\alpha, \%$	Скорость реакции v , $10^{-3}\text{ моль/м}^3\cdot\text{с}$	Выход, %	Степень ненасыщенности
M_1	M_2	m_1	m_2				
п-ЭГФ–АК							
5.09	94.91	4.18	95.82	121.3	4.78	81.9	58.5
20.08	79.92	16.31	83.69	95.8	4.49	80.1	62.6
35.07	64.93	30.42	69.58	69.1	4.35	78.5	64.1
65.01	34.99	58.76	41.24	48.2	1.78	76.9	69.9

79.94	20.06	75.28	24.72	32.9	1.62	76.1	73.5
94.96	5.04	94.01	5.99	8.8	1.53	74.2	79.4
п-ПГФ–АК							
4.98	95.02	3.86	96.14	124.6	4.43	90.5	61.1
20.12	79.88	15.96	84.04	92.3	4.26	78.4	64.1
35.96	64.04	31.28	68.72	68.5	2.96	76.1	65.8
65.06	35.94	62.03	37.97	47.1	2.17	71.2	71.4
79.94	20.06	77.52	22.48	42.1	1.97	67.8	74.8
95.05	4.95	94.12	5.88	10.7	1.66	64.4	81.1

Анализ полученных данных указывает на то, что состав синтезированных сополимеров при любых соотношениях исходной полимер-мономерной смеси несколько обогащен звеньями АК, что указывает на ее более высокую реакционную способность в сравнении с НП [7, с.107]. Выход полученных сополимеров во всех рассматриваемых случаях антибатоен его степени ненасыщенности, определенной бромид-броматным методом [10]. Объяснением данному обстоятельству является недостаточность концентрации АК (с учетом разницы в значениях молекулярных масс сореагентов) для протекания реакций разветвления и сшивки, что способствует увеличению количества непрореагировавших фумаратных групп [10, с.15, с.22-24].

Стоит также отметить относительно невысокую степени влагосорбционную емкость полученных сетчатых сополимеров в результате значительной частоты полимерной сетки, что, однако, позволяет надеяться на возможность включения наполнителя при получении на их основе герметиков и клеев.

Далее в таблице 2 приведены константы сополимеризации НП с АК различного состава [6, с. 105-106], рассчитанные интегральным методом Майо-Льюиса [4].

Таблица 2 – Константы и параметры радикальной сополимеризации НП–АК

M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$
п-ЭГФ	АК	0.84	1.18	0.99	1.19	0.85
п-ПГФ	АК	0.82	1.21	0.99	1.22	0.83

Анализ данных, представленный в таблице 2 указывает на то, что в обоих рассматриваемых случаях константа сополимеризации r_2 , определяющая активность АК по отношению к НП, превышает единицу, что свидетельствует о преимущественном протекании реакций присоединения к радикалу на основе АК «собственного» радикала или мономера. Данное

обстоятельство также является прямым подтверждением протекания частичной гомополимеризации при высоких содержаниях АК в составе сополимера [11, с. 35]. Относительно константы сополимеризации r_1 , определяющей относительную активность НП, следует отметить, что в обоих рассматриваемых в данной работе бинарных системах она не превышает единицы, что позволяет сделать вывод о проявлении большей активности радикала на основе НП в отношении «чужого» мономера или радикала. Данное обстоятельство подтверждает образование чередующихся или блочных структур в процессе сополимеризации. Стоит отметить, что ожидаемое стремление константы r_1 к нулю не оправдалось ввиду неспособности fumarатных групп к гомополимеризации: напротив, ее значение приближается к единице, что может быть объяснено участие fumarатных групп в реакциях обрыва [12].

Произведения констант сополимеризации ($r_1 \cdot r_2$) для всех рассматриваемых нами бинарных систем близки к единице, что указывает на возможность образования структур со свободным распределением звеньев [13].

Таким образом, можно отметить, что на химические свойства полученных нами сополимеров на основе п-ЭГФ и п-ПГФ с АК существенное влияние оказывает не только природа ненасыщенного полиэфира, но и его количественное содержание в составе исходной полимер-мономерной смеси, что дает возможность путем вариации составом управлять проявляемыми свойствами конечного сополимера.

4. Заключение

Так, радикальной сополимеризацией в растворе были получены сополимеры п-ЭГФ и п-ПГФ с АК. Исследованы кинетика процесса, определены фактический состав сополимеров, а также их химические свойства.

Установлено, что путем вариации не только выбором сореагента (ненасыщенного полиэфира), но и непосредственно его содержанием в исходной полимер-мономерной смеси можно управлять свойства синтезированных сополимеров, в частности, частотой полимерной сетки, которая оказывает непосредственное влияние на проявление сополимером адгезионных свойств – последнее может сыграть главную роль при возможности применения в дальнейшем сополимеров п-ЭГФ и п-ПГФ с АК в качестве основы герметизирующих материалов.

Финансирование. Данная работа выполнена по программе РК №BR10965249 «Разработка новых герметиков и клеев на основе ненасыщенных полиэфирных смол для нужд строительной и оборонных отраслей» в рамках программно-целевого финансирования научных исследований на 2021–2023 годы, осуществляемого Комитетом науки Министерства образования и науки.

Конфликт интересов: Конфликт интересов между авторами отсутствует.

АКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫМЕН ҚАНЫҚПАҒАН ПОЛИЭФИРЛЕРДІҢ РАДИКАЛДЫ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ РЕАКЦИЯСЫН ЗЕРТТЕУ

Ковалева А.К., Буркеева Г.К., Тажбаев Е.М., Муслимова Д.М.

КЕАҚ Академик Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан

E-mail: cherry-girl1899@mail.ru

Түйіндемe. *Kіріспе.* Тығыздағыш және жабысқақ материалдарды алудың заманауи технологияларын қолдануды ескере отырып, шикізаттың перспективалы және арзан түрлерінің бірі әртүрлі құрамдағы қанықпаған полиэфирлер болып табылады. Бұл жұмыстың мақсаты бастапқы полимер-мономер қоспасының әр түрлі моль коэффициенттерінде диоксан ерітіндісінде акрил қышқылымен полиэтилен(пропилен-) гликольфумараттың радикалды сополимеризация реакциясын зерттеу болып табылады. *Қолданылған методология:* сополимерлердің құрамын аналық ерітінділердегі ЖЭСХ-спектроскопия әдісі арқылы анықталды және құрылымы ИҚ спектроскопиясымен расталды. Сополимеризация кинетикасы дилатометриялық әдіспен зерттелген. Сополимерлердің ісіну дәрежесі гравиметриялық әдіспен, ал олардың қанықпау дәрежесі бромид – бромат әдісімен анықталады. Майо-Льюистің интегралды әдісімен есептелген радикалды сополимеризация константалары анықталды. *Алынған нәтижелер:* бастапқы полимер-мономер қоспасының кез-келген құрамымен сополимердің құрамы акрил қышқылының сілтемелерімен байытылатындығы және оның бастапқы полимер-мономер қоспасындағы құрамының жоғарылауымен реакция жылдамдығы едәуір артатындығы анықталды. Полимер-мономерлі қоспадағы қанықпаған полиэфир құрамының жоғарылауы сополимердің ылғал сіңіру қабілетінің төмендеуіне әкелетіні анықталды, бұл оларды герметикалық және жабысқақ материалдарды алу кезінде негіз ретінде қолдануға мүмкіндік береді. *Қорытынды:* Сополимеризация тұрақтыларының сандық мәндерін талдау қанықпаған полиэфирмен салыстырғанда акрил қышқылының жоғары белсенділігін көрсетті, осылайша соңғысының салыстырмалы түрде төмен реактивтілігі туралы бұрын ұсынылған болжамды дәлелдейді.

Түйін сөздер: қанықпаған полиэфирлер, радикалды сополимеризация, кинетика, герметик, желімдер.

<i>Ковалева Анна Константиновна</i>	<i>Доктор PhD</i>
<i>Буркеева Гүльсым Кабаевна</i>	<i>Доктор PhD</i>
<i>Тажбаев Еркеблан Муратович</i>	<i>Химия ғылымдарының докторы, профессор</i>
<i>Муслимова Данагүл Мағазқызы</i>	<i>Докторант PhD</i>

Список литературы

1. Воробьева Г.Я. *Химическая стойкость полимерных материалов.* Москва, Химия, **1981**, 296. <https://www.twirpx.com/file/260132/>
2. Петрова А.П., Донской А.А., Чалых А.Е., Щербина А.А. *Клеящие материалы. Герметики: справочник.* Санкт-Петербург: Профессионал, **2008**, 589.
3. Патент РК 31052. *Способ получения ненасыщенных полиэфирных смол на основе пропиленгликоля, фталевого ангидрида и fumarовой кислоты.* Буркеев М.Ж., Ковалева А.К., Тажбаев Е.М., Жакупбекова Э.Ж., Жумағалиева Т.С., Кажмуратова А.Т., Копбосынова А.А., Хамитова Т.О., Ибраева Л.Т., Жортарова Е.А., Буркеева Г.К., Сарсенбекова А.Ж. **2016**. <https://kzpatents.com/5-ip31052-sposob-polucheniya-nenasasyshennyyh-poliefirnyh-smol-na-osnove-propilenglikolya-ftalevogo-angidrida-i-fumarovoyj-kisloty.html>
4. Mayo F.R., Lewis F.M. Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1944**, 66(9), 1594-1601. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01237a052>
5. Бениг Г.В. *Ненасыщенные полиэфирсы.* Москва, Химия, **1968**, 254. <https://www.twirpx.com/file/228273/>

6. Кабанова В.А. *Практикум по высокомолекулярным соединениям*. Москва, Химия, **1985**, 224.
7. Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Ковалева А.К., Копбосынова А.А., Омашева А.В. Исследование реакции радикальной сополимеризации полипропиленгликольmaleinatфталата с акриловой кислотой. *Хим. Журн. Каз.*, **2014**, 4(45), 104-111.
8. D.Brown, A.Floyd, M.Sainsbury. *Spectroscopy of organic matters*. 2nded. Oxford, Oxford Univ.Press, 1984, 312. (Russ. ed.: Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. *Спектроскопия органических веществ*. Москва, Мир, **1992**, 300) <http://chemteq.ru/library/analytical/0018.html>
9. Илларионова Е.А., Сыроватский И.П. *Высокоэффективная жидкостная хроматография. Теоретические основы. Практическое применение метода: учеб. пос.* Иркутск, ИГМУ, **2013**, 84. https://www.ismu.baikal.ru/src/downloads/8a2f22de_vysokoef_zhid_hromatografiya._teoreticheskie_osnovy_metoda.pdf
10. Михайлова И.В., Кузьмичева Н.А., Карманова Д.С. *Методы окислительно-восстановительного титрования (броматометрия, йодхлорметрия) в анализе лекарственных средств: учеб. пос.* Оренбург, ОрГМУ, **2015**, 40.
11. Burkeev M.Zh., Kudaibergen G.K., Tazhbayev Ye.M., Burkeyeva G.K., Sarsenbekova A.Zh., Hranicek J., Yesentayeva N.A., Bolatbay A.N., Aukadiyeva S.B. Constants and parameters of radical copolymerization of poly(propylene glycol fumarate) with acrylic acid. *Bulletin of University of Karaganda. Series «Chemistry»*, **2019**, 1(93), 32-37. DOI: 10.31489/2019Ch1/25-31
12. Mayo F., Lewis F., Walling C. The Relation Between Structure and reactivity of monomers in copolymerization. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1948**, 70(4), 1529-1533.
13. Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Сарсенбекова А.Ж. *Полигликольmaleинаты в реакциях радикальной сополимеризации*. Саарбрюккен, LAP Lambert Academic Publishing, **2017**, 120.

References

1. Vorob`eva G.Ya. *Khimicheskayastoykost` polimernyhmaterialov* [Chemical resistance of polymeric materials]. Moscow, Chemistry, **1981**, 296. (In Russ.) <https://www.twirpx.com/file/260132/>
2. Petrova A.P., Donskoy A.A., Chalyih A.E., Scherbina A.A. *Kleyaschiematerialy. Germetiki: spravochnik* [Adhesive materials. Sealants: reference book]. Sankt-Peterburg, Professional, **2008**, 589. (In Russ.)
3. Pat. 31052 RK. *Sposob polucheniya nenasyschennyh poliefirnyh smol na osnove propilenglicolya, ftalevogo ангидрида I fumarovoj kisloty* [Method for producing unsaturated polyester resins based on propylene glycol, phthalic anhydride and fumaric acid]. Burkeyev M.Zh., Kovaleva A.K. Tazhbayev Ye.M., Zhakupbekova E.Zh., Zhumagalieva T.S., Kazhmuratova A.T., Kopbosynova A.A., Khamitova T.O., Ibraeva L.T., Zhortarova E.A., Burkeyeva G.K., Sarsenbekova A.Zh. **2016**. (In Russ.). <https://kzpatents.com/5-ip31052-sposob-polucheniya-nenasyschennyh-poliefirnyh-smol-na-osnove-propilenglicolya-ftalevogo-angidrida-i-fumarovoj-kisloty.html>
4. Mayo F.R., Lewis F.M. Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1944**, 66(9), 1594-1601. <https://doi.org/10.1021/ja01237a052>
5. Benig G.V. *Nenasyschennye poliefiry* [Unsaturated polyesters]. Moscow, Chemistry, **1968**, 254. <https://www.twirpx.com/file/228273/>
6. Kabanova V.A. *Praktikum po vysokomolekulyarnym soedineniyam* [Practical work on macromolecular compounds]. Moscow, Chemistry, **1985**, 224. (In Russ.)
7. Burkeyev M.Zh., Tazhbayev Ye.M., Kovaleva A.K., Kopbosynova A.A., Omashева A.V. Issledovanie reakcii radikal'noj sopolimerizacii polipropilenglikol' maleinatфталата s акриловоj kislotoi [Investigation of the reaction of radical copolymerization of polypropylene glycol maleate phthalate with acrylic acid. *Chem. J. Kaz.*], **2014**, 4(45), 104-111. (In Russ.)
8. D. Brown, A.Floyd, M.Sainsbury. *Spectroscopy of organic matters*. 2nded. Oxford, Oxford Univ.Press, 1984. 312 p. (Russ. ed.: Braun D., Floid A., Seinzberi M. *Spektroskopiya organicheskikh veschestv*. Moscow, Mir, **1992**, 300). (In Russ.) <http://chemteq.ru/library/analytical/0018.html>
9. Illarionova E.A., Syrovatskii I.P. *Vysokoэффективная жидкостная хроматография. Теоретические основы. Практическое применение метода: учеб. пос.* [High performance liquid chromatography. Theoretical basis. Practical application of the method: tutorial]. Irkutsk, IMGU, **2013**, 84. (In Russ.)

https://www.ismu.baikal.ru/src/downloads/8a2f22de_vysokoef_zhid_hromatografiya_teoreticheskie_osnovy_metoda.pdf

10. Mikhailova I.V., Kuz'micheva N.A., Karmanova D.S. *Metody okislitel'no-vosstanovitel'nogo titrovaniya (bromometriya, iodkhlormetriya) v analize lekarstvennyh sredstv: ucheb.pos.* [Methods of redox titration (bromometry, iodine chlormetry) in the analysis of drugs: tutorial]. Orenburg, OrGMU, **2015**, 40. (In Russ.).

11. Burkeev M.Zh., Kudaibergen G.K., Tazhbayev Ye.M., Burkeyeva G.K., Sarsenbekova A.Zh., Hranicek J., Yesentayeva N.A., Bolatbay A.N., Aukadiyeva S.B. Constants and parameters of radical copolymerization of poly(propylene glycol fumarate) with acrylic acid. *Bulletin of University of Karaganda. Series «Chemistry»*, **2019**, 1(93), 32-37. DOI: 10.31489/2019Ch1/25-31

12. Mayo F., Lewis F., Walling C. The Relation Between Structure and reactivity of monomers in copolymerization. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1948**, 70(4), 1529-1533.

13. Burkeyev M.Zh., Tazhbayev Ye.M., Sarsenbekova A.Zh. *Polyglycol'maleinaty v reakciyah radikal'noj sopolimerizacii* [Polyglycol maleates in radical copolymerization reactions]. Saarbrücken, LAP Lambert Academic Publishing, **2017**, 120. (In Russ.).

APPLICATION OF MODIFIED CONDUCTIVE ADDITIVES AND AQUEOUS BINDERS IN POSITIVE ELECTRODES BASED ON LITHIUM IRON PHOSPHATE FOR LITHIUM ION BATTERIES

Abdrakhmanova A.B.^{*1}, Kuderina B.T.², Omarova N.M.³, Sabitova A.N.¹

¹NCJSC Shakarim University, Semey, Kazakhstan

²Sh. UalikhanovKokshetau University, Kokshetau, Kazakhstan

³Eurasian National University named after L.N. Gumilev, Nur-Sultan, Kazakhstan

E-mail: zzk2014@mail.ru

Abstract. *Introduction.* Positive electrodes play a significant role in operation of lithium-ion batteries. The inactive constituents of the electrode coating, electrically conductive additive and binder, are key components for efficient operation of active material. Therefore, minimizing the toxicity of some and the synthesis or modification of others remain an urgent topic for increasing the energy intensity of lithium-ion batteries, which is the main goal of this work. *The purpose:* Synthesis and modification of nanostructured carbon electrically conductive additives and the study of their influence on the specific characteristics of the electrode in combination with water-soluble polymers. *Results.* During the research, the optimal compositions of the positive electrode were found: 1) using aqueous polymers, 2) with the addition of synthesized graphene oxide obtained by the Hummers method; 3) with the addition of modified carbon nanotubes obtained by the Hummers method. *Conclusion.* Graphene oxide synthesized by the Hummers method and carbon nanotubes reduced by the same method give a discharge specific capacity of more than 150 mAh/g and 140 mAh/g, respectively, with an active material theoretical capacity of 160-170 mAh/g, those using them instead of commercial conductive additives can significantly improve the specific characteristics of positive electrodes. This is due to an increase in the kinetics of lithium ion transfer inside the active material due to many structural defects due to synthesis, in addition, they are better dispersed in water, and it is also possible to obtain thick coating layers.

Keywords: lithium-ion batteries, graphene oxide, carboxymethylcellulose, styrene-butadiene rubbers, reduced carbon nanotubes, lithium iron phosphate, cathode, Hummers method.

Abdrakhmanova Azhar Bauyrzhanovna	Master of chemistry, chemistry teacher, NCJSC Shakarim University, Semey, Kazakhstan, e-mail: zzk2014@mail.ru
Kuderina Balken Talgatbekovna	Master of chemistry, chemistry teacher, Sh. UalikhanovKokshetau University, Kokshetau, Kazakhstan. e-mail: balkenkaparova@mail.ru
Omarova Nuriya Moldagalievna	candidate of biological sciences, chemistry teacher L.N. Gumilyov Eurasian National University, e-mail: omarovanm@enu.kz
Sabitova Alfira Nurzhanovna	PhD, chemistry teacher, NCJSC Shakarim University, Semey, Kazakhstan, e-mail: alfa-1983@mail.ru

Citation: Abdrakhmanova A.B., Kuderina B.T., Omarova N.M., Sabitova A.N. Application of modified conductive additives and aqueous binders in positive electrodes based on lithium iron phosphate for lithium ion batteries. *Chem. J. Kaz.*, 2022, 3(79), 141-151. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.87>

1. Introduction

Lithium-ion batteries are one of the high energy storage devices. They are widely used in portable devices such as smartphones, laptops due to their high energy efficiency, cycling ability, no memory effect and environmental friendship. Moreover, this particular type of battery is used in electric vehicles and plug in hybrids [1,]. For example, the global manufacturer of electric vehicles, the American company Tesla [2], uses complete lithium-ion batteries as an energy source in its cars. And despite the development of other types of batteries such as solid state, sodium-ion, lithium-sulphur, lithium-air and multivalent batteries, lithium-ion batteries are still likely to dominate the market for the next 10 years [3].

Like all typical batteries, lithium-ion batteries consist of a positive and a negative electrode, and an electrolyte and a separator between them to prevent short circuits. The electrodes, in turn, are obtained by applying an electrode suspension to the current collector: aluminum foil in the case of a positive electrode and copper foil in the case of a negative electrode [4]. The electrically conductive additive and polymer binder are inactive components of the electrode coating, but they play an equally important role in the electrode coating. The electrically conductive additive contributes to the electronic and ionic conductivity of the active material, while the polymer binder ensures the adhesion of the electrode coating to the current collector and the particles of the active material and the electrically conductive additive to each other [5,6].

Reducing energy costs with the environmental safety of the resulting electrodes are key tasks in the technology of lithium-ion batteries. Therefore, numerous studies in the field of modification of cathode materials remain topical [7].

The purpose of this work is the synthesis and modification of nanostructured carbon conductive additives and the study of their effect on the specific characteristics of electrode in combination with water-soluble polymers. To achieve this goal, the following tasks were defined:

- synthesis of graphene oxide by the Hummers method;
- modification of carbon nanotubes by the Hummers method;
- development of water technology in obtaining positive electrodes.
- manufacturing of positive electrodes based on commercial cathode materials and synthesized conductive additives;

The objects of study are positive electrodes based on lithium iron phosphate LiFePO_4 .

The subjects of research are 1) polymers – carboxymethylcellulose (CMC) and styrene-butadiene rubber (SBR); 2) graphene oxide (GO) and carbon nanotubes (CNTs).

2. Results and discussion

Obtaining electrodes using aqueous polymer binders

In order to understand the behavior of aqueous polymers, SBR and CMC electrodes were obtained on their basis separately. The electrode coatings based on the polymers used are inhomogeneous, crack and have poor adhesion to aluminum foil. Application thickness 400 μm .

Since, SBR has good elasticity, viscosity, and CMC - strength. To solve this problem, it was decided to use these polymers together in a 1:1 ratio, but it was not possible to obtain satisfactory results.

Figure 1 shows SEM micrographs of positive electrodes marked CC001 and CC002. These images show that the particles of the electrodes are not completely connected with each other, there are voids and, therefore, the kinetics of the transfer of lithium ions is not satisfactory, this is confirmed by electrochemical studies of the cells. Galvanostatic cycling of the cells was carried out on an 8-channel MTI-BST8-MA power source analyzer in the voltage range of 2–4 V. The cell charge/discharge current was set at the rate of 10 mA per gram of cathode coating. Figure 6 shows the discharge curves of cells with a positive electrode based on LiFePO_4 and various polymer binders (4% wt.): SBR, CMC and SBR:CMC. Discharge current - 10 mA/g.

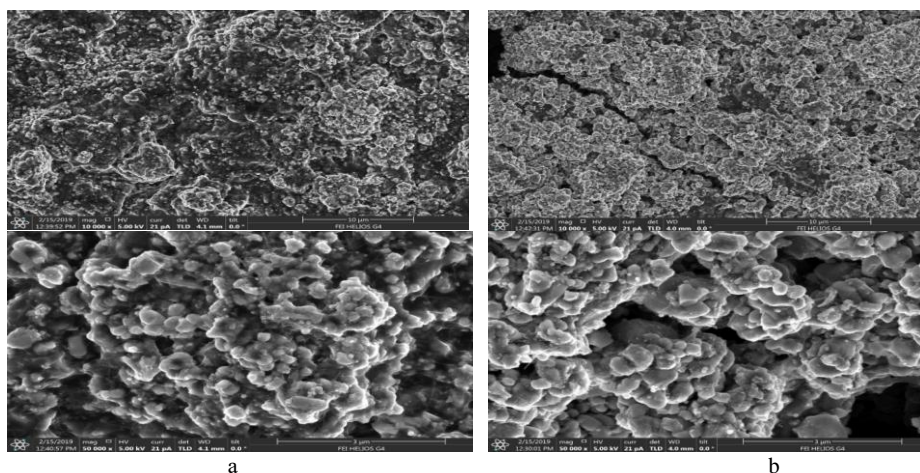


Figure 1– SEM micrographs of electrodes using a polymer binder a) SBR, b) CMC.

From this graph, shown in Figure 2, it can be seen that the sample using SBR polymer binder showed the lowest capacity. The CMC sample showed the highest capacity.

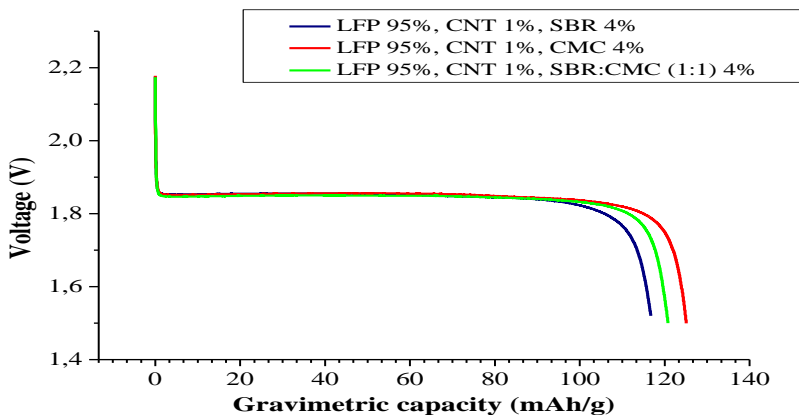


Figure 2 – Galvanostatic discharge curves of cells with a positive electrode based on LiFePO_4 and various polymer binders (4% wt.): SBR, CMC and SBR:CMC. Current - 10 mA/g.

Despite the fact that the sample using CMC has a higher capacity, it cannot be used only when creating a composite electrode, because electrodes at large thicknesses will crack badly and have poor adhesion to aluminum foil. Since, SBR has good elasticity, viscosity, and CMC - strength. To solve this problem, it was decided to use these polymers together in a ratio of 1:1, however, it was not possible to obtain satisfactory results, the capacity was 120 mAh/g.

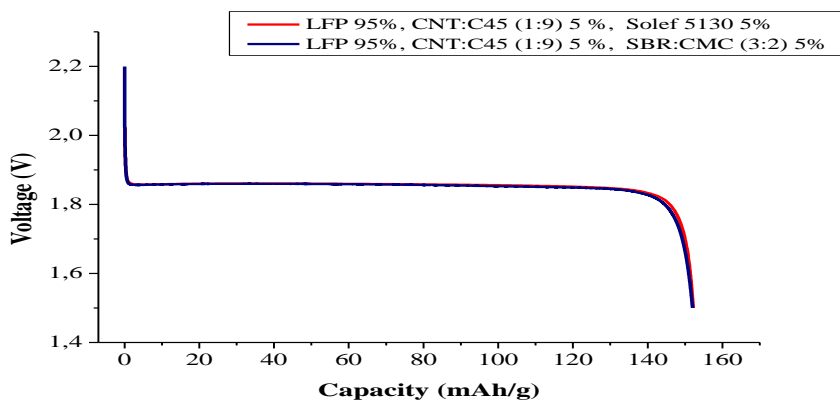


Figure 3 – Galvanostatic discharge curves of cells with a positive electrode based on LiFePO_4 and various polymer binders (4% by weight): Solef5130 and SBR:CMC. Current – 10 mA/g.

A comparison of the best obtained test result of an electrochemical cell with a cathode mixed with water with the results of testing an electrochemical cell with a cathode of the same composition, but already with a polymer binder PVDF is shown in figure 3, showed that the replacement with a water-soluble polymer did not affect the performance of the electrochemical cell. From this it can be

concluded that the replacement of traditional polymers with water-soluble ones is carried out without loss of capacity.

Application of synthesized and modified conductive additives

Figure 4 shows galvanostatic discharge curves of cells with a positive electrode based on LiFePO_4 and a different composition of the conductive additive: roCNT:C45 (1:9), roCNT, CNT. It can be seen that cells with a cathode based on carbon black and modified nanotubes demonstrate the greatest capacity. The use of these conductive additives in a ratio of 1:9 improves the transport of ions inside the active material, as a result of which the results obtained show. The graph also shows curves with modified and commercial CNTs in the amount of 1%. Modified roCNTs by the Hammers method demonstrate similar results, due to many structural defects, they are better dispersed in water and also make it possible to obtain thick layers of electrode coatings.

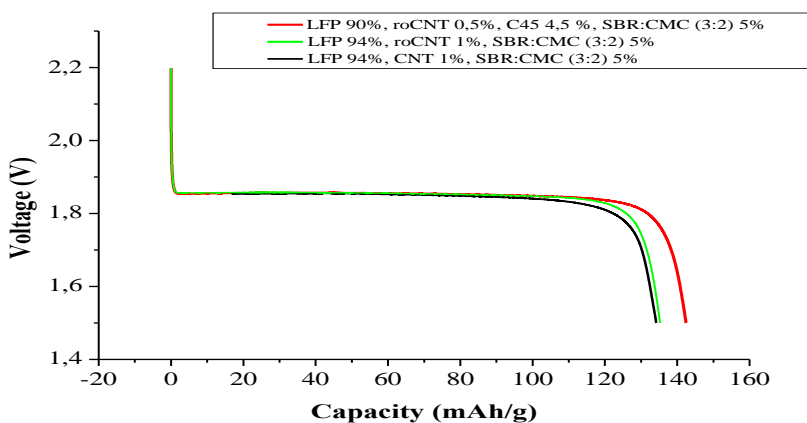


Figure 4 – Galvanostatic discharge curves of cells with a positive electrode based on LiFePO_4 and a different composition of the conductive additive: roCNT:C45 (1:9), roCNT, CNT.

Figure 5 shows a graph of galvanostatic discharge/charge curves of a cell with a positive electrode based on LiFePO_4 , synthesized graphene oxide was used as a conductive additive by the Hammers method, its mass fraction in the composite electrode is 1%.

Studies show that only 1% of the synthesized conductive additive provides excellent kinetics of lithium ions, the discharge capacity of this sample is 151 mAh/g. Micrographs of the SEM of the positive electrode, shown in figure 6, indicate that due to the lamellar structure, the rGO envelops all particles of the active material, thereby increasing the electrical conductivity of the electrode.

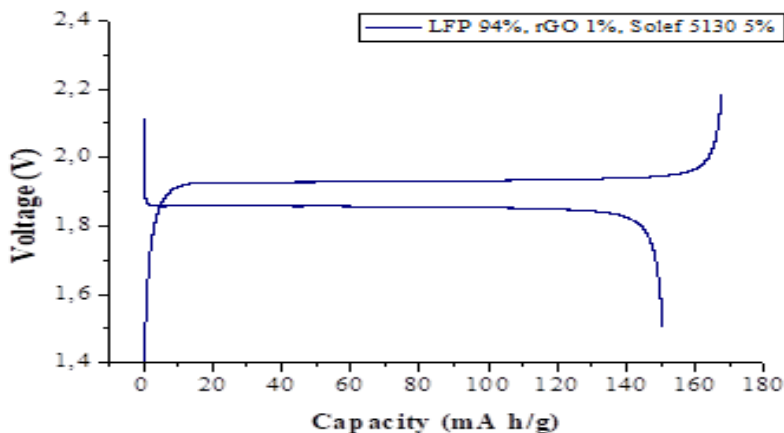


Figure 5 – Galvanostatic discharge/charge curves of an electrochemical cell with a positive electrode based on LiFePO_4 .

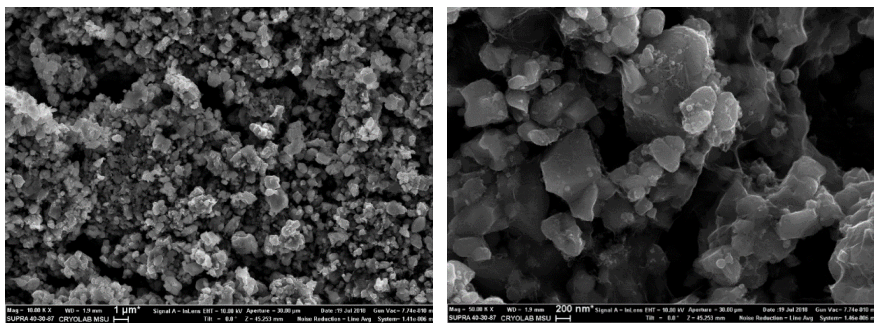


Figure 6 – SEM micrographs of a positive electrode based on LiFePO_4 and a conductive additive.

3. Experimental part

Synthesis of conductive additives

The chemical synthesis of graphene was carried out by the modified Hummers method. This method makes it possible to obtain a higher quality graphene oxide due to a long exposure of the reagent in an oxidized medium and thorough washing to remove by products of chemical synthesis.

The scheme of graphene oxide synthesis:

1. Intercalation of acids into graphite: $\text{graphite} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$
2. Oxidation of intercalated graphite: addition of KMnO_4
3. Lamination of oxidized graphite: addition of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
4. Dissolution of MnO_2
5. Reduction by hydrothermal method

Synthesis was carried out on the chemical reactor IKA, LR-2ST. 5.6 g of thermally expanded graphite, 1000 ml of concentrated sulfuric acid (96%) and 100 ml of phosphoric acid were added to the reactor with constant stirring (40

turn/min) and cooling for 1.5 h until a homogeneous mixture was obtained. As a result of this interaction, there is an increase in interlayer distances in graphite, that is, the intercalation of acids into the graphite structure. At the second stage, 33.6 g of potassium permanganate was added to the mixture for 30 minutes, controlling the temperature, it should not exceed 35 °C, the mixture becomes dark green in color. This indicates the oxidation of intercalated graphite. Then turn on the heating to 50°C and the resulting mixture is subjected to prolonged exposure with stirring for 21 h, after 21 h of stirring without heating and 17 h with heating to 50°C. As a result, the stratification of oxidized graphite occurs, that is, the formation of particles of graphene oxide. During the synthesis, a precipitate of manganese oxide was formed, in order to dissolve it, 50 g of oxalic acid was added to the mixture. To remove by-products of the synthesis, the suspension was subjected to dialysis for 20 days, as well as centrifugation. The obtained suspension of graphene oxide was reduced by the hydrothermal method in order to obtain electrical conductivity.

The modification of carbon nanotubes was similar to the synthesis of graphene oxide, except for the amount of reagents. As a result, modified carbon nanotubes of various structures were obtained.

The process of obtaining electrodes

Obtaining a positive electrode coating begun with the kneading of the paste. To begin with, the binder polymer is dissolved in a solvent until completely dissolved on a magnetic stirrer at a temperature of 60°C. Then, the addition of a carbon conductive additive with constant stirring with an overhead stirrer at a speed of ~800 turn/min, and the final step in the preparation of the electrode paste is the gradual addition of the active material. Stirring with an overhead agitator takes ~15 h. at 1500 turn/min resulting in a homogeneous paste.

The next step was to apply a paste of the required thickness to a carbon-coated copper foil 20 µm thick using an MTI-AFA-II-V doctor blade and dry them on a thermal table at a temperature of 60°C for at least 12 h.

The following materials were used for electrode coatings: the active material was lithium iron phosphate LiFePO_4 (LFP), the content of which varied in the range of 89–90%; conductive additives - carbon nanotubes TUBALL Coat_E H₂O 0.4% (Oksial, Russian Federation), reduced graphene oxide and carbon black (C45) with a content of 1 - 5%; binders - a suspension of SBR, CMC and Solef 5130 with a content of 4 - 7%, solvents - N-methylpyrrolidone (99.83%) and distilled water, as well as natural graphite in the amount of 90 - 95% and the above were used to make the negative electrode binders. The carbon conductive additives were dispersed in solution with a Bandelin ultrasonic homogenizer three to four times for 3 minutes.

Development of water technology in the preparation of positive electrodes

The peculiarity of the preparation of electrodes based on water is a significant time saving, low cost and environmental friendliness, everyone knows the fact that the vapors of the organic solvent N-methyl-2-pyrrolidone are toxic to

the body. In this regard, the study of electrode coatings, synthesized carbon materials was carried out in samples prepared using aqueous polymers.

LiFePO₄ was used as the active material. In order to obtain the optimal composition, the amount of the conductive additive and the binder polymer were varied.

Paste mixing process with composition: LFP 90%, roCNT 0.5%, C45 (carbon black) 4.5%, SBR:CMC (3:2) 5%. CMC was dissolved in distilled water at a temperature of 80°C for ~ 30 minutes on a magnetic stirrer. Further, CNTs were dispersed in the resulting suspension with ultrasound for 10-15 minutes, after which SBR, carbon black and active material were added in turn while stirring with an overhead stirrer.

Soot was previously ground in a mortar. Stirring lasted ~ 1 hour, at a speed of 2500 turn/min. As a result, a viscous-fluid homogeneous paste was obtained.

Drying of the electrodes was carried out on a thermal table at a temperature of 60°C for at least 6 h.

Conducted electrochemical studies of electrode coatings, presented in Table 1.

Table 1– Sample data

№	Electrodes	Compound		
		Activematerial, %	Conductiveadditive, %	Polymerbinder, %
1	CC001	LFP 94%	CNT 1%	SBR 5%
2	CC002	LFP 94%	CNT 1%	CMC 5%
3	CC003	LFP 94%	CNT 1%	SBR:CMC (1:1) 5%
4	CC004	LFP 90%	CNT0.5%, C45(soot) 4.5%	SBR:CMC (3:2) 5%
5	CC005	LFP 90%	redCNT 0.5%, C45 (soot) 4.5%	SBR:CMC (3:2) 5%
6	CC006	LFP 90%	CNT 0.5%, C45 (soot) 4.5%	Solef 5130 5%

At the same time, if to pay attention to masses, then the electrode using SBR as a polymeric binder has the largest mass, and the electrode using CMC is much lighter. Based on these two parameters, it can be concluded that when using SBR, the electrode has a large mass load per cm².

To compare the samples obtained by the above technology with the generally accepted one, using NMP, an electrode coating CC006 was obtained. Obtaining the electrode coating was carried out similarly to the above process.

4. Conclusion

Replacing polymers that dissolve in organic solvents with water-soluble ones is a solution to the problem of environmental safety in lithium-ion battery technology. A composite in which the polymer binder is a water-soluble polymer carboxymethylcellulose (CMC) has the best discharge specific capacity, but further attempts to increase the thickness of the cathode coating are limited by the loss of its adhesion to the foil. Therefore, it is necessary to combine two water-soluble polymers - carboxymethylcellulose and styrene-butadiene rubber, the electrode with the use of which has a discharge specific capacity of 120 mAh/ g.

As a result of the research, the water technology was mastered: the optimal composition of the electrodes was found and homogeneous electrode coatings were obtained.

In the course of research, it was revealed that the use of modified carbon nanotubes by the Hammers method as conductive additives instead of commercial carbon nanotubes can significantly increase the specific characteristics of positive electrodes. This is due to an increase in the kinetics of lithium ion transfer inside the active material due to many structural defects of the conductive additive, moreover, they are better dispersed in water and also make it possible to obtain thick layers of coatings.

Funding: this study did not receive external funding.

Acknowledgements: we express our gratitude to the staff of the energy storage prototyping laboratory (Russia, Moscow region, Dubna) for the opportunity to do research in their laboratory.

Conflict of interest: there were no conflicts of interest during the study.

ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ДОБАВОК И ВОДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ЖЕЛЕЗА ЛИТИЯ ДЛЯ ЛИТИЙ ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Абдрахманова А.Б.^{1}, Кудерина Б.Т.², Омарова Н.М.³, Сабитова А.Н.¹*

¹НАО Университет им. Шакарима, Семей, Казахстан

²Кокшетауский университет им. Ш.Уалиханова, Кокшетау, Казахстан

³Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

E-mail: zzk2014@mail.ru

Резюме. *Введение.* Положительные электроды имеют значительную роль в работе литий ионных аккумуляторов. Неактивные составляющие электродного покрытия – электропроводящая добавка и полимер связующее вещество являются ключевыми компонентами для эффективной работы активного материала. Поэтому минимизация токсичности одних и синтез или модификация других остаются актуальной темой повышения энергоемкости литий ионных аккумуляторов, что является главной задачей данной работы. *Цель.* Синтез и модификация наноструктурированных углеродных электропроводящих добавок и исследование их влияния на удельные характеристики электрода в сочетании с водорастворимыми полимерами. *Результаты.* В ходе исследований были найдены оптимальные составы положительного электрода: 1) с применением водных полимеров, 2) с добавлением синтезированного оксида графена, полученного методом Хаммерса; 3) с добавлением модифицированных углеродных нанотрубок, полученных методом Хаммерса. *Заключение.* Синтезированный методом Хаммерса оксид графена и восстановленные этим же методом углеродные нанотрубки выдают разрядную удельную емкость больше 150 мАч/г и 140 мАч/г соответственно, при теоретической емкости данного активного материала 160-170 мАч/г, т.е. использование их вместо коммерческих проводящих добавок позволяет значительно повысить удельные характеристики положительных электродов. Это связано с увеличением кинетики переноса ионов лития внутри активного материала из-за множества структурных дефектов вследствие синтеза, кроме того, они лучше диспергируются в воде, а также возможно получения толстых слоев покрытий.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, оксид графена, карбоксиметилцеллюлоза, бутадиен-стирольные каучуки, восстановленные углеродные нанотрубки, метод Хаммерса

<i>Абдрахманова Ажар Бауыржановна</i>	<i>Магистр химии</i>
<i>Кудерина Балкен</i>	<i>Магистр химии</i>
<i>Омарова Нурия Молдағалиевна</i>	<i>Кандидат биологических наук</i>
<i>Сабитова Альфира Нуржановна</i>	<i>PhD</i>

ЛИТИЙ-ИОНДЫ АККУМУЛЯТОРЛАР ҮШІН ЛИТИЙ ТЕМІР ФОСФАТЫ НЕГІЗДЕГІ ОҢ ЭЛЕКТРОДТАРДА МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН ЭЛЕКТР ӨТКІЗГІШ ҚОСПАЛАР МЕН СУДА ЕРИТІН ПОЛИМЕР БАЙЛАНЫСТЫРҒЫШТАРДЫ ҚОЛДАНУ

Абдрахманова А.Б.^{1}, Кудерина Б.Т.², Омарова Н.М.³, Сабитова А.Н.¹*

¹ *КеАҚ Шәкәрім атындағы университеті, Семей, Қазақстан*

² *Ш.Уалиханов атындағы Қоқиетау университеті, Қоқиетау, Қазақстан*

³ *Л.Н.Гумилев атындағы Еуразиялық ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан*

E-mail: zzzk2014@mail.ru

Түйіндеме. *Кіріспе.* Оң электродтар литий ионды аккумуляторлардың жұмысында маңызды рөл атқарады. Электродты жабындының белсенді емес компоненттері-өткізгіш қоспа және полимер байланыстырғыш белсенді материалдың тиімді жұмысының негізгі компоненттері болып табылады. Сондықтан кейбіреулердің уыттылығын азайту және басқаларын синтездеу немесе модификациялау литий-ионды аккумуляторлардың энергия сыйымдылығын арттыру осы жұмыстың негізгі міндеті болып табылады. *Мақсаты.* Нанокұрылымды көміртекті электр өткізгіш қоспаларды синтездеу және модификациялау, сонымен қатар олардың суда еритін полимерлермен үйлесімде электродтың спецификалық сипаттамаларына әсерін зерттеу. Зерттеу жұмыстарында қолданылатын карбоксиметилцеллюлоза және бутадиең-стирол каучуктары улы органикалық еріткіштерде ерітуді қажет ететін винил полимерлеріне балама алмастырғыш болып табылады. Көміртектің аллотропты модификациясы-графен және көміртекті нанотүтікшелер-электродтардың электрохимиялық қасиеттерін бірнеше рет жақсартуға қабілетті ерекше өткізгіш қасиеттерге ие. *Нәтижелер.* Зерттеу барысында оң электродтың оңтайлы құрамы анықталды: 1) су полимерлерін қолдана отырып, 2) Хаммерс әдісімен алынған синтезделген графен оксидін қосу арқылы; 3) Хаммерс әдісімен алынған модификацияланған көміртекті нанотүтікшелерді қосу арқылы. *Қорытынды.* Хаммерс әдісімен синтезделген графен оксиді мен көміртекті нанотүтікшелер осы белсенді материалдың теориялық сыйымдылығымен 160-170 мАч/г сәйкесінше 150 м Асағ/г-нан және 140 мАсағ/г-нан асатын нақты сыйымдылықты береді, яғни оларды коммерциялық өткізгіш қоспалардың орнына пайдалану оң электродтардың сипаттамаларын айтарлықтай жақсартуға мүмкіндік береді.

Түйінді сөздер: литий-ионды аккумуляторлар, графен оксиді, карбоксиметилцеллюлоза, бутадиең-стироль каучуктері, қалпына келтірілген көміртекті нанотүтікшелер, литий темір фосфаты, Хаммерс әдісі

<i>Абдрахманова Ажар Бауыржановна</i>	<i>Химия магистрі</i>
<i>Кудерина Балкен</i>	<i>Химия магистрі</i>
<i>Омарова Нурия Молдағалиевна</i>	<i>Биология ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Сабитова Альфира Нуржановна</i>	<i>PhD</i>

References

1. Geon-Hyoung A., Do-Young L., Hyeo-Jin A. Carbon-Encapsulated Hollow Porous Vanadium-Oxide Nanofibers for Improved Lithium Storage Properties. *Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, No. 30, 19466–19474. DOI: 10.1021/acsami.6b05307

2. Yangtao L., Ruihan Z., Jun W., Yan W. Current and future lithium-ion battery manufacturing. *Iscience*, **2021**, 24, No 4, 102332. DOI: 10.1016/j.isci.2021.102332
3. Tran H.-Y., Greco G., Täubert C., Wohlfahrt-Mehrens M., Haselrieder W., Kwade A. Influence of electrode preparation on the electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ composite electrodes for lithium-ion batteries. *J. of Power Sources*, **2012**, 210, 276-285. DOI: org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.017
4. Mostafa V., Mahmoud A., Seyed F., Chavoshian N. Experimental investigation of effect of PP/SBR polymer blends on the moisture resistance and rutting performance of asphalt mixtures. *Con. and Build.Mater.*, **2020**, 253, 119197. DOI: org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119197
5. Sushma J., Vaishali B., Deepti T. Dielectric properties of MWCNT dispersed conducting polymer nanocomposites films of PVA-CMC-PPy. *Mater.today:proceedings*, **2021**, 45, No 2, 4824-4829. DOI:10.1016/j.matpr.2021.01.294
6. Aravamudhan A., Ramos D.M., Nada A.A., Kumbar S.G. Natural Polymers: Polysaccharides and Their Derivatives for Biomedical Applications. Chapter 4 in: *Natural and Synthetic Biomedical Polymers*, **2014**, 67-89, DOI: org/10.1016/B978-0-12-396983-5.00004-1
7. Atif R., Inam F. Reasons and remedies for the agglomeration of multilayered graphene and carbon nanotubes in polymers. *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2016**, 11734-1196, DOI:10.3762/bjnano.7.109.

RESEARCH AND DEVELOPMENT OF ANTIMICROBIAL COMPOSITIONS FOR WOOL MATERIALS

Dyussenbiyeva K.Zh.

Almaty technological university, Almaty, Kazakhstan

E-mail: d.kulmairam@mail.ru

Abstract: *Introduction.* The article analyzes the existing methods of imparting antimicrobial properties to textile materials and assesses their effectiveness. *The purpose* of the work. Production of woolen materials with antimicrobial properties. *Methodology.* The work uses scientific, logical, objective research methods. *Results and discussion.* Technologies for obtaining antimicrobial woolen materials have been developed. Studies have been conducted on the influence of the proposed compositions on the coefficient of resistance to microbiological destruction of woolen materials. It was found that the antimicrobial effect in all compositions is achieved at a minimum concentration of polyhexamethyleneguanidine hydrochloride, more than 80%. Studies on the resistance of antimicrobial properties of modified samples to repeated washings have shown that the coefficient of resistance to microbiological destruction is reduced by 10-16%. It follows that the proposed formulations have a residual antimicrobial effect. The influence of the developed compositions on the physico-chemical and physico-mechanical properties of textile materials has been studied. The properties and structure of the objects of research are studied, and the mechanism of interaction of the components used is investigated. Parameters of application and heat treatment, the optimal modes of the technological process of finishing textile materials have been established. *Conclusions.* The developed technology provides antimicrobial activity of textile material while maintaining the hygienic and operational properties of woolen materials. Studies have shown that modified woolen textile materials acquire antimicrobial properties, and are not destroyed by microorganisms under operating conditions, and the quality indicators of textile materials do not deteriorate after processing.

Key words: antimicrobial activity, microorganisms, antimicrobial agent, microbiological destruction, textile material, final finishing

Dyussenbiyeva Kulmairam Zhamanbaevna PhD, lecturer, e-mail: d.kulmairam@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА АНТИМИКРОБНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ШЕРСТЯНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Дюсенбиева К.Ж.

Алматынський Технологічний Університет, г. Алматы, Казахстан

E-mail: d.kulmairam@mail.ru

Citation: Dyussenbiyeva K.Zh. Research and development of antimicrobial compositions for wool materials. *Chem. J. Kaz.*, 2022, 3(79), 152-159. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.88>

Резюме: *Введение.* В статье проведен анализ существующих способов придания антимикробных свойств текстильным материалам и оценка их эффективности. *Цель работы.* Получение шерстяных материалов с антимикробными свойствами. *Методология.* В работе использованы научные, логические, объективные методы исследования. *Результаты и обсуждение.* Разработаны технологии получения антимикробных шерстяных материалов. Проведены исследования по влиянию предлагаемых композиций на коэффициент устойчивости к микробиологическому разрушению шерстяных материалов. Установлено, что антимикробный эффект во всех композициях достигается при минимальной концентрации полигексаметиленгуанидина гидрохлорида, более 80 %. Исследования на устойчивость антимикробных свойств модифицированных образцов к многократным стиркам показали, что коэффициент устойчивости к микробиологическому разрушению снижается на 10-16 %. Отсюда следует, что предложенные составы имеют остаточный антимикробный эффект. Исследовано влияние разработанных композиций на физико-химические и физико-механические свойства текстильных материалов. Изучены свойства и структура объектов исследования, а также исследован механизм взаимодействия применяемых компонентов. Установлены параметры нанесения и термообработки, оптимальные режимы технологического процесса отделки текстильных материалов. *Выводы.* Разработанная технология обеспечивает антимикробную активность текстильного материала с сохранением гигиенических и эксплуатационных свойств шерстяных материалов. Проведенные исследования показали, что модифицированные шерстяные текстильные материалы приобретают антимикробные свойства, и не разрушаются микроорганизмами в условиях эксплуатации, а также после обработки не ухудшаются качественные показатели текстильных материалов.

Ключевые слова: антимикробная активность, микроорганизмы, антимикробный агент, микробиологическое разрушение, текстильный материал, заключительная отделка

Дюсөнбиева Кульмайрам Жаманбаевна *PhD, лектор*

1. Введение

Вследствие огромных материальных потерь, вызываемых действием микроорганизмов, в настоящее время все большее внимание уделяется биозащите различных материалов, в том числе текстильных, повреждаемых при их производстве, хранении и эксплуатации. Кроме того, создаются антибактериальные и антигрибковые волокнистые материалы и изделия из них для нужд медицины, в быту, в клинической практике, во внештатных чрезвычайных ситуациях [1,2].

Текстильные полотна, известные как бактериостатические, принадлежат к группе биотекстиля. Они предотвращают размножение микроорганизмов, а также останавливают или замедляют образование и рост грибков и предотвращают неприятный запах, который обычно возникает при активном потоотделении. Они изготавливаются в разных формах: трикотаж, тканые материалы, ткани.

Чаще всего материал в изделии испытывает одновременно несколько разрушающих воздействий. Поэтому очень важно выделить доминирующий вид разрушения и соответственно обеспечить защиту текстильного материала и изделия от этого вида разрушения. При общей радикальной природе процессов разрушения от всех факторов воздействия отдельно стоит биодеструкция, каждый из этих факторов имеет свой специфический механизм действия и требует соответствующих специальных средств защиты [3-5].

Все эти и другие свойства текстильным материалам придаются с помощью специальных препаратов - аппретов. Присутствие аппретирующего препарата на текстильном материале в количестве от 1 до 5 % от массы материала придает ему целиком специфические свойства: гидрофильные препараты обеспечивают гидрофильность, гидрофобные и олеофобные препараты - гидрофобность и олеофобность, биоцидные препараты -биологическую стойкость и биоактивность (вплоть до лечебных свойств), антипирены - огнезащищенность и т.д. Другими словами, аппрет, находящийся на текстильном материале в относительно небольшом количестве, переносит свои свойства на всю массу, на весь объем, на всю поверхность материала [6,7].

Разработка технологии получения высокоактивных биоцидных композиций обладающих широким спектром, пролонгированным действием, низкой токсичностью, состав которых подобран в соответствии с объектами его применения для обработки различных поверхностей и получения биостойких композиционных материалов - одна из актуальных задач, решаемых в данной работе [8,9].

2. Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования выбрана шерстяная тонкосуконная ткань (артикул – 782, 100% шерсть)производства ТОО «Фабрика ПОШ - Тараз». Для аппретирования образцов использовались следующие реактивы: полигексаметиленгуанидин гидрохлорид, ацетат цинка, ацетат меди, уксусная кислота, аммиак, ацетат аммония.

Обработка ткани проходила следующим образом, согласно трем рецептурам:

Приготовление раствора по 1 рецептуре: полигексаметиленгуанидин гидрохлорид 10-20 г/л, ацетат цинка и меди 5 г/л, уксусная кислота 5 г/л;

Приготовление раствора по 2 рецептуре: полигексаметиленгуанидин гидрохлорид 10-20 г/л, аммиак 10% 5 г/л;

Приготовление раствора по 3 рецептуре: полигексаметиленгуанидин гидрохлорид 10-20 г/л,ацетат аммония 5 г/л;

Пропитка ткани в растворе в течение 1-2 минпри комнатной температуре;

Отжим и сушка образцов при температуре 80 °С, 5 мин;

Термообработка при температуре 125 °С, 2 мин;

Далее промывка и сушка образцов при комнатной температуре.

Определение прочностных характеристик обработанной шерстяной ткани проводили согласно ГОСТ 3813–72; исследования по определению антимикробной активности текстильных материаловпроведено в соответствии с ГОСТ 9.060–75; устойчивость ткани к истиранию согласно ГОСТ 18976–73; устойчивость антимикробного покрытия к стирке определяли по ГОСТ 12.4.049–78.

3. Результаты и обсуждение

По сравнению с другими технологиями, разработанные способы обладают высокой антимикробной активностью и упрощенной технологической схемой аппретирования. Определение антимикробной активности образцов, обработанных предлагаемыми композициями проводилась согласно ГОСТ 9.060–75, результаты представлены в таблицах 1–3.

Таблица 1 - Коэффициент устойчивости к микробиологическому разрушению шерстяных материалов по 1 рецептуре

№ композиции	Концентрация		Разрывная нагрузка (до биоразрушения и после биоразрушения), сН							
	ПГМ Г-Г, г/л	Ацетат меди г/л, ацетат цинка г/л, укс. кислота, г/л	10 суток				30 суток			
			уток	%	основа	%	уток	%	уток	%
			1	10	5	32/26	83	30/25	80	32/20
2	15	32/28	90	29/27		87	32/22	70	29/21	67
3	20	35/30	96	33/29		93	35/23	74	33/20	64
необработанный материал			31/21	67	31/20	64	31/17	54	31/15	48

Таблица 2 - Коэффициент устойчивости к микробиологическому разрушению шерстяных материалов по 2 рецептуре

№ композиции	Концентрация		Разрывная нагрузка (до биоразрушения и после биоразрушения), сН							
	ПГМ Г-Г, г/л	Аммиак 10%,г/л	10 суток				30 суток			
			уток	%	основа	%	уток	%	основа	%
			1	10	5	31/25	80	29/25	80	31/18
2	15	33/27	87	30/26		83	33/20	64	30/18	58
3	20	34/28	90	32/28		90	34/21	67	32/20	64
необработанный материал			31/21	67	31/20	64	31/17	54	31/15	48

Полученные результаты свидетельствуют о том, что коэффициент устойчивости к микробиологическому разрушению образцов ткани, обработанных составом № 1, составил 94,5 % после 10 суток нахождения полосок в контакте с землей, после 30 дней 69 %. После модифицирования композицией № 2, коэффициент устойчивости к микробиологическому разрушению 90 % после 10 суток, после 30 суток 66 %. В случае применения композиции № 3, коэффициент составил 90 % после 10 суток, после 30 суток 67 %.

Таблица 3 - Коэффициент устойчивости к микробиологическому разрушению шерстяных материалов по 3 рецептуре

№ компози- ции	Концентрация		Разрывная нагрузка (до биоразрушения и после биоразрушения), сН							
	ПГМ Г-Г, г/л	Ацетат аммония, г/л	10 суток				30 суток			
			уток	%	основа	%	уток	%	основа	%
1	10	5	31/25	80	31/26	83	31/19	61	31/17	54
2	15		34/26	83	30/27	87	34/20	64	30/19	61
3	20		35/28	90	34/28	90	35/22	70	34/20	64
необработанный материал			31/21	67	31/20	64	31/17	54	31/15	48

Для контрольных образцов коэффициент устойчивости к микробиологическому разрушению 66 % после 10 суток, после 30 суток 51 %. Из предложенных композиций, высокий результат антимикробного эффекта наблюдается у состава № 1. Антимикробный эффект во всех трех композициях достигается при минимальной концентрации ПГМГ-Г 10 г/л, более 80 %. Согласно ГОСТ, ткань считается устойчивой к микробиологическому разрушению, если коэффициент составляет 80 +/-5 %.

Показания устойчивости истираемости шерстяной ткани от рецептуры обработки проведены в соответствии с ГОСТ 18976–73. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Показания устойчивости истираемости шерстяной ткани от рецептуры обработки

Наименование	стираемость ткани, К _{ист.} (цикл)			
	Рецептура 1	Рецептура 2	Рецептура 3	Необработанный материал
Аппретированный материал	3858	3557	3697	2091
10 суток	3616	3414	3411	1755
30 суток	2447	2449	2230	1336
ПАВ	3084	2618	2633	1671

Показатели на устойчивость к истиранию составили: у образцов обработанных композицией № 1 - 3858 циклов, после 10 суток - 3616 циклов, 30 дней - 2447, после стирки - 3084 циклов. Данные показатели после обработки композицией №2 - 3557 циклов, после стирок - 2618 циклов. У третьего состава - 3697 циклов, и после стирок - 2633. Отсюда вывод, что лучшие показатели достигаются после применения первого состава для получения антимикробных свойств на шерстяных материалах.

Устойчивость антимикробных свойств модифицированных образцов к многократным стиркам, воздействию химчисток и в процессах эксплуатации проверяли согласно ГОСТ 12.4.049–78. Установлено, что после пяти стирок

коэффициент устойчивости к микробиологическому разрушению образцов ткани модифицированных композицией № 1, составил 85 %. Для композиции № 2 – 73.5 %, № 3 – 78.5 %, произошло снижение антимикробных свойств на 10-16 %. Отсюда следует, что предложенные составы имеют остаточный антимикробный эффект.

4. Заключение

Разработаны композиции для придания антимикробных свойств шерстяным текстильным материалам. Полученные результаты свидетельствуют о том, что коэффициент устойчивости к микробиологическому разрушению у образцов ткани обработанных составами № 1-94,5 %, № 2 - 90 %, № 3 -90 %.

Антимикробный эффект во всех трех композициях достигается при минимальной концентрации ПГМГ-Г 10 г/л, более 80 %. Согласно ГОСТ, ткань считается устойчивой к микробиологическому разрушению, если коэффициент составляет 80 +/-5 %.

Установлено, что после пяти стирок коэффициент устойчивости к микробиологическому разрушению у образцов ткани модифицированных композицией № 1, составил 85 %. Для композиции № 2 – 73.5 %, № 3 – 78.5 %, произошло снижение антимикробного эффекта на 10-16 %.

Проведенные исследования показали, что модифицированные шерстяные текстильные материалы приобретают антимикробные свойства, не разрушаются микроорганизмами в условиях эксплуатации, и качественные показатели шерсти после обработки не ухудшаются.

Финансирование: Работа выполнена в Алматинском технологическом университете.

Конфликт интересов: Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

ЖҮН МАТЕРИАЛДАРЫ ҮШІН АНТИМИКРОБТЫҚ КОМПОЗИЦИЯЛАРДЫ ӘЗІРЛЕУ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ

Дюсенбиева К.Ж.

*Алматы технологиялық университеті, Алматы, Қазақстан
E-mail: d.kulmairam@mail.ru*

Түйіндеме. *Kіріспе.*Мақалада тоқыма материалдарына микробқа қарсы қасиеттер берудің қолданыстағы әдістеріне талдау жасалып, олардың тиімділігін бағалау жұмыстары жүргізілді. *Жұмыстың мақсаты.* Микробқа қарсы қасиеттері бар жүн материалдарын алу.*Әдістеме.* Жұмыста ғылыми, логикалық, объективті зерттеу әдістері қолданылады. *Нәтижелер мен пікірталас.*Микробқа қарсы жүн материалдарын алу технологиялары әзірленді. Ұсынылған композициялардың жүн материалдарының микробиологиялық бұзылуына төзімділік коэффициентіне әсері бойынша зерттеулер жүргізілді. Барлық композициялардағы микробқа қарсы әсерге 80% - дан астам полигексаметиленгуанидин гидрхлоридінің ең аз концентрациясы кезінде қол жеткізілетіні анықталды. Модификацияланған үлгілердің микробқа қарсы қасиеттерінің бірнеше рет жууға төзімділігін зерттеу нәтижесі микробиологиялық бұзылуға төзімділік коэффициенті 10-16% төмендегенін көрсетті. Бұдан шығатыны, ұсынылған композициялар қалдық микробқа қарсы әсерге ие. Әзірленген композициялардың тоқыма материалдарының физика-

химиялық және физика-механикалық қасиеттеріне әсері зерттелді. Зерттеу объектілерінің қасиеттері мен құрылымы талқыланды, сонымен қатар қолданылатын компоненттердің өзара әрекеттесу механизмі зерттелді. Композицияны сіңіру және термоөңдеу параметрлері, тоқыма материалдарын өңдеудің технологиялық процесінің оңтайлы режимдері белгіленген. *Қорытындылар.* Өзірленген технология жүн материалдарының гигиеналық және тұтынымдық қасиеттерін сақтай отырып, тоқыма материалының микробқа қарсы белсенділігін қамтамасыз етеді. Зерттеулер көрсеткендей, модификацияланған жүн тоқыма материалдары микробқа қарсы қасиеттерге ие болады және тұтыным кезінде микроорганизмдердің әсеріне түспейді, сонымен қатар өңдеуден кейін тоқыма материалдарының сапалық көрсеткіштері нашарламайды.

Түйінді сөздер: микробқа қарсы белсенділік, микроорганизмдер, микробқа қарсы агент, микробиологиялық бұзылу, тоқыма материал, қорытынды өңдеу

Дюсенбиева Кульмайрам Жаманбаевна PhD, лектор

Список литературы

1. Пехташева Е.Л., Неверов А.Н., Заиков Г.Е., Шевцова С.А. Биоповреждения хлопковых волокон. *Вестник КТУ*, **2012**, *15*, No. 8, 173-177. <https://cyberleninka.ru/article/n/mikrobiologicheskoe-povrezhdenie-hlopkovyh-voilon/viewer>
2. Воинцева И.И. Полигуанидины - дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы. Москва, *ЛКМ-пресс*, **2011**, 300 с. <https://search.rsl.ru/ru/record-01004329265>
3. Degoutin, S., Jimenez, M., Casetta, M., Bellayer, S., Chai, F., Blanchemain, N., Martel, B. Anticoagulant and antimicrobial finishing of non-woven polypropylene textiles. *Biomed Mater*, **2012**, 1-13. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1748-6041/7/3/035001> DOI:10.1088/1748-6041/7/3/035001
4. Simonic B., Tomsic B. Structures of Novel Antimicrobial Agents for Textiles - A Review. *Text. Res. J*, **2010**, No. 0(0), 1-17. <https://www.intechopen.com/chapters/38660> DOI: [10.1177/0040517510363193](https://doi.org/10.1177/0040517510363193)
5. Shahidi S., Wiener J. Antibacterial Agents in Textile Industry. *InTech*, **2012**, 387-406. https://cdn.intechopen.com/pdfs/38660/InTech-Antibacterial_agents_in_textile_industry.pdf%20
6. Palza H. Antimicrobial polymers with metal nanoparticles. *Int. J. Mol. Sci*, **2015**, *16*, 2099–2116. DOI: [10.3390/ijms16012099](https://doi.org/10.3390/ijms16012099)
7. Salaun F. Microencapsulation technology for smart textile coatings. F. Salaun. Active Coatings for Smart Textiles. *Wood head Publ*, **2016**, 179-220. DOI: [10.1016/B978-0-08-100263-6.00009-5](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100263-6.00009-5)
8. Дюсенбиева К.Ж., Таусарова Б.Р., Кутжанова А.Ж. Модификация целлюлозного текстильного материала на основе золь-гель технологии для придания антимикробных свойств. *Известия ВУЗов. ТПИ*, **2015**, No. 3 (357), 19-23. <https://ftp.ivgpu.com/wp-content/uploads-2015-10-357.pdf>
9. Бурақитбай А., Сатаева В.М. Разработка полимерной композиции для защиты текстильного материала от биоповреждений. *Вестник АТУ*, **2020**, No. 3/1, 43-46. <https://www.vestnik-atu.kz-jour-article-view-385>

References

1. Pektasheva E.L., Neverov A.N., Zaikov G.E., Shevcova S.A. Biopovrezhdeniya hlopkovyh volokon. *Vestnik KТУ*, **2012**, *15*, No. 8, 173-177. <https://cyberleninka.ru/article/n/mikrobiologicheskoe-povrezhdenie-hlopkovyh-voilon/viewer> (In Russ.)
2. Voinceva, I. I., Poliguanidiny - dezinfekcionnye sredstva i polifunkcional'nye dobavki v kompozicionnye materialy. *M: LKM-press*, **2011**, 300, <https://search.rsl.ru/ru/record/01004329265> (In Russ.)
3. Degoutin S., Jimenez, M., Casetta, M., Bellayer, S., Chai, F., Blanchemain, N., ... Martel, B. Anticoagulant and antimicrobial finishing of non-woven polypropylene textiles. *Biomed Mater*, **2012**, 1-13. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1748-6041/7/3/035001>
4. Simonic B., Tomsic B. Structures of Novel Antimicrobial Agents for Textiles - A Review. *Text. Res. J*, **2010**, No. 0(0), 1-17. <https://www.intechopen.com/chapters/38660>

5. Shahidi S., Wiener J. Antibacterial Agents in Textile Industry. *InTech*, **2012**, 387-406. https://cdn.intechopen.com/pdfs/38660/InTech-Antibacterial_agents_in_textile_industry.pdf%20
6. Palza H. Antimicrobial polymers with metal nanoparticles. *Int. J. Mol. Sci*, **2015**, *16*, 2099–2116. <https://www.mdpi.com/1422-0067/16/1/2099>
7. Salaun F. Microencapsulation technology for smart textile coatings. F. Salaun. *Active Coatings for Smart Textiles. Wood head Publ*, **2016**, 179-220. <http://download.polympart.ir/polympart/ebook/Active%20Coatings%20for%20Smart%20Textiles.pdf>
8. Djusenbieva K.Zh., Tausarova B.R., Kutzhanova A.Zh. Modifikacija celljuloznogo tekstil'nogo materiala na osnove zol'-gel' tehnologij dlja pridanija antimikrobnih svojstv. *Izvestija VUZov. TTP*, **2015**, No. 3 (357), 19- 23. <https://tp.ivggu.com/wp-content/uploads/2015/10/357.pdf> (In Russ.)
9. Burkitbaj A., Sataeva V.M. Razrabotka polimernoj kompozitsii dlya zashhity tekstil'nogo materiala ot biopovrezhdenij. *Vestnik ATU*, **2020**, No. 3/1, 43-46. <https://www.vestnik-atu.kz/jour/article/view/385> (In Russ.)

ЖИЗНЬ ПОСВЯЩЕННАЯ СЛУЖЕНИЮ НАУКЕ

Член-корреспонденту НАН РК, лауреату конкурса изобретателей «Шапагат», заслуженному члену общества изобретателей и рационализаторов РК, обладателю почетного знака «Қазақстан Республикасы ғылымын дамытуға сіңірген еңбегі үшін», крупному ученому в области химии минеральных удобрений и солей, заместителю генерального директора АО «Институт химических наук имени А.Б.Бектурова», доктору технических наук, профессору Джусипбекову Умирзаку Жумасиловичу – исполнилось 70 лет.

Джусипбеков Умирзак Жумасилович – родился 3 августа 1952 г. в селе Фрунзе Свердловского района (ныне Байзакского) Жамбылской области. Умирзак Жумасилович с отличием окончил среднюю школу и с особой теплотой и благодарностью вспоминает своих учителей. В 1969 году поступил на химический факультет Казахского государственного университета им. С.М.Кирова.

Трудолюбие и желание студента заниматься научной деятельностью было замечено деканом факультета профессором Б.А. Беремжановым, который постоянно интересовался ходом его студенческих научных работ.

По результатам научных исследований под непосредственным руководством доцента Кияткина Г.П., Умирзак в студенческие годы выступал с докладами на Республиканских и Всесоюзных конференциях по производству фосфорных минеральных удобрений из фосфоритов Каратау. В 1974 г., после окончания университета для продолжения научной работы оставляют на кафедре в проблемной лабораторий химического факультета.

У.Ж. Джусипбеков – ученик и последователь известной научной школы член-корреспондента АН Казахской ССР, д.х.н., профессора Б.А. Беремжанова, прочно связал круг своих научных интересов с теоретическими и прикладными проблемами химической технологии Казахстана. Научная деятельность его совпала с периодом совершенствования и развития в Казахстане технологий производства фосфорных минеральных удобрений. Анализ полученных результатов обсуждался с известными учеными в этой области Зоровым Г.Д., Серазиддиновым Д.З., Кияткином Г.П. Данные этих исследований Умирзак Жумасилович обобщил в кандидатскую диссертацию по теме: «Исследование продуктов и процессов, протекающих при кислотно-термической переработке полигалита и фосфорита на удобрения», которую он защитил в 1983 г. Продолжая научную работу в области производства фосфорных минеральных удобрений, он особо обратил внимание на экономическую целесообразность технологий. По результатам исследовательских работ в 1993 г. защитил докторскую диссертацию: «Разработка ресурсосберегающей технологии термических фосфатов». В своих научных трудах он последовательно развивал идеи создания и освоения энерго- и ресурсосберегающих технологий переработки фосфатного, галургического и вторичного сырья Казахстана. В молодом исследователе с талантом ученого, проявлялись организаторские способности руководителя. Именно эти свойства - ответственность и добросовестное отношение к порученным делам вызывало доверие руководящей администраций Национальной академии наук Республики Казахстан (НАН РК). В 1994 году Умирзак Жумасилович по конкурсу избирается на должность заместителя академика-секретаря Отделения химико-технологических наук Национальной академии наук Республики Казахстан (НАН РК), а в 1995 году в связи с реорганизацией НАН РК переводится в Институт химических наук имени А.Б. Бектурова (ИХН) МОН РК заведующим лабораторией химии фосфорных удобрений.

С 1997 г. по настоящее время Джусипбеков У.Ж. занимает должность заместителя генерального директора Института по научной работе и одновременно продолжает успешно руководить одной из ведущих лабораторий ИХН – химии удобрений и солей. Поддерживая и развивая деловую инициативу каждого, гибко используя различные стили руководства, Джусипбеков У.Ж. координирует ресурсы (как людские, так и финансовые), выдвигает и поддерживает инновационные идеи коллег при определении задач института.

Ведь не секрет, что Умирзак – красивое и доброжелательное имя, и естественно накладывает отпечаток на человека, носящего его, море душевного благородства и прочих достоинств. Он всегда старается дальновидно планировать научную работу, которое позволяет достичь высоких показателей в научной сфере. География регионов внедрения научных разработок, которые проводились при непосредственном руководстве и участии Джусипбекова У.Ж., очень обширна: НПО «Тулачермет», НПО «Уралчермет», на опытных заводах НПО «Минудобрения», «ЛенНИИгипрохим» и НИУИФ им. Я.В.Самойлова (1988-1993 гг.), на Туркменском заводе азотных удобрений (г. Мары, 1988-1991 гг.), в ДПО «Химпром» (г. Тараз, 1994-1996 гг., 2003-2004 гг.), на Ново-Джамбылском фосфорном заводе (1998-2002 гг.), на ТОО «Кайнар-АКБ (г. Талдыкорган, 2004-2006 гг.), в Жамбылском филиале ТОО «Казфосфат» «НДФЗ» (2007-2010 гг.).

У.Ж. Джусипбеков – крупный ученый в области неорганической химии и комплексного освоение минерально-сырьевых ресурсов Казахстана. Его школой, совместно с докторами Черняковой Р.М., Ошакбаевым М.Т., Нургалиевой Г.О. разработана технология получения сложно-фосфорных и органо-минеральных удобрений, гуматсодержащих препаратов и энергоаккумулирующих добавок (ЭАД). На их основе получены товарные знаки на препараты «Супергумат», «Гумэль», «Акнур» и «Химдор». Их применение позволило увеличить урожайность сельскохозяйственных культур в среднем на 15-45% и сократить сроки вегетации и созревания на 5-7 дней.

На протяжении многих лет он является научным руководителем ряда фундаментальных и прикладных программ, грантовых и рискованных проектов МОН РК, хозяйственных договоров с предприятиями.

Многогранность творческой деятельности профессора У.Ж. Джусипбекова отразилась при внедрении технологии нейтрализации нефтезагрязненного грунта с использованием энерго - аккумулирующей добавки (ЭАД). На основе сотрудничества с ученым с мировым именем, академиком НАН РК Едилом Ергожином, на основе гуматсодержащих композиционных материалов на полигонах АО «Озенмунайгаз», по данной технологии получены экологически безвредные дорожные и строительные материалы.

Важным аспектом разработок Умирзак Жумасиловича является озеленение городских территорий и промзоны с применением гуматсодержащих препаратов.

Научные исследования профессора Джусипбекова У.Ж. обобщены в 22 монографиях, 3 брошюрах, более 900 научных публикациях. Под его руководством получено более 150 авторских свидетельств, патентов, предпатентов, инновационных патентов и патентов на полезную модель РК; защищены 8 докторских, 27 кандидатских диссертаций, 3 PhD докторских и

5 магистерских диссертаций. Созданная им научная школа известна как в Республике, так и за рубежом.

Наряду с научной и научно-производственной деятельностью Джусипбеков У.Ж. занимается общественной и научно-организационной работой. Он являлся членом экспертного совета ВАК РК по специальности металлургия и технология неорганических веществ, членом экспертных советов по поисковым исследованиям МОН РК, заместителем председателя секции химико-технологических наук в комиссии по государственным премиям РК в области науки, техники и образования при правительстве РК. Был председателем Диссертационного совета по защите докторских и кандидатских диссертаций по технологии неорганических веществ Института химических наук им. А.Б.Бектурова, председателем Государственной экзаменационной комиссии выпускников Актауского Государственного университета им. Ш. Есенова, КазНТУ им. К.И.Сатпаева и КазНУ им. аль-Фараби.

За выдающиеся успехи в научно-исследовательской, научно-организационной и педагогической деятельности У.Ж. Джусипбеков награжден нагрудным знаком «Қазақстан Республикасы ғылымын дамытуға сіңірген еңбегі үшін», дипломом общества изобретателей и рационализаторов РК и является лауреатом конкурса изобретателей «Шапагат» (первое место). Награждался «Почетными грамотами» МОН РК и АО «НК «Казмунайгаз».

Умирзак Жумасилович! Ваши прекрасные человеческие качества - доброта и открытость снискали Вам глубокое уважение и признательность коллег. Ваш жизненный путь является ярким примером служения науке и Отечеству. Профессионализм, трудолюбие, ответственность и преданность своему делу позволили Вам стать выдающимся ученым - химиком, автором многочисленных трудов. Посвящая свою жизнь науке, как блестящий ученый и хороший семьянин, воспитывая прекрасных детей совместно с супругой Маймуной Раимжановой, Вы сумели реализовать себя и являетесь достойным примером подражания!

В этот знаменательный день желаем Вам и Вашим близким благополучия и всего самого доброго!

Пусть Ваши новые научно – технические свершения служат на процветание нашей Родины, называемой Казахстан!

Коллектив АО «Института Химических наук им. А. Бектурова

МАЗМҰНЫ

<i>Харламова Т.В.</i> Зеңге қарсы белсенділігі бар антрахинон туындылары (2 хабарлама).....	5
<i>Дюрягина А.Н., Бызова Ю.С., Саликова Н.С., Островной К.А., Горшкова Т.А., Савельева П.О.</i> Минералды толтырғыштардың сулану процестеріне модификаторлардың әсерін және битум пленкаларының гидрофобтығын зерттеу.....	28
<i>Жүсіпбеков Ә.Ж., Нұрғалиева Г.О., Баяхметова З.К.</i> Тиімділігі жоғары құрамында гуматы бар органико-минералды тыңайтқыштарды алу.....	39
<i>Қалдыбаева А.Б., Малмакова А.Е., Ю В.К., Неборак Е.В.</i> Имидазол туындылары химиясының болашағы (Шолу).....	50
<i>Сайлау Ж.А., Алмас Н.Ж., Тоштай Қ., Алдонгаров А.А.</i> Иондық сұйықтықтар арқылы биоотын құрамын бос май қышқылдарынан тазарту процессін молекулалық деңгейде кванттық химиялық жолмен зерттеу.....	71
<i>Әнуарбекова И.Н., Маркина Д.Б., Сычева Е.С., Муканова М.С., Сарсенбаева Г.Б., Сейлханов О.Т.</i> N-бензилметиламин және индолин туындыларының синтезі, химиялық модификациясы және өсуді ынталандыратын белсенділігі.....	81
<i>Даулетбаков А.А., Белянкова Е.О., Турсынбек С.Ы., Анапиев Б.Б., Золотарева Д.С., Тен А.Ю. и Зазыбин А.Г.</i> Тримекаин этил йодэтаноатының синтезі және өсустимуляторлық белсенділігі	92
<i>Югай О.К., Михайловская Т.П., Кадирбеков К.А.</i> Бу күйінде 2-метилпиридинді ниобий және қалайы оксидтерімен модификацияланған V-Zr-O-катализаторында тотықтыру.....	101
<i>Шалмағамбетов Қ.М., Жақсылықова Г.Ж., Қанапиева Ф.М., Құдайбергенов Н.Ж., Абызбекова Г.М.</i> Пентен-1-ді $PdCl_2(PPh_3)_2-PPh_3-AlCl_3$ жүйесі қатысында этоксикарбонилдеу.....	110
<i>Рамазанова Ә.Н., Усманов С., Фишер Д.Е., Т. Балғын, Есеркеева Н.Н.</i> Монометилолмочевина–молибденнің фитокосылысы-су жүйесіндегі жаңа қос қосылыстың кристалдану аймағын анықтау.....	120
<i>Ковалева А.К., Буркеева Г.К., Тажбаев Е.М., Муслимова Д.М.</i> Акрил қышқылымен қанықпаған полиэфирлердің радикалды сополимеризация реакциясын зерттеу	130
<i>Абдрахманова А.Б., Кудерина Б.Т., Омарова Н.М., Сабитова А.Н.</i> Литий-ионды аккумуляторлар үшін литий темір фосфаты негіздегі оң электродтарда модификацияланған электр өткізгіш қоспалар мен суда еритін полимер байланыстырғыштарды қолдану.....	141
<i>Дюсенбиева К.Ж.</i> Жүн материалдары үшін антимикробтық композицияларды әзірлеу және зерттеу.....	152
<i>Құттықтау</i> Ғылымға қызмет етуге арнаған өмірі. Джүсіпбеков У.Ж. – 70 жасқа толды.....	160

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Харламова Т.В.</i> Противогрибковая активность производных антрахинона. Сообщение 2.....	5
<i>Дюрягина А.Н., Бызова Ю.С., Саликова Н.С., Островной К.А., Горшкова Т.А., Савельева П.О.</i> Изучение влияния модификаторов на процессы смачивания минеральных наполнителей и гидрофобность битумных пленок	28
<i>Джусипбеков У.Ж., Нурғалиева Г.О., Баяхметова З.К.</i> Получение высокоэффективных гуматсодержащих органо-минеральных удобрений.....	39
<i>Калдыбаева А.Б., Малмакова А.Е., Ю В.К., Неборак Е.В.</i> Перспективы химии производных имидазола (Обзор).....	50
<i>Сайлау Ж.А., Алмас Н.Ж., Тоштай К., Алдонғаров А.А.</i> Вычислительное исследование процесса очистки биотоплива от свободных жирных кислот ионными жидкостями на молекулярном уровне.....	71
<i>Ануарбекова И.Н., Маркина Д.Б., Сычева Е.С., Муқанова М.С., Сарсенбаева Г.Б., Сейлханов О.Т.</i> Синтез, химическая модификация и ростстимулирующая активность производных п-бензилметиламина и индолина.....	81
<i>Даулетбаков А.А., Белянкова Е.О., Турсынбек С.Ы., Анапияев Б.Б., Золотарева Д.С., Тен А.Ю. и Зазыбин А.Г.</i> Синтез и ростстимулирующая активность этил йодэтаноата тримеканна	92
<i>Югай О.К., Михайловская Т.П., Кадирбеков К.А.</i> Парофазное окисление 2-метилпиридина на V-Zr-O-катализаторах, модифицированных оксидами олова и ниобия.....	101
<i>Шалмагамбетов К.М., Жаксылыкова Г.Ж., Кананиева Ф.М., Кудайбергенов Н.Ж., Абызбекова Г.М.</i> Этоксикарбонилирование пентена-1 в присутствии системы PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ -PPh ₃ -AlCl ₃	110
<i>Рамазанова Э.Н., Усманов С., Фишер Д.Е., Балғын Т., Есеркеева Н.Н.</i> Определение области кристаллизации нового двойного соединения в системе монометилломочевина-фитосоединение молибдена-вода.....	120
<i>Ковалева А.К., Буркеева Г.К., Тажбаев Е.М., Муслимова Д.М.</i> Исследование реакции радикальной сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с акриловой кислотой.....	130
<i>Абдрахманова А.Б., Кудерина Б.Т., Омарова Н.М., Сабитова А.Н.</i> Применение модифицированных электропроводящих добавок и водных полимерных связующих веществ в положительных электродах на основе фосфата железа лития для литий ионных аккумуляторов.....	141
<i>Дюсенбиева К.Ж.</i> Исследование и разработка антимикробных композиций для шерстяных материалов.....	152
<i>Поздравительное.</i> Жизнь посвященная служению науке. Джусипбекову У.Ж. – исполнилось 70 лет.....	160

CONTENTS

<i>Kharlamova T.V.</i> Anti-fungal activity of anthraquinone derivatives (<i>Part 2</i>).....	5
<i>Dyuryagina A.N., Byzova Yu.S., Salikova N.S., Ostrovnoy K.A., Gorshkova T.A., Savel'yeva P.O.</i> Study of the influence of modifiers on the processes of wetting mineral fillers and hydrophobicity of bitumen films.....	28
<i>Dzhusipbekov U.Zh., Nurgalieva G.O., Bayakhmetova Z.K.</i> Reconciliation of high effective humat-containing organo-mineral fertilizers.....	39
<i>Kaldybayeva A.B., Malmakova A.E., Yu V.K., Neborak E.V.</i> Prospects for the chemistry of imidazole derivatives (Review).....	50
<i>Sailau Zh.A., Almas N.Zh., Toshtay K., Aldongarov A.A.</i> Quantum chemical study of the process of cleaning biofuel from free fatty acids using ionic liquids at the molecular level.....	71
<i>Anuarbekova I.N., Markina D.B., Sycheva E.S., Mukanova M.S., Sarsenbaeva G.B., Seilkhanov O.T.</i> Synthesis, chemical modification and growth-stimulating activity of N-benzylmethylamine and indoline derivatives.....	81
<i>Dauletbakov A.A., Belyankova Y.O., Tursynbek S.Y., Anapiyayev B.B., Zolotareva D.S., Ten A.Yu. and Zazybin A.G.</i> Synthesis and growth-stimulating activity of trimecaine ethyl iodoethanoate.....	92
<i>Yugay O.K., Mikhailovskaya T.P., Kadirbekov K.A.</i> Vapor-phase oxidation of 2-methylpyridine ON V-Zr-O-catalysts modified with tin and niobium oxides.....	101
<i>Shalmagambetov K.M., Zhaksylykova G.J., Kanapieva F.M., Kudaibergenov N.J., Abyzbekova G.M.</i> Ethoxycarbonylation of pentene-1 in the presence of PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ -PPh ₃ -AlCl ₃ system.....	110
<i>Ramazanova E.N., Usmanov S., Fischer D.E., Balgyn T., Yeserkeeva N.N.</i> Determination of the area of crystallization of a new double compound in the system monomethylol urea-molybdenum phyto compound-water.....	120
<i>Kovaleva A.K., Burkeyeva G.K., Tazhbayev Ye.M., Muslimova D.M.</i> Study of radical copolymerization reaction of unsaturated polyesters with acrylic acid.....	130
<i>Abdrakhmanova A.B., Kuderina B.T., Omarova N.M., Sabitova A.N.</i> Application of modified conductive additives and aqueous binders in positive electrodes based on lithium iron phosphate for lithium ion batteries.....	141
<i>Dyussenbiyeva K.Zh.</i> Research and development of antimicrobial compositions for wool materials.....	152
<i>Congratulatory.</i> A life dedicated to the service of science. Dzhusipbekov U.Zh. - turned 70 years old.....	160

Правила оформления статей в журнале
«ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА»

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

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

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

Издание имеет следующие рубрики:

1. Обзорные статьи до 20 печатных страниц
2. Оригинальные статьи (до 8–10 печатных страниц)
3. Краткие сообщения (до 4–5 печатных страниц)

2. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ СТАТЕЙ

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

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

1. Электронная версия статьи в форматах Word и PDF со встроенными в текст таблицами, схемами, рисунками (файл должен быть назван по фамилии первого автора на английском языке).

2. Сопроводительное письмо, адресованное в Редакцию Химического журнала Казахстана от организации, в которой данное исследование выполнено, с утверждением, что материал рукописи нигде не публиковался, не находится на рассмотрении для опубликования в других журналах и в материалах статьи отсутствуют секретные данные. В сопроводительном письме указываются сведения об авторе для корреспонденции: Фамилия, имя и отчество автора, служебный адрес с указанием почтового индекса, адрес электронной почты, телефон и ORCID.

3. Все статьи, опубликованные в Химическом журнале Казахстана (ISSN 1813-1107, eISSN 2710-1185) публикуются в открытом доступе. Чтобы обеспечить свободный доступ читателям и покрыть расходы на экспертную оценку, редактирование, поддержание сайта журнала, долгосрочное архивирование и ведение журнала, взимается плата за обработку статьи. Правила оплаты за опубликование принятой к печати статьи находятся в отдельном документе на сайте Журнала «Оплата за опубликование».

4. Статье присваивается регистрационный номер, который сообщается авторам в течение недели после получения указанного перечня документов; на этот номер необходимо ссылаться при переписке.

5. Принятым к печати статьям присваивается цифровой идентификатор (DigitalObjectIdentifier – DOI).

6. Учитывая невозможность проводить статьи на казахском языке через систему антиплагиат, будут учитываться формулировки рецензентов и решение издательской коллегии.

7. Статьи должны быть оформлены согласно шаблону, который можно скачать в разделе «Отправка материалов» на сайте Химического Журнала Казахстана.

3. СТРУКТУРА ПУБЛИКАЦИЙ

3.1. В начале **обзоров, оригинальных статей и кратких сообщений** на первой строке указывается номер по Универсальной десятичной классификации (УДК или UDC), соответствующий заявленной теме. Дается прописными буквами в верхнем левом углу. Также на первой строке справа прописными буквами полужирным шрифтом № 14 указывается название журнала **ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА (ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ, CHEMICAL JOURNAL OF KAZAKHSTAN)**, год, номер.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Резюме только одно – в начале текста.

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

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

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

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

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

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

Для всех впервые синтезированных соединений необходимо привести доказательства приписываемого им строения и данные, позволяющие судить об их индивидуальности и степени чистоты. В частности, должны быть представлены данные элементного анализа или масс-спектры высокого разрешения, ИК спектры и спектры ЯМР ^1H и ^{13}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 C₁₆H₁₂N₂O₃. Found, %: C 68.41; H 4.22; N 9.83. *Spectral data*.

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

3.11. В разделе **Результаты и обсуждение**, который является наиболее важным, следует обсудить и объяснить полученные в работе **результаты**, проанализировать особенности синтеза, продемонстрировать и указать возможные ограничения. Провести сравнение полученных результатов с опубликованными ранее. Все новые соединения должны быть полностью охарактеризованы соответствующими спектральными и другими физико-химическими данными. В тексте обобщаются и разъясняются только те спектральные данные, которые используются для подтверждения структуры полученных соединений. Перечисление одних и тех же данных в тексте, таблицах и на рисунках не допускается. Для новых методов синтеза желательно обсудить механизм реакции. Для обобщения данных необходимо использовать понятные рисунки и таблицы. Представленные данные должны подаваться интерпретации.

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

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

3.12. Затем рекомендуется сформулировать **заключение**, в котором указать основные достижения, представленные в статье, и основной вывод, содержащий ответ на вопрос, поставленный во вводной части статьи, а также возможность использования материала статьи в фундаментальных или прикладных исследованиях.

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

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

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

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

3.17. Статья 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, 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, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7261-2215>.

Information about authors:

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

Nurgaliyeva Gulzipa Oryntayevna – Doctor of chemical sciences, JSC «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Almaty, Republic of Kazakhstan, e-mail: n_gulzipa@mail.ru, 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, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7261-2215>.

Авторлар туралы ақпарат:

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

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

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

Алматы, 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 : HCl , H_2O , $80\text{ }^\circ\text{C}$, 5h . Такой же буквенный индекс должен быть указан над стрелкой соответствующей реакции.

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

4.3. По возможности следует готовить **рисунки** с помощью компьютера. Однотипные кривые должны быть выполнены в одинаковом масштабе на одном рисунке. Кривые на рисунках нумеруются арабскими цифрами, которые расшифровываются в подписях к рисункам. Для всех **рисунков** необходимо представить графические файлы в формате *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, ккал, н. (нормальный), М. (молярный); концентрация растворов обозначается (г/см³, г/л, моль/л).

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

В *брутто-формулах* элементы располагаются в следующем порядке: С, Н и далее согласно латинскому алфавиту. Формулы молекулярных соединений и ониевых солей даются через точку (например, С₅Н₅Н.НСl). Пример записи констант и данных элементного анализа: т.кип. 78°C (100 мм рт. ст.), т.пл. 50°C (EtOH), d₄²⁰0.9809, n²⁰1.5256; Найдено, %: С 59.06; Н 7.05; I 21.00; N 8.01. С_aН_bI_cN_dO_e. 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), ν , см⁻¹: 1650 (C=N), 3200–3440 (O–H). УФ спектр (EtOH), λ_{\max} , нм (lg ϵ): 242 (4.55), 380 (4.22).

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C. Должны быть указаны рабочая частота прибора, использованный стандарт и растворитель. Протоны в составе сложных групп, к которым относится сигнал, следует подчеркнуть снизу – 3.17–3.55 (4H, м, N(CH₂CH₃)₂); для положения заместителей использовать обозначения 3-CH₃; для обозначения положения атомов – C-3, N-4 и т.д. Если какой-нибудь сигнал в спектре описывается как дублет, триплет или дублет дублетов и т.п. (а не синглет или мультиплет), необходимо привести соответствующие КССВ. Если проведены дополнительные исследования для установления строения или пространственных взаимодействий атомов, должны быть указаны использованные двумерные методы. В описании спектров ЯМР ¹³C отнесение конкретного сигнала к конкретному атому углерода приводится только тогда, когда определение проведено на основе двумерных экспериментов.

Примеры записи:

Спектр ЯМР¹H (400 МГц, CDCl₃), δ , м. д. (J , Гц): 0.97 (3H, т, J = 7.0, CH₃); 3.91 (2H, к, J = 7.0, COOCH₂); 4.46 (2H, д, J = 6.1, NCH₂); 7.10–7.55 (6H, м, H-6,7,8, NHCH₂C₆H₅); 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 ЯМР¹³C (100 МГц, ДМСО-*d*₆), δ , м. д. (J , Гц): 36.3 (CH₂CH₃); 48.5 (C-5); 62.3 (CH₂CH₃); 123.0(CAr); 125.8 (д, ²J_{CF} = 26.1, C-3',5' Ar); 128.9 (CPh); 134.4 (C-5a); 168.3 (C=O).

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

разрешения найденные и вычисленные значения m/z приводятся с четырьмя десятичными знаками; если найденное значение m/z соответствует не молекулярному иону, брутто-формула и вычисленное значение m/z также приводится для того же иона.

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

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

Пример записи данных масс-спектра высокого разрешения:

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

Вычислено, m/z : 282.1828.

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

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

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

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

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

В **References** требуется следующая структура библиографической ссылки из русскоязычных источников: авторы (транслитерация), перевод названия статьи или книги на английский язык, название источника (транслитерация – для тех изданий, которые не имеют установленного редакцией английского названия), выходные данные в цифровом формате, указание на язык статьи в скобках (in Russian или in Kazakh). Транслитерацию можно выполнить на сайте <http://www.translit.ru>.

Условные сокращения названий русскоязычных журналов и справочников приводятся в соответствии с сокращениями, принятыми в «Реферативном журнале

Химия». англоязычных и других иностранных журналов – в соответствии с сокращениями, рекомендуемыми издательством «Springer and Business Media»: <http://chemister.ru/Chemie/journal-abbreviations.htm>. Для статей на русском и казахском языках название журнала «Химический Журнал Казахстана» следует сокращать: «Хим. Журн. Каз.» и «Қаз. Хим. Журн.» соответственно, а для статей на английском языке: «Chem. J. Kaz.». Приводятся фамилии и инициалы **всех авторов** (сокращения и *др.* и *et al* не допускаются).

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

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

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

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

Для казахско- или русскоязычного источника:

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

Ниже приведены образцы оформления различных видов документов, которых необходимо придерживаться авторам при оформлении романского списка **References**.

Описание статьи из журналов:

Zagurenko A.G., Korotovskikh V.A., Kolesnikov A.A., Timinov A.V., Kardymov D.V. Technical and economical optimization of hydrofracturing design. *Neftyanoe khozyaistvo. Oil Industry*, **2008**, No. 11, 54–57. (In Russian).

Описание статьи с DOI:

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

Описание Интернет-ресурса:

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

или

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

или

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

Описание статьи из электронного журнала:

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

Описание статьи из продолжающегося издания (сборника трудов)

Astakhov M.V., Tagantsev T.V. Eksperimental'noe issledovanie prochnost soedinenii «stal'-kompozit» [Experimental study of the strength of joints «steel-composite»]. Trudy MGTU «*Matematicheskoe modelirovanie slozhnykh tekhnicheskikh sistem*» [Proc. Of the Bauman MSTU «Mathematic Modeling of the Complex Technical Systems»], **2006**, No. 593, 125–130.

Описание материалов конференций:

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

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

Описание книги (монографии, сборника):

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

Описание переводной книги:

Timoshenko S.P., Young D.H., Weaver W. *Vibration problems in engineering*. 4th ed. New York, Wiley, 1974. 521 p. (Russ. ed.: Timoshenko S.P., Iang D.Kh., Uiver U. *Kolebaniia v 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 8.586.5–2005. *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.¹, Nurgaliyeva G.O.^{1}, Baiakhmetova Z.K.¹, Aizvert L.G.²*

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

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

E-mail: n_gulzipa@mail.ru

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

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

References

1. Evdokimova G.A., Gershenkop A.Sh., Mozgova N.P., Myazin V.A., Fokina N.V. Soils and waste water purification from oil products using combined methods under the North conditions. *J. Environ. Sci.*, **2012**, 47, No. 12, 1733–1738, <https://doi.org/10.1080/10934529.2012.689188>
2. Badrul I. Petroleum sludge, its treatment and disposal: a review. *Int. J. Chem. Sci.*, **2015**, 13, No. 4, 1584–1602. <https://www.tsijournals.com/articles/petroleum-sludge-its-treatment-and-disposal--a-review.pdf> (accessed on 2 April 2021).
3. Krzhizh L., Reznik D. Technology of cleaning the geological environment from oil pollution. *Jekologija proizvodstva*, **2007**, No. 10, 54. (in Russ.). https://www.ripublication.com/ijaer18/ijaerv13n7_44.pdf (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 neftezagrjzennyyh 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: *Ж.Б.Узакова*

Подписано в печать 15.09.2022.
Формат 70x100 ¹/₁₆. 11.6 п.л. Бумага офсетная. Тираж 300.

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