

ISSN 2710-1185 (Online)

ISSN 1813-1107 (Print)

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

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

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

1(81)

ЯНВАРЬ – МАРТ 2023 г.

ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА

ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2023

Журналдың бас редакторы

Бас атқарушы директор
Тасибеков Х.С. - х.ғ.к., ассоц. проф.

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); **Джумадилов Т.Қ.**, 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); **Ибрагимов А.Б.**, х.ғ.д., проф. (Узбекистан); **Қадырбеков 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); **Фазылов С.Д.**, х.ғ.д., проф., ҚР ҰҒА академигі (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 (A26F3Y1), Қазақстан Республикасы, Алматы қ.,
Ш.Уалиханов көшесі, 106. тел. 8 (727) 291-24-64, 8 (727) 291-59-31;
ics_rk@mail.ru

Басылған баспахана: ИП «Тойходжаев Н.О.», Алматы қаласы, Алмалы ауданы,
Нұрмақов, көш. 26/195-49; iraguna@yandex.ru

© АҚ «Ө.Б. Бектұров атындағы
Химия ғылымдары институты», 2023

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

Главный редактор

Генеральный директор

Тасибеков Х.С. - к.х.н., ассоц. проф.

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); **Джумадилов Т.К.**, 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); **Ибрагимов А.Б.**, д.х.н., проф. (Узбекистан); **Кадирбеков К.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); **Фазылов С.Д.**, д.х.н., проф., академик НАН РК (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 «Тойходжаев Н.О.», г.Алматы, Алмалинский район, ул. Нурмакова, 26/195 кв. 49; iparuna@yandex.ru

© АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», 2023

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

Editor-in-Chief

General director

Tassibekov Kh.S. - Candidate of Chemical Sciences, assoc. prof.

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); **Fazylov S.D.**, Doctor of Chemical Sciences, Prof., academician of NAS RK (Kazakhstan); **Hamdi Temel**, Ph.D., Prof. (Turkey); **Ibragimov A.B.**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Uzbekistan); **Jumadilov T.K.**, Doctor of Chemical Sciences (Kazakhstan); **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); **Yu V.K.**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Zakirov B.S.**, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Uzbekistan); **Zhurinov M.Zh.**, Academician of NAS RK, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Kazakhstan); **Zeynalov E.B.**, Corr. Member of NAS of Azerbaijan, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (Azerbaijan); **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 " Toykhodzhaev N.O.", Almaty, Almainsky district, st. Nurmakova, 26/195 sq. 49, iparuna@yandex.ru

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE DERIVATIVES OF QUININE ALKALOID AS POTENTIAL INHIBITORS OF THE MAIN PROTEASE SARS-COV-2 M^{PRO}

G.K. Mukusheva¹, N.N. Toigambekova¹, N.G. Bazarnova², A.R. Zhasymbekova¹, V.I. Potkin³, A.S. Mazhitov⁴, M.S. Nurmaganbetova¹

¹Karaganda Buketov University, Karaganda, Kazakhstan

²Altai State University, Barnaul, Russia

³Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, the Republic of Belarus

⁴Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan

E-mail: mukusheva1977@list.ru

Abstract. *Introduction.* The appearance of severe acute respiratory syndrome (SARS-CoV-2) created a pandemic in 212 countries. SARS-CoV-2 has a capability to encode cysteine proteases. The *goals* is to consider the optimal methods of M^{PRO} proteases for the development of anti-SARS-CoV-2 drugs. *Methods.* The structure of the synthesized compounds was established by ¹H and ¹³C NMR, IR, and UV. A detail of quantum molecular descriptors of the title compounds such as Ionization Potential (IP) and Electron Affinities (EA), Hardness (η), Softness (S), Electronegativity (μ), Electrophilic Index (ω), Electron Donating Power (ω^-), Electron Accepting Power (ω^+) and Energy Gap (Eg) has been calculated. Pharmacokinetic properties of the title compounds and their bioactivity were investigated. In the following, a molecular docking study was carried out to screen for effective available compound, which may work as a strong inhibitor for the SARS-CoV-2 main protease M^{PRO}. *Results and discussion.* The alkaloid derivatives, such as, (R)-(6-methoxyquinolin-4-yl)((1S, 2R, 4S, 5R)-5-vinylquinuclidin-2-yl) methyl 5-(p-tolyl) isoxazole-3-carboxylate and (R)-(6-methoxyquinolin-4-yl)((1S, 2R, 4S, 5R)-5-vinylquinuclidin-2-yl) methyl adamantane-1-carboxylate have been obtained in 86% and 91% yields, respectively received. The total polar surface area of natural alkaloid derivatives has been observed in the range of 42.31 - 77.70 Å. *Conclusion.* The binding energy between SARS-CoV-2 core protease M^{PRO} and natural alkaloid derivatives has shown a good binding affinity. Therefore, the studied derivatives of natural alkaloids can be used against SARS-CoV-2 main M^{PRO} protease.

Keywords: main protease M^{PRO} SARS-CoV-2 synthesis, molecular docking, quinine derivatives, pharmacokinetic properties, bioactivity.

Mukusheva Gulim Kenesbekovna Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor;
E-mail: mukusheva1977@list.ru

Toigambekova Nurizat Nurzhanovna PhD student; E-mail: nukonti92@mail.ru

Bazarnova Natalya Grigorievna Doctor of Chemical Sciences, Professor;
E-mail: bazarnova@chem.asu.ru

Zhasymbekova Aigerym Rysbekovna PhD student; E-mail: aigera-93-93@mail.ru

Citation: Mukusheva G.K., Toigambekova N.N., Bazarnova N.G., Zhasymbekova A.R., Potkin V.I., Mazhitov A.S., Nurmaganbetova M.S. Synthesis and investigation of the derivatives of quinine alkaloid as potential inhibitors of the main protease SARS-COV-2 M^{PRO}. *Chem.J. Kaz.*, **2023**, 1(81), 5-14. (In Kaz.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2023-1.2710-1185.01>

<i>Potkin Vladimir Ivanovich</i>	<i>Doctor of Chemical Sciences, Professor; E-mail: potkin@ifoch.bas-net.by</i>
<i>Mazhitov Alisher Sabyrovich</i>	<i>Master student; E-mail: a_majitov@mail.ru</i>
<i>Nurmaganbetova Manshuk Seitovna</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences, Professor; E-mail: Manshuk_nur@mail.ru</i>

НЕГІЗГІ SARS-COV-2 M^{pro} ПРОТЕАЗАСЫНЫҢ ПОТЕНЦИАЛДЫ ИНГИБИТОРЛАРЫ РЕТІНДЕ ХИНИН АЛКАЛОИДЫ ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУЛЕРІ

Г.К.Мукушева^{1}, Н.Н.Тойгамбекова¹, Н.Г.Базарнова², А.Р.Жасымбекова¹, В.И.Поткин³, А.С.Мажитов⁴, М.С.Нурмаганбетова¹*

¹*Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан*

²*Алтай мемлекеттік университеті, Барнаул, Ресей*

³*Беларусь ҰҒА Физикалық органикалық химия институты, Минск, Беларусь Республикасы*

⁴*Абай атындағы Қазақ Ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан*

E-mail: mukusheva1977@list.ru

Түйіндемe. *Kіріспе.* Ауыр жедел респираторлық синдромның (SARS-CoV-2) пайда болуы 212-ден астам елде пандемияның пайда болуына әкеліп соқты. SARS-CoV-2 цистеиндік протеазаларды кодтау мүмкіндігіне ие. Бұл протеазалардың белсенділігін ингибирлеу вирустың репликациясын болдырмайды. *Мақсаты.* M^{pro} протеазаларының SARS-CoV-2-ге қарсы препараттарды жасаудың оңтайлы әдістерін қарастыру *Әдістеме.* Синтезделген қосылыстардың құрылысы ИҚ, УК, ^1H и ^{13}C ЯМР- спектроскопия әдісі арқылы анықталды. Иондану потенциалы (IP) және электронды ұқсастықтары (EA), қаттылық (η), жұмсқтық (S), электртерістігі (μ), электрофильдік индекс (ω), электронды беру күші (ω^-), электрондарды қабылдау күші (ω^+) және энергия алшақтығы (Eg) сияқты аталған қосылыстарының кванттық молекулалық дескрипторлары есептелді. Аталған қосылыстардың фармакокинетикалық қасиеттері және олардың биоактивтілігі зерттелді. Әрі қарай, SARS-CoV-2 негізгі M^{pro} протеазасының күшті ингибиторы ретінде әрекет ете алатын тиімді қол жетімді қосылысты табу үшін молекулалық докинг зерттеуі жүргізілді. *Нәтижелер мен талқылау.* (R) - (6- метоксихинолин -4- ил) ((1S, 2R, 4S, 5R) – 5 – винилхинуclidин -2- ил) метил 5 - (п-толил) изоксазол-3- карбоксилат және (R) - (6-метоксихинолин -4- ил) ((1S, 2R, 4S, 5R)-5- винилхинуclidин -2 – ил) метил адамантан-1-карбоксилат алкалоид туындылары сәйкесінше 86% және 91% шығыммен синтезделіп алынды. (R) - (6- метоксихинолин-4-ил) ((1S, 2R, 4S, 5R) – 5 – винилхинуclidин -2- ил) метил 5 - (п-толил) изоксазол-3-карбоксилат затының электрофильдік индексінің мәні 0.0861эВ тең болып, нуклеофильді қасиет көрсететіні анықталды. Сонымен қатар, энергия алшақтығының мәні (0.0997 эВ) ең кіші болғандықтан антиоксидант ретінде жақсы әрекет ете алады. *Тұжырымдар.* SARS-CoV-2 негізгі протеазасы M^{pro} мен табиғи алкалоидтардың туындылары арасындағы байланыс энергиясы жақсы байланыстыру жақындығын көрсетті. Сондықтан, табиғи алкалоидтардың зерттелген туындыларын SARS-CoV-2 негізгі M^{pro} протеазасына қарсы қолдануға болады.

Түйінді сөздер: SARS-CoV-2 негізгі M^{pro} протеазасы, синтез, молекулалық докинг, хинин туындылары, фармакокинетикалық қасиеттер, биобелсенділік

<i>Мукушева Гулим Кенесбековна</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор</i>
<i>Тойгамбекова Нуришат Нуржановна</i>	<i>PhD докторант</i>
<i>Базарнова Наталья Григорьевна</i>	<i>Химия ғылымдарының докторы, профессор</i>
<i>Жасымбекова Айгерим Рысбековна</i>	<i>PhD докторант</i>
<i>Поткин Владимир Иванович</i>	<i>Химия ғылымдарының докторы, профессор</i>

1. Кіріспе

Ауыр жедел респираторлық синдромның (SARS-CoV-2) пайда болуы Ухань қаласында және 212-ден астам елде пандемияға әкеліп соқты, нәтижесінде әлем бойынша 27 миллионнан астам инфекция және 900 000-ға жуық адам қайтыс болды [1, 2]. SARS-CoV-2 бауыр, өкпе, орталық жүйке және асқазан-ішек жүйелерінде бұзылулар тудыратын РНҚ вирустарының санатына жатады [3]. SARS-CoV-2 цистеиндік протеазаларды, соның ішінде химотрипсин тәрізді цистеинді (3CL^{pro}) немесе негізгі протеазаны (M^{pro}) және вирустық геномнан жаңадан пайда болған вирионды орау және вирустық репликация үшін қажетті құрылымдық емес ақуыздарға трансляцияланған полипротеиндердің протеолизді катализдеуге жауапты папаин тәрізді цистеин протеазасын (PL^{pro}) кодтау мүмкіндігіне ие [4]. Бұл протеазалардың белсенділігін ингибирлеу вирустың репликациясын болдырмайды. Бұл зерттеуде SARS-CoV-2 негізгі протеаза M^{pro} үшін табиғи алкалоидтар туындыларының ықтимал ингибирлеу скринингі үшін есептеу әдісі / *in silico* әдісі қолданылады. ADMET сипаттамалары адамға егу үшін таңдалған ингибиторлардың үйлесімділігін көрсету үшін бағаланады, ал молекулалық докинг және ТФТ зерттеулер олардың реактивтілігін және SARS-CoV-2 негізгі M^{pro} протеазасымен байланысуын талдау үшін қолданылады. Сондықтан, хинин алкалоиды негізінде жаңа биологиялық белсенді туындыларын синтездеу маңызды болып табылады [5, 6].

2. Тәжірибелік бөлім

Хинин туындыларын алу әдісі. 0,008 моль хинин CaCl₂ (дихлорметанды тұрақтандыру үшін қолданылатын 0,5% этанолды жою үшін) үстінде 1 күн ұсталған 100 мл құрғақ дихлорметанда ерітілді. Алынған ерітіндіге 1.0 г (0.01 моль) триэтиламин және 0.009 моль 1,2-азол-3-карбон қышқылы немесе 1-адамтан-карбон қышқылы хлориді қосылды. Қоспа 1 сағат бойы араластырылып, 20-23°C температурада 15 сағатқа қалдырылды. Қоспа сумен (2 x 200 мл, 1 сағат араластыру) және 5% натрий гидрокарбонат ерітіндісімен (2 x 200 мл, 1 сағат араластыру) жуылды. Органикалық қабат бөлініп, сусыз Na₂SO₄ үстінде кептірілді. Еріткіш жойылды; қалдық гексанмен эфир қоспасынан кристалданған немесе тұтқыр май ретінде окшауланған.

ИҚ спектрлері Thermo Nicolet Protege 460 фурье -спектрометрінде KBr түйіршіктерінде тіркелді. ¹H және ¹³C ЯМР спектрлері Bruker Avance 500 спектрометрінде (тиісінше 500 және 125 МГц) DMSO-d₆ және CDCl₃-те алынды. Қалдық еріткіш сигналдары [CDCl₃, δ H 7.26, δ C 77.2 мг/кг; DMSO-d₆, δ H 2.5, δ C 40.1 мг/кг] ішкі стандарт ретінде пайдаланылды. ¹³C

ЯМР спектрлеріндегі сигналдарды тағайындау DEPT техникасын қолдану арқылы орындалды.

Липинскийдің бес ережесі [7] осы зерттеу үшін таңдалған хинин алкалоидының туындыларын зерттеу үшін пайдаланылды. Параметр мәліметтері Molinspiration Cheminformatics бағдарламалық құралын пайдалану арқылы есептелді [8].

Зерттелетін қышқылдардың биоактивтілігі Molinspiration онлайн бағдарламалық құрылымын (www.molinspiration.com) пайдалана отырып, G ақуызымен байланысқан рецепторға (GPCR лиганд), иондық арна модуляторына, ядролық рецептор лигандына, киназа ингибиторына, протеаза ингибиторына және фермент ингибиторына қатысты белсенділік көрсеткішін есептеу арқылы болжалды. Органикалық молекулалар үшін бұл биологиялық белсенділік мәндерін белсенді (> 0), орташа белсенді (-5.0 және 0.0 аралығында) және белсенді емес (< -5.0) деп түсіндіруге болады.

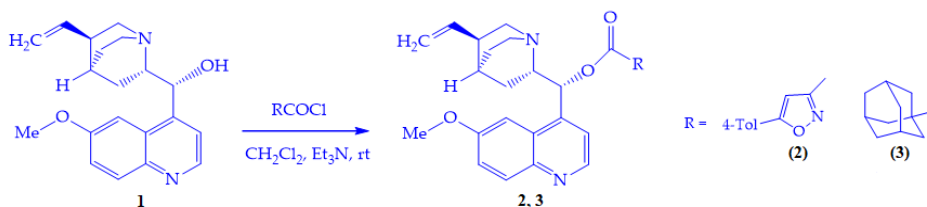
Негізгі қосылыстарының бастапқы геометриясын оңтайландыру HyperChem (Version 8.0 Hypercube, Inc., Альберта, Канада) көмегімен орындалды. Барлық ab initio есептеулері үшін Gaussian16 қолданылды [9]. Қосылыстардың молекулалық қасиеттері CAM-B3LYP/MidiX теориясының деңгейімен есептелді [10]. Берілген қосылыстардың иондалу потенциалы (IP) мен электронды ұқсастықтары (EA), қаттылығы (η), жұмсақтығы (S), электртерістігі (μ), электрофильдік индексі (ω), электрон беру қуаты (ω^-), электронды қабылдау күші (ω^+) және энергия алшақтығы (E) сияқты кванттық молекулалық дескрипторларының мәндері есептелді [11].

Геометриялық оптимизация сулы ортада орындалды. Оңтайландырылған молекулалық құрылымдар, ЖТМО және ТБМО беттері GaussView 06 бағдарламасының көмегімен көрнекі түрде көрсетілді [12]. Табиғи алкалоидтың туындыларының рKa болжау үшін Marvin version 16.2.29 (ChemAxon, 2016) қолданылды.

Молекулярлық докинг зерттеулері AutoDock/Vina құралы арқылы орындалды (Trott and Olson 2010) [13]. Бекітілген лигандтардың байланыс энергиялары (ΔG , ккал/моль) Байланыс энергиясының формуласы $\Delta G = -RT \ln K_i$ арқылы алынды, мұндағы R = Газ тұрақтысы ($1.987 \cdot 10^{-3}$ ккал/моль); $T = 298.15$ K; K_i = тежеу тұрақтысы. PubChem репозитория («PubChem») pdb форматында талдауға қажетті тақырыптық органикалық қосылыстардың құрылымын алу үшін пайдаланылды.

3. Зерттеу нәтижелері мен талқылануы

Біз бұл жұмыста дихлорметандағы хининнің (1) әртүрлі қышқыл хлоридтерімен, бөлме температурасында триэтиламиннің қатысуымен реакцияларын зерттедік (сурет-2). Синтез нәтижесінде (2) және (3) өнімдері сәйкесінше 86% және 91% шығыммен алынды.



Сурет 1 – Хининнің 1,2-азол-3-карбон қышқылымен және триметиламинмен синтезі

(*R*)-(6-метоксихинолин-4-ил)[(1*S*,2*R*,4*S*,5*R*)-5-винилхиноклидин-2-ил]метил 5-(*n*-толил)изоксазол-3-карбоксилат (2): ШЫҒЫМЫ 86%; бал.т. 148–149°C; УК (MeOH $c=6 \cdot 10^{-5}$ M) λ_{\max} (log ϵ) 233 (4.58), 278 (4.30), 317 (3.70), 332 (3.70); ИҚ (KBr), cm^{-1} : ν 3137 ($\text{CH}_{\text{ИЗООКСИ}}$), 3072, 3029, 2945, 2923, 2882, 2866, 1737 (C=O), 1622, 1592, 1513, 1460, 1446, 1316, 1295, 1265, 1240, 1206, 1172, 1136, 1112, 1084, 1037, 1020, 999, 947, 928, 851, 823, 715, 687, 677, 501 cm^{-1} ; ^1H ЯМР (DMSO-*d*₆, 500 МГц), δ , ppm: δ 1.41–1.50 (1H, м, CH_2), 1.53–1.62 (1H, м, CH_2), 1.70–1.77 (1H, м, CH_2), 1.78–1.84 (1H, м, CH), 1.98–2.07 (1H, м, CH_2), 2.18–2.27 (1H, м, $\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.37 (3H, с, Me), 2.40–2.49 (2H, м, $\text{CH}_2 + \text{CH}_2$), 2.82–2.90 (1H, м, CH_2), 3.15–3.24 (1H, м, CH_2), 3.50 (1H, кв, $J = 8.3$ Гц, CH–N), 3.96 (3H, с, OMe), 4.96–5.07 (2H, м, = CH_2), 5.92–6.02 (1H, м, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.59 (1H, д, $J = 8.4$ Гц, CH–O), 7.37 (2H_{Ar}, д, $J = 8.1$ Гц), 7.45 (1H_{квин}, дд, $J = 9.2, 2.6$ Гц), 7.97 (1H_{кв}, д, $J = 9.2$ Гц), 8.72 (1H_{квин}, д, $J = 4.5$ Гц); ^{13}C ЯМР (DMSO-*d*₆, 125 МГц) δ 21.59 (Me), 27.76 (CH_2), 39.88 ($\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 42.22 (CH_2), 56.19 (OMe), 60.07 (CH–N), 76.30 (CH–O), 100.79 (CH), 102.69 (1CH), 114.92 (=CH₂), 119.82 (1CH), 122.12 (1CH), 126.40 (2CH_{Ar}), 130.44 (2CH_{Ar}), 131.94 (1CH), 142.94 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 148.14 (1CH), 172.21 (9C_{кв}); MS m/z (I_{rel} , %) 510.20 [$\text{M}+\text{H}$]⁺ (52.7); Анал. есеп. C₃₁H₃₁N₃O₄ (509.61): C, 73.06; H, 6.13; N, 8.25%; Анық.: C, 73.44; H, 6.36; N, 8.11%.

(*R*)-(6-метоксихинолин-4-ил)[(1*S*,2*R*,4*S*,5*R*)-5-винилхиноклидин-2-ил] метиладамантан-1-карбоксилат (3) : 91% ақ қатты зат бал.т. 162–163°C УК (MeOH $c = 5 \cdot 10^{-5}$ M) λ_{\max} (log ϵ) 232 (4.46), 279 (3.54), 320 (3.60), 333 (3.70); ИҚ (KBr) ν 3075, 2933, 2851, 1803, 1736 (C=O), 1621, 1591, 1508, 1470, 1431, 1344, 1227, 1156, 1103, 1079, 997, 973, 935, 855, 830, 717, 643 cm^{-1} ; ^1H ЯМР (CDCl₃, 500 МГц) δ 1.44–1.57 (2H, м), 1.64–1.78 (6H, м), 1.78–1.84 (1H, м), 1.84–1.89 (1H, м), 1.90–1.95 (6H, м), 1.95–2.02 (1H, м), 2.02–2.08 (3H, м), 2.23–2.31 (1H, м), 2.60–2.70 (1H, м), 3.03–3.17 (2H, м), 3.40–3.51 (1H, м), 3.88 (3H, с, OMe), 4.87–4.99 (2H, м, = CH_2), 5.53 (1H, д, $J = 4.1$ Гц, CH–O), 5.68–5.77 (1H, м, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.21 (1H_{квин}, д, $J = 2.5$ Гц), 7.29 (1H_{квин}, дд, $J = 9.2, 2.6$ Гц), 7.47 (1H_{квин}, д, $J = 4.5$ Гц), 7.94 (1H_{квин}, д, $J = 9.2$ Гц), 8.60 (1H_{квин}, д, $J = 4.5$ Гц); ^{13}C NMR (CDCl₃, 125 МГц) δ 21.99 (CH_2), 27.77 (CH_2), 27.84 (CH), 28.02 (CH), 36.48 (3CH₂), 38.45 (3CH₂), 40.08 ($\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 43.37 (CH_2), 55.86 (OMe), 57.12 (CH_2), 60.13 (CH–N), 72.10 (CH–O), 101.50 (1CH_{квин}), 114.59 (=CH₂), 118.64 (1CH_{квин}), 121.65 (1CH_{квин}), 131.71 (1CH_{квин}), 141.95 ($\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 147.71 (1CH_{квин}), 36.57, 126.80, 144.39,

147.76, 157.90, 173.56 (6C_{кварт}); MS m/z (I_{rel}, %) 487.30 [M+H]⁺ (63.4); Анал. есеп. C₃₁H₃₈N₂O₃ (486.66): C, 76.51; H, 7.87; N, 5.76%; Анық.: C, 76.81; H, 7.98; N, 5.52%.

Липинскийдің бес ережесі бойынша бағаланған дәрілік ұқсастық төрт қарапайым физикалық-химиялық параметр диапазонымен зерттелініп, (2) қосылысында TPSA мәні 160Å, молекулалық салмағы < 500, сутегі байланысының донорларының саны 5, сутегі акцепторларының саны ≤ 10, n-бұзушылықтар 1 екені анықталды. Ал, (3) затының молекулалық салмағы 510, сутегі байланысының донорларының саны 7, сутегі акцепторларының саны ≥ 10, n-бұзылуы 2 болды. Дәрілік заттың сулы ерітіндідегі ерігіштік (LogS) қасиеті сіңіру және таралу сипаттамаларына әсер етеді. Судағы ерігіштігін молекулалардағы сутегі донорларының саны ретінде қарастыруға болады. Сутегі байланысының донорларының көп болуы суда жоғары ерігіштігін қамтамасыз етеді, бұл өз кезегінде қан құрамына жақсы сіңуіне және әрекеттесуіне әкеледі.

(2) қосылысының молекулалық салмағы бес жүзден аз екені анықталды, осылайша бұл қосылыс үлкен молекулаларға қарағанда оңай тасымалданады, диффузиялық және сіңіріледі деп болжауға болады. Айналымды жолақтардың саны молекулалардағы конформациялық өзгерістер үшін маңызды. Ауызша биожетімділік критерийлері, айналымды жолақтардың саны оннан аз немесе оған тең болуы керек. Барлық зерттелген құрылымдарда 1-ден 7-ге дейінгі айналымды жолақтардың саны бар, сондықтан олар жоғары конформациялық икемділік көрсетеді. Топологиялық полярлық бетінің ауданы дәрілік зат молекуласының сутегі байланыстарымен корреляцияланады. Топологиялық полярлық бетінің ауданы дәрілік заттардың молекулаларының биожетімділігінің өте жақсы көрсеткіші болып табылады. Хинин туындыларының жалпы полярлық бетінің ауданы 42.31 – 77.70 Å диапазонында байқалды. Алынған нәтижелер 1-кестеде көрсетілген.

Кесте 1 – Негізгі қосылыстардың фармакокинетикалық қасиеттері

Қосылыс	miLogP	TPSA	Natoms	MW	nHBA	nHBD	n violations	Nrotb	LogS
2	6.63	51.67	36	486.66	5	0	1	7	-7.21
3	6.38	77.70	38	509.61	7	0	2	8	-6.43

Ескертпелер – miLogP: липофильділік; TPSA: жалпы полярлық бетінің ауданы; MW: Молекулалық салмақ; nHBA: сутегі байланысының акцепторларының саны; nHBD: сутегі байланысының донорларының саны; n violations: бұзылған есірткіге ұқсастық ережелерінің саны; nrotb: айналымды байланыстардың саны; LogS: ерігіштік

(2) қосылысын GPCR лиганд, иондық арна модуляторы, ядролық рецепторлар лиганд, протеаза ингибиторы, фермент ингибиторы ретінде биологиялық белсенді және киназа ингибиторы ретінде орташа белсенді деп санауға болады. (3) қосылысы GPCR лиганд, протеаза ингибиторы және

фермент ингибиторы ретінде биологиялық белсенді және иондық арна модуляторы, киназа ингибиторы және ядролық рецептор лигандтары ретінде орташа белсенді деп санауға болады (2-кесте).

Кесте 2 – Негізгі қосылыстардың әртүрлі дәрілік мақсаттары үшін биологиялық белсенділік балдары

Қосылыс	GPCR лиганд	Иондық арна модуляторы	Киназа ингибиторы	Ядролық рецепторлы лиганд	Протеаза ингибиторы	Фермент ингибиторы
2	0.25	0.11	-0.07	0.13	0.17	0.19
3	0.09	-0.10	-0.17	-0.14	0.08	0.00

IP мәндері төмен құрылымдар оңай тотығады ($IP_{(2)} = 0.1426$ эВ). (2) қосылысы ең төменгі (0.0428 эВ) электронды жақындығына (EA) ие. Кішкентай энергетикалық саңылау бар молекула жоғары химиялық реактивтілікке, төмен кинетикалық тұрақтылыққа ие және жұмсақ молекула болып табылады, ал қатты молекулада үлкен энергетикалық саңылау болады. Сондықтан, (2) затының электрофильдік индексі кіші мәнге ($\omega = 0.0861$ эВ) ие болғандықтан, табиғаты бойынша нуклеофильді. 3-кестеге қарасаңыздар, КН1 (0.0997 эВ) үшін E_g мәні ең кіші. Сондықтан, бұл құрылым антиоксидант ретінде жақсы әрекет ете алады. рКа препараттың иондану дәрежесін және оның сіңірілу дәрежесін анықтайды.

Кесте 3 – Қосылыстардың эВ-де есептелген электрондық қасиеттері

Қосылысы	IP	EA	H	S	μ	Ω	ω^+	ω^-	E_g	рКа
2	0.1426	0.0428	0.0498	0.0249	0.0927	0.0861	0.0460	0.1387	0.0997	6.61
3	0.2048	0.0602	0.0722	0.0361	0.1325	0.1215	0.0642	0.1967	0.1445	7.45

Негізгі қосылыстардың докинг және сырғу жылдамдығы 4-кестеде көрсетілген. Сутегі байланыстары мен стерикалық әрекеттесулердің максималды саны күшті байланыс энергиясын растайды.

Кесте 4 - SARS- CoV-2 M^{pro} негізгі протеазасы бар **2** және **3** молекулалық докингін талдауы

Лигандтар	Байланыс энергиясы, Ккал/моль	Тежеу тұрақтысы (k_i), μ M	Сырғу көрсеткіші, Ккал/моль	H- байланыстар саны	Стерикалық өзара әрекеттесулердің саны
2	-8.2	0.98	-86.903	2	8
3	-8.8	0.35	-136.080	7	14

Зерттеуге алынған қосылыстар ең жақсы байланыстыру энергиясын және әртүрлі әрекеттесулерді, соның ішінде сутегі байланыстарын және SARS-CoV-2 негізгі M^{pro} протеазасымен стерикалық әрекеттесулерді

көрсететіні атап өтілді. (2) және (3) қосылыстары тежеу константалары -8.2 және -8.8 ккал/моль болған кезде SARS-CoV-2 негізгі M^{pro} протеазасымен байланысу энергиясы тиісінше 2.28 және 0.35 мкм екенін байқауға болады.

4. Қорытынды

(R) - (6-метоксихинолин-4-ил) ((1S, 2R, 4S, 5R) – 5 – винилхинуклидин – 2 -ил) метил (1R, 3S)- адамантан -1- карбоксилат (2) және (R) - (6 – метоксихинолин -4- ил) ((1S, 2R, 4S, 5R) - 5- винилхинуклидин – 2 - ил) метил 5-(п-толил) изоксазол-3-карбоксилат (3) қосылыстары синтезделініп алынды. (2) затының иондану потенциалы (IP) 0.2095 эВ және бұл құрылым антиоксидант ретінде әрекет ете алады. Сонымен қатар, (2) қосылысы ең төменгі мәнге ие ($\omega=0.08619$ эВ) болғандықтан табиғаты бойынша нуклеофильді. (2) қосылысында TPSA 160Å төмен, молекулалық салмағы < 500, сутегі байланысының донорларының саны ≤ 5 , сутегі акцепторының саны ≤ 10 , айналмалы икемді байланыстардың саны > 5 болатыны анықталды. Зерттелетін лигандтардың SARS-CoV-2 негізгі протеаза M^{pro} -ға жақсы жақындығы бар екені анықталды. SARS-CoV-2 негізгі протеазасы M^{pro} және (2), (3) қосылыстары үшін байланыстыру энергиялары -8.2 және 8.8 ккал/моль, тиісінше тежелу тұрақтысы 0.98 және 0.35 мкм болғандықтан олардың арасында жақсы байланысу жақындығы бар екенін көрсетеді.

Қаржыландыру: Зерттеу жұмысы Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігі Ғылым комитетінің гранттық қаржыландыру бойынша №AP19674667 жобасымен қаржыландырылды.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ АЛКАЛОИДА ХИНИНА В КАЧЕСТВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ ОСНОВНОЙ ПРОТЕАЗЫ SARS-COV-2 M^{PRO}

Г.К.Мукушева^{1*}, Н.Н.Тойгамбекова¹, Н.Г.Базарнова², А.Р.Жасымбекова¹, В.И.Поткин³, А.С.Мажитов⁴, М.С.Нурмаганбетова¹

¹Қарагандинский университет имени академика Е.А.Букетова, Караганда, Казахстан

²Алтайский государственный университет, Барнаул, Ресей

³Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь

⁴Қазақский национальный педагогический университет имени Абая, Алматы, Казахстан
E-mail: mukusheva1977@list.ru

Резюме. Введение. Появление тяжелого острого респираторного синдрома (SARS- CoV-2) вызвало пандемию в 212 странах. SARS-CoV-2 обладает способностью кодировать цистеиновые протеазы. *Цель работы.* Рассмотреть оптимальные методы использования протеаз M^{pro} для разработки препаратов против SARS-CoV-2. *Методы.* Строение синтезированных соединений установлено методами ИК, УФ, ¹H и ¹³C ЯМР- спектроскопии. Были рассчитаны квантовые молекулярные дескрипторы названных соединений, такие как потенциал ионизации (IP) и сродство к электронам (EA), Твердость (η), мягкость (S), электроотрицательность (μ), электрофильный индекс (ω), способность отдавать электроны (ω^-), способность принимать электроны (ω^+) и энергетический разрыв (Eg). Исследованы фармакокинетические свойства названных соединений и их биологическая активность. Далее было проведено исследование молекулярного докинга для выявления эффективного доступного соединения, которое может действовать как сильный ингибитор основной протеазы M^{pro} SARS-CoV-2. *Результаты и обсуждение.* Получены

производные алкалоида, такие как (R) - (6- метоксихинолин – 4 -ил) ((1S, 2R, 4S, 5R) -5- винилхиноклидин -2 -ил) метил 5-(п-толил) изоксазол-3-карбоксилат (**2**) и (R) - (6 – метоксихинолин – 4 - ил) ((1S, 2R, 4S, 5R) – 5 – винилхиноклидин – 2 -ил) метиладамантан – 1 - карбоксилат (**3**) с выходом 86% и 91%, соответственно. Установлено, что вещество (**2**) проявляет нуклеофильные свойства. Кроме того, он может хорошо действовать как антиоксидант благодаря наименьшей величине энергетической щели (0.0997 эВ). *Заключение.* Энергия связи между основной протеазой M^{pro} SARS-CoV-2 и производными алкалоида показала хорошую аффинность связывания. Таким образом, изученные производные алкалоида могут быть использованы для потенциального применения против основной протеазы M^{pro} SARS-CoV-2.

Ключевые слова: основная протеаза M^{pro} SARS-CoV-2, синтез, молекулярный докинг, производные хинина, фармакокинетические свойства, биоактивность.

<i>Мукушева Гулим Кенесбековна</i>	<i>Кандидат химических наук, ассоциированный профессор</i>
<i>Тойгамбекова Нуришат Нуржановна</i>	<i>PhD докторант</i>
<i>Базарнова Наталья Григорьевна</i>	<i>Доктор химических наук, профессор</i>
<i>Жасымбекова Айгерим Рысбековна</i>	<i>PhD докторант</i>
<i>Поткин Владимир Иванович</i>	<i>Доктор химических наук, профессор</i>
<i>Мажитов Алишер Сабырович</i>	<i>Магистрант</i>
<i>Нурмаганбетова Манишук Сейитовна</i>	<i>Кандидат химических наук, профессор</i>

References

1. Sepay N., Sekar A., Halder U.C., Alarifi A., Afzal M. Anti-COVID-19 terpenoid from marine sources: A docking, admet and molecular dynamics study. *J. Mol. Struct.*, **2020**, *1228*, 129433, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129433>
2. Choudhary J., Dheeman S., Sharma V., Katiyar P., Karn S.K., Sarangi M.K., Chauhan A.K., Verma G., Baliyan N. Insights of Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus (SARS-CoV-2) pandemic: a current review. *Bio.Pro. Online* **2021**, *23*, 1-22, DOI: <https://doi.org/10.1186/s12575-020-00141-5>
3. Da Silva S., Jefferson R., Silva C.T., Guarines K.M., Mendes R.P., Pardee K., Kohl A., Pena L. Clinical and laboratory diagnosis of SARS-CoV-2, the virus causing COVID-19. *ACS Infect. Dis.* **6**, **2020**, 2319-2336, DOI: <https://doi.org/10.1021/acscinfed.0c00274>
4. Amin S.A., Banerjee S., Ghosh K., Gayen S., Jha T. Protease targeted COVID-19 drug discovery and its challenges: Insight into viral main protease (M^{pro}) and papain-like protease (PL^{pro}) inhibitors. *Bioorg. & Med. Chem.* **2020**, *29*, 115860, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2020.115860>
5. Zhasymbekova A.R., Seidakhmetova R. B., Nurkenov O. A., Akishina E. A., Petkevich S. K. Quinine Esters with 1,2-Azole, Pyridine and Adamantane Fragments. *Molecules*, **2022**, *27(11)*, 3476 P. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules27113476>
6. Nurkenov O.A., Fazylov S.D., Mukusheva G.K., Minayeva Ye.V., Kulakov I.V., Nurmaganbetov Zh.S., Kishkentaeva A.S., Zhasymbekova A.R. Hybrid molecules based on alkaloids. *Chem. J. Kaz.*, **2021**, *3(75)*, 67–82. DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.4067>
7. Rasool N., Akhtar A., Hussain W. Insights into the inhibitory potential of selective phytochemicals against M^{pro} of 2019-nCoV: a computer-aided study. *Struc. Chem.* **2020**, *31*, 1777-1783, DOI: <https://doi.org/10.1007/s11224-020-01536-6>
8. Shahab S., Sheikhi M., Alnajjar R., Al Saud S., Khancheuski M., Strogova A. DFT investigation of atazanavir as potential inhibitor for 2019-nCoV coronavirus M protease. *J. Molec. Struct.* **2020**, *1228*, 129461, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129461>
9. Agamah F.E., Mazandu G.K., Hassan R., Bope C.D., Thomford N.E., Ghansah A., Chimusa E.R.. Computational/in silico methods in drug target and lead prediction. *Brief. in Bioinform.* **2020**, *21*, 1663-1675, DOI: <https://doi.org/10.1093/bib/bbz103>
10. Sachdev K., Gupta M.K. Comprehensive review of feature based methods for drug target interaction prediction. *J. Biomed. Infor.* **2019**, *93*, 103159, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jbi.2019.103159>

11. Lipinski C.A., Lombardo F., Dominy B.W., Feeney P.J. Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings. *Advanced Drug Delivery Reviews* **1997**, 23, 3-25, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(96\)00423-1](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(96)00423-1)

12. Husain A., Ahmad A., Khan S.A., Asif M., Bhutani R., Al-Abbasi F.A. Synthesis, molecular properties, toxicity and biological evaluation of some new substituted imidazolidine derivatives in search of potent anti-inflammatory agents. *Saudi Pharm. J.* **2016**, 24, 104-114, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2015.02.008>

13. Yanai T., Tew D.P., Handy N.C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem. Physics Letters* **2004**, 393, 51-57, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>

SYNTHESIS, BACTERICIDAL AND FUNGICIDAL ACTIVITY OF N-(4-METHOXYPHENYL) ACETAMIDE AND N- PHENYLACETAMIDE DERIVATIVES

E.S. Sycheva^{1}, D.B. Markina¹, M.S. Mukanova¹, L.A. Boltayeva², O.T. Seilkhanov³*

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

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

³Sh. Ualikhanov Kokshetau State University, Kokshetau, Kazakhstan

E-mail: yelena-sycheva@yandex.kz

Abstract. *Introduction.* Particular attention in the cultivation of industrial and agricultural crops is paid to the fight against pathogenic fungi, which not only lead to significant yield losses, but they are also dangerous to humans. *The purpose* of this work is the synthesis of biologically active compounds in the series of aromatic dithiocarbamic acids based on N-(4-methoxyphenyl)acetamide and N-phenylacetamide and the study of their antifungal and antibacterial activities. *Results and discussion.* Biologically active aromatic sodium dithiocarbamates have been synthesized by the reaction of (N-(4-methoxyphenyl)acetamide and N-phenylacetamide) with carbon disulfide in the presence of NaOH in ethanol at 22 °C in 78 and 85% yields. Thioanhydrides have been synthesized by the acylation of sodium acetyl(4-methoxyphenyl)carbamodithioate and sodium acetyl(phenyl)carbamodithioate with acid chlorides (benzoic, 3,4-dimethoxybenzoic, 2-bromobenzoic, and 4-nitrobenzoic) in chloroform at a temperature of 22 °C. The structure of the synthesized compounds has been established on the basis of elemental analysis data, IR spectra, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. *Conclusion.* Antifungal and bactericidal properties of the synthesized compounds were studied against phytopathogenic fungi and bacteria *Fusarium oxysporum* and *Pectobacterium carotovorum* bacteria. It has been found that sodium acetyl(4-methoxyphenyl)carbamodithioate exhibits high fungicidal and bactericidal activities compared to the control and standards tetramethylthiuram disulfide (TMTD) and Fitolavin. It has been established that sodium acetyl(4-methoxyphenyl)carbamodithioate at a concentration of 0.4% has a high fungicidal activity and completely inhibits the growth of the *Fusarium oxysporum* phytopathogen. The maximum zone of inhibition (18 mm) of *Pectobacterium carotovorum* bacteria has been at a concentration of 0.4%.

Keywords: N-phenylacetamide, dithiocarbamates, thioanhydrides, fungicidal and bactericidal activity

<i>Sycheva Yelena Sergeevna</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences; E-mail: yelena-sycheva@yandex.kz</i>
<i>Markina Dariy Bazarbekovna</i>	<i>Master of Engineering Sciences; E-mail: dimels_946@list.ru</i>
<i>Mukanova Meruyert Sisenbekovna</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences; E-mail: chem_mukan@mail.ru</i>
<i>Boltayeva Lyazat Agabayevna</i>	<i>Master of Agricultural Sciences; E-mail: LJAZAT19_81@mail.ru</i>
<i>Seilkhanov Olzhas Tulegenovich</i>	<i>Master of Natural Sciences; E-mail: seilkhanov@mail.ru</i>

Citation: Sycheva E.S., Mukanova M.S., Markina D.B., Boltayeva L.A., Seilkhanov O.T. Synthesis and antibacterial activity of N-(4-methoxyphenyl)acetamide and N-phenylacetamide derivatives. *Chem. J. Kaz.*, 2023, 1(81), 15-23. DOI: <https://doi.org/10.51580/2023-1.2710-1185.02>

1. Introduction

In agricultural practice, the main control means against plant fungal diseases, which guarantees high yields, the preservation of seed material and the quality of agricultural products, is still fungicide treatment.

Dithiocarbamates receive considerable attention due to their biological activity and their key role in agriculture [1, 2]. Mancozeb, maneb, ziram, metiram, zineb, ferbam are well-known dithiocarbamate fungicides that are widely used in agricultural practice as antifungal agents for cereal and legume crops, vegetables, fruits and ornamental plants [3, 4].

Dithiocarbamate pesticides are used to treat and prevent a wide range of plant fungal diseases such as powdery mildew and septoria leaf spot, late blight, downy mildew, gray mold, scab and bacterial spot [5-11]. Their use improves seed yield and quality as a post-harvest treatment to prevent fungus or mold causing food rot during storage or transport. Dithiocarbamates are non-systemic fungicides that remain on the surface of crops after treatment and prevent fungus growth without penetrating into plant tissue.

In this regard, there is an increasing interest in the synthesis of new dithiocarbamates with a wide spectrum of action, which have a protective effect against diseases and adverse factors.

2. Experimental part

The progress of the reactions and the purity of the products were monitored by thin-layer chromatography on Silufol UV-254 plates with the display of spots of the compounds with iodine vapor, eluent ethanol:acetone/hexane (1/3). IR spectra were recorded on a Nicolet 5700 spectrometer in tablets with KBr. The melting points of the compounds were determined on a Hanon MP450 instrument. The ^1H and ^{13}C NMR spectra of the compounds were recorded on a JNM-ECA 400 spectrometer (Jeol) with the operating frequency of 400 (^1H) and 100 MHz (^{13}C) of the deuterated DMSO- d_6 and CDCl_3 solutions. All reagents and solvents were received from Sigma-Aldrich and used without further purification. Elemental analysis was carried out on a Rapid Micro N Cube elemental analyzer (Elementar, Germany, 2015).

Sodium acetyl(4-methoxyphenyl)carbomodithioate (1). A solution of 2.4 g (0.06 mol) of NaOH in 5 ml of distilled water was added to a mixture of 10 g (0.06 mol) N-(4-methoxyphenyl)acetamide in 40 ml of ethanol. Then a solution of 4.6 g (0.06 mol) carbon disulfide was added dropwise. The reaction mixture was stirred at r.t. at 22 °C for 4 h. The solvent was distilled off in a water-jet pump vacuum. The product was purified by recrystallization from acetonitrile. Yield of compound 1 was 17.27 g (78.5%), R_f 0.83 (ethanol). Found, %: C 45.55; H 3.95; N 5.47; S 24.23. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NNaO}_2\text{S}_2$. Calculated, %: C 45.61; H 3.83; N 5.32; S 24.36. NMR ^1H spectra (DMSO- d_6), δ , ppm: 1.95 (s, 3H, CH_3); 3.62 (s, 3H, OCH_3); 6.77 (d, 2H, Ar_m); 7.42 (d, 2H, Ar_o). NMR ^{13}C spectra (DMSO- d_6), δ , ppm: 24.2 (CH_3); 55.6 (O-CH_3); 114.3, 121.2, 132.9, 143.6, 155.6 (Ar); 168.5 (C=O); 230.6 (C=S).

Sodium acetyl(phenyl)carbamodithioate (2). Yield 14.6 g (85%), R_f 0.80 (ethanol). Found, %: C 46.45; H 3.55; N 5.87; S 27.33. $C_9H_8NNaOS_2$. Calculated, %: C 46.34; H 3.46; N 6.00; S 27.49. IR spectra (KBr), ν , cm^{-1} : 1651 (C=O), 1036 (C=S), 685 (C-S). NMR ^{13}C spectra (DMSO- d_6), δ , ppm: 24.3 (CH₃); 119.7, 129.0, 139.2 (Ar); 169.4 (C=O); 230.6 (C=S).

Benzoic acetyl(phenyl)carbamothioic thioanhydride (3). A solution of 1.2 g (0.0085 mol) of benzoyl chloride was added dropwise to a solution of 2 g (0.0085 mol) sodium acetyl(phenyl)carbamodithioate in 25 ml of chloroform with stirring. The mixture was stirred at room temperature of 22 °C for two hours. The solvent was distilled off in a water-jet pump vacuum, the product was isolated by recrystallization from hexane. Yield 1.49 g (56%), R_f 0.62 (acetone/hexane, 1/3), an oil. Found, %: C 60.85; H 4.27; N 4.35; S 20.41. $C_{16}H_{13}NO_2S_2$. Calculated, %: C 60.93; H 4.15; N 4.44; S 20.33. IR spectra (KBr), ν , cm^{-1} : 1695, 1787 (C=O), 1004 (C=S), 683 (C-S). NMR ^{13}C spectra (CDCl₃), δ , ppm: 24.5 (CH₃); 128.1, 128.4, 129.6, 130.6, 134.5, 134.7 (Ar); 166.6 (CH₃C=O); 171.8 (SC=O); 205.0 (C=S).

3,4-Dimethoxybenzoic acetyl(phenyl)carbamothioic thioanhydride (4) was synthesized in a similar way. Yield 2.4 g (75%), R_f 0.24 (acetone/hexane, 1/3), m.p. 92 °C. Found, %: C 57.65; H 4.67; N 3.69; S 17.21. $C_{18}H_{17}NO_4S_2$. Calculated, %: C 57.58; H 4.56; N 3.73; S 17.08. IR spectra (KBr), ν , cm^{-1} : 1664, 1761 (C=O), 1059 (C=S), 605 (C-S). NMR 1H spectra (CDCl₃), δ , ppm: 2.11 (s, 3H, CH₃); 3.89 (s, 6H, OCH₃); 6.91 (d, 1H); 7.03 (t, 2H); 7.22 (t, 1H); 7.50 (d, 1H); 7.57 (s, 1H), 7.74 (d, 1H). NMR ^{13}C spectra (CDCl₃), δ , ppm: 24.3 (CH₃); 56.1 (OCH₃); 110.6, 112.5, 120.3, 124.3, 125.3, 128.9, 138.2, 148.5, 149.1 (Ar); 169.6 (CH₃C=O); 170.7 (SC=O); 203.1 (C=S).

2-Bromobenzoic acetyl(phenyl)carbamothioic thioanhydride (5) was synthesized in a similar way. Yield 1.85 g (88%), R_f 0.67 (acetone/hexane, 1/3), m.p. 80 °C. Found, %: C 48.65; H 3.19; N 3.69; S 16.35. $C_{16}H_{12}BrNO_2S_2$. Calculated, %: C 48.74; H 3.07; N 3.55; S 16.26. IR spectra (KBr), ν , cm^{-1} : 1691, 1784 (C=O), 1022 (C=S), 628 (C-S). NMR 1H spectra (CDCl₃), δ , ppm: 2.13 (s, 3H, CH₃); 7.05 (t, 2H); 7.25 (t, 1H); 7.42 (t, 2H); 7.49 (d, 1H); 7.80 (d, 1H). NMR ^{13}C spectra (CDCl₃), δ , ppm: 24.5 (CH₃); 120.1, 124.3, 128.9, 129.4, 132.0, 138.17, 141.1 (Ar); 169.1 (CH₃C=O); 184.3 (SC=O); 202.7 (C=S).

4-Nitrobenzoic acetyl(4-methoxyphenyl)carbamothioic thioanhydride (6) was synthesized in a similar way. Yield 1.27 g (49%), R_f 0.47 (acetone/hexane, 1/3), m.p. 109-110 °C. Found, %: C 52.42; H 3.79; N 7.09; S 16.35. $C_{17}H_{14}N_2O_5S_2$. Calculated, %: C 52.30; H 3.61; N 7.17; S 16.43. IR spectra (KBr), ν , cm^{-1} : 1687, 1765 (C=O), 1055 (C=S), 678 (C-S). NMR 1H spectra (DMSO- d_6), δ , ppm: 1.95 (s, 3H, CH₃); 3.64 (s, 3H, OCH₃); 6.78 (d, 2H); 7.42 (d, 2H); 8.09 (d, 2H); 8.22 (d, 2H). NMR ^{13}C spectra (DMSO- d_6), δ , ppm: 24.1 (CH₃); 55.6 (O-CH₃); 114.2, 121.0, 124.0, 131.1, 133.0, 150.5, 155.5 (Ar); 166.2 (CH₃C=O); 168.2 (SC=O); 201.7 (C=S).

The fungicidal activity of the synthesized compounds was studied at the Kazakh Research Institute of Plant Protection and Quarantine named after Zh. Zhiembaev.

The study of fungicidal properties was carried out by the disk-diffusion method on Potato Dextrose Agar (PDA). Test object: pure culture of the fungus *Fusarium Sp.* Paper discs 10 mm in diameter were placed in Petri dishes with PDA agar medium at a distance of 2 mm from the edge of the dish and at an equal distance from each other, impregnated with a solution of the test substance. Afterwards micromycetes were sown in Petri dishes on a nutrient medium by the surface method. Incubation lasted for 7-14 days in a thermostat at a temperature of 27 °C. The presence of a inhibition zone of fungal growth was noted after 3 days. At the end of the incubation was measured the zone of fungal growth inhibition around the disk.

Determination of bactericidal properties was carried out by the well method on Potato Agar (PA). Test object: pure culture of bacteria *Pectobacterium carotovorum*, which was identified by PCR analysis. A daily culture of the test object was inoculated into Petri dishes with a nutrient medium, turbidity standard was 10⁻⁹. In the center of the Petri dish inoculated with the test object, 12 mm wells were made, into which solutions of the compounds were added. Petri dishes were placed in a thermostat at a temperature of 25-26 °C, which was optimal for bacterial growth. The presence of a zone of inhibition of bacterial growth was noted after 2 days.

Lab experience options:

1. Control (water);
2. TMTD (standard), (0.4%);
3. Phytolavin (standard), (0.5%);
4. Compound 1 (0.1%, 0.2%, 0.4%);
5. Compound 6 (0.1%, 0.2%, 0.4%).

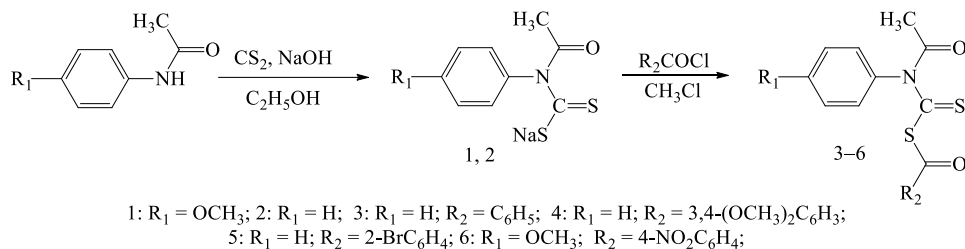
3. Results and discussion

The aim of the study is the targeted synthesis of new potential biologically active aromatic dithiocarbamic acids.

Sodium dithiocarbamates were obtained by reacting amines (N-(4-methoxyphenyl)acetamide and N-phenylacetamide) with carbon disulfide in the presence of NaOH in ethanol at 25 °C. Sodium acetyl(4-methoxyphenyl)carbomodithioate 1 (78.5%) and sodium acetyl(phenyl)carbomodithioate 2 (85%) were individually isolated after completion of the reactions and appropriate treatment of the reaction mixtures.

New carbonyl derivatives of thioangirides were synthesized by acylation of sodium dithiocarbamates. Acylation of dithiocarbamates 1, 2 was carried out by reacting sodium acetyl(4-methoxyphenyl)carbomodithioate 1 and sodium acetyl(phenyl)carbomodithioate 2 with acid chlorides (benzoic, 3,4-dimethoxybenzoic, 2-bromobenzoic and 4-nitrobenzoic) in chloroform medium at a temperature of 25 °C within 3 h.

As a result of isolation from reaction mixtures, thioanhydrides 3-6 were obtained individually in 49-88% yields, respectively.



The composition of the synthesized compounds was confirmed by elemental analysis, thin layer chromatography and physicochemical characteristics. The structure of the compounds 3-6 was established based on the analysis of IR and ^1H , ^{13}C NMR spectroscopy data. The characteristic signals of protons and carbon atoms in the synthesized molecules 1-6 are presented in the experimental part.

The synthesized compounds 1 and 6 were tested for antibacterial activity against the phytopathogen *Fusarium oxysporum* and bacteria *Pectobacterium carotovorum* (Table 1, Figure 1).

Table 1 – Fungicidal and bactericidal properties of compounds 1 and 6

Preparation	Concentration, %	Suppression zone, mm <i>Fusarium Sp.</i>	Suppression zone, mm <i>P. carotovorum</i>
Control (Water)		-	-
TMTD (Standard)	0.4	5	-
Phytolavin (Standard)	0.5	-	4
Compound 1	0.1	10	12
	0.2	17	15
	0.4	clean	18
Compound 6	0.1	-	3
	0.2	-	3
	0.4	-	3

Note – «-» - No zone of suppression of fungal and bacterial infection.

Analysis of the test results shows that compound 1 exhibits the highest fungicidal and bactericidal activity compared to the control and standards TMTD and Phytolavin.

The highest degree of antimicrobial activity was shown by compound 1 at the concentration of 0.4% against *Fusarium Sp.* completely inhibited the growth of the phytopathogen and *P. carotovorum* the zone of inhibition was 18 mm.

It was found that sodium dithiocarbamate 1 has a high antimicrobial activity against *Fusarium Sp.* and *Pectobacterium carotovorum*. Whereas dithiocarbamic acid thioanhydride 6 showed no activity.

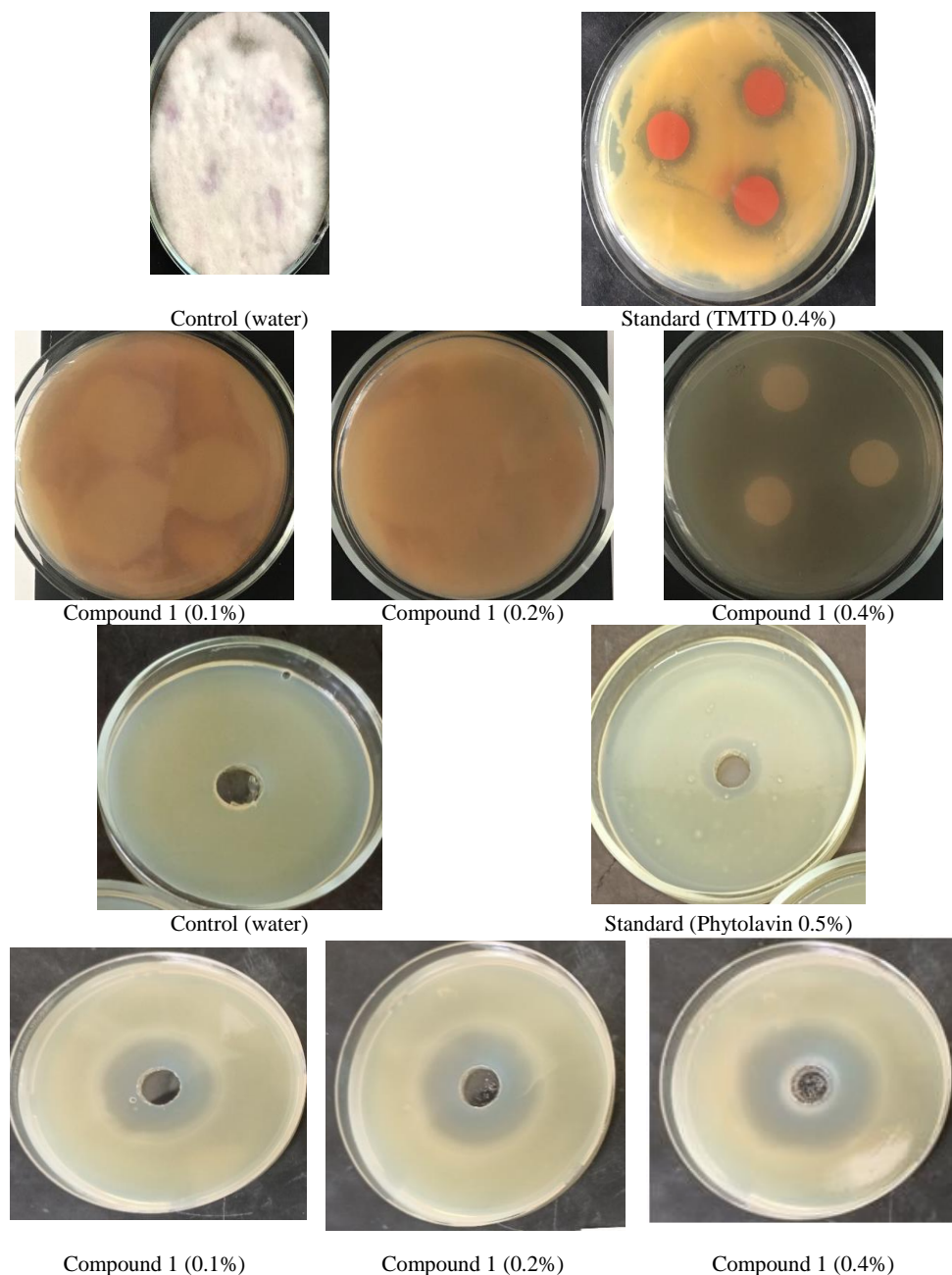


Figure 1 – Fungicidal and bactericidal properties of compound 1.

4. Conclusion

As a result of this research, new thioanhydrides of aromatic dithiocarbamates based on N-(4-methoxyphenyl)acetamide and N-phenylacetamide were

synthesized. The structure of the compounds was established based on the analysis of ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy data. It was established that sodium acetyl(4-methoxyphenyl)carbamo-dithioate has a high antibacterial activity compared to the well-known preparations TMTD and Phytolavin.

Acknowledgements: The SC MHES RK supported this work within the framework of the grant project for young scientists No. AR09057956 (2021-2023) "Development of bioorganic complexes with natural polysaccharides as an ecologically safe plant protection product".

Conflict of Interests: All authors declare that they have no conflict of interest.

СИНТЕЗ, БАКТЕРИЦИДНАЯ И ФУНГИЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ N-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)АЦЕТАМИДА И N-ФЕНИЛАЦЕТАМИДА

Е.С. Сычева^{1*}, Д.Б. Маркина¹, М.С. Муканова¹, Л.А. Болтаева², О.Т. Сейлханов³

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

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

³Кокшетауский государственный университет имени Ш. Уалиханова, Кокшетау, Казахстан
E-mail: yelena-sycheva@yandex.kz

Резюме. Введение. Особое внимание при выращивании технических и сельскохозяйственных культур уделяется борьбе с патогенными грибами, которые не только приводят к значительным потерям урожайности, но и опасны для человека. Целью данной работы является синтез биологически активных веществ в ряду ароматических дитиокарбаминовых кислот на основе N-(4-метоксифенил)ацетамида и N-фенилацетамида, и изучение их противогрибковой и антибактериальной активности. Результаты и обсуждение. Биологически активные ароматические дитиокарбаты натрия с выходами 78 и 85% синтезированы взаимодействием аминов (N-(4-метоксифенил)ацетамида и N-phenylacetamide) с сероуглеродом в присутствии гидроксида натрия в этиловом спирте при температуре 22 °С. Тиоангидриды синтезированы ацилированием ацетил(4-метоксифенил)карбамодитиоата натрия и ацетил(фенил)карбамодитиоата натрия хлорангидридами (бензойный, 3,4-диметоксибензойный, 2-бромбензойный и 4-нитробензойный) в среде хлороформа при температуре 22 °С. Структура синтезированных соединений установлена на основании данных элементного анализа, ИК-спектров и спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C . Заключение. Изучены противогрибковые и бактерицидные свойства синтезированных соединений в отношении фитопатогенных грибов и бактерий *Fusarium oxysporum* и *Pectobacterium carotovorum*. Выявлено, что ацетил(4-метоксифенил)карбамодитиоат натрия проявляет высокую фунгицидную и бактерицидную активность по сравнению с контролем и эталонами тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД) и Фитолавин. Установлено, что ацетил(4-метоксифенил)карбамодитиоат натрия в концентрации 0.4% обладает высокой фунгицидной активностью и полностью ингибирует рост фитопатогена *Fusarium oxysporum*. Максимальная зона ингибирования (18 мм) бактерий *Pectobacterium carotovorum* составила при концентрации 0.4 %.

Ключевые слова: N-фенилацетамид, дитиокарбаты, тиоангидриды, фунгицидная и бактерицидная активность

Сычева Елена Сергеевна	Кандидат химических наук
Маркина Дария Базарбековна	Магистр технических наук
Муканова Меруерт Сисенбековна	Кандидат химических наук
Болтаева Лязат Агабаевна	Магистр сельскохозяйственных наук
Сейлханов Олжас Тулегенович	Магистр естественных наук

N-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)АЦЕТАМИД ЖӘНЕ N-ФЕНИЛАЦЕТАМИД ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ СИНТЕЗИ, ОЛАРДЫҢ БАКТЕРИЦИДТІК ЖӘНЕ ФУНГИЦИДТІК БЕЛСЕНДІЛІГІ

Е.С. Сычева^{1*}, Д.Б. Маркина¹, М.С. Муканова¹, Л.А. Болтаева², О.Т. Сейлханов³

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

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

³Ш. Уәлиханов атындағы Көкшетау мемлекеттік университеті, Көкшетау, Қазақстан
E-mail: yelena-sycheva@yandex.kz

Түйіндемe. *Кіріспе.* Техникалық және ауылшаруашылық дақылдарын өсіру кезінде патогендік саңырауқұлақтармен күресуге ерекше назар аударылады, бұл өнімділіктің айтарлықтай жоғалуына әкеліп қана қоймай, адамдар үшін де қауіпті. *Жұмыстың мақсаты* N-(4-метоксифенил)ацетамид пен N-фенилацетамид негізінде ароматикалық дитиокарбабин кышқылдарының қатарындағы биологиялық белсенді заттарды синтездеу және олардың саңырауқұлаққа қарсы және бактерияға қарсы белсенділігін зерттеу болып табылады. *Нәтижелер және талқылау.* Биологиялық белсенді ароматикалық натрий дитиокарбамааттары 78 және 85% шығыммен аминдердің (N-(4-метоксифенил)ацетамид және N-фенилацетамид) күкірткөміртекпен NaOH қатысында этил спиртінде 22 °C температурада синтезделіп алынды. Тиоангидридтер натрий ацетил(4-метоксифенил)карбамодинтиоаты және натрий ацетил(фенил)карбамодинтиоатының хлорангидридтермен (бензойлы, 3,4-диметоксibenзойлы, 2-бромбензойлы және 4-нитробензойлы) хлороформ ортасында 22 °C температурада ацилдеу арқылы синтезделді. Синтезделген қосылыстардың құрылымы элементтік талдау, ИҚ-спектрлері, ЯМР ¹H және ¹³C спектроскопиясы негізінде дәлелденді. *Қорытынды.* Синтезделген қосылыстардың *Fusarium oxysporum* және *Pectobacterium carotovorum* фитопатогенді саңырауқұлағына және бактериясына саңырауқұлаққа қарсы және бактерицидтік қасиеттері зерттелінді. Бақылаумен және тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД) және Фитолавин эталондарымен салыстырғанда натрий ацетил(4-метоксифенил)карбамодинтиоаты жоғары фунгицидтік және бактерицидтік белсенділік көрсеткені анықталды. Сынақтар нәтижесінде натрий ацетил(4-метоксифенил)карбамодинтиоаты 0.4% концентрациясында жоғары фунгицидті белсенділікке ие екендігі және *Fusarium oxysporum* фитопатогенінің өсімін толықтай тежейтіні анықталды. *Pectobacterium carotovorum* бактериясының максималды тежелу аймағы (18 мм) 0.4 % концентрацияда болды.

Түйін сөздер: N-фенилацетамид, дитиокарбамааттар, тиоангидридтер, фунгицидтік және бактерицидтік белсенділік

<i>Сычева Елена Сергеевна</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Маркина Дария Базарбековна</i>	<i>Техникалық ғылымдар магистрі</i>
<i>Муканова Меруерт Сисенбековна</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Болтаева Лязат Агабаевна</i>	<i>Ауыл шаруашылығы ғылымдарының магистрі</i>
<i>Сейлханов Олжас Тулегенович</i>	<i>Жаратылыстану ғылымдарының магистрі</i>

References

1. Kaul L., Süß R., Zannettino A., Richter K. The Revival of Dithiocarbamates: From Pesticides to Innovative Medical Treatments. *iScience*, **2021**, 24, No.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. Emara A.R., Ibrahim H.M., Masoud S.A. The role of storage on Mancozeb fungicide formulations and their antifungal activity against *Fusarium oxysporum* and *Rhizoctonia solani*. *Arabian J. Chem.*, **2021**, 14, No.10, 103322. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103322>
4. Gupta P.K. Herbicides and fungicides. *Biomarkers in Toxicol.* **2014**, ch. 24, 409-431. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-404630-6.00024-5>

5. Qin Y., Liu S., Xing R., Yu H., Li K., Meng X., Li R., Li P. Synthesis and characterization of dithiocarbamate chitosan derivatives with enhanced antifungal activity. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *89*, No.2, 388-393. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.03.018>
6. Gullino M.L., Tinivella F., Garibaldi A., Kemmitt G. M., Bacci L., Sheppard B. Mancozeb: past, present, and future. *Plant Dis.* **2010**, *94*, 1076-1087. DOI: <https://doi.org/10.1094/PDIS-94-9-1076>
7. Bouhlali E.D.T., Ben-Amar H., Meziani R., Essarioui A. Development of a fungicide-based management strategy of inflorescence rot disease caused by *Mauginiella scaettae* Cavar on date palm (*Phoenix dactylifera* L.) in Morocco. *J. Saudi Soc. Agric. Sci.* **2021**, *20*, No.3, 173-179. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssas.2021.01.003>
8. Al-Assiuty A.I.M., Khalil M.A., Ismail A.A., Straalen N M., Ageba M.F. Effects of fungicides and biofungicides on population density and community structure of soil oribatid mites. *Sci. Total Environ.* **2014**, *412-420*, 466-467. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.063>
9. Marchi A., Folchi A., Pratella G.C., Caccioni D. In vitro relationship between dithiocarbamate residue and *Stemphylium vesicarium* infection on pear fruit. *Crop Protect.* **1995**, *14*, No.4, 321-326. DOI: [https://doi.org/10.1016/0261-2194\(95\)00001-3](https://doi.org/10.1016/0261-2194(95)00001-3)
10. Hodgson J.R., Lee C-C. Cytotoxicity studies on dithiocarbamate fungicides. *Toxicol Appl. Pharmacol.* **1977**, *40*, No.1, 19-22. DOI: [https://doi.org/10.1016/0041-008X\(77\)90111-9](https://doi.org/10.1016/0041-008X(77)90111-9)
11. Rathore H.S., Ishratullah K., Varshney C., Varshney G., Mojumdar S.C. Fungicidal and bactericidal activity of metal diethyldithiocarbamate fungicides. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**, *1*, 75-81. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-008-9191-z>

COMPARISON AND SELECTION OF MEMBRANE MATERIAL FOR THE SUPERCAPACITORS, BASED ON AQUEOUS ELECTROLYTES

*O. Kaupbai, K. Maldybayev, T. Kan, M. Kiyatova, S. Kokhmetova, A. Kurbatov, F. Malchik**

*Center of Physical-Chemical Methods of Research and Analysis,
Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
E-mail: frodo-007@mail.ru*

Abstract. *Introduction* The development of new batteries, their components, and their control systems is an important task in our days. One of the most important parts of electrochemical current sources are electrodes (cathode and anode), electrolyte, membrane, and the corps itself. The membrane/separator is an important part of electrochemical energy storage devices such as supercapacitors and batteries. However, the transport processes, which limit the rate capability of the charge/discharge are more pronounced for the supercapacitors, which can be charged in seconds, unlike batteries; therefore, a more detailed selection of the material and porosity of the membranes is required for them. The purpose. Using the method of cyclic voltammetry to develop a method for assessing the contribution of additional membrane resistance. *Methodology.* Cyclic voltammetry at various scan rates (from 1 to 100 mV/s) has shown that at the low scan rates there is no significant contribution of the membrane to the overall electrochemical response, however, at the high scan rates, their significant effect is observed due to the additional resistance of transport processes in the electrolyte. *Results and discussion.* As a result of a comparative analysis of 4 membranes (commercial and that are available in a laboratory) it has been determined that the membrane based on PVdF has the least additional resistance in the concentrated solution of LiCl, while in the concentrated solution of NaClO₄TF4050 has the least additional resistance. *Conclusion.* In general, for preliminary electrochemical studies, the possibility of using not specialized membranes under certain conditions has been shown.

Key words: membrane, cyclic voltammetry, transport processes, membrane resistance, comparative analysis

<i>Kaupbai Olzhas</i>	<i>Master, Junior researcher; E-mail: rustyryan799@gmail.com</i>
<i>Maldybayev Kaiyrgali</i>	<i>Master, Junior researcher; E-mail: kaiyrgali.m.m@mail.ru</i>
<i>Kan Tatyana</i>	<i>Bachelor, Junior researcher; E-mail: tatyana.qan@gmail.com</i>
<i>Kiyatova Marzhan</i>	<i>Master, Junior researcher; E-mail: kiyatova20.05@mail.ru</i>
<i>KokhmetovaSaule</i>	<i>Master, Junior researcher; E-mail: tornatore@mail.ru</i>
<i>Kurbatov Andrei</i>	<i>Doctor of chemical sciences, Professor; E-mail: kurbatovap@gmail.com</i>
<i>Malchik Fyodor</i>	<i>PhD, Assoc. Professor, Head of the Laboratory of Electrochemical Productions; E-mail: frodo-007@mail.ru</i>

Citation: Kaupbai O., Maldybayev K., Kan T., Kiyatova M., Kokhmetova S., Kurbatov A., Malchik F. Comparison and selection of membrane material for the supercapacitors, based on aqueous electrolytes. *Chem. J. Kaz.*, **2023**, 4(81), 24-33. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2023-1.2710-1185.03>

СРАВНЕНИЕ И ПОДБОР МАТЕРИАЛА МЕМБРАНЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*О.Ш.Қауыпбай, Қ.М.Малдыбаев, Т.В.Кан, М.К.Киятова, С.Т.Кохметова,
А.П.Курбатов, Ф.И.Мальчик**

*Центр физико-химических методов исследования и анализа, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
E-mail: frodo-007@mail.ru*

Резюме: *Введение.* Разработка новых батарей, их комплектующих и систем их управления является важной задачей в наше время. Одними из важнейших частей электрохимических источников тока являются: электроды (катод и анод), электролит, мембрана и сам корпус. Мембрана/сепаратор является важным компонентом электрохимических накопителей энергии, таких как суперконденсаторы и батареи. Однако транспортные процессы, лимитирующие скоростные характеристики заряда/разряда, более выражены для суперконденсаторов, которые могут заряжаться за секунды, в отличие от батарей, поэтому к ним предъявляется более детальный подбор материала и пористости мембран. *Цель.* Методом циклической вольтамперометрии разработать способ оценки вклада дополнительного сопротивления мембраны. *Методология.* Циклические вольтамперные исследования при различных скоростях развертки (от 1 до 100 мВ/с) показали, что при низких скоростях развертки не наблюдается значительного вклада мембраны в общий электрохимический отклик, однако при высоких скоростях развертки наблюдается их значительное влияние, обусловленное дополнительным сопротивлением транспортных процессов в электролите. *Результаты и обсуждение.* В результате сравнительного анализа 4 мембран (коммерческих и тех, которые есть под рукой в лаборатории) определено, что наименьшим дополнительным сопротивлением обладает мембрана на основе PVdF в концентрированном растворе LiCl, а в концентрированном растворе NaClO₄ – TF4050. *Заключение.* В целом, для предварительных электрохимических исследований при определенных условиях показана возможность использования не специализированных мембран, а подручных фильтров.

Ключевые слова: мембрана, цикловольтамперометрия, транспортные процессы, сопротивление мембраны, сравнительный анализ

<i>Қауыпбай Олжас Шыңғысулы</i>	<i>Магистр химии, младший научный сотрудник</i>
<i>Малдыбаев Кайырғали Муратович</i>	<i>Магистр, младший научный сотрудник</i>
<i>Кан Татьяна Владимировна</i>	<i>Бакалавр химии, младший научный сотрудник</i>
<i>Киятова Маржан Қуанышбаевна</i>	<i>Магистр химии, младший научный сотрудник</i>
<i>Кохметова Сауле Талғатовна</i>	<i>Магистр химии, младший научный сотрудник</i>
<i>Курбатов Андрей Петрович</i>	<i>Доктор химических наук, профессор</i>
<i>Мальчик Федор Игоревич</i>	<i>PhD доктор</i>

1. Введение

Конденсаторы с запасанием заряда в двойном электрическом слое, известные также как суперконденсаторы, рассматриваются как одно из основных устройств для переработки и сбережения электрической энергии наряду с батареями и топливными элементами [1,2]. Суперконденсаторы могут быть использованы как самостоятельные устройства хранения/выделения энергии для электротранспорта, портативной электроники и др. [2], так и совместно с батареями при параллельном или последовательном подключении для компенсации мощности устройства. Основной отличительной характеристикой суперконденсаторов от

перезаряжаемых гальванических элементов является высокая удельная мощность, быстрое время заряда/разряда (до нескольких секунд) и высокий ресурс циклируемости (до 1000000 циклов) [3]. Тем не менее, суперконденсаторы по-прежнему страдают от низкой плотности энергии – малая емкость устройства. Конденсаторы с двойным электрическим слоем хранят энергию в приэлектродном слое (электрод/электролит) за счет электростатических сил, в то время как псевдоконденсаторы обладают другим механизмом хранения энергии. Это быстрая обратимая поверхностная Red/Ox реакция, однако удельные мощность и энергия суперконденсаторов и псевдоконденсаторов сопоставимы [4].

Как и любая электрохимическая система преобразования химической энергии в электрическую, суперконденсатор состоит из 5 основных элементов: катод, анод, мембрана, электролит и корпус устройства. Абсолютно все основные перечисленные компоненты важны и при недостаточной доработке могут лимитировать показатели всего устройства. Основное назначение мембраны — предотвращение электронного контакта между электродами с сохранением возможности ионного обмена. Однако в зависимости от типа суперконденсаторов мембрана может являться и барьером для проникновения определенного вида ионов из анодного пространства в катодное или наоборот.

Существует большое количество пористых материалов, способных выполнять роль мембраны для суперконденсаторов, однако основными коммерческими вариантами являются целлюлознобумажные, полимерные мембраны (полипропиленовые, полиэтиленовые, фторопластовые) и на основе стекловолокна [5]. Следует учитывать несколько ключевых факторов при выборе мембраны для суперконденсаторов: толщину, пористость, устойчивость на разрыв, смачиваемость электролитом, химическую стойкость в выбранном электролите. Толщина и пористость значительно влияют на мощностные показатели суперконденсатора, так как могут лимитировать скорость переноса ионов; малая толщина приведет к меньшему сопротивлению, а более высокая пористость будет способствовать быстрому переносу ионов между электродами.

Таким образом, выбор мембраны для суперконденсатора является ответственной задачей. Причем при исследовании непосредственно электродных материалов (катода или анода) необходимо быть уверенным, что мембрана не вносит отрицательного вклада в электрохимический отклик. Зачастую в лабораторных исследованиях электродных материалов суперконденсаторов при использовании разных электролитов не уделяют достаточного внимания выбору мембраны для суперконденсатора. Однако это может повлиять на электрохимический отклик при высоких скоростях развертки (циклическая вольтамперометрия (ЦВА)) или при испытании высокими токами (гальваностатический анализ (ГСА)).

В данной статье показан пример влияния мембраны и способ ее подбора для суперконденсатора методом ЦВА, а также возможность

использования подручных пористых материалов в качестве мембран для точных лабораторных испытаний суперконденсаторов.

2. Экспериментальная часть

В работе исследованы 4 вида мембран/сепараторов для суперконденсаторов на основе водных электролитов: целлюлозно-бумажный сепаратор TF4050 и VL100 (Nippon Kodoshi Corporation, Япония); фильтровальная бумага – синяя лента «ООО Мелиор XXI» (filter); фильтр на основе PVdF (Durapore® Membrane Filter, 0,45 мкм). Для испытания мембран использовали трехэлектродную ячейку типа «Т-cell» с постоянными компонентами ячейки, которые не должны вносить изменения в электрохимический отклик методом ЦВА. В качестве рабочего электрода выступал 2D материал $Ti_3C_2T_x$ «MXene», метод синтеза и основные физико-химические характеристики которого описаны в [6].

Вспомогательный электрод – углеродная ткань с избытком по емкости относительно рабочего электрода. Электрод сравнения – стандартный хлорсеребряный электрод (Ag/AgCl). В качестве электролита использовали насыщенные растворы LiCl (≈ 14 М) и NaClO₄ (≈ 10 М), которые зарекомендовали себя как водные электролиты для Li и Na источников тока с расширенным окном электрохимической стабильности (ОЭС), соответственно [7,8]. Все эксперименты для достоверности воспроизводились по 2 раза. Электрохимические испытания ЦВА были выполнены на приборе Biologic SP-300. Для исследования морфологии мембран был использован оптический микроскоп Leica DM 6000 M.

3. Результаты и обсуждение

Основная идея данной статьи – показать возможность использования обычных мембран/сепараторов для достоверных лабораторных испытаний материалов суперконденсаторов, а также показать способ сравнения вклада мембраны в электрохимический отклик методом ЦВА. Для этой цели были выбраны две коммерческие целлюлозно-бумажные мембраны, использующиеся для металл-ионных батарей на водной основе: TF4050 и VL100, а также обычная целлюлозно-бумажная фильтровальная бумага (далее – filter) и обычный мембранный фильтр на основе PVdF.

Толщины исследуемых мембран, измеренные микрометром, составляют 50, 80, 140 и 120 мкм для TF4050, VL100, filter и PVdF, соответственно. Структура целлюлозных мембран представлена волокнистой составляющей, которая и образует поры при перекрещивании волокон. Наименьшая толщина волокон до величины наноразмерных наблюдается для мембраны TF4050. Мембраны Filter и VL100 имеют более равномерные волокна с диаметром от 2 до 20 мкм (рисунок 1a,b,c). Морфологию и пористость PVdF фильтра не удаётся изучить при данном увеличении, однако производитель заявляет, что средний диаметр пор равен 450 нм (рисунок 1d).

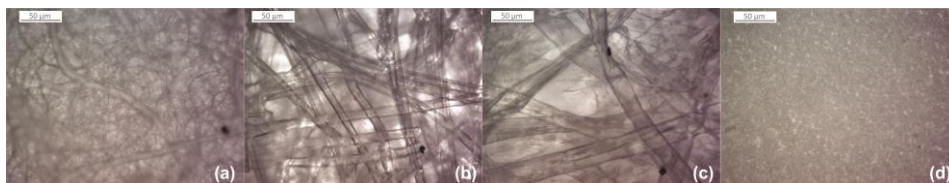


Рисунок 1– Микрофотографии исследуемых мембран, полученные на оптическом микроскопе: **a)** TF4050; **b)** VL100; **c)** filter; **d)** PVdF фильтр.

Вид циклической вольтамперной кривой материала $Ti_3C_2T_x$, как и многих электродных материалов обладающих механизмом накопления заряда в двойном электрическом слое, представляет собой прямоугольную форму [6,8,9]. Мембрана в данном случае играет роль сепаратора и не должна влиять на форму кривой при низких скоростях развертки, где диффузионные ограничения не выражены.

Однако при больших скоростях развертки (большие плотности тока), где диффузионные ограничения более выражены, мембрана может вносить дополнительное сопротивление движению сольватированных ионов от положительного электрода к отрицательному и наоборот. На рисунке 2 представлены графики ЦВА кривых материала MXene в трехэлектродной ячейке в электролитах LiCl и NaClO₄. При относительно медленной скорости развёртки (1 мВ/с) наблюдаются прямоугольные формы кривых и практически полная их сходимость вне зависимости от мембраны, что свидетельствует о несущественном вкладе мембраны в полное сопротивление электрохимической ячейки при таком режиме.

Два обратимых пика (-152 мВ катодный; + 172 мВ анодный), прослеживающиеся только в литий хлоридном электролите, соответствуют де/интекаляции десольватированных катионов лития, что приводит к резкому изменению межслоевого расстояния между пластинами MXene. Это необычное поведение позволяет внедриться дополнительному количеству ионов лития при положительных потенциалах, тем самым увеличивая количество запасенной энергии, что выражается в появлении дополнительных пиков на ЦВА кривой [10].

При увеличении скорости развертки более выражено проявляются транспортные ограничения в электролите, что выражается в уменьшении общей накопленной емкости в двойном электрическом слое и в изменении формы кривой, поскольку наблюдается сужение прямоугольной формы.

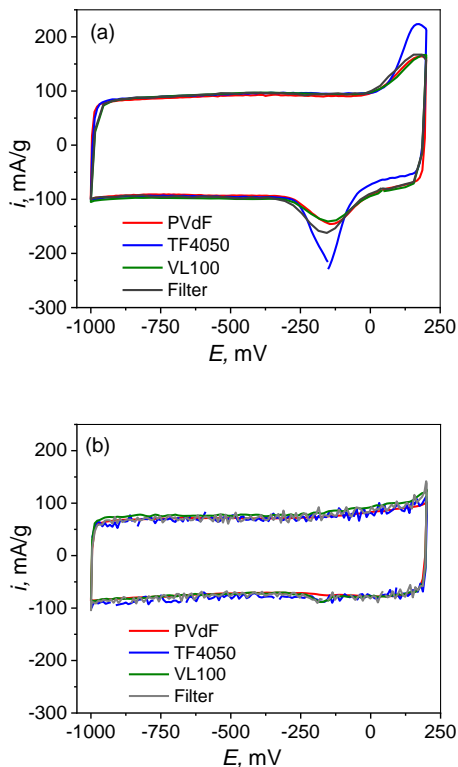


Рисунок 2 – ЦВА кривые материала MXene в концентрированных электролитах LiCl (а) и NaClO₄ (б), $v = 1$ мВ/с, 5^{ый} цикл.

Дополнительное сопротивление, накладывающееся при увеличении скорости развертки, из-за транспортных ограничений выражается в «сглаживании» углов прямоугольной формы ЦВА кривой [3,11] до практически эллипсоидной формы, как видно на примере материала MXenes мембраной PVdF в обоих электролитах (рисунок 3). ЦВА кривые с другими мембранами выглядят аналогичным образом, но полной сходимости в форме кривых с различными мембранами при высокой скорости развертки уже не наблюдается, также как в случае с малой скоростью развертки 1 мВ/с (рисунок 2), что обсуждено ниже.

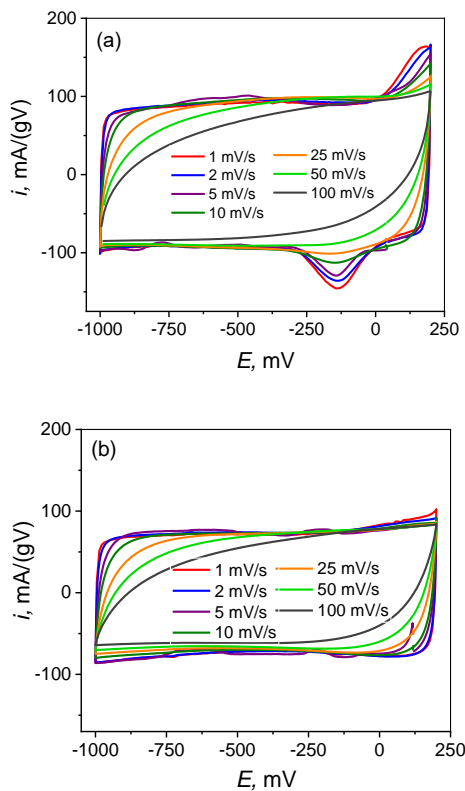


Рисунок 3 – ЦВА кривые материала МХене в концентрированных электролитах LiCl (а) и NaClO₄ (б) с мембраной PVdF при различных скоростях развертки.

Существенное различие в форме кривых наблюдается с 10 мВ/с и выше для различных мембран, объясняющееся различным вкладом в общее сопротивление процесса заряда в электролите. Лимитирование заряда/разряда двойного электрического слоя поверхности материала МХене при использовании различных мембран объясняется ионно-пропускной способностью мембран, зависящей не только от пористости и толщины, но и от возможных взаимодействий проходящих ионов с материалом мембраны (электростатические, адсорбционные и др.) Поэтому при использовании различных мембран при высокой скорости развертки мы можем наблюдать некоторый вклад дополнительного сопротивления (рисунок 4).

Из рассмотренных кривых на рисунке 4 видно, что мембрана на основе PVdF дает наименьший вклад в общее сопротивление в LiCl концентрированном электролите, в то же время она обладает худшими показателями в NaClO₄ электролите.

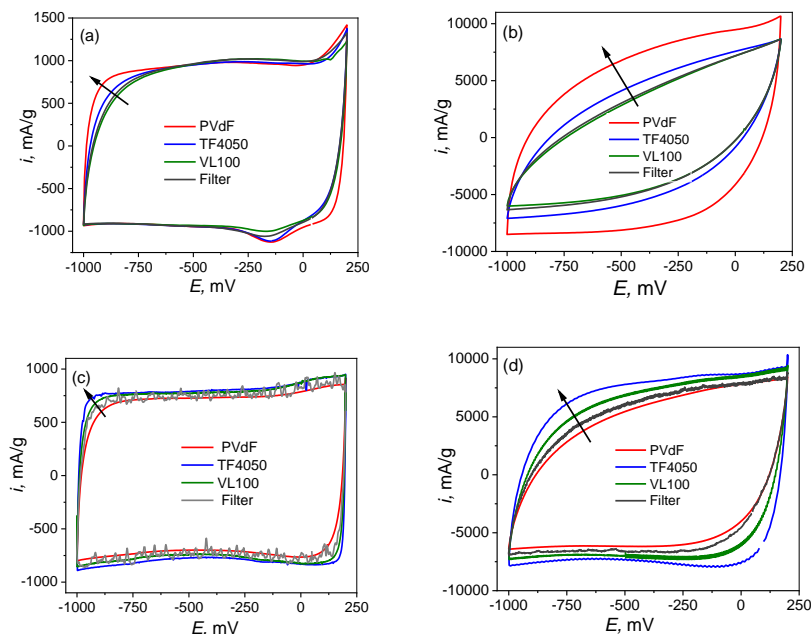


Рисунок 4 – ЦВА кривые материала MXene в концентрированных электролитах LiCl (а – 10 мВ/с; б – 100 мВ/с) и NaClO₄ (с – 10 мВ/с; д – 100 мВ/с) с различными мембранами, 5^{ый} цикл.

Увеличение вклада мембраны на основе PVdF в общее сопротивление при смене электролита может объясняться как различным взаимодействием Na⁺ и ClO₄⁻ ионов с материалом мембраны, так и их различной пропускной способностью в гидратированной форме через поры мембраны в сравнении с Li⁺ и Cl⁻.

Коммерческая мембрана TF4050 в литиевом электролите обладает немного большим сопротивлением по сравнению с PVdF, однако в натриевом электролите она имеет наилучшие показатели (рисунок 4, синяя кривая) поэтому, в нашем случае она является более универсальной. Мембраны VL100 и обычный фильтр (filter) имеют наихудшие показатели в литиевом электролите и средние показатели в натриевом электролите (относительно других выбранных мембран).

Исходя из проведенного исследования, можно с уверенностью сказать, что выбранные целлюлозно-бумажные мембраны, как коммерческие, так и обычный пористый фильтр, а также мембрана на основе PVdF пригодны для электрохимического исследования материалов суперконденсаторов при низких скоростях развертки методом ЦВА. Однако при исследовании скоростных характеристик заряда/разряда и для длительного циклирования необходимо использовать специализированные мембраны для металл-ионных батарей (на органической или водной основе), причем для каждого катиона будут свои требования для мембраны. Исследованная мембрана для

фильтрация на основе PVdF также пригодна в качестве сепаратора для детального исследования литий-ионных суперконденсаторов.

4. Заключение

В работе показан сравнительный анализ мембран для металл-ионных суперконденсаторов на водной основе. Показано, что вид мембраны существенно влияет на электрохимический отклик в связи с возрастанием влияния транспортных ограничений в электролите при высоких скоростях развертки или плотностях тока. Показано, что возможно использовать подручные мембраны как пористый целлюлознобумажный фильтр или фильтр на основе PVdF для предварительных электрохимических исследований материалов суперконденсатора при низких скоростях развертки, где мембраны не вносят существенного вклада. Фильтр на основе PVdF наиболее подходит для детальных исследований материалов суперконденсаторов в водном LiCl электролите.

Финансирование: Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP09058354).

Благодарности: Выражаем благодарность Nippon Kodoshi Corporation за предоставление мембран TF4050 и VL100.

Конфликт интересов: В работе отсутствует конфликт интересов между авторами.

СУЛЫ ЭЛЕКТРОЛИТТЕР НЕГІЗІНДЕГІ СУПЕРКОНДЕНСАТОРЛАРҒА ҚАЖЕТ МЕМБРАНА ҮШІН МАТЕРИАЛДЫ САЛЫСТЫРУ ЖӘНЕ ТАҢДАУ

*О.Ш.Қауыпбай, Қ.М.Малдыбаев, Т.В.Кан, М.К.Киятова, С.Т.Кохметова, А.П.Курбатов, Ф.И.Мальчик**

*Физика-химиялық талдау және зерттеу орталығы, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
E-mail: frodo-007@mail.ru*

Түйіндеме: *Kіріспе.* Портативті өнімдердің өсу қарқынына байланысты электромобильдерге сұраныстың артуы және тұтастай алғанда қалалардың энергия тұтынуының артуы жаңартылатын энергияны пайдалануды ынталандырды. Сондықтан жана аккумуляторларды, олардың құрамдас бөліктерін және оларды басқару жүйелерін жасау біздің заманымыздың маңызды міндеті болып табылады. Электрохимиялық ток көздерінің маңызды бөліктерінің бірі: электродтар (катод және анод), электролит, мембрана және дененің өзі. *Мақсаты.* Мембрана / сепаратор – бұл суперконденсаторлар мен батареялар сияқты электрохимиялық энергия қоймаларының маңызды құрамдас бөлігі. Алайда, аккумуляторлардан айырмашылығы бір секунд ішінде зарядтауға болатын суперконденсаторлар үшін зарядтың/разрядтың жылдамдық сипаттамаларын шектейтін тасымалдау процестері анағұрлым айқын, сондықтан оларға мембраналардың материалы мен кеуектілігін егжей-тегжейлі таңдау ұсынылады. *Мақсаты.* Жұмыста циклдік вольтамперометрия әдісімен мембрананың қосымша кедергісінің үлесін бағалау әдісі көрсетілген. *Нәтижелер.* Әр түрлі жайылу жылдамдығындағы (1-ден 100 мВ/с-қа дейін) циклдік вольтамперометрия зерттеулері төменгі жайылу жылдамдығында мембрананың жалпы электрохимиялық реакцияға айтарлықтай үлесі жоқ екенін көрсетті, алайда жоғары жайылу жылдамдығында олардың айтарлықтай әсері байқалады, ол электролиттегі тасымалдау процестерінің қосымша кедергісі. 4 мембрананы салыстырмалы талдау нәтижесінде: TF4050 және VL100 целлюлоза-қағаз сепараторы (Nippon Kodoshi Corporation, Жапония); сүзгі қағазы – "ООО melior XXI" жөк таспасы (filter); поливинилиденфторид негізіндегі сүзгі (PVdF) (Durapore ® Membrane Filter), PVDF негізіндегі

каныққан LiCl ерітіндідегі мембрана ең аз қосымша қарсылыққа ие екендігі анықталды, ал концентрацияланған ерітіндіде NaClO_4 – TF4050. Қорытынды. Жалпы, алдын-ала электрохимиялық зерттеулер үшін арнайы жасалған мембраналарды емес, белгілі бір жағдайларда импровизацияланған сүзгілерді қолдану мүмкіндігі көрсетілген.

Түйінді сөздер: мембрана, цикловольтамперометрия, тасымалдау процестері, мембраналық қарсылық, салыстырмалы талдау

Қауыпбай Олжас Шыңғысұлы	<i>Химия магистрі, кіші ғылыми қызметкер</i>
Малдыбаев Кайырғали Муратович	<i>Химия магистрі, кіші ғылыми қызметкер</i>
Кан Татьяна Владимировна	<i>Химия бакалаві, кіші ғылыми қызметкер</i>
Киятова Маржан Қуанышбаевна	<i>Химия магистрі, кіші ғылыми қызметкер</i>
Кохметова Сауле Талғатовна	<i>Химия магистрі, кіші ғылыми қызметкер</i>
Курбатов Андрей Петрович	<i>Химия ғалымдарының докторі, профессор</i>
Мальчик Федор Игоревич	<i>PhD доктор</i>

References

1. Poonam, Sharma K., Arora A., Tripathi S.K. Review of supercapacitors: Materials and devices. *J. Energy Storage*, **2019**, *21*, 801–825. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.01.010>
2. Sharma P., Kumar V. Current Technology of Supercapacitors: A Review. *J. Electron. Mater.* **2020**, *49*, 3520–3532. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-020-07992-4>
3. Abdel Maksoud M.I.A., Fahim R.A., Shalan A.E., AbdElkoudou M., Olojede S.O., Osman A.I., Farrell C., Al-Muhtaseb A.H., Awed A.S., Ashour A.H., Rooney D.W.. Advanced materials and technologies for supercapacitors used in energy conversion and storage: a review, *Springer International Publishing*. **2021**, *19*, 375–439. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01075-w>
4. Dubal D.P., Ayyad O., Ruiz V., Gómez-Romero P. Hybrid energy storage: The merging of battery and supercapacitor chemistries. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1777–1790. DOI: <https://doi.org/10.1039/c4cs00266k>
5. Ahankari S., Lasrado D., Subramaniam R. Advances in materials and fabrication of separators in supercapacitors. *Mater. Adv.* **2022**, *3*, 1472–1496. DOI: <https://doi.org/10.1039/D1MA00599E>
6. Malchik F., Shpigel N., Levi M.D., Mathis T.S., Mor A., Gogotsi Y., Aurbach D. Superfast high-energy storage hybrid device composed of MXene and Chevrel-phase electrodes operated in saturated LiCl electrolyte solution. *J. Mater. Chem. A*. **2019**, *7*, 19761–19773. DOI: <https://doi.org/10.1039/c9ta08066j>
7. Lee M.H., Kim S.J., Chang D., Kim J., Moon S., Oh K., Park K.Y., Seong W.M., Park H., Kwon G., Lee B., Kang K. Toward a low-cost high-voltage sodium aqueous rechargeable battery. *Mater. Today*. **2019**, *29*, 26–36. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.02.004>
8. Greaves M., Barg S., Bissett M.A. MXene-Based Anodes for Metal-Ion Batteries. *Batter. Supercaps*. **2020**, *batt.201900165*. DOI: <https://doi.org/10.1002/batt.201900165>
9. Vijayakumar M., Elsa G., Nirogi A., Navaneethan R., Sankar A.B., Karthik M. MXenes and their composites for hybrid capacitors and supercapacitors: a critical review, *Emergent Mater.* **2021**, *4*, 655–672. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42247-021-00204-7>
10. Wang X., Mathis T.S., Sun Y., Tsai W., Shpigel N., Shao H., Zhang D., Hantanasirisakul K., Malchik F., Balke N., Jiang D., Simon P., Gogotsi Y. Titanium Carbide MXene Shows an Electrochemical Anomaly in Water-in-Salt Electrolytes. *ACS Nano*. **2021**, *15*, 15274–15284. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c06027>
11. Mathis T.S., Kurra N., Wang X., Pinto D., Simon P., Gogotsi Y. Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1–13. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201902007>

TRANSPASSIVE AND ABNORMAL DISSOLUTION OF TITANIUM ELECTRODES IN HYDROFLUORIC ACID AQUEOUS SOLUTION

R.N. Nurdillayeva^{1*}, Sh.D. Abdukamalov¹, A. Bayeshov²

¹Khoja Akhmet Yassawi International Kazakh-Turkish University, Turkistan, Kazakhstan

²D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan

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

Abstract. *Introduction.* One of the urgent problems of electrochemistry is the reuse of the production waste of a relatively expensive metal – titanium, which is in demand in mechanical, aircraft, cosmonautics, nanotechnology, and other industries. *The purpose* of this work is to study the abnormal cathodic and transpassive anodic dissolution of titanium in a hydrofluoric acid solution. *Methodology.* The electrochemical dissolution of direct current polarized titanium in HF solution is shown. The electrode spaces are separated by an anion exchange membrane. The electrolysis has resulted in forming of titanium Ti^{4+} in the anode, while the cathode space has included Ti^{3+} due to titanium chemical dissolution. The influence of main electrochemical parameters has been studied. *Results and discussions.* The current efficiency of anodic dissolution has risen with an increase in the current density, its maximum value (82.5%) has been observed at 800 A/m². The current efficiency has been raised by changing the HF concentration from 0.1 to 0.6 mol/l, and its maximum value of 78% was observed at 0.6 mol/l. Titanium dissolves by forming Ti^{3+} along with Ti^{4+} in the anode with an increase in temperature. In this case, Ti^{4+} current efficiency decreases up to 48% while Ti^{3+} apparent current efficiency increases. With an increase in the electrolysis duration to 2.5, the current efficiency decreases to 47.6%. *Conclusion.* The kinetic parameters of the electrode process have been determined: reaction order (~1) and activation energy (55.34 kJ/mol). The value of the activation energy reveals that the reaction proceeds in the kinetic regime.

Keywords: electrolysis, titanium electrode, hydrofluoric acid, titanium fluoride, abnormal dissolution, transpassive dissolution.

Nurdillayeva Raushan Nurdillakzy

Candidate of Chemical Sciences, Professor, Head of Ecology and Chemistry Department;

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

Abdukamalov Shakhzad Dauletuly

Master student of Educational program 7M05324-Chemistry;

E-mail: shakhzad.abdukamalov@ayu.edu.kz

Bayeshov Abduali

Doctor of Chemical Science, Professor, Academician of the National Academy of Sciences of the RK;

E-mail: bayeshov@mail.ru

Citation: Nurdillayeva R.N., Abdukamalov Sh.D., Bayeshov A.. Transpassive and abnormal dissolution of titanium electrodes in hydrofluoric acid aqueous solution. *Chem.J. Kaz.*, 2023, 1(81), 34-43. (In Kaz.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2023-1.2710-1185.04>

ТИТАН ЭЛЕКТРОДТАРЫНЫҢ ФТОРСУТЕК ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ СУЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ТРАСПАССИВТІ ЖӘНЕ АНОМАЛЬДЫ ЕРУІ

Р.Н. Нұрділлаева¹, Ш.Д. Абдукамалов¹, А. Баешов²

¹Қожа Ахмет Яссауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан, Қазақстан

²Д.В.Сокольский атындағы Жанармай, Катализ және Электрохимия Институты АҚ,
Алматы, Қазақстан

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

Түйіндемe. *Кіріспе.* Машина жасау, авиатехника, ғарыш, нанотехнология және басқа да өнеркәсіп салаларында үлкен сұранысқа ие, салыстырмалы қымбат металл – титанның өндірістік қалдықтарын пайдаға асыру қазіргі таңда электрохимияның өзекті мәселелерінің бірі болып табылады. *Зерттеу мақсаты:* фторсутек қышқылының ерітіндісіндегі титан электродының анодтық аумақта транспассивті жағдайда және катодтық аумақта аномальды еруін зерттеу. *Әдістеме.* Тұрақты токпен поляризацияланған титан электродының HF ерітіндісіндегі электрохимиялық еруі көрсетілген. Электродтық кеңістіктер анионитті мембранамен бөлінді. Электролиз нәтижесінде Ti^{4+} иондары, ал катод кеңістігінде титанның химиялық еруіне байланысты Ti^{3+} иондары түзілетіні анықталды. *Нәтижелер және талдау.* Ток тығыздығын арттырғанда анодтық поляризацияланған титан еруінің ток бойынша шығымы артып, оның максималды мәні (82.5%) 800 A/m^2 ток тығыздығында байқалды. HF концентрациясын 0.1 - 0.6 моль/л аралығында өзгерткенде титан еруінің ток бойынша шығымы жоғарылап, оның максимал мәні 0.6 моль/л концентрацияда 78%-ды құрады. Температураны жоғарылатқанда анодтық аумақта титан электроды Ti^{4+} иондарымен қоса Ti^{3+} иондарын түзе еритіндігі анықталды. Бұл кезде Ti^{4+} иондарының ток бойынша шығымы 48%-ға дейін төмендеп, ал Ti^{3+} иондарының жорамал ток бойынша шығымы елеулі артатындығы көрсетілді. Электролиз ұзақтығын 2.5 сағатқа дейін арттырғанда ток бойынша шығымның 47.6%-ға дейін төмендейді. *Қорытынды.* Электродтық процестің кинетикалық параметрлері: реакция реттілігі (~1) мен активтендіру энергиясы (55.34 кДж/моль) анықталды. Активтендіру энергиясының мәні реакцияның кинетикалық режимде жүретінін көрсетеді.

Түйін сөздер: электролиз, титан электроды, фторсутек қышқылы, титан фториді, аномальды еру, транспассивті еру

<i>Нұрділлаева Раушан Нұрділлақызы</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты, профессор</i>
<i>Абдукамалов Шахзад Даулетұлы</i>	<i>7M05324-Химия білім беру бағдарламасының магистранты</i>
<i>Баешов Абдуәлі</i>	<i>Химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА Академигі</i>

1. Кіріспе

Титан – қиын балқитын, иілгіштігі жоғары, жеңіл металл. Темірге қарағанда 1.75 есе жеңіл, дегенмен титанның беріктігі темірдікіне қарағанда 4 есе жоғары, балқу температурасы 1668°C [1]. Қалыпты жағдайда ол титан диоксидінің қорғаныш пленкасымен қапталған, соның арқасында титан сілтілерден басқа көптеген орталарда коррозияға төзімді, дегенмен фторсутек қышқылының 1%-дық ерітіндісінің өзінде қарқынды ериді, бұл ерекшелік титанның фторид иондарымен кешенді қосылыстар түзуімен түсіндіріледі. Көптеген қышқылдарда, тіпті патша сұйығында ерімейді, фторидті қышқылды ортада TiF_3 түзе отырып ериді [2].

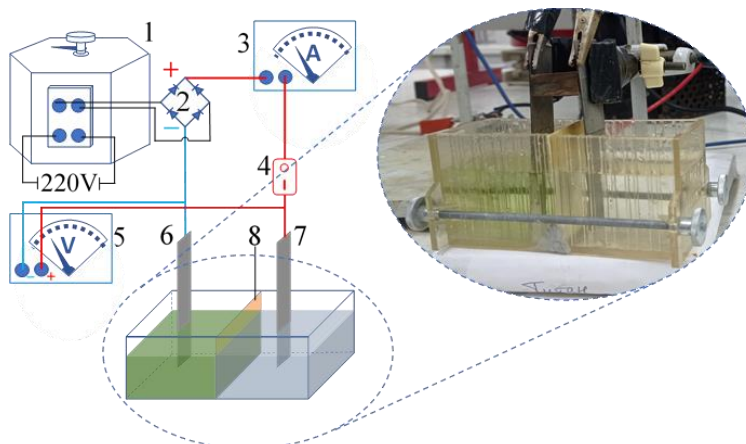
Титан табиғатта таралуы бойынша 9-орында. Жер қыртысындағы салмақ мөлшері 0.57% [3]. Табиғатта кең таралса да, қазіргі таңда оның қымбат металдар санатына енуінің себебі – титан өндірісі түрлі технологиялық қиындықтармен және үлкен шығындармен іске асырылады. Осы себепті титан қалдықтарын өңдеу және оларды пайдаға асыру – өзекті мәселелердің бірі. Бірақ қалдықтарды өңдеу біраз қиындықтар туғызады, себебі титанның балқу температурасы және агрессивті орталарға тұрақтылығы өте жоғары [4].

Титанның фторсутек қышқылды ортадағы электрохимиялық еруіне байланысты жұмыстар мен әдебиеттер жоқтың қасы, дегенмен басқа қышқылдармен қышқылданған фторидті ортадағы титанның анодтық еруі бойынша бірқатар жұмыстар бар [5-6]. Осы электрохимиялық еру нәтижесінде алынуы күтілетін титан фторидтерінің қасиеттеріне байланысты еңбектер де бар. Мысалы, Р. М. Джебасти және Р. Видия өз зерттеулерінде титан фторидтерінің механикалық қасиеттерін [7], ал, С. Канг TiF_3 және $TiCl_3$ ұнтақтарының сутегімен әрекеттесу белсенділігін жан-жақты зерттеген [8]. Сондай-ақ, титанның түрлі ортадағы анодтық еруінің заңдылықтарын зерттеу бойынша жүргізілген жұмыстар да бар [9-14]. Біздің алдыңғы зерттеулерімізді қарастыратын болсақ, күкірт қышқылымен қышқылданған калий бромиді ерітіндісінде анодты поляризацияланған титан еруінің ток бойынша шығымы 1.8%-дан аспайтыны анықталған [4]. Осы зерттеулер көтерген мәселе – титан қосылыстарын өндірістік қалдықтардан өндіру технологиясын жасау ізденісі. Ал, Ә. Б. Баешов пен оның шәкірттерінің титанға байланысты зерттеулерінің ғылыми жаңалығы – айнымалы токпен поляризацияланған титанның галогенидті ортада еруі [15, 16]. Дегенмен, титанның айнымалы токпен поляризациялануы кезіндегі процесстерді жақсы түсіну үшін тұрақты токпен поляризацияланған титанның еруін алдын-ала зерттеу қажеттілігі туындайды.

2. Эксперименттік бөлім

Титанның транспассивті анодтық еруінің ток бойынша шығымы (ТШ) мен электродтардың еру жылдамдығына (v) – ток тығыздығының (i), фторсутек қышқылы концентрациясының $[HF]$, электролиз ұзақтығының (τ) және ерітінді температурасының (t) әсері зерттелді. Анод және катод материалдары ретінде қалыңдығы 1 мм титан пластиналары қолданылды, әрқайсысының жеке ауданы – $1.27 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$. Электролиздің катодтық және анодтық кеңістіктерінде түзілетін иондардың араласуын болдырмау мақсатында электролиз кеңістігі анионитті мембранамен (МА-40, Ресей) бөлінді. Электролит ретінде фторсутек қышқылының сулы ерітіндісі қолданылды. Фторсутек қышқылының шынымен реакцияласу қабілетіне байланысты жұмыс пластикалық ұяшықта жүргізілді. Электролизді жүзеге асыру үшін тұрақты ток көзі ретінде SUNTEK 3000ВА (Қытай) зертханалық автотрансформаторына (ЛАТР) жалғанған КВРС5010 (Қытай) диодты көпіршесі пайдаланылды. Ток тығыздығын бақылап отыру үшін СА3020-2

(Ресей) амперметрі, кернеуді өлшеу мақсатында В7-78/2 (Тайвань) вольтметрі қолданылды (сурет 1). Электродтар салмағының өзгерісін анықтауда – Shimadzu AX-200 (Жапония) аналитикалық таразы қолданылды. Электролит ерітіндісіндегі Ti^{3+} иондарының мөлшерін анықтауда перманганатометриялық анализ әдісі [2], ал Ti^{4+} иондарын анықтауда фотоколориметриялық (КФК-3, Ресей) әдіс [17] қолданылды.

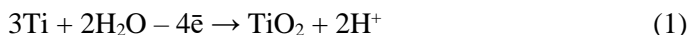


Сурет 1 – Электролиз құрылғысының принципіалды схемасы: 1 – ЛАТР, 2 – диодты көпірше, 3 – амперметр, 4 – кілт, 5 – вольтметр, 6 – катод, 7 – анод, 8 – анионитті мембрана.

3. Нәтижелер және талдау

Алдын-ала жүргізілген жан-жақты зерттеулер титан электродының анодтық аумақта транспассивті ери отырып, Ti^{4+} иондарын, катодты аумақта химиялық аномальды қарқынды еруі орын алып, Ti^{3+} иондарын түзетінін көрсетті. Катодты поляризацияланған титан электродының аумағындағы электролиттің күлгін-жасыл түсі (сурет 1) және анализ нәтижелері Ti^{3+} ионының түзілетінін көрсетеді. Анодты поляризацияланған титан электродының аумағындағы электролит түсінің өзгермеуі және анализ нәтижелері Ti^{4+} ионының түзілгенін көрсетті.

Анодтық кеңістікте қалыпты жағдайда Ti^{4+} ионы ғана анықталды. Анод бетінде TiO_2 түзіліп (1-реакция), транспассивті жағдайда еритіндігін көрсетеді, демек, бұл жағдайда титанның еруі титан диоксидін түзу стадиясы арқылы (электрохимиялық, сосын химиялық) іске асады (1, 2-реакциялар):

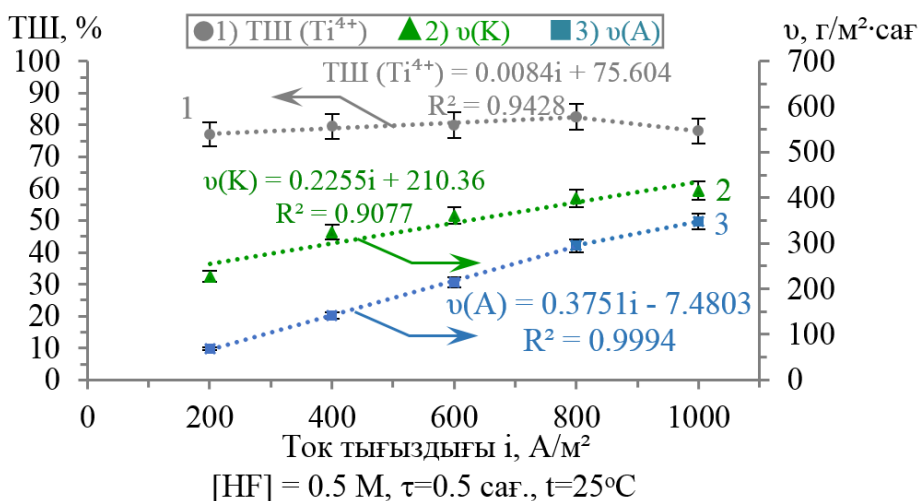


Ал, катодты поляризацияланған титанның оксидтік пленкасы тотықсызданып, оның химиялық еруі орын алады. Бұл химиялық еру

электролиз үрдісінде қосалқы реакция болып табылады, электродтардағы негізгі электрохимиялық үрдістер төмендегі теңдеулер бойынша жүреді (1 және 2-реакциялардың біріккен теңдеуі 3-реакцияда келтірілді). Осы кездегі катодтың қара түсі 4-реакцияда бөлінген сутектің титанмен әрекеттесіп титан гидридін түзуімен түсіндіріледі.

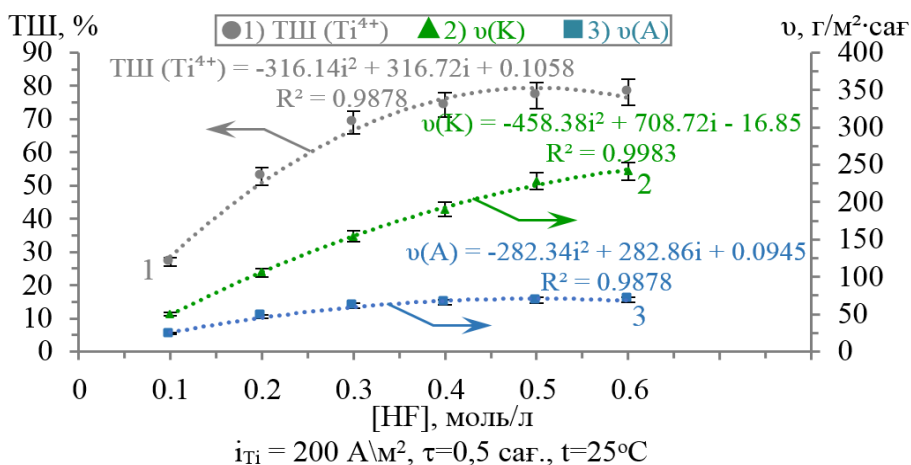


Титан электродтары 0.5 М фторсутекте тұрақты токпен поляризацияланып, ток тығыздығының анодтық ерудің ТШ мен электродтардың еру жылдамдығына әсері зерттелді (сурет 2). Ток тығыздығын 200-800 А/м² аралығында арттырғанда ТШ 77-82.5% аралығында баяу жоғарылады (1-қисық). ТШ < 100% болуы қосымша өнім – оттегінің бөлінуіне байланысты. $i < 200$ А/м² кезінде Ti^{3+} иондары да түзілді. Ал $i > 800$ А/м² кезінде ТШ төмендеді. Сондай-ақ, поляризацияланбаған (v^0) титан мен анодты $v(A)$ және катодты $v(K)$ поляризацияланған титанның 0.5 М фторсутектегі еру жылдамдықтары салыстырылды: $v^0 = 320$ г/м²·сағ., ток тығыздығын 200-1000 А/м² аралығында көтергенде $v(K)$ 228-416 г/м²·сағ. (2-қисық), ал $v(A)$ 69-349 г/м²·сағ. (3-қисық) аралығында артқан, бұл Тафель теңдеуі бойынша i жоғарылатқанда потенциалдардың теріс мәнге ығысуына байланысты.



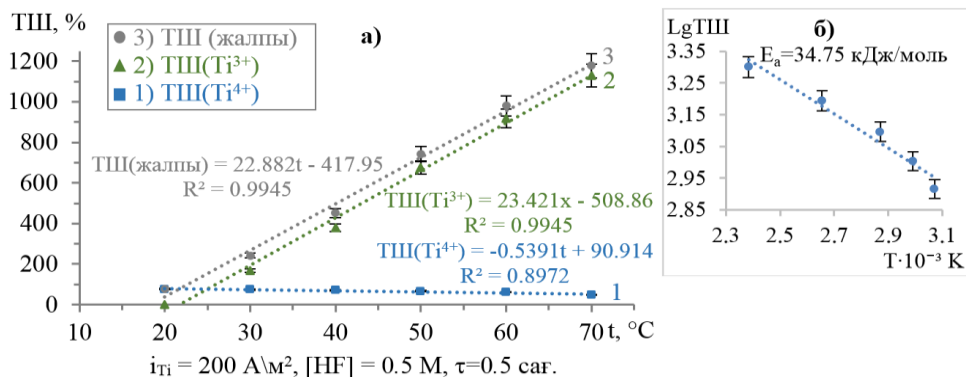
Сурет 2 – Титан электродтарының еру жылдамдығы мен анодтық еруінің ток бойынша шығымының ток тығыздығына тәуелділігі.

200 А/м² ток тығыздығында титан электродтарының еру жылдамдығы мен анодты ерудің ТШ-на *фторсутек қышқылы концентрациясының* әсері зерттелді (сурет 3). Концентрацияны 0.1-0.6 моль/л аралығында өзгерткенде титанның анодтық еруінің ТШ 27-ден 78%-ға (1-қисық), $v(K)$ 50-ден 241 г/м²·сағатқа (2-қисық), ал $v(A)$ 24-тен 70 г/м²·сағатқа дейін (3-қисық) артты. Фторсутек қышқылы концентрациясының артуы титанның еруі үшін қолайлы жағдай тудырады. Осы тәуелдікке сәйкес анодтық ерудің фторид иондары бойынша реттілігі 0.87-ге (~1) тең болатыны анықталды. Ал, фторсутектің концентрациясы 0.6 моль/л-ден жоғары болғанда, аз мөлшерде Ti^{3+} иондарының түзілгені байқалды, бұл титанның химиялық ерігенін көрсетеді.



Сурет 3 – Титан электродтарының еру жылдамдығы мен анодтық еруінің ТШ-ның фторсутек қышқылы концентрациясына тәуелділігі.

Ток тығыздығы 200 А/м², фторсутек қышқылының концентрациясы 0.5 моль/л кезіндегі анодтық ерудің ТШ мен электродтардың еру жылдамдығына электролит *температурасының* әсері зерттелді. Қалыпты жағдайда анодтық кеңістіктен Ti^{3+} иондары анықталған жоқ, температураны 25-70°C аралығында өзгерткенде анод Ti^{3+} иондарын түзе отырып, еру жылдамдығы 69-дан 1388 г/м²·сағатқа дейін артты. Ал катодтың еру жылдамдығы 228-ден 888 г/м²·сағатқа дейін жоғарылады. Анод кеңістігіндегі ерітіндінің анализі температураны жоғарылатқанда ерітіндіде бір уақытта Ti^{3+} және Ti^{4+} иондарының түзілетінін көрсетті. Температураны 25-70°C аралығында өзгерткенде Ti^{4+} иондарының түзілуінің ТШ 77%-дан 48%-ға дейін төмендеп (сурет 4 а, 1-қисық), ал Ti^{3+} иондарының жорымал ток бойынша шығымы 0%-дан 1130%-ға дейін (2-қисық) артты.



Сурет 4 – Фторсутек қышқылының сулы ерітіндісіндегі титанның анодтық поляризациялануының ТШ-ның температураға тәуелділігі.

Ток бойынша шығымның 100%-дан асуы титанның фторсутекте химиялық еруімен түсіндіріледі. Алынған мәліметтер негізінде анод ретінде қолданылған титан электродының еру процесінің активтендіру энергиясы есептелді, оның мәні 34.75 кДж/моль-ге тең болатыны анықталып, кинетикалық режимде жүретіні көрсетілді (сурет 4 б).

Ток тығыздығы 200 А/м², 0.5 М фторсутектегі титанның анодтық еруінің ТШ-на электролиз ұзақтығының әсері зерттелді. Электролизді 0.25-0.5 сағат аралығында жүргізгенде ТШ 65-тен 77%-ға дейін артып, одан әрі 2.5 сағатқа дейін жалғастырғанда 47.6%-ға дейін төмендеді. Бастапқыдағы ТШ жоғарылауы Ti⁴⁺ иондарының әсерінен электролит өткізгіштігінің артуымен, ал әрі қарай төмендеуі титанның еруіне ыңғайлы жағдай жасайтын фторсутек қышқылы концентрациясының реакция барысында азаюымен түсіндірілді. Сондай-ақ, электродтар арасындағы кернеудің бастапқыда экспоненциалды азайып (0.3 сағат ішінде 63 В-тан 14 В-қа дейін), сонан соң тұрақталатындығы (15±1 В) анықталды. Бұл титан иондарының концентрациясы жоғарылағанда өткізгіштіктің артуына байланысты.

4. Қорытынды

Фторсутек қышқылының сулы ерітіндісіндегі титанның анодтық еру заңдылығы және аномальды катодтық еру ерекшелігі көрсетілді. Титан анодының транспассивті еруінің ток бойынша шығымына негізгі параметрлердің әсері зерттелді. Электродтардың максималды еруі 1000 А/м² ток тығыздығында тіркеліп, олардың жылдамдығы $v(K) = 416 \text{ г/м}^2 \cdot \text{сағ.}$, $v(A) = 349 \text{ г/м}^2 \cdot \text{сағ.}$ болатыны анықталды. Дегенмен транспассивті анодтық ерудің ең жоғары ток бойынша шығымы (82.5%) 800 А/м² ток тығыздығында 0.5 М фторсутекте бөлме температурасында тіркелді, ток тығыздығын одан әрі арттырғанда ток бойынша шығымның төмендейтіні

байқалды. Ал, фторсутек қышқылының концентрациясын арттырғанда титанның үш валентті иондар түзе отырып еруі де қоса жүретіндігі анықталды. Сапалық және сандық талдау нәтижелері анодтық аумақта бөлме температурасында тек Ti^{4+} , ал жоғарғы температурада 96% Ti^{3+} және 4% Ti^{4+} иондарының түзілетіндігін көрсетті. Ал, катодтық аумақта титанның тек Ti^{3+} иондарын түзе еритіндігі анықталды. Электродит температурасын жоғарылатқанда, химиялық ерудің қосарлана жүруіне орай электродтың еруі күрт жоғарылады. Фторсутекті ортадағы титанның анодтық еруінің реакция реті ~1-ге тең болатыны және оның активтендіру энергиясының 34.75 кДж/моль екені анықталды.

Қаржыландыру: Зерттеу Қожа Ахмет Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университетінде ынталы ғылыми-зерттеу жұмыстарының шеңберінде жүргізілді (ҚР ҰМҒТСО тіркелген Мемлекеттік тіркелу нөмірі № 0120РКИ0185).

Мүдделер қақтығысы: Авторлар осы мақалада ашуды талап ететін авторлар арасында мүдделер қақтығысы жоқ деп мәлімдейді.

ТРАНСПАССИВНОЕ И АНОМАЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ТИТАНОВОГО ЭЛЕКТРОДА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Р.Н. Нурдиллаева¹, Ш.Д. Абдукамалов¹, А. Баешов²

¹Международный казахско-турецкий университет имени Ходжи Ахмеда, Туркестан, Казахстан

²АО Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан

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

Резюме. *Введение.* Одной из актуальных проблем электрохимии является повторное использование производственных отходов сравнительно дорогого металла – титана, востребованного в машиностроении, авиатехнике, космонавтике, нанотехнологии и в других отраслях промышленности. *Цель исследования:* изучение аномального катодного и транспассивного анодного растворения титанового электрода в растворе фтористоводородной кислоты. *Методы.* Показано электрохимическое растворение поляризованного постоянным током титанового электрода в растворе фтористого водорода. Электродные пространства разделены анионитовой мембраной. Установлено, что в результате электролиза в анодном пространстве образуются ионы Ti^{4+} , а в катодном пространстве – ионы Ti^{3+} вследствие химического растворения титана. *Результаты и обсуждение.* При увеличении значения плотности тока выход по току анодного растворения титана повышается, и его максимальное значение (82.5 %) наблюдается при плотности тока 800 А/м². При изменении концентрации HF от 0.1 до 0.6 моль/л выход по току возрастает, и его максимальное значение 78% наблюдалось при концентрации 0.6 моль/л. Установлено, что при повышении температуры титановый электрод растворяется, в анодном пространстве образуя ионы Ti^{3+} наряду с ионами Ti^{4+} . При этом выход по току ионов Ti^{4+} снижается до 48%, а кажущийся выход по току ионов Ti^{3+} значительно возрастает. При увеличении продолжительности электролиза до 2.5 выход по току снижается до 47.6%. *Заключение.* Определены кинетические параметры электродного процесса: порядок реакции (~1) и энергия активации (55.34 кДж/моль). Значение энергии активации указывает на протекание реакции в кинетическом режиме.

Ключевые слова: электролиз, титановый электрод, фтористоводородная кислота, фторид титана, аномальное и транспассивное растворение

Нурдиллаева Раушан Нурдиллакызы	Кандидат химических наук, профессор, Заведующая кафедрой Экология и химия
Абдукамалов Шахзад Даулетулы	Магистрант
Баешов Абдуали	Доктор химических наук, профессор, Академик НАН РК

Әдебиеттер тізімі

1. Леенсон И. А. *Большая энциклопедия химических элементов. Периодическая таблица Менделеева*. Москва, ОГИЗ; АСТ, **2014**, 168 с. ISBN 978-5-17-088424-7.
2. Никитина Н. Г., Гребенькова В. И. *Общая и неорганическая химия. В 2 частях. Ч. 2*. Москва, Юрайт, **2022**, 322 с. ISBN 978-5-534-04787-5 (ч. 2).
3. Росин И. В., Томина Л. Д. *Общая и неорганическая химия в 3 т. Т. 2. Химия s-, d- и f-элементов*. Москва, Юрайт, **2020**, 492 с. ISBN 978-5-534-02292-6 (т. 2).
4. Nurdillayeva R.N., Bayeshov A.B., Khabibullayeva Sh.H. Anodic dissolution of titanium in sulfuric acid bromide solutions. *News of NAS RK – series Chem. & Technol.*, **2020**, 1, № 439, 47-54. DOI: <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.6>
5. Amrutha M.S., Fasmin F. Ramanathan S. Effect of HF concentration on anodic dissolution of titanium. *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, 164, № 4, H188-H197. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0501704jes>
6. Mogoda A.S., Zohdy K.M. Electrochemical behavior of titanium in NaF solutions and characterization of oxide film formed on its surface. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2020**, 15, 8070-8085. DOI: <https://doi.org/10.20964/2020.08.16>
7. Jebasty R.M., Vidya R. Mechanical properties of multifunctional TiF₄ from first-principles calculations. *ACS Biomaterials. Sci. & Engin.*, **2019**, 5, № 4, 2001-2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsbmaterials.8b01391>
8. Kang S., Klebanoff L. E., Baker A. A., Cowgill D. F., Stavila V., Lee J. R. I., Nielsen M. H., Ray K. G., Liu Y. S., Wood B. C. Assessing the reactivity of TiCl₃ and TiF₃ with hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2018**, 43, № 31, 14507-14519. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.128>
9. Baehre D., Ernst A., Weißhaar K., Natter H., Stolpe M., Busch R. Electrochemical dissolution behavior of titanium and titanium-based alloys in different electrolytes. *18th CIRP Conference on Electro Physical and Chemical Machining*. Procedia CIRP 42, **2016**, 137-142. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.procir.2016.02.208>
10. Mohan L., Dennis C., Padmapriya N., Anandan C., Rajendran N. Effect of electrolyte temperature and anodization time on formation of TiO₂ nanotubes for biomedical applications. *Materials Today Commun.*, **2020**, 23, 101103. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101103>
11. Ocampo R.A., Dennis C., Padmapriya N., Anandan C., Rajendran N., Echeverría F.E. Effect of the anodization parameters on TiO₂ nanotubes characteristics produced in aqueous electrolytes with CMC. *Applied Surf. Sci.*, **2019**, 469, 994-1006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.097>
12. Winiarski J., Tylus W., Pawlyta M., Szczygieł B. Titanium anodization in deep eutectic solvents: The effect of anodizing time on the morphology and structure of anodic layers. *Appl. Surf. Sci.*, **2022**, 577, 151892. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151892>
13. Jayasree A. Ivanovski S., Gulati K. ON or OFF: Triggered therapies from anodized nano-engineered titanium implants. *J. Controlled Release*, **2021**, 333, 521-535. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2021.03.020>
14. Gulati K., Martinez R., Czerwinski M., Domanska M. M. Understanding the influence of electrolyte aging in electrochemical anodization of titanium. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2022**, 302, 102615. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102615>
15. Nurdillayeva R. N., Bayeshov A. B., Abdikerim A. Zh., Zhylysbayeva G. N. Electrochemical dissolution of titanium electrodes polarized by alternating current in a hydrobromic acid aqueous solution. *Chem. J. Kaz.*, **2022**, 1, № 77, 25-36. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-1/2710-1185.54>
16. Баешов А., Изтлеуов Г., Баешова С.А., Абдувалиева У. *Электрохимическое поведение молибдена, вольфрама и титана при поляризации нестационарными токами*. Монография, Шымкент, «Нұрлы бейне», **2020**, 316 с.
17. Никитина Н. Г., Борисов А. Г., Хаханина Т. И. *Аналитическая химия и физико-химические методы анализа*. Москва, Юрайт, **2020**, 394 с. ISBN 978-5-534-00427-4.

References

1. Leenson I. A. *Bol'shaya enciklopediya himicheskikh elementov. Periodicheskaya tablitsa Mendeleeva* [The great encyclopedia of chemical elements. Mendeleev's periodic table]. Moscow, OGIz: AST, **2014**, 168 p. (In Russ.). ISBN 978-5-17-088424-7
2. Nikitina N. G., Grebenkova V. I. *Obshaya I neorganicheskaya himiya. V 2 chastyah. Ch. 2.* [General and inorganic chemistry. In 2 parts. Part 2]. Moscow, Yurayt, **2022**, 322 p. ISBN 978-5-534-04787-5 (part 2). (In Russ).
3. Rosin I. V., Tomina L. D. *Obshaya I neorganicheskaya himiya v 3 t. T. 2. Himiya s-, d- i f- elementov.* [General and inorganic chemistry in 3 vol. Vol. 2. Chemistry of s-, d- and f-elements]. Moscow, Yurayt, **2020**, 492 p. ISBN 978-5-534-02292-6 (vol. 2). (In Russ.).
4. Nurdillayeva R. N., Bayeshov A. B., Khabibullayeva Sh. H. Anodic dissolution of titanium in sulfuric acid bromide solutions. *News of NAS RK – series Chem. & Technol.*, **2020**, 1, № 439, 47-54. DOI: <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.6>
5. Amrutha M.S., Fasmin F., Ramanathan S. Effect of HF concentration on anodic dissolution of titanium. *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, 164, № 4, H188-H197. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0501704jes>
6. Mogoda A.S., Zohdy K.M. Electrochemical behavior of titanium in NaF solutions and characterization of oxide film formed on its surface. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2020**, 15, 8070-8085. DOI: <https://doi.org/10.20964/2020.08.16>
7. Jebasty R.M., Vidya R. Mechanical properties of multifunctional TiF₄ from first-principles calculations. *ACS Biomaterials. Sci. & Engin.*, **2019**, 5, № 4, 2001-2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.8b01391>
8. Kang S., Klebanoff L.E., Baker A.A., Cowgill D.F., Stavila V., Lee J. R.I., Nielsen M.H., Ray K.G., Liu Y.S., Wood B.C. Assessing the reactivity of TiCl₃ and TiF₃ with hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2018**, 43, № 31, 14507-14519. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.128>
9. Baehre D., Ernst A., Weißhaar K., Natter H., Stolpe M., Busch R. Electrochemical dissolution behavior of titanium and titanium-based alloys in different electrolytes. *18th CIRP Conference on Electro Physical and Chemical Machining.* Procedia CIRP 42, **2016**, 137-142. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.procir.2016.02.208>
10. Mohan L., Dennis C., Padmapriya N., Anandan C., Rajendran N. Effect of electrolyte temperature and anodization time on formation of TiO₂ nanotubes for biomedical applications. *Materials Today Commun.*, **2020**, 23, 101103. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101103>
11. Ocampo R.A., Dennis C., Padmapriya N., Anandan C., Rajendran N., Echeverría F.E. Effect of the anodization parameters on TiO₂ nanotubes characteristics produced in aqueous electrolytes with CMC. *Applied Surf. Sci.*, **2019**, 469, 994-1006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.097>
12. Winiarski J., Tylus W., Pawlyta M., Szczygieł B. Titanium anodization in deep eutectic solvents: The effect of anodizing time on the morphology and structure of anodic layers. *Applied Surf. Sci.*, **2022**, 577, 151892. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151892>
13. Jayasree A., Ivanovski S., Gulati K. ON or OFF: Triggered therapies from anodized nano-engineered titanium implants. *J. Controlled Release*, **2021**, 333, 521-535. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2021.03.020>
14. Gulati K., Martinez R., Czerwinski M., Domanska M. M. Understanding the influence of electrolyte aging in electrochemical anodization of titanium. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2022**, 302, 102615. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102615>
15. Nurdillayeva R.N., Bayeshov A.B., Abdikerim A.Zh., Zhylysbayeva G.N. Electrochemical dissolution of titanium electrodes polarized by alternating current in a hydrobromic acid aqueous solution. *Chem. J. Kazakhstan*, **2022**, 1, № 77, 25-36. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-1/2710-1185.54>
16. Bayeshov A., Iztileuov G., Bayeshova S. A., Abduvaliyeva U. Elektrohimicheskoe povedenie molibdena, vol'frama i titana pri polyarizacii nestacionarnymi tokami. [Electrochemical behavior of molybdenum, tungsten and titanium upon polarization by nonstationary currents]. Monograph, Shymkent, "Nurly Beine", **2020**, 316 p. (In Russ)
17. Nikitina N.G., Borisov A.G., Khakhanina T.I. *Analiticheskaya himiya i fiziko-himicheskie metody analiza.* [Analytical chemistry and physico-chemical methods of analysis]. Moscow, Yurayt, **2020**, 394 p. ISBN 978-5-534-00427-4. (In Russ.).

INVESTIGATION OF THE WETTING EFFECT OF SURFACTANTS OF VARIOUS NATURE IN THE BITUMEN COMPOSITION

Yu.S. Byzova, A.N. Dyuryagina*, K.A. Ostrovnoi, T.A. Gorshkova, P.O. Savelyeva

M. Kozubayev North Kazakhstan University JSC, Petropavlovsk, Kazakhstan

E-mail: adyuryagina@inbox.ru

Abstract. *Introduction.* Asphalt concrete coverings are short-lived and are destroyed under the influence of the external factors. The insufficient degree of adhesion at the interface between the bituminous binder and the hard surface of the mineral material causes a low hydrophobicity of asphalt concrete coatings, which is the main cause of damage and premature wear of the roadway. *The purpose* is to establish the influence of various modifiers on the processes of wetting the surface of crushed stone with a bituminous composition, as well as to study the regularities of the influence of modifiers on the hydrophobicity of bituminous films. *The methodology* of this work included experimental determination of the wetting contact angle θ of a solid surface by the lying drop method at $T=298$ K. *Results.* Increasing the AC-2K content in bitumen from 0 up to has 1% reduced the contact wetting angle by 11.31° (relative to the base version without the modifier) to 114.35° . The AC-2 modifier contributes less to improving the wettability of the surface of the basic crushed stone with bitumen; with $C_m=1\%$, the contact wetting angle is reduced to 118.68° . The amino derivative AC-2K ($C_m=1\%$) has the greatest water-repellent effect among the studied modifiers, increasing the wetting edge angle up to 99.07° . *Conclusion.* The ultrasonic cavitation-derived AC-2K can be recommended for use in asphalt concrete coatings as an adhesive additive, which provides a good wetting effect of bitumen in relation to the surface of the mineral filler while also increasing the hydrophobicity of bitumen films.

Keywords: asphalt concrete coatings, bitumen, mineral fillers, modifiers, adhesion, wetting, hydrophobicity of bitumen films.

<i>Byzova Yuliya Sergeevna</i>	<i>Master of Chemical Sciences, PhD student, lecturer; E-mail: yuliyabyzovva@gmail.com</i>
<i>Dyuryagina Antonina Nikolayevna</i>	<i>Candidate of chemical sciences, associate professor, Head of Department of Chemistry and Chemical Technologies; E-mail: adyuryagina@inbox.ru</i>
<i>Ostrovnoi Kirill Aleksandrovich</i>	<i>Master of Chemical Sciences, senior lecturer; E-mail: kostrovnoy@mail.ru</i>
<i>Gorshkova Tatyana Aleksandrovna</i>	<i>Master student; E-mail: tanya.gorshkova.99@mail.ru</i>
<i>Savelyeva Polina Olegovna</i>	<i>Student; E-mail: polia.savielieva.01@gmail.com</i>

Citation: Byzova Yu.S., Dyuryagina A.N., Ostrovnoi K.A., Gorshkova T.A., Savelyeva P.O. Investigation of the wetting effect of surfactants of various nature in the bitumen composition. *Chem. J. Kaz.*, 2023, 1(81), 44-53. DOI: <https://doi.org/10.51580/2023-1.2710-1185.05>

1. Introduction

The most common type of road coverings are asphalt-concrete mixtures based on bitumen. One of the most important requirements for the road bitumen properties is a high adhesive ability, which allows the mineral filler particles to be retained. Furthermore, bitumen, which fills cracks on the surface of mineral particles, has water-repellent properties and prevents moisture from destroying the mineral structure of the material [1-2]. Inadequate adhesion at the interface between the bituminous binder and the hard surface of the mineral material causes low hydrophobicity of asphalt concrete coatings, which is the primary cause of roadway damage and premature wear [3]. The inability of bitumen to wet mineral material results in a low adhesion. This is especially true for acidic crushed stone [4].

Bitumen composition contains a variety of functional groups, allowing it to be modified with various additives. The addition of various modifying agents to bitumen can intensify the processes of wetting the solid surface with bitumen and increase the hydrophobicity of the surface, films formed by it [5-10].

Polymer additives are currently of great interest in terms of bitumen modification. This is primarily due to the fact that synthetic polymer material production is increasing at a rapid pace each year. Another important consideration is that the process of modifying bitumen imparts useful properties in the operation of road surfaces, which are typical of polymers: elasticity, ductility, strength, and resistance to aggressive environments [11-12]. Polymer-bitumen binders (PBB) have been widely used in advanced countries over the last 15-20 years; in Europe, this figure is around 20%, while in the US, it is around 15%. The use of PBB in the production of asphalt mixes extends the service life of coatings and lowers the cost of road repairing [13]. Meanwhile, Kazakhstan is rich in raw materials and has a large amount of petrochemical wastes, which allow for the synthesis of surface-active modifiers with the possibility of using them as cheap, effective, and competitive additives in bituminous compositions. The addition of modifiers to asphalt concrete coatings improves the performance characteristics such as frost and heat resistance, hydrophobicity, and strength. Adhesive polymer additives help to improve a binder distribution on the surface of the mineral filler [14-18].

Thus, the addition of modifying additives allows for fine-tuning of the hard surface wetting processes and influence of the hydrophobic properties of bituminous coatings.

The goal of this study has been to determine the effect of various modifiers on the wetting processes of bituminous compositions.

This has necessitated a research into the wetting processes of various mineral fillers, depending on the quantitative content of the polymer in the bitumen; - research into the regularities of the influence of modifiers on the hydrophobicity of bitumen films.

2. Experimental part

Viscous road bitumen of the BND 90/130 brand (GOST 22245-90) was used in the study. We used:

- mineral filler-crushed stone of two different types: acidic alaskite (red granite crushed stone) and basic dolomitized limestone (gray crushed stone);

- the following modifiers:

1. polyphenylsiloxane (PPS) (GOST11066-74);

2. diamine-derived surfactant AC-2, obtained by amination of cubic petrochemical residues KON-92 [19].

3. amino derivative of the surfactant AC-2K, synthesized, using the same method as AC-2, but with the addition of ultrasonic cavitation.

The surfactant AC-2 was prepared in accordance with TU 655-RK 05606434-001-2000 and the recommendations in the patent link [19]. The reaction of carbamide amination of cubic residues of KON-92 (a mixture of esters, organic acids, and alcohols) in the presence of glacial acetic acid was the basis for the synthesis. One part of glacial acetic acid was added to ten parts of KON-92. The reaction mixture was brought to a boil and held for 5 minutes. After that, 5 parts of urea were added. The mixture was separated in a dividing funnel after cooling (the target product was the upper fraction). AC-2K, a surfactant, was synthesized, using the same technological scheme, but with the addition of ultrasonic cavitation. The frequency was kept constant at 60 kHz.

The wetting contact angle, defined as the angle between the solid surface and the tangent at the point of contact of the three phases, was a criterion for experimentally determining a wetting capacity of the liquid (Figure 1 a, b).



Figure 1 – Images of a drop on a solid surface: a – a drop of water on a bitumen film; b-a drop of bitumen on the surface of crushed stone.

The lying drop method was used to measure the contact angles of wetting the surface of bitumen films with water. The effect of the additive concentration in bitumen on the wetting processes was investigated using an ACAM series device.

3. Results and Discussion

The quantitative contents of modifying additives have an effect on the wetting index of crushed stone of various types, as shown in Figures 2-3.

According to the results of the analysis, the surface of the crushed stone is lyophobic to bitumen. The edge angle on the surface of red granite rubble is 126.87° in the absence of modifiers in bitumen, and 125.66° in the case of gray rubble. The greatest wetting activity of the modifiers is demonstrated in relation to the basic nature's surface. Modifier concentrations of 1% account for the maximum wetting effect (the minima in Figure 2, curves 1, 2, 3). A comparison of the depth of the extremes at a given concentration ($C_m=1\%$) reveals that the greatest decrease occurs in the presence of AC-2K. Thus, increasing the AC-2K content in bitumen from 0 up to 1% has reduced the contact wetting angle by 11.31° (relative to the base version without the modifier) to 114.35° . The AC-2 modifier contributes less to improving the wettability of the surface of the basic crushed stone with bitumen; with $C_m=1\%$, the contact wetting angle is reduced to 118.68° . When modifying bitumen, PPS has recorded a significantly smaller decrease in the wetting contact angle at a higher concentration ($C_m=2\%$) - by 2.4° (from 125.66° up to 123.26°).

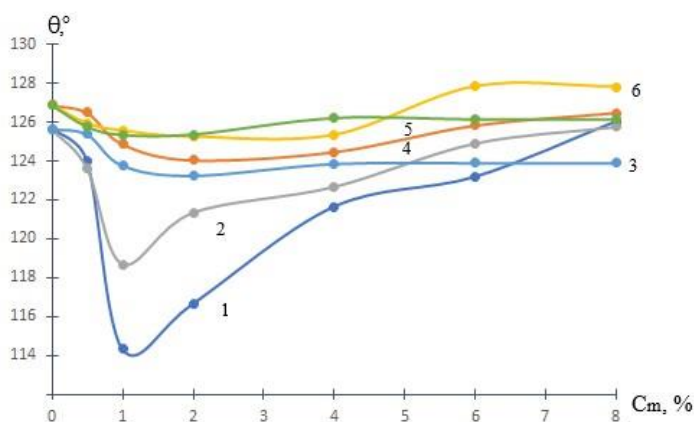


Figure 2 - The effect of the modifier concentration on the contact angle of wetting of the surface of crushed stone of basic (1, 2, 3) and acidic (4, 5, 6) nature: 1, 4 – AC-2K; 2, 5 – AC-2; 3, 6 – PPS.

Outside of these concentration zones ($C_m > 1\%$), there is a significant increase in θ for the composition of bitumen with two types of amino derivatives, as well as a significant decrease in wetting. As the concentration of AC-2K in the composition has increased (over 6%), the wetting contact angle begins to approach that of unmodified bitumen ($\theta = 126.02^\circ$ at $C_m = 8\%$). A similar phenomenon has been observed with an increase in θ in the AC-2K content of more than 6%. The addition of more than 2% of PPS to the bituminous composition had no effect on the wetting ability of the gray crushed stone surface.

The wetting activity of modifying additives has been lower in red granite rubble than in gray rubble (Figure 2, curves 4, 5, 6). Another feature of this surface is the leveling of the difference in the wetting activity between all modifiers, which has been established for the basic nature surface. When the

quantitative content of AC-2K in bitumen has changed within the same limits ($C_m=2\%$), the values of θ on the acidic surface has decreased only by 2.81° relative to the base version, which is four times less than the effect of the same modifier on the basic surface. The AC-2 modifier contributes to the reduction of the wetting contact angle to a lesser extent; the greatest reduction is achieved at $C_m=2\%$ ($\theta=1.63^\circ$).

The maximum wetting activity of PPS on the surface of red granite rubble has been observed when the modifier content in bitumen ranges from 2 to 4%. The wetting angle has decreased by a very small amount ($\theta=1.52^\circ-1.54^\circ$) in this zone of polyorganosiloxane concentration and has amounted to $125.35-125.37^\circ$. The linear sections of the wetting isotherms in the presence of the modifiers (Figure 2) have been approximated by an equation 1 of the form:

$$\cos\theta = z C_m + \cos\theta_0, \quad (1)$$

$\cos\theta_0$ – the cosine of the angle formed by the bituminous binder without a modifier;

z – constant.

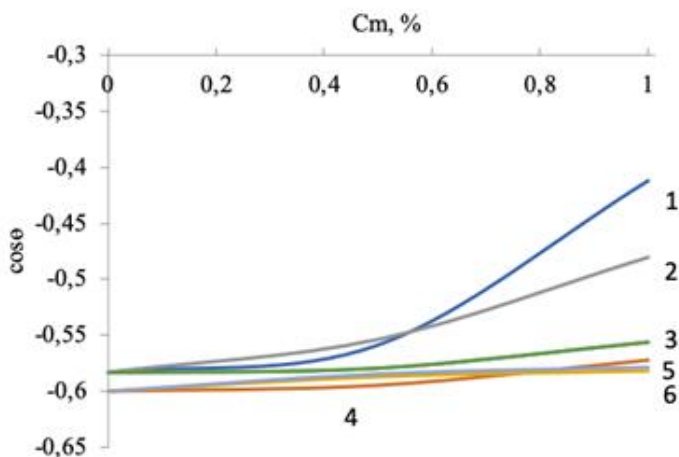


Figure 3 – The effect of the modifier concentration on the wetting index of basic (1, 2, 3) and acid (4, 5, 6) crushed stone: 1, 4 – AC-2K; 2, 5 – AC-2; 3, 6 – PPS.

When we differentiate equation (1), we get:

$$d\cos\theta/dC_m = z \quad (2)$$

Table 1 displays the corresponding z values.

Table 1 – The value of the wetting ability criterion of z additives in relation to the surfaces of the acidic and basic nature of crushed stone

Nature of crushed stone	AC-2	AC-2K	PPS
Gray crushed stone (plagiogranite)	0.103	0.17	0.027
Red crushed stone (alaskite)	0.018	0.028	0.021

According to the data analysis, the addition of AC-2K most effectively contributes to the reduction of surface tension at the interface between the phases “bituminous composition - gray crushed stone”. This is demonstrated by the composition's maximum wetting capacity, $d\cos\theta/dC_{AC-2K}=0.17$ (Table 1). The compensation of excess surface energy at the interface with gray crushed stone is lower in the AC-2 compositions than in the AC-2K compositions. The wetting ability of such compositions is $d\cos\theta/dC_{AC-2}=0.103$, which is 1.7 times less than the similar characteristics of bitumen modified by AC-2K. PPS has a negligible hydrophobic effect ($d\cos\theta/dC_{PPS}=0.027$). The effect of changing the surface tension at the interfacial boundary “bitumen-modifier-red crushed stone” is less pronounced for the same compositions. All additives have a similar bitumen wetting ability on the surface of red crushed stone (0.018-0.028), which is an order of magnitude lower than their ability to wet gray crushed stone.

In the absence of the modifiers, the contact angle of wetting the bitumen surface with water is 95.05° , according to experimental data (Figure 4). According to the well-known Young's equation [20], the surface is hydrophilic when $\theta=90^\circ$. If the surface tension at the bitumen-gas boundary (σ_{b-g}) is less than the surface tension at the bitumen-water boundary (σ_{b-w}) and $\theta>90^\circ$, water does not wet the surface of bitumen, indicating that bitumen has water-repellent properties. As a result, the bitumen surface ($\theta=95.05^\circ$) is located on the wettability/non-wettability boundary.

The addition of the surfactants to bitumen has resulted in an increase in the wetting contact angle in a narrow concentration region (Figure 4). AC-2K exhibits the greatest water-repellent effect with a low modifier concentration ($C_m=1\%$), with a value of θ , increased by 4.02° relative to the base version and totaling 99.07° . (Fig. 4, curve 1). A slight deterioration in the water-repellent properties of bituminous compositions and stabilization of wetting edge angle values have been observed outside of the specified concentration area. AC-2 has a lower contribution to the increase in hydrophobicity of bituminous films ($\Delta\theta=1.56^\circ$ at $C_m=1\%$). PPS has almost no effect on the hydrophobization of bituminous film surfaces (Figure 4, curve 3).

When the modifiers are introduced, the obtained wetting isotherms act as the detectors of changes in the intermolecular interactions within the bitumen structure. The formation of the mixed spatial structures in a narrow concentration range ($C_m\leq 1\%$) contributes to the weakening of the intermolecular interactions within the compositions, resulting in an increase in θ . As their concentrations rise further, the system becomes less discrete, resulting in a slight decrease and stabilization of the wetting contact angle.

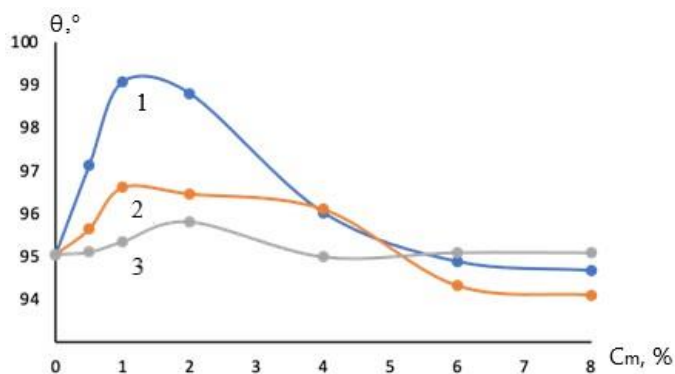


Figure 4 – The effect of the modifier concentration on the edge angle of wetting of bituminous films:
1 – AC-2K; 2 – AC-2; 3 – PPS.

Thus, the amino derivative AC-2K ($C_m=1\%$) has the greatest water-repellent effect among the studied modifiers, increasing the wetting contact angle to 99.07° .

4. Conclusion

The amino derivative AC-2K has been discovered to possess the greatest effect on the wetting processes of the mineral fillers and the hydrophobicity of bituminous films of the studied modifiers. The addition of 1% of AC-2K to bitumen has reduced the wetting angle by 11.31° (relative to the base version on the surface of the grey crushed stone) to 114.35° . Of the two varieties of amino derivatives, the one synthesized with ultrasonic cavitation shows the best wetting effect.

The water-repellent properties of the bituminous compositions are enhanced ($\Delta\theta=4.02^\circ$) in the narrow range of concentrations of the modifier AC-2K (with $C_m=1\%$).

The ultrasonic cavitation-derived AC-2K can be recommended for using in asphalt concrete coatings as an adhesive additive, which provides a good wetting effect of bitumen in relation to the surface of the mineral filler, while also increasing the hydrophobicity of bitumen films.

БИТУМ ҚҰРАМЫНДАҒЫ ӘР ТҮРЛІ СИПАТТАҒЫ БЕТТІК БЕЛСЕНДІ ЗАТТАРДЫҢ СУЛАНУ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

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

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

E-mail: adyuryagina@inbox.ru

Түйіндеме. *Kіріспе.* Асфальтбетон жабындары қысқа мерзімді және сыртқы факторлардың әсерінен жойылады. Битумды байланыстырғыш пен минералды материалдың қатты беті арасындағы интерфейсте адгезияның жеткіліксіз дәрежесі асфальтбетон жабындарының төмен гидрофобтылығын тудырады, бұл жол төсемінің зақымдануының және мерзімінен бұрын тозуының негізгі себебі болып табылады. Әр түрлі модификациялаушы агенттерді енгізу арқылы битум құрамын оңтайландыру қатты бетті битуммен сулау процестерін күшейтіп, ол түзетін беттік пленкалардың гидрофобтылығын арттыра алады. Бұл жұмыстың мақсаты – әртүрлі модификаторлардың қиыршық тастың бетін битуммен сулау процестеріне әсерін анықтау, сонымен қатар модификаторлардың битум пленкаларының гидрофобтылығына әсер ету заңдылықтарын зерттеу. *Методологиясы.* Бұл зерттеудің әдістемесі – $T=298$ К кезінде жатқан тамшы әдісімен қатты беттің θ сулануының шеткі бұрышын эксперименттік анықтауды қамтыды. *Нәтижелер.* Битумдағы АС-2К құрамының 0-ден 1%-ға дейін артуы сулануының шеткі бұрышын $11,31^\circ$ -қа (модификаторсыз негізгі нұсқамен салыстырғанда) $114,35^\circ$ -қа дейін азайтты. АС-2 модификаторы аз дәрежеде негізгі қиыршық тастың бетін битуммен ылғалдандыруды жақсартуға ықпал етеді; $C_m=1\%$ сулануының шеткі бұрышы $118,68^\circ$ дейін төмендейді. ПФС битумын өзгерту кезінде жоғары концентрацияда ($C_m=2\%$) сулануының шеткі бұрышының айтарлықтай аз төмендеуі байқалды – $2,4^\circ$ ($125,66^\circ$ – $123,26^\circ$). АС-2К амин туындысы ($C_m=1\%$) зерттелген модификаторлар арасында ең үлкен су өткізбейтін әсерге ие, сулануының шеткі бұрышын $99,07^\circ$ дейін арттырады. *Қорытынды.* Битумға 1% АС-2К енгізу ылғалдандыру бұрышын $11,31^\circ$ -қа (негізгі қиыршық тас бетіндегі негізгі нұсқаға қатысты) $114,35^\circ$ -қа дейін азайтты. Амин туындыларының екі түрінің ішінен ультрадыбыстық кавитация арқылы синтезделген түрі ең жақсы ылғалдандыру әсерін көрсетеді. Битум пленкаларының су өткізбейтін қасиеттері АС-2К модификатор концентрациясының тар диапазонында ($C_m=1\%$) жоғарылайды ($\Delta\theta=4,02^\circ$). АС-2К ультрадыбыстық кавитация арқылы алынған асфальтбетон жабындарында жабысқақ қоспа ретінде пайдалану ұсынылуы мүмкін, бұл битум пленкаларының гидрофобтылығын арттыра отырып, минералды толтырғыштың бетіне қатысты битумды сулаудың жақсы әсерін қамтамасыз етеді.

Түйінді сөздер: асфальтбетонды жабындар, битум, минералды толтырғыштар, модификаторлар, битум қабықшаларының адгезиясы, сулануы, гидрофобтылығы

<i>Бызова Юлия Сергеевна</i>	<i>Химия ғылымдарының магистрі, PhD докторант, оқытушы</i>
<i>Дюрягина Антонина Николаевна</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты, профессор</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>

ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАЮЩЕГО ЭФФЕКТА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В СОСТАВЕ БИТУМА

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

Некоммерческое акционерное общество «Северо-Казахстанский Университет имени Манаша Козыбаева», Петропавловск, Казахстан

E-mail: adyuryagina@inbox.ru

Резюме. *Введение.* Асфальтбетонные покрытия недолговечны и разрушаются под воздействием внешних факторов. Недостаточная степень адгезии на границе раздела между битумным вяжущим и твердой поверхностью минерального материала обуславливает низкую гидрофобность асфальтбетонных покрытий, что является основной причиной повреждения и преждевременного износа дорожного полотна. *Цель* данной работы - установить влияние различных модификаторов на процессы смачивания поверхности щебня битумом, а также изучить закономерности влияния модификаторов на гидрофобность битумных пленок. *Методология* данного исследования включала экспериментальное определение краевого угла смачивания θ твердой поверхности методом лежащей капли при $T=298$ К. *Результаты.* Увеличение содержания АС-2К в битуме с 0

до 1% уменьшило краевой угол смачивания контакта на 11,31° (по сравнению с базовой версией без модификатора) до 114,35°. Модификатор АС-2 в меньшей степени способствует улучшению смачиваемости поверхности основного щебня битумом; при $C_m=1\%$ угол смачивания уменьшается до 118,68°. Аминопроизводное АС-2К ($C_m=1\%$) обладает наибольшим водоотталкивающим эффектом среди изученных модификаторов, увеличивая угол смачивания до 99,07°. *Заключение.* Из двух разновидностей аминопроизводных та, которая синтезирована с помощью ультразвуковой кавитации, демонстрирует наилучший смачивающий эффект. Водоотталкивающие свойства битумных пленок повышаются ($\Delta\theta=4,02^\circ$) при узком диапазоне концентраций модификатора АС-2К (при $C_m=1\%$). Полученный с помощью ультразвуковой кавитации АС-2К может быть рекомендован для использования в асфальтобетонных покрытиях в качестве адгезивной добавки, которая обеспечивает хороший эффект смачивания битума по отношению к поверхности минерального наполнителя, одновременно повышая гидрофобность битумных пленок.

Ключевые слова: асфальтобетонные покрытия, битум, минеральные наполнители, модификаторы, адгезия, смачивание, гидрофобность битумных пленок

<i>Бызова Юлия Сергеевна</i>	<i>Магистр химических наук, PhD докторант</i>
<i>Дюрягина Антонина Николаевна</i>	<i>Кандидат химических наук, 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>

References

1. Wang H., Al-Qadi I.L., Faheem A.F., Bahia H.U., Yang S.H., Reinke G.H. Effect of Mineral Filler Characteristics on Asphalt Mastic and Mixture Rutting Potential. *Transp. Res. Rec.*, **2011**, 2208(1), 33-39. DOI: <https://doi.org/10.3141/2208-05>
2. Zhou S.B., Liu S., Xian Y. Effects of Filler Characteristics on the Performance of Asphalt Mastic: A Statistical Analysis of the Laboratory Testing Results. *Int. J. Civ. Eng.*, **2018**, 16, 1175-1183. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40999-017-0272-x>
3. Xie J., Wu S., Pang L., Lin J., Zhu Z. 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. Gronniger J., Wistuba M.P., Renken P. Adhesion in Bitumen-Aggregate-Systems. *Road Mater. Pavement Des.*, **2010**, 11(4), 881-898. DOI: <https://doi.org/10.1080/14680629.2010.9690311>
5. 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>
6. Memon A.M., Sutanto M.H., 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>
7. Joohari, I. B., Giustozzi, F. Effect of different vinyl-acetate contents in hybrid SBS-EVA modified bitumen. *Constr. Build. Mater.*, **2020**, 262, 120574. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120574>
8. Pyshyev S., Gunka V., Grytsenko Yu., Shved M., Kochubei V. Oil and gas processing products to obtain polymers modified bitumen. *Int. J. Pavement Res. Technol.*, **2017**, 10(4), 289-296. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijprt.2017.05.001>
9. Schaur A., Unterberger S.H., Lackner R. Impact of molecular structure of PP on thermorheological properties of polymer-modified bitumen. *Constr. Build. Mater.*, **2021**, 287, 122981. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122981>
10. Feng Zh., Zhao P., Li X., Zhu L. Preparation and properties of bitumen modified with waste rubber pyrolytic carbon black. *Constr. Build. Mater.*, **2021**, 282, 122697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122697>
11. Kishchynskyi S., Nagaychuk V., Bezuglyi A. Improving Quality and Durability of Bitumen and Asphalt Concrete by Modification Using Recycled Polyethylene Based Polymer Composition. *Procedia Eng.*, **2016**, 143, 119-127. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.016>
12. Zhu J., Birgisson B., Kringos N. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges.

Eur. Polym. J., **2014**, *54*, 18-38. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.02.005>

13. Ушакова И. Стратегия продвижения битумных материалов «Газпромнефти» за рубежом. *Сибирская нефть*, **2015**, *120*, 11-15. DOI: <https://www.gazprom-neft.ru/files/journal/SN120.pdf> (accessed on 7 January 2023).

14. Rossi O.C., Teltayev B., Angelico R. Adhesion Promoters in Bituminous Road Materials: A Review. *Appl. Sci.*, **2017**, *7*, 524. DOI: <https://doi.org/10.3390/app7050524>

15. Trejbal J., Valentova T., Nezerka V., Semerak P. Mechanical and image analysis of adhesion between mineral aggregate and bituminous binder. *Acta Polytech. CTU Proc.*, **2020**, *26*, 112–116. DOI: <https://doi.org/10.14311/APP.2020.26.0112>

16. Munera J.C., Ossa E.A. Polymer modified bitumen: Optimization and selection. *Mater. Des.*, **2014**, *62*, 91-97. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.05.009>

17. Rossi O.C., Spadafora A., Teltayev B., Izmailova G., Amerbayev Ye., Bortolotti V. Polymer modified bitumen: Rheological properties and structural characterization. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **2015**, *480*, 390-397. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.02.048>

18. Cui S., Blackman B.R., 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>

19. Патент РК 1466. Способ получения ингибиторов кислотной коррозии металлов. Болатбаев К.Н., Нурушов А.К., Корытина О.Г., **2004**. DOI: <http://gosreestr.kazpatent.kz/Invention/Details?docNumber=135848> (Accessed on 7 January 2023).

20. Jiang H., Muller-Plathe F., Panagiotopoulos A.Z. Contact angles from Young's equation in molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, **2017**, *147*, 084708. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4994088>

SELECTIVE SORBENTS BASED ON DIAMINODICYCLOHEXYLCROWN ETHERS

M.K. Kurmanaliev¹, N.A. Bektenov^{2,3}, K.A. Sadykov^{2,3*}

¹Almaty Technological University JSC, Almaty, Kazakhstan

²A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences JSC, Almaty, Kazakhstan

³Kazakh National Pedagogical University named after Abay, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: kanat.sadykov.80@bk.ru

Abstract: *Introduction.* Macromolecules with crown ether groups are a fundamentally new type of sorbents, whose active centers are ligands, which retain electrical neutrality in the process of simultaneous binding of cations, anions, or organic compounds. *The purpose* of this work is to create new selective sorbents based on diaminodicyclohexylcrown ethers, and to study their complexing properties with respect to alkali metal ions. *Methodology.* To study the composition and properties of the products of the synthesis of crown ether-containing sorbents, chemical and physicochemical methods of analysis have been used: infrared spectroscopy, atomic absorption spectrophotometry. *Results and discussion.* Under the chosen conditions, when using diaminodicyclohexyl-18-crown-6, polycrown ethers have been obtained with a content of crown ether grains of 1.42 mmol/g, when using diaminodicyclohexyl-24-crown-8, the content of macrocyclic groups was 1.24 mmol/g. The extraction of alkali metals under the static conditions by grafted sorbents based on various macrocycles has been studied. The high values of the distribution coefficients of alkali metals (Na⁺, K⁺, Cs⁺) by the synthesized sorbents in an acidic medium have been shown. *Conclusion.* It is known that the amino group promotes the formation of a polymer, which swells in water. It has been noted that the use of sorbents, based on polymers, which swell in water when metal salts are removed from the aqueous medium, leads to an increase in the sorption capacity of the sorbents by facilitating an access of metal ions in water to the active areas of the immobilized sorbent.

Keywords: polymeric sorbents, sorption, crown ethers, selectivity, copolymer of styrene and divinylbenzene

**Kurmanaliev Musrepbek
Kurmanalievich**

*Doctor of Chemical Sciences, Professor; E-mail:
mkk@mail.ru*

Nesiphan Abzhaparovich Bektenov

*Doctor of Chemical Sciences, Professor; E-mail:
bektenbna@gmail.com*

Kanat Amirkulovich Sadykov

Master of Chemistry; E-mail: kanat.sadykov.80@bk.ru

Citation: Kurmanaliev M.K., Bektenov N.A., Sadykov K.A. Selective sorbents based on diaminodicyclohexylcrown ethers. *Chem.J. Kaz.*, **2023**, 4(81), 54-63. (In Kaz.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2023-1.2710-1185.06>

ДИАМИНОДИКЛОГЕКСИЛКРАУН-ЭФИРЛЕР НЕГІЗІНДЕ СЕЛЕКТИВТІ СОРБЕНТТЕР

М.Қ. Құрманалиев¹, Н.А. Бектенов^{2,3}, Қ.А. Садыков^{2,3}*

¹ Алматы технологиялық университеті АҚ, Алматы, Қазақстан

² «Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

³ Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

*E-mail: kanat.sadykov.80@bk.ru

Түйіндемe. *Кіріспе.* Краун-эфир топтары бар макромолекулалардың белсенді орталықтары катиондардың, аниондардың немесе органикалық қосылыстардың бір мезгілде байланысу процесінде электрлік бейтараптығын сақтайтын лигандтар болып табылатын сорбенттердің принципті жаңа түрін білдіреді. Бұл жұмыстың мақсаты диаминодициклогексилкраун-эфирлер негізінде жаңа селективті сорбенттер жасау және олардың сілтілік метал иондарына қатысты комплекс түзу қасиеттерін зерттеу. *Әдістемесі.* Құрамында краун-эфирі бар сорбенттерді синтездеу өнімдерінің құрамы мен қасиеттерін зерттеу үшін химиялық және физика-химиялық талдау әдістері: инфракызыл спектроскопия, атомдық - абсорбциялық спектрофотометрия әдістері қолданылды. *Нәтижелер және талқылау.* Циклоолифатты краун-эфирлерді стирол мен дивинилбензолдың макрокеуекті хлорметилденген сополимеріне химиялық егу жүргізілді. Таңдалған шарттарда диаминодициклогексил-18-краун-6 пайдаланған кезде 1,42 ммоль/г краун-эфир тобы бар поликраун-эфирлер алынды, диаминодициклогексил-24-крон-8 қолданғанда макроциклдік топтардың мөлшері 1,24 ммоль/г болды. Әртүрлі макроциклдер негізінде егілген сорбенттер арқылы статикалық жағдайда сілтілі металдарды сорбциялау зерттелді. Қышқыл ортада синтезделген сорбенттермен сілтілік металдардың (Na⁺, K⁺, Cs⁺) таралу коэффициенттерінің жоғары мәндері көрсетілген. Диаминодициклогексил-18-краун-6 және диаминодициклогексил-24-краун-8 негізіндегі сілтілі металл иондарына арналған жаңа селективті сорбенттер алынды. Әртүрлі макроциклдер негізінде егілген сорбенттермен статикалық жағдайда сілтілі металдарды бөліп алу зерттелді. *Қорытынды.* Құрамында краун эфирлері бар сулы ерітінділерден металл иондарын алу тиімділігіне амин топтарының болуы әсер етеді. Амин тобының суда ісінетін полимерді өндіруге ықпал ететіні белгілі. Металл тұздарын сулы ортадан шығару кезінде суда ісінетін полимерлер негізіндегі сорбенттерді қолдану судағы металл иондарының иммобилизацияланған сорбенттің белсенді жерлеріне жетуін жеңілдету есебінен сорбенттердің сорбциялық қабілетінің жоғарылауына әкеледі. Әртүрлі макроциклдер негізінде егілген сорбенттермен статикалық жағдайда сілтілі металдарды бөліп алу зерттелді. Сонымен қатар қышқылдық ортада синтезделген сорбенттер бойынша сілтілік металдардың таралу коэффициенттерінің жоғары мәндері көрсетілген.

Түйін сөздер: полимерлік сорбенттер, сорбция, краун-эфирлер, селективтілік, стирол және дивинилбензол сополимері

Құрманалиев Мүсірәпбек Құрманәліұлы Химия ғылымдарының докторы, профессор

Бектенов Несіпхан Абжапарович Химия ғылымдарының докторы, профессор

Садыков Қанат Амиркулович Химия магистрі

1. Кіріспе

Соңғы жылдары өзінің ерекше құрылымына байланысты краун эфирлері химияның көптеген саласында қолдану аясы кеңейюде. Атап айтқанда дәрі-дәрмектерді жеткізуде, еріткіштерді шығаруда, косметика өндірісінде, материалтану, катализ, бөлу, сорбциялық қасиеті бар сорбенттер шығару және органикалық синтезде кеңінен қолданылуда. Бұл қосылыстардың басты ерекшелігі - олардың әртүрлі органикалық және бейорганикалық катиондары бар селективті және тұрақты кешендер түзу

қабілеті. Сондықтан краун эфирлері газ хроматографиясында стационарлық фаза ретінде пайдаланылуы мүмкін, сонымен қатар олар сілтілі және сілтілі жер металдарының катиондарын анықтау және бөлу үшін катиондық хроматография және сорбция үшін құнды болып табылады [1-5].

Макроциклді полиэфирлердің, атап айтқанда, краун-эфирлердің ерекше физика-химиялық қасиеттері бар, өйткені олар сілтілі металдар тұздарымен комплекс түзуге, әлсіз полярлы органикалық еріткіштерде аз еритін тұздардың ерігіштігін жоғарылатуға, сондай-ақ әртүрлі полярлық ерітінділердегі иондық жұптардың күйін өзгертуге қабілетті [6-8].

Полиэфирлік макроциклдердің сілтілі және сілтілі-жер металдарының катиондарына қатысты комплекс түзу қабілеті жоғары. Оларды тиімді бөліп шығаруда белгілі бір металдар үшін селективті краун-эфирлер негізіндегі сорбенттерді қолдану бұрыннан бері ұсынылған. Оларды қолдану талдау схемасын айтарлықтай жеңілдетеді және күрделі құрамды ерітінділерден металл катионын бөліп алуға мүмкіндік береді [9-12].

Құрамында краун-эфирлері және олардың аналогтары бар полимерлік сорбенттерді алу әдістерін екі үлкен топқа бөлуге болады. Сілтілік метал иондарын селективті сорбциялық концентрациялау үшін коваленттік байланыссыз дициклогексил-18-краун-6 және оның туындылары [13, 14] негізіндегі бірқатар сорбенттер алынды, алайда олардың айтарлықтай кемшіліктері бар. Ең алдымен, бұл дициклогексил-18-краун-6-ның суда жеткілікті жоғары ерігіштігі, оның сорбциялық жүйеден шайылуына әкеледі.

Бұл жұмыстың мақсаты диаминодициклогексил-18-краун-6 және диаминодициклогексил-24-краун-8 негізінде жаңа селективті сорбенттер жасау және олардың сілтілік металл иондарына қатысты комплекс түзу қасиеттерін зерттеу болып табылады.

2. Тәжірибелік бөлім

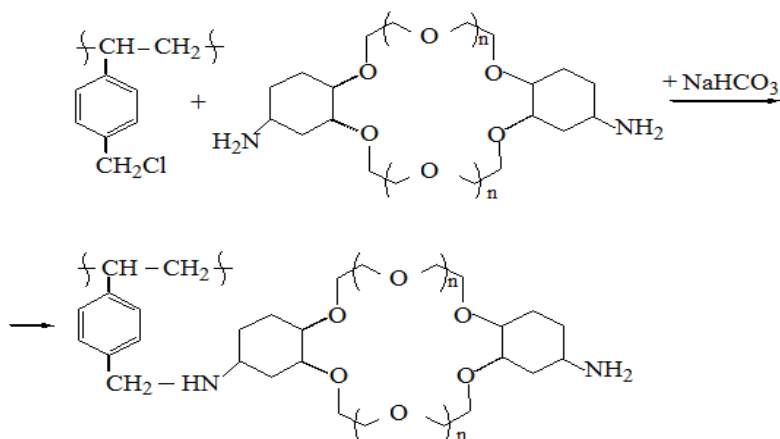
[7] жұмыстағы әдіске сәйкес диаминодициклогексил-18-краун-6 (ДАДЦГ18К6) және диаминодициклогексил-24-краун-8 (ДАДЦГ24К8) алынды. Құрамында 18,4% хлор бар стирол мен дивинилбензолдың (ХМС, 8% дивинилбензол) хлорметилденген сополимері қолданылды. Циклоалифатты краун-эфирлердің амин туындыларының ХМС-мен әрекеттесуі диоксанды ортада NaHCO_3 қатысуымен 90°C 8 сағат бойы полимер: краун қосылыс тең 1:1 молярлық қатынасында араластыра отырып жүргізілді. Алмасу сыйымдылығы азот мөлшерінен және [13] жұмыста сипатталған әдіс бойынша анықталды. Na, K, Cs иондарының сорбциялану процесін зерттеу бөлме температурасында араластыра отырып, нитрат тұздарының сулы ерітінділерінен статикалық жағдайда жүргізілді. Сорбция кинетикасы шектеулі ерітінді көлемі әдісімен зерттелді. Металл иондарының ағымдағы концентрациясы (Ст) «Квант-2» атомдық - абсорбциялық спектрофотометрінде анықталды. Таралу коэффициенті мына формула бойынша есептелді:

$$K_T = \frac{C_0 - C}{C} \cdot \frac{V}{m}$$

мұндағы C_0 – бастапқы ерітіндідегі сілтілік металдар концентрациясы, мг/л;
 C – сорбциядан кейінгі ерітіндідегі сілтілік металдар концентрациясы, мг/л;
 V – сорбцияға алынған бастапқы ерітіндінің көлемі, мл; m – сорбцияға алынған сорбенттің массасы, г, ИҚ – спектрлері КВг таблеткаларында Vector-22 Фурье-спектрометрінде жазылып алынды.

3. Нәтижелер мен талқылау

Қол жетімді синтетикалық полимерлердің алуан түрлілігі олардың краун-эфирлерді иммобилизациялау үшін тасымалдаушылар ретінде кеңінен қолданылуын қамтамасыз етеді [13-15]. Құрамында 18,4% хлор бар стирол мен дивинилбензолдың (8% дивинилбенол) макрокеуекті сополимерін (ХМС) қолдандық. Құрамында краун-эфирі бар сорбенттерді синтездеу үшін біз бірінші рет алған алициклді диаминодициклогексилкраун-эфирлері ерекше қызығушылық тудырады, өйткені оның ең жоғары электрон беру қабілеті бар [7]. ХМС-дің көрсетілген краун-эфирлерімен әрекеттесу реакциясы келесі схема бойынша жүреді:



Полимер тасымалдаушы бетіндегі макроциклдердің иммобилизациясы ИҚ-спектроскопия және элементтік талдау арқылы расталды. Құрамында макроцикл бар сорбенттердің ИҚ –спектрінде $1350, 1219, 1135 \text{ см}^{-1}$ аймағында қарапайым эфирлік байланыстардың C-O-C валенттілік тербелістерінің өзіне тән жұтылу жолақтары бар, NH_2 – топтарының валенттілік тербелістерінің интенсивті жиіліктері $3325, 335 \text{ см}^{-1}$ орналасқан. CH_2Cl –топтарының 1273 және 673 см^{-1} сипаттамалық жиіліктерінің сорбентте болмауы иммобилизацияның терең жүргенін дәлелдейді. Таңдалған шарттарда диаминодициклогексил-18-краун-6 пайдаланған кезде $1,42 \text{ ммоль/г}$ краун-эфир түйіршіктері бар поликраун-эфирлер алынды, ал

диаминодициклогексил-24-краун-8 қолданғанда макроциклдік топтардың мөлшері 1,24 ммоль /г болды (1- кесте).

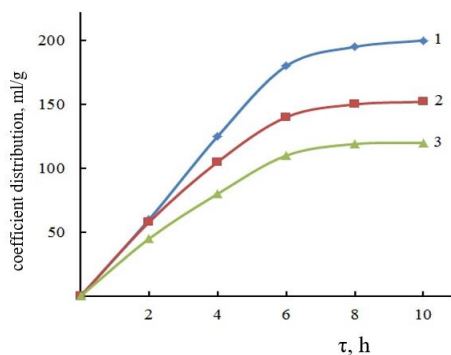
1-Кесте – Краун-эфирлерді иммобилизациялау нәтижелері

Краун-эфир	Еріткіш	Температура, °С	Краун-эфир мөлшері, %	Алмасу сыйымдылығы, ммоль/г
ДАДЦГ18к6	ДМФА	90	48.5	1.18
ДАДЦГ18к6	диоксан	70	36.2	0.88
ДАДЦГ18к6	диоксан	80	50.2	1.22
ДАДЦГ18к6	диоксан	90	58.4	1.42
ДАДЦГ24к8	диоксан	90	54.1	1.24

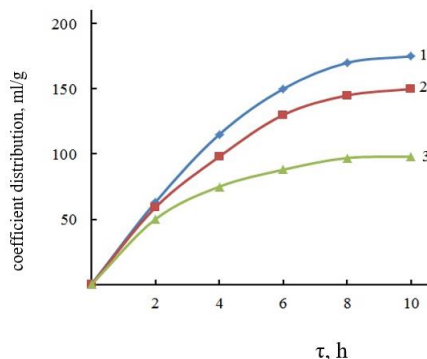
Кестеде келтірілген нәтижелерден полимерге енген краун-эфир тобының мөлшері жоғары мәнге ие болды. Бұған макрокеуекті сополимердің рөлі әсер ететі деп болжам айтуға негіз бар. Полимер молекулаларымен иммобилизацияланған краун-эфирлер негізіндегі сорбенттердің сорбциялық белсенділігі зерттелді.

Сорбцияның кинетикалық заңдылықтарын анықтау үшін азот қышқылының концентрациясы 1 М болатын ерітінділерден сілтілік металдар алынған сорбентпен бөліп жығару жүргізілді. Металл катиондарының сорбциялық кинетикасы сорбент үлгілерінің нитрат тұздарының сулы ерітінділерімен жанасуының әртүрлі ұзақтығында зерттелді. Тәжірибе сорбент толығымен қаныққанша жүргізілді. Сорбция процесі белгілі бір аралықта үлгілер алу және ерітіндідегі металл катиондарының C қалдық концентрациясын өлшеу арқылы зерттелді.

Сілтілік металдардың таралу коэффициенті (1) формула бойынша есептелді. Алынған металды сорбциялаудың кинетикалық қисығы 1- және 2- суреттерде көрсетілген.



Сурет 1 – ДЦГ18К6 тобы бар сорбенттің сілтілік металдарды сорбциялау кинетикасы: 1- K^{2+} ; 2- Cs^{+} ; 3 - Na^{+} .

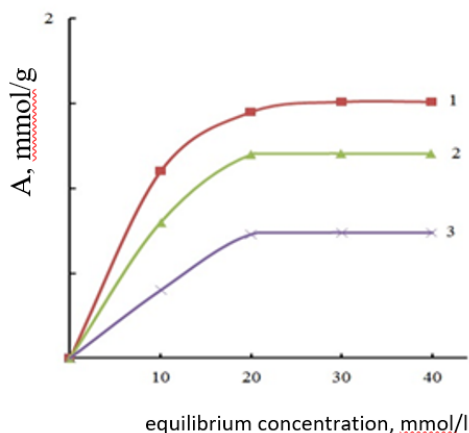


Сурет 2 – ДЦГ24К8 тобы бар сорбенттің сілтілік металдарды сорбциялау кинетикасы: 1 – Cs^{+} ; 2 – K^{+} ; 3- Na^{+} .

Сорбент пен сілтілік металл тұздары ерітіндісінің жанасу уақыты адсорбция процесінің кинетикалық заңдылықтарын зерттеудің маңызды параметрі болып табылады. Суреттен алғашқы 120 минутта краун-эфирінің бетінде бос адсорбциялық учаскелердің көп болуына байланысты адсорбция процесінің жылдамдығы жоғарылайтынын көруге болады. Жанасу уақытының одан әрі ұлғаюымен полимакроциклдің кеуекті беті сорбатпен біртіндеп толтырылуына байланысты адсорбция жылдамдығы төмендейді және адсорбция процесі тепе-теңдікке жетеді. Жалпы сорбция уақыты 10 сағатты құрайды. ДАДЦГ18К6 бар сорбент үшін келесі селективті қатарлар табылды: $K^+ > Cs^+ > Na^+$ және ДАДЦГ24К8 бар сорбент үшін: $Cs^+ > K^+ > Na^+$.

Көріп отырғанымыздай, синтезделген жаңа сорбенттер үшін катион-макроцикл құрылымдық сәйкестік принципі сақталған, яғни бұл комплекстер металл ионының мөлшері краун-эфирі молекуласының қуысының өлшеміне жақын болғанда ең тұрақты болады.

Алынған сорбентпен сілтілік металдардың сорбциялық изотермасы зерттелетін концентрация диапазонында жоғары селективтілікті және сорбция бойынша эксперименттік деректер Ленгмюр моделімен жақсы сипатталатыны анықталды. Алынған сорбенттер арқылы сілтілі металдардың сорбция изотермасын құру нәтижелері 3-суретте келтірілген.



Сурет 3 – ДЦГ18К тобы бар сорбенттің сілтілік металдарды сорбциялау изотермасы.
1 - K^+ ; 2 - Cs^+ , 3 - Na^+ .

Краун-эфир тобы бар жаңа сорбенттердің сілтілік металдар иондарымен метил спирті ортасында комплекс түзу қабілеті зерттелді. Комплекс тұрақтылығы [10] жұмыста көрсетілген әдіс бойынша анықталды. Зерттеу нәтижелері 2-кестеде келтірілді.

2-Кесте – Сорбенттердің сілтілік металл катиондарымен комплекстерінің тұрақтылық константалары (lg K)

Краун –эфир тобы	lg K		
	Мономерлік лиганд	Полимерлік лиганд	
	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺
ДЦГ18К6	4.25	5.97	4.40
	4.60	7.20	5.16
ДЦГ24К8	2.36	3.53	4.15
	2.74	3.82	4.60

Кестедегі мәліметтер алынған сорбенттердің комплекс түзу қабілеті жоғары екенін көрсетеді. Полимерлі матрица макроциклдік қосылыстардың күрделі комплекс түзу қабілетіне айтарлықтай әсер етеді, яғни көрші топтардың донорлық атомдарымен өзара әрекеттесуі байланысты арттырады.

Құрамында краун эфирлері бар сулы ерітінділерден металл иондарын алу тиімділігіне амин топтарының болуы әсер етеді. Амин тобының суда ісінетін полимерді өндіруге ықпал ететіні белгілі. Металл тұздарын сулы ортадан шығару кезінде суда ісінетін полимерлер негізіндегі сорбенттерді қолдану судағы металл иондарының иммобилизацияланған сорбенттің белсенді жерлеріне жетуін жеңілдету есебінен сорбенттердің сорбциялық қабілетінің жоғарылауына әкеледі. Осылайша, қолжетімді полимерлі тасымалдаушыларда макроциклді иммобилизациялаудың ұсынылып отырған тиімді әдісі полимераналогтық түрлендірулер арқылы краун-эфир топтары мен амин топтарының жоғары концентрациясы бар түйіршікті сорбенттер алуға мүмкіндік береді.

4. Қорытынды

Диаминодициклогексил-18-краун-6 және диаминодициклогексил-24-краун-8 негізіндегі сілтілік металл иондарына арналған жаңа селективті сорбенттер алынды. Әртүрлі макроциклдер негізінде егілген сорбенттермен статикалық жағдайда сілтілік металдарды бөліп алу зерттелді. Сонымен қатар қышқылдық ортада синтезделген сорбенттер бойынша сілтілік металдардың (Na, K, Cs) таралу коэффициенттерінің жоғары мәндері көрсетілген. ДАДЦГ18К6 бар сорбент үшін келесі селективті қатарлар табылды: $K^+ > Cs^+ > Na^+$ және ДАДЦГ24К8 бар сорбент үшін: $Cs^+ > K^+ > Na^+$

СЕЛЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДИАМИНОДИЦИКЛОГЕКСИЛКРАУН-ЭФИРОВ

М.К. Курманалиев¹, Н.А. Бектенов^{2,3}, К.А. Садыков^{2,3}*

¹АО «Алматынский технологический университет», Алматы, Казахстан

²АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

³Казахский Национальный педагогический университет имени Абая, Алматы, Казахстан

*E-mail: kanat.sadykov.80@bk.ru

Резюме. Введение. Макромолекулы с краун-эфирными группами представляют собой принципиально новый тип сорбентов, активными центрами которых являются лиганды, сохраняющие электронейтральность в процессе одновременного связывания катионов, анионов или органических соединений. Целью данной работы является создание новых селективных сорбентов на основе диаминодициклогексилкраун-эфиров и изучение их комплексообразующих свойств по отношению к ионам щелочных металлов. Методология. Для изучения состава и свойств продуктов синтеза краун-эфир содержащих сорбентов использованы химические и физико-химические методы анализа: инфракрасная спектроскопия, атомно-абсорбционная спектрофотометрия. Результаты и обсуждение. Осуществлена химическая прививка циклоалифатических краун-эфиров на макропористый хлорметилированный сополимер стирола и дивинилбензола. В выбранных условиях при применении диаминодициклогексил-18-краун-6 получены поликраун-эфиры с содержанием краун-эфирных групп 1,42 ммоль/г, при использовании диаминодициклогексил-24-краун-8 содержание макроциклических групп 1,24 ммоль/г. Исследовано извлечение щелочных металлов в статических условиях сорбентами привитого типа на основе различных макроциклов. Показаны высокие значения коэффициентов распределения щелочных металлов (Na^+ , K^+ , Cs^+) синтезированными сорбентами в кислой среде. Показана эффективность полученного сорбента для извлечения катионов щелочных металлов. Заключение. На эффективность извлечения ионов металлов из водных растворов, содержащих сложные эфиры Крауна, влияет наличие аминогрупп. Известно, что аминогруппа способствует образованию полимера, который набухает в воде. Было отмечено, что применение сорбентов на основе полимеров, набухающих в воде при удалении солей металлов из водной среды, приводит к повышению сорбционной способности сорбентов за счет облегчения доступа ионов металлов в воде к активным участкам иммобилизованного сорбента. Исследовано разделение щелочных металлов в статических условиях с помощью привитых сорбентов на основе различных макроциклов. В то же время для сорбентов, синтезированных в кислой среде, показаны высокие значения коэффициентов распределения щелочных металлов.

Ключевые слова: полимерные сорбенты, сорбция, краун-эфиры, селективность, сополимер стирола и дивинилбензола

Курманалиев Мусрепбек Курманалиевич Доктор химических наук, профессор

Бектенов Несипхан Абжапарович Доктор химических наук, профессор

Садыков Канат Амиркулович Магистр химии

Әдебиеттер тізімі

1. Ullah F., Khan T.A., Itaf J., Anwar S., Khan M.F.A., Khan M.R., Ullah S., Fayyaz ur Rehman M., Mustaqeem M., Kotwica-Mojzycz K., Mojzycz M. Heterocyclic Crown Ethers with Potential Biological and Pharmacological Properties: From Synthesis to Applications. *Appl. Sci.*, **2022**; 12(3). 1102. DOI: <https://doi.org/10.3390/app12031102>
2. Mohammadzadeh Kakhki R., Rakhshanipour M. Application of nanoparticle modified with crown ether in colorimetric determinations. *Arab. J. Chem.* **2019**, 12, 3096–3107. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.07.012>
3. Basok S.S., Schepetkin I.A., Khlebnikov A.I., Lutsyuk A.F., Kirichenko T.I., Kirpotina L.N., Quinn M.T. Synthesis, biological evaluation, and molecular modeling of aza-crown ethers. *Molecules*, **2021**, 26(8), 2225. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules26082225>
4. Lee W., Bang E., Yun J. H., Paik M. J., Lee W. Enantiodiscrimination using a chiral crown ether as a chiral solvating agent using NMR spectroscopy. *Nat. Prod. Commun.*, **2019**, 14(5), 1934578X19849191. DOI: <https://doi.org/10.1177/1934578X19849191>
5. Mu W., Yu Q., Gu J., Li X., Yang Y., Wei H., Peng S. Bonding of crown ethers to α -zirconium phosphate - Novel layered adsorbent for radioactive strontium separation. *Sep. Purif. Technol.*, **2020**, 240, 116658. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116658>
6. Yankovskaya V.S., Dovhyi I.I., Bezhin N.A., Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Kapranov S.V., Shulgin V.F. Sorption of cobalt by extraction chromatographic resin on the base of di-(tert-butylbenzo)-18-crown-6. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2018**, 318(2), 1085-1097. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10967-018-6090-z>

7. Ергожин Е.Е., Курманалиев М.К. *Полимеры на основе краун-соединений*. Алматы, «ҒЫЛЫМ», **1994**, 271 с.
8. Gromov V.F., Ikim M.I., Gerasimov G.N., Trakhtenberg L.I. Crown ethers: selective sorbents of radioactive and heavy metals. *Russ. J. Phys. Chem.* **2021**, *15(1)*, 140-152. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1990793121010036>
9. Wang Y., Liu., Han J., Wang L., Chen T., Ni L. Selective extraction and preconcentration of trace lead (II) in medicinal plant-based ionic liquid hollow fiber liquid phase microextraction system using dicyclohexyl-18-crown-6 as membrane carrier. *Anal. Methods*, **2015**, *7(6)*, 2339-2346. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4AY02625J>
10. Qian Y., Zhang Z., Tian W., Wen L., Jiang L. A Pb²⁺ ionic gate with enhanced stability and improved sensitivity based on a 4'-aminobenzo-18-crown-6 modified funnel-shaped nanochannel. *Faraday Discuss.*, **2018**, *210*, 101-111. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8FD00025E>
11. Zakurdaeva O.A., Nesterov S.V., Feldman V.I. An ESR study of radiation-chemical transformation of 4,4(5)-di(tert-butylcyclohexano)-18-crown-6 in solution in 1-octanol at 77 K. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2010**, *284*, 641-645. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10967-010-0529-1>
12. Bezhin N.A., Dovhyi I.I., Lyapunov A.Yu. Sorption of strontium by sorbents on the base of di-(tert-butylcyclohexano)-18-crown-6 with use of various diluents. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2017**, *311(1)*, 317-322. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10967-016-4983-2>
13. Ергожин Е.Е., Курманалиев М.К. *Основы ионного обмена*. Алматы, «Алманахъ», **2020**, 275 с.
14. Yin J., Zhang J., Wang C., Lv N., Jiang W., Liu H., Ji H. Theoretical insights into CO₂/N₂ selectivity of the porous ionic liquids constructed by ion-dipole interactions. *J. Mol. Liq.*, **2021**, *344*, 117676. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117676>
15. Rajput S., Muley S., Kulkarni K.S., Kapdi A.R., Patwardhan A.V. Synthesis of versatile diglycolamide grafted dendritic polymer and using it as a ligand for metal partitioning. *J. Indian Chem. Soc.*, **2021**, *98(6)*, 100084. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100084>

References

1. Ullah F., Khan T.A., Iltaf J., Anwar S., Khan M.F.A., Khan M.R., Ullah S., Fayyaz ur Rehman M., Mustaqem M., Kotwica-Mojzych K., Mojzych M. Heterocyclic Crown Ethers with Potential Biological and Pharmacological Properties: From Synthesis to Applications. *Appl. Sci.*, **2022**; *12(3)*. 1102. DOI: <https://doi.org/10.3390/app12031102>
2. Mohammadzadeh Kakhki R., Rakhshanipour M. Application of nanoparticle modified with crown ether in colorimetric determinations. *Arab. J. Chem.* **2019**, *12*, 3096-3107. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.07.012>
3. Basok S.S., Schepetkin I.A., Khlebnikov A.I., Lutsyuk A.F., Kirichenko T.I., Kirpotina L.N., Quinn M.T. Synthesis, biological evaluation, and molecular modeling of aza-crown ethers. *Molecules*, **2021**, *26(8)*, 2225. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules26082225>
4. Lee W., Bang E., Yun J. H., Paik M. J., Lee W. Enantiodiscrimination using a chiral crown ether as a chiral solvating agent using NMR spectroscopy. *Nat. Prod. Commun.*, **2019**, *14(5)*, 1934578X19849191. DOI: <https://doi.org/10.1177/1934578X19849191>
5. Mu W., Yu Q., Gu J., Li X., Yang Y., Wei H., Peng S. Bonding of crown ethers to α -zirconium phosphate - Novel layered adsorbent for radioactive strontium separation. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *240*, 116658. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116658>
6. Yankovskaya V.S., Dovhyi I.I., Bezhin N.A., Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Kapranov S.V., Shulgin V.F. Sorption of cobalt by extraction chromatographic resin on the base of di-(tert-butylbenzo)-18-crown-6. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2018**, *318(2)*, 1085-1097. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10967-018-6090-z>
7. Ergozhin E.E., Kurmanaliev M.K. *Polimery na osnove kraun-soedinenii [Polymers based on crown compounds]*. Алматы, «Fylym», 1994, 271 p.
8. Gromov V.F., Ikim M.I., Gerasimov G.N., Trakhtenberg L.I. Crown ethers: selective sorbents of radioactive and heavy metals. *Russ. J. Phys. Chem.* **2021**, *15(1)*, 140-152. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1990793121010036>
9. Wang Y., Liu., Han J., Wang L., Chen T., Ni L. Selective extraction and preconcentration of trace lead (II) in medicinal plant-based ionic liquid hollow fiber liquid phase microextraction system using dicyclohexyl-18-crown-6 as membrane carrier. *Anal. Methods*, **2015**, *7(6)*, 2339-2346. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4AY02625J>

10. Qian Y., Zhang Z., Tian W., Wen L., Jiang L. A Pb²⁺ ionic gate with enhanced stability and improved sensitivity based on a 4'-aminobenzo-18-crown-6 modified funnel-shaped nanochannel. *Faraday Discuss.*, **2018**, 210.101-111. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8FD00025E>

11. Zakurdaeva O.A., Nesterov S.V., Feldman V.I. An ESR study of radiation-chemical transformation of 4,4(5)-di(tertbutylcyclohexano)-18-crown-6 and its solution in 1-octanol at 77K. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2010**, 284, 641–645. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10967-010-0529-1>

12. Bezhin N.A., Dovhyi I.I., Lyapunov A.Yu. Sorption of strontium by sorbents on the base of di-(tert-butylcyclohexano)-18-crown-6 with use of various diluents. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2017**, 311(1), 317–322. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10967-016-4983-2>

13. Ergozhin E.E., Kurmanaliev M.K. Osnovy ionnogo obmena [*Fundamentals of ion exchange*]. Almaty, «Almanakh», 2020, 275 p.

14. Yin J., Zhang J., Wang C., Lv N., Jiang W., Liu H., Ji H. Theoretical insights into CO₂/N₂ selectivity of the porous ionic liquids constructed by ion-dipole interactions. *J. Mol. Liq.*, **2021**, 344, 117676. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117676>

15. Rajput S., Muley S., Kulkarni K.S., Kapdi A.R., Patwardhan A.V. Synthesis of versatile diglycolamide grafted dendritic polymer and using it as a ligand for metal partitioning. *J. Indian Chem. Soc.*, **2021**, 98(6), 100084. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100084>

SYNTHESIS OF CALCIUM CHLORIDE FROM TECHNICAL LIME

U.Zh. Jussipbekov¹, R.M. Chernyakova¹, R.A. Kaiynbayeva^{1}, G.Sh. Sultanbayeva¹
I.A. Kuksina², N.N. Kozhabekova¹*

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

²S.D. Asfendiyarov Kazakh National Medical University, Almaty, Kazakhstan

E-mail: raushan_1972@mail.ru

Abstract. *Introduction.* Calcium chloride is a popular product for oil/oil, gas, chemical, chemical-pharmaceutical, forest, construction and other industries. *The purpose* of this work is synthesizing calcium chloride from low-quality limestone, calculating the material balance of its production process, and to studying the possibility of using CaCl₂ in the oil industry. *Methodology:* Infrared spectra have been recorded on an infrared spectrophotometer in the spectral region of 225-4000 cm⁻¹. The basic hydrochloric acid method has been selected for producing calcium chloride from technical lime. The synthesis and purification of the CaCl₂ solution have been carried out according to the known method. *Results and discussion.* The experiments have shown that calcium chloride enhances the anti-corrosion properties of the seawater well-killing fluid. The highest degree of protection (89.83%) has been observed at the 35% concentration of CaCl₂ due to the chemical composition. Introducing CaCl₂ into wastewater increases its mineralization and overall hardness, resulting in the formation of a more aggressive environment and an increased corrosion rate. *Conclusions:* A feasibility study of the process of obtaining pure calcium chloride from technical raw materials has been carried out, the material balance of this process has been calculated, and it has been shown that the cost of the resulting CaCl₂ does not exceed the cost of 1 ton of pure CaCl₂ on the market of services.

Key words: calcium chloride, technical lime, well-killing fluid, corrosion rate, corrosivity.

<i>Jussipbekov Umirzak Zhumasilovich</i>	<i>Corresponding Member of the NAS RK, Professor, Doctor of Technical Sciences; E-mail: jussipbekov@mail.ru</i>
<i>Chernyakova Raissa Michailovna</i>	<i>Doctor of Technical Sciences, Professor; E-mail: chernyakova1947@mail.ru</i>
<i>Kaiynbaeva Raushan Alibekovna</i>	<i>Candidate of Technical Sciences; E-mail: raushan_1972@mail.ru</i>
<i>Sultanbayeva Gita Shamilyevna</i>	<i>Candidate of Technical Sciences; E-mail: sultanbaeva@mail.ru</i>
<i>Kuksina Irina Alexandrovna</i>	<i>Master; E-mail: irina_201991@mail.ru</i>
<i>Kozhabekova Nazym Nurgudyrovna</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences; E-mail: kojabekova@mail.ru</i>

Citation: Jussipbekov U.Zh., Chernyakova R.M., Kaiynbaeva R.A., Sultanbayeva G.Sh., Kuksina I.A., Kozhabekova N.N. Synthesis of calcium chloride from technical lime. *Chem. J. Kaz.*, **2023**, 1(81), 64-74. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2023-1.2710-1185.07>

СИНТЕЗ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ ИЗ ТЕХНИЧЕСКОЙ ИЗВЕСТИ

У.Ж. Джусупбеков¹, Р.М. Чернякова¹, Р.А. Кайынбаева^{1*}, Г.Ш. Султанбаева¹,
И.А. Куксина², Н.Н. Кожобекова¹

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

²Казахский национальный медицинский университет им. С.Д. Асфендиярова,
Алматы, Казахстан

E-mail: raushan_1972@mail.ru

Резюме. Введение. Хлористый кальций является востребованным продуктом для нефтедобывающей/нефтепромысловой, газовой, химической, химико-фармацевтической, лесной, строительной и других отраслей промышленности. Целью данной работы является синтез хлорида кальция из низкокачественного известняка, расчет материального баланса процесса его получения и изучение возможности применения CaCl_2 в нефтедобывающей промышленности. Методология: ИК-спектры снимали на инфракрасном спектрофотометре в спектральной области 225-4000 cm^{-1} . Синтез и очистку раствора CaCl_2 из технической извести проводили солянокислотным методом. Результаты обсуждения. Опыты показали, что CaCl_2 усиливает антикоррозионные свойства жидкости глушения, приготовленной из морской воды. При этом наибольшая степень защиты (89.83 %) отмечена при концентрации CaCl_2 равной 35 %, что обусловлено химическим составом. Введение CaCl_2 в сточную воду, повышает ее минерализацию и общую жесткость, что приводит к образованию более агрессивной среды и к увеличению скорости коррозии. Выводы: Проведено технико-экономическое обоснование процесса получения чистого CaCl_2 из технического сырья, рассчитан материальный баланс данного процесса и показано, что себестоимость полученного CaCl_2 не превышает стоимости 1т чистого CaCl_2 на рынке услуг.

Ключевые слова: хлорид кальция, техническая известь, жидкость глушения, скорость коррозии, коррозионная активность

<i>Умирзак Жумасилович Джусупбеков</i>	<i>Член-корр. НАН РК, профессор, доктор технических наук</i>
<i>Раиса Михайловна Чернякова</i>	<i>Доктор технических наук, профессор</i>
<i>Раушан Алибековна Кайынбаева</i>	<i>Кандидат технических наук</i>
<i>Гита Шамильевна Султанбаева</i>	<i>Кандидат технических наук</i>
<i>Ирина Александровна Куксина</i>	<i>Магистр</i>
<i>Назым Нургудыровна Кожобекова</i>	<i>Кандидат химических наук</i>

1. Введение

Хлористый кальций является востребованным продуктом для нефтедобывающей/нефтепромысловой, газовой [1-3], химической, химико-фармацевтической, лесной, строительной и др. промышленности [4-7, 3]. В строительстве добавка CaCl_2 в бетон ускоряет схватывание и усадку цемента, расширяет температурный интервал заливки бетона, а также увеличивает долговечность и надежность возводимых конструкций. Хлористый кальций используется для обеспыливания при эксплуатации песчаных и гравийных дорог.

В нефте- и газодобывающей промышленности CaCl_2 применяется для приготовления жидкости глушения (ЖГ) нефтяных и газовых скважин при их ремонте, промывочных жидкостей для бурения нефтяных и газовых скважин, в качестве компонента тампонажных растворов при устройстве нефтяных скважин, в качестве реагента для интенсификации процессов

нефтедобычи [1-3]. Использование CaCl_2 для приготовления ЖГ позволяет работать при отрицательных/минусовых температурах, сохранять коллекторские свойства раствора, стабилизировать ее плотность, обеспечить хорошую прокачиваемость, высокую водо- и шламуудерживающую способность ЖГ и ее инертность по отношению к хорошо растворимым породам [8-9].

В промышленности хлорид производят как безводный хлористый кальций CaCl_2 , так и в виде гидратов – $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Последний является неустойчивым соединением и при нагреве выделяет воду.

Сырьем для получения хлорида кальция служит соляная кислота и высококачественный известняк с низким содержанием примесей MgO , SiO_2 , S и P . Однако более экономично CaCl_2 получать из низкокачественного известняка или известьсодержащего отхода, или же отходов содового и хлоратного производств. Процесс получения хлорида кальция солянокислотным методом с использованием низкокачественного сырья (технического известняка или известьсодержащего отхода) заключается в растворении сырья в соляной кислоте с последующей очисткой образующегося «сырого» раствора CaCl_2 от примесей и в обезвоживании его. Продукт получается более чистым, чем из отходящих жидкостей содового или хлоратного производства. Низкокачественный известняк или известьсодержащий отход имеют переменчивый состав и характеризуются содержанием разнообразных примесей. Исходя из этого, возникает необходимость в исследовании возможности получения чистого хлористого кальция из технической извести с повышенным содержанием примесей.

Целью работы является синтез хлорида кальция из низкокачественного известняка, расчет материального баланса процесса и изучение возможности применения CaCl_2 в нефтедобывающей промышленности.

2. Экспериментальная часть

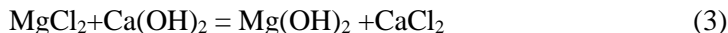
Для получения чистого хлорида кальция использовали техническую известь (ТИ).

Процесс получения безводного хлорида кальция осуществляли следующим образом: в реактор вносили расчетное количество 14%-ной HCl соляной кислоты, затем вводили техническую известь в заданном соотношении Т:Ж=1:5 [10]. Смесь перемешивали в течение 30 мин при постоянном объеме и далее фильтровали нерастворимый осадок. Для очищения от примесей соединений железа, магния и алюминия и сульфат аниона вводили хлорид бария в сухом виде при перемешивании.

При добавке хлорида бария все сульфаты осаждаются в виде сульфатов:



После осаждения сульфатов, отделяли нерастворимый остаток и нагревали раствор, далее нейтрализовали известь-пушонкой по следующим реакциям:



При этом, гидроксиды металлов выпадают в осадок и отделяются отстаиванием [11]. В дальнейшем фильтрат сушили и получали в чистом виде хлорид кальция CaCl_2 . Получение хлорида кальция из ТИ проводили солянокислотным методом с последующей очисткой раствора CaCl_2 по известной методике [12].

Идентификацию сырья и полученных образцов осуществляли методом ИК-спектроскопии на инфракрасном спектрофотометре (Nicolet 5700 «ThermoElectron», США) в спектральной области $225\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Перед снятием ИК-спектров исследуемое вещество в количестве $0,4\text{--}1\text{ мг}$ вводили в навеску бромистого калия и после прессовали в таблетку.

3. Результаты и обсуждение

ИК спектроскопический анализ сырья [13,14] показал, что частоты у 705 ; 875 и 1423 см^{-1} соответствуют в колебания CO_3 группы в известняке, который является основной фазой (рисунки 1, 2). На наличие небольшого присутствия H_2O указывает малоинтенсивная частота у 3643 см^{-1} , принадлежащая в колебаниям OH группы.

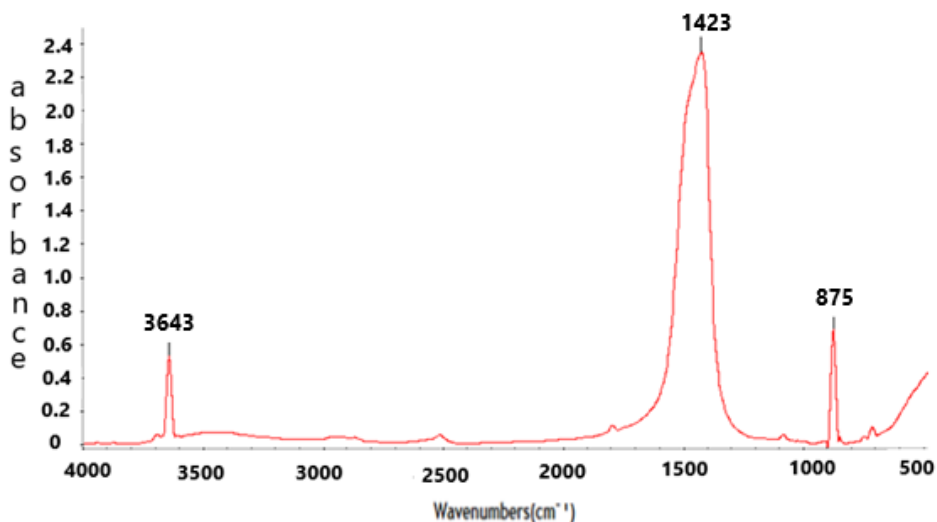


Рисунок 1 – ИК-спектр исходной технической извести.

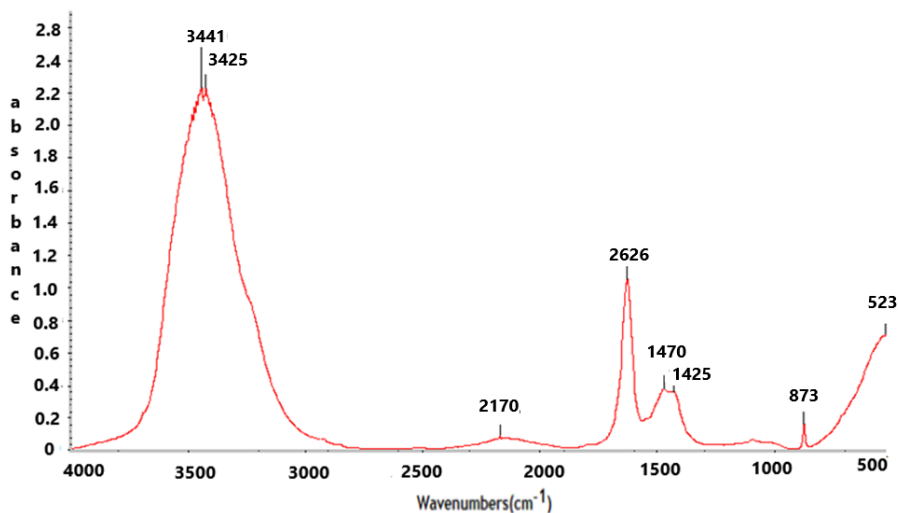


Рисунок 2 – ИК спектр образца CaCl_2 , полученного из технической извести.

Идентификация желтой примеси в ТИ показал присутствие FeCO_3 (1429; 1421; 740 cm^{-1}), MgCO_3 (1460; 1448; 1429 cm^{-1}) и кристаллического кальцита (713; 875; 1418; 1414 cm^{-1}). То есть ТИ пригодна для синтеза CaCl_2 .

ИК спектроскопический анализ полученного CaCl_2 показал, что широкая полоса поглощения в области (3441-3425) cm^{-1} принадлежит ν колебаниям H_2O , а частота у 1626 cm^{-1} соответствует δ колебаниям H_2O (рисунок 2). Хлориду кальция соответствуют слабо интенсивные частоты у 2170 cm^{-1} и в области (1469-1425) cm^{-1} , а также интенсивная частота у 523 cm^{-1} [15]. Соотнесение частот ИК спектра полученного CaCl_2 с литературными данными [16] указывают на получение чистого хлорида кальция.

По полученным результатам предложена принципиальная технологическая схема получения хлористого кальция из технической извести (рисунок 3), которая исключает стадию осветления раствора CaCl_2 с применением флокулянтов [17].

Технологический процесс включает следующие стадии: разложение технической извести с 14% соляной кислотой; нейтрализация и очистка кислого раствора хлористого кальция; отделение сульфатов с добавкой хлорида бария; отделение хлористого кальция от гидроксидов; фильтрация раствора хлористого кальция; выпарку и сушку чистого раствора CaCl_2 .

Материальный баланс и технико-экономическое обоснование процесса получения чистого хлорида из технической извести

Процесс получения чистого хлорида кальция включает стадии:

- 1) разложение технической извести 14 % соляной кислотой;
- 2) очистку «сырого» раствора;
- 3) фильтрацию, т.е. отделение выпавших сульфатов и гидроокисей;
- 4) выпарку и сушку чистого раствора CaCl_2 ;

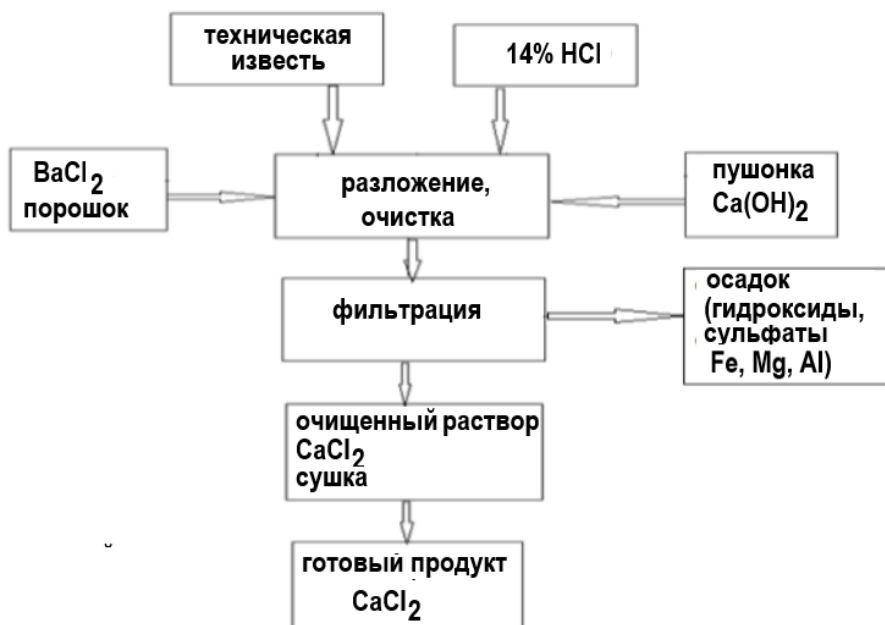


Рисунок 3 – Принципиальная технологическая схема получения CaCl_2 из технической извести.

Расчет материального баланса процесса получения чистого хлорида кальция из технической извести проведен по [6, С. 864-867].

При расчете материального баланса (таблицы 1, 2) взяты следующие показатели:

Таблица 1 - Материальный баланс

Затрачено	кг	%	Получено	кг	%
Техническая известь	100	17.45	Газ и пары, выделившиеся при разложении	85.47	14.91
HCl (36.5 %)	212.55	37.09	Осадок (BaSO_4 , гидроксиды Me)	58.83	10.26
H_2O	259.5	45.28	Пары, выделившиеся при сушке	390.50	68.14
BaCl_2	0.653	0.114			
Пушонка	0.412	0.072			
			Товарный продукт	38.32	6.69
Итого	573.12	100	Итого	573.12	100

Таблица 2 – Расходные коэффициенты на 1 т (1000 кг) продукта (CaCl_2)

Элементы затрат	Показатели
Техническая известь	2.61
HCl (36.5 %), т	0.55
H_2O , т	0.68
BaCl_2 , т	0.002
Пушонка, т	0.001
Электроэнергия, кВт/ч	20

- 1) расход технической извести – 100.0 кг;
- 2) расход соляной кислоты (36.5 %) – 212.55 кг
- 3) расход воды – 259.5 кг
- 4) расход хлористого бария (порошок) – 0.653 кг
- 5) расход пушонки (Ca(OH)₂) – 0.412 кг

Себестоимость полученного хлорида кальция из технической извести составляет 98.16 тнг/кг (98160 тнг/т).

Полученный хлорид кальция испытан в лабораторных условиях в качестве технологической ЖГ, применяемой в нефтедобывающей промышленности для глушения скважин.

Исследование коррозионной активности составов жидкостей глушения с добавкой CaCl₂ проводили гравиметрическим методом на стальных пластинах по общепринятой методике в морской и сточной воде. Выбор типов воды обусловлен отсутствием H₂S и нефтепродуктов в морской воде и их низким содержанием в сточной воде (0,1 мг/л H₂S и 3.19 мг/л нефтепродуктов), что исключает образованию FeS и повышает коррозионную активность ЖГ, приготовленную на их основе. В таблице 3 приведены результаты изменения V_{корр} в зависимости от концентрации соли хлорида кальция в исследуемых типах вод.

Таблица 3 – Влияние концентрации хлорида кальция на скорость коррозии в морской и сточной воде, продолжительность испытания 14 суток

C _{CaCl₂} , %	Масса образцов, г			Потеря массы Δm _{кор} , г	P, г/см ³	V _{кор} P, г/см ² сут	V _{корр} , мм/год	Z, %
	m ₀ , до опыта	m _{отп} , после опыта	m ₁ после снятия отложений					
Морская H ₂ O, продолжительность испытания 14 суток								
25	6.7150	6.8168	6.6828	0.0322	1.147	1.190	0.084	34.55
30	6.5542	6.5646	6.5472	0.007	1.205	1.204	0.018	85.77
35	6.4383	6.6423	6.4333	0.005	1.209	1.206	0.013	89.83
морская H ₂ O	6.7549	6.8254	6.7057	0.0492	1.015	1.014	0.128	отс.
Сточная H ₂ O, продолжительность испытания 7 суток								
25	6.6964	6.7142	6.6130	0.0834	1.190	0.434	0.481	отс.
30	6.5379	6.5513	6.4805	0.0574	1.205	0.299	0.331	отс.
35	6.8552	6.8754	6.8343	0.0209	1.205	0.108	0.120	отс.
сточная H ₂ O	6.6691	6.6821	6.6571	0.0120	1.015	0.062	0.069	отс.

Установлено, что добавка CaCl₂ в морскую воду от 25.0 до 35.0%, до концентрации, обеспечивающей заданную плотность ЖГ, снижает скорость в (1.53-9.85) раз по сравнению с контрольным опытом (без добавки CaCl₂). В то время как введение CaCl₂ в сточную воду в пределах тех же концентраций увеличивает скорость металла в (1.7-7.0) раз по сравнению с

контрольным опытом. Опыты показали, что хлористый кальций усиливает антикоррозионные свойства ЖГ, приготовленной на основе морской воды. При этом наибольшая степень защиты (89.83 %) отмечена при концентрации CaCl_2 равной 35 %. Вероятно, такое поведение хлорида кальция в морской воде обусловлено ее химическим составом. Содержание Cl^- ионов в морской H_2O на 21642 мг/л меньше, чем в сточной H_2O , а SO_4^{2-} ионов - на 2559.53 мг/л больше.

В итоге суммарная минерализация и общая жесткость морской воде в 3,1 раз меньше, чем в сточной. По-видимому, в морской воде хлорид кальция инициирует процесс образования саморазрушающейся твердой фазы [18], вследствие чего ЖГ на основе морской воды проявляет низкую коррозионную активность [19]. Скорость коррозии морской воды с добавкой CaCl_2 не превышает установленный норматив (скорость коррозии исследуемых составов не должна превышать установленный норматив (0,10-0,12 мм/год)) [19], поэтому использование CaCl_2 является допустимым при проведении внутрискважинных операций согласно требованиям. Введение же CaCl_2 в сточную воду, по-видимому, повышает ее минерализацию и общую жесткость, что приводит к образованию более агрессивной среды и к увеличению скорости коррозии.

4. Заключение

Проведено технико-экономическое обоснование процесса получения чистого хлорида кальция из технического сырья, рассчитан материальный баланс данного процесса и показано, что себестоимость полученного CaCl_2 не превышает стоимости 1 т чистого CaCl_2 на рынке услуг.

ТЕХНИКАЛЫҚ ӘКТЕН КАЛЬЦИЙ ХЛОРИДІН СИНТЕЗДЕУ

У.Ж. Жүсіпбеков¹, Р.М. Чернякова¹, Р.А. Қайыпбаева^{1*}, Г.Ш. Сұлтанбаева¹,
И.А. Куксина², Н.Н. Қожабекова¹

¹А.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты АҚ, Алматы, Қазақстан

²С.Д. Асфендияров атындағы Қазақ ұлттық медицина университеті, Алматы, Қазақстан

E-mail: raushan_1972@mail.ru

Түйіндемe. *Кіріспе.* Кальций хлориді – мұнай/мұнай кәсіпшілігі, газ, химия, фармацевтика, орман шаруашылығы, құрылыс және басқа да салалар үшін танымал өнім. Бұл жұмыстың мақсаты – сапасы төмен әктастан кальций хлоридін синтездеу, оны өндіру процесінің материалдық балансын есептеу және мұнай өнеркәсібінде CaCl_2 пайдалану мүмкіндігін зерттеу. *Әдістемe:* ИҚ спектрлері 225-4000 cm^{-1} спектрлік аймақта инфрақызыл спектрофотометрде алынды. Техникалық әктен CaCl_2 ерітіндісін синтездеу және тазарту тұз қышқылы әдістемe бойынша жүргізілді. *Нәтижелер мен пікірталас:* Тәжірибе көрсеткендей, кальций хлориді теңіз суынан дайындалған сөндіру сұйықтығының коррозияға қарсы қасиеттерін күшейтеді. Бұл ретте ең жоғары қорғаныс дәрежесі (89.83%) химиялық құрамға байланысты CaCl_2 35% концентрациясында байқалды. Ағынды суларға CaCl_2 енгізу оның минералдануын және жалпы кермектілігін арттырады, бұл агрессивті ортаның пайда болуына және коррозия жылдамдығының жоғарылауына әкеледі. *Қорытынды:* Техникалық шикізаттан таза кальций хлоридін алу процесінің техникалық-экономикалық негіздемесі жүргізіліп, бұл процестің материалдық балансы есептеліп, нәтижесінде алынған CaCl_2 құны қызмет көрсету нарығында 1 тонна таза CaCl_2 құнынан аспайтыны көрсетілді.

Түйін сөздер: кальций хлориді, техникалық әк, өлтіретін сұйықтық, коррозия жылдамдығы, коррозия

Жүсіпбеков Өмірзақ Жұмасылұлы	<i>ҚР ҰҒА корреспондент мүшесі, профессор, техника ғылымдарының докторы</i>
Чернякова Раиса Михайловна	<i>Техника ғылымдарының докторы, профессор</i>
Қайыңбаева Раушан Әлібекқызы	<i>Техника ғылымдарының кандидаты</i>
Сұлтанбаева Гита Шамильқызы	<i>Техника ғылымдарының кандидаты</i>
Куксина Ирина Александровна	<i>Магистр</i>
Қожабекова Назым Нұрғұдырқызы	<i>Химия ғылымдарының кандидаты</i>

Список литературы

1. Электронный ресурс: В нефтегазовой отрасли extream.ru/V_neftegazovoy_otrasli_KALTSIY... (Дата обращения 02.06.2022).
2. Миненко В.Г., Двойченкова Г.П. *Применение кальций-хлоридных рассолов карьера «удачный» в условиях эксплуатации Иреляхского нефтяного месторождения.* 2007. Семинар № 24. Электронный ресурс: Применение кальций-хлоридных рассолов карьера... cyberleninka.ru/Грнти>...-hloridnyk-rassolov... (Дата обращения 02.06.2022).
3. Электронный ресурс: *Применение кальция хлористого огнеуог.ru* Инфо-центр> Статьи> kalcij-xloristuj (Дата обращения 02.06.2022).
4. Аржанухина С.П. Сравнительные демонстрационные испытания противогололедных материалов на основе хлоридов. 2009, № 5. [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(09\)00234-7](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(09)00234-7).
5. Аржанухина С.П. Нормативные документы технического регулирования дорожно-строительных материалов. 2009. №11. <https://journal--cm-ru.translate.goog>.
6. Аржанухина С.П. Современное состояние вопросов зимнего содержания автомобильных дорог. 2010, №5. <https://journal--cm-ru.translate.goog>.
7. Аржанухина С.П. Отраслевые особенности применения хлорида кальция. Строительные материалы. 2010, №105. <https://journal--cm-ru.translate.goog>.
8. Электронный ресурс: ogneuog.ru Кальций хлористый в Компании... (дата обращения 14.06.2022).
9. Электронный ресурс: Кальций хлористый | Мастер саун | ПРИМЕНЕНИЕ mastersaun.kz/katalog/dobavki...rastvorov...hloristyy... (Дата обращения 14.06.2022).
10. Электронный ресурс: Получение безводного хлорида кальция из соляной кислоты и известняка. <https://msd.com.ua/tehnologiya-mineralnyx-solej-udo-brenij-pesticidov-promyshlennyx-solej-okislov-i-kislot/poluchenie-bezvodnogo-xlorida-kalciya-iz-solyanoj-kisloty-i-izvestnyaka/>. (Дата обращения 16.03.2022).
11. Себалло В.А., Степанов Н.В., Леонов А.А., [и др.]. *Разработка и внедрение технологии и оборудования для производства гранулированного хлористого кальция / Сборник науч. тр. ЗАО «ВНИИ Галургии» Актуальные вопросы добычи и переработки природных солей, / под ред. Ю.В. Букии.* 2006, Вып. 75. 256-275. <https://cyberleninka.ru/>
12. Электронный ресурс: *Получение хлорида кальция из соляной кислоты...* chem21.info/info/1656220/... (дата обращения 14.06.2022).
13. Электронный ресурс: *Инфракрасная спектроскопия карбонатных минералов bstudy.net/837259/estestvoznaniye/infkrasnaya...* (Дата обращения 15.05.22).
14. Коровкин М.В. Инфракрасная спектроскопия карбонатных пород. Томск, Изд-во Томского политехнического университета, 2012. 80 с. <https://portal.tpu.ru/pdf>
15. Электронный ресурс: https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_10043-52-4_IR1.htm (Дата обращения 04.06.2022).
16. https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_10043-52-4_IR1.htm
17. Михайлова Т.В., Себалло В.А. Совершенствование технологии производства жидкого хлористого кальция. *Изв. С.-Петербургского Гос. техн. ун-та.* 2012. Электронный ресурс: Совершенствование технологии производства жидкого.... cyberleninka.ru/Грнти>...-hloristogo-kaltsiya (Дата обращения 15.06.2022).
18. Акимов О.В. Совершенствование технологий глушения скважин при интенсификации разработки низкопроницаемых терригенных коллекторов: автореф. ...к. т. н.: 25.00.17.Уфа: Уфимский гос. нефтяной технический ун-т. 2011. 24с. Электронный ресурс:

Совершенствование технологий глушения... new-disser.ru_avtoreferats/01004994889.pdf (Дата обращения 16.06.22).

19. Исламов Ш.Р. Обоснование технологии глушения нефтяных скважин перед подземным ремонтом в условиях трещинно-поровых карбонатных коллекторов. Дис...к.т.н.: 25.00.17.-МН и ВО РФ ФГБОУ ВВО «Санкт-Петербургский горный университет». 2020. 151с. Электронный ресурс: Министерство науки и высшего образования Российской Федерации. spmi.ru/sites/default/files/imci_images/sciens/... (Дата обращения 16.06.22).

References

1. Electronic resource: In the oil and gas industry extream.ru»V_neftegazovoy_otrasli_KALTSIY... (Accessed 02.06.2022).
2. Minenko V.G., Dvojchenkova G.P. Primenenie kal'cij-hloridnyh rassolov kar'era «udachnyj» v usloviyah ekspluatatsii Irelyahskogo nefyanogo mestorozhdeniya. 2007. Seminar № 24. S. 372-380... [The use of calcium-chloride brines of the "successful" quarry in the operating conditions of the Irelyakh oil field]. 2007. Seminar No. 24. 372-380. (In Russ.). Electronic resource: Application of calcium-chloride brines of a quarry ...
3. Electronic resource: ogneypor.ru » Info-center » Articles » kalcij-xloristyj Application of calcium chloride (ccessed 02.06.2022).
4. Arzhanukhina S.P. 4. Sravnitelnyye demonstratsionnyye ispytaniya protivogolodnykh materialov na osnove khloridov. 2009. № 5. ... [Comparative demonstration tests of anti-icing materials based on chlorides]. *Build. Mater.* 2009, № 5, 14-15. (In Russ.). [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(09\)00234-7](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(09)00234-7).
5. Arzhanukhina S.P. Normativnyye dokumenty tekhnicheskogo regulirovaniya dorozhno-stroitelnykh materialov. 2009. №11. [Normative documents of technical regulation of road building materials]. *Constr. Mater.* 2009. No. 11. (In Russ.). <https://journal--cm-ru.translate.google>.
6. Arzhanukhina S.P. Sovremennoye sostoyaniye voprosov zimnego sodержaniya avtomobilnykh dorog. 2010.№5... [The current state of issues of winter maintenance of roads]. 2010.№5. P.16-19. (In Russ.). <https://journal--cm-ru.translate.google>.
7. Arzhanukhina S.P. Otrasleyvye osobennosti primeneniya khlorida kaltsiya. Stroitelnyye materialy. 2010. №105... [Industry features of the use of calcium chloride]. *Build. Mater.* 2010. No. 105. P. 60-61. (In Russ.). <https://journal--cm-ru.translate.google>.
8. Electronic resource: ogneypor.ru Calcium chloride in the Company... (Accessed 06/14/2022).
9. Electronic resource: Calcium chloride | Sauna Master | APPLICATION mastersaun.kz katalog/dobavki...rastvorov...hloristy... (Accessed 06/14/2022).
10. Electronic resource: Polucheniye bezvodnogo khlorida kaltsiya iz solyanoy kisloty i izvestnyaka. [Obtaining anhydrous calcium chloride from hydrochloric acid and limestone]. (in Russ.). <https://msd.com.ua/tehnologiya-mineralnyx-solej-udo-brenij-pesticidov-promyshlennyx-so-lej-okislov-i-kislot/poluchenie-bezvodnogo-xlorida-kalciya-iz-solyanoj-kisloty-i-izvestnyaka/...> (Accessed 03/16/2022).
11. Seballo V.A., Stepanov N.V., Leonov A.A., [et al.]. *Razrabotka i vnedreniye tekhnologii i oborudovaniya dlya proizvodstva granulirovannogo khlorigo kaltsiya / Sbornik nauch. tr. ZAO «VNII Galurgii» Aktualnyye voprosy dobychi i pererabotki prirodnykh soley. / pod red. Yu.V. Bukshi. 2006. Vyp. 75. 256-275... [Development and implementation of technology and equipment for the production of granulated calcium chloride / Collection of scientific paper. C.JSC "VNII Galurgii" Actual issues of extraction and processing of natural salts] / ed. Yu.V. Bukshi. <https://cyberleninka.ru/2006>, 75, 256-275. (In Russ.).*
12. Electronic resource: Obtaining calcium chloride from hydrochloric acid ...chem21.info/info/1656220/... (Accessed 06/14/2022).
13. Electronic resource: Infrared spectroscopy of carbonate minerals bstudy.net/837259/estestvoznaniye/infrakrasnaya... (Accessed 15.05.22).
14. Korovkin M.V. Korovkin M.V. Infrakrasnaya spektroskopiya karbonatnykh porod. Tomsk. Izd-vo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. 2012. 80 s... [Infrared spectroscopy of carbonate rocks]. Tomsk, Publishing House of Tomsk Polytechnic University, 2012. 80 p. (In Russ.).
15. Electronic resource: https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_10043-52-4_IR1.htm (Accessed 04.06.2022).
16. https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_10043-52-4_IR1.htm

17. Mikhailova T.V., Seballo V.A. Sovershenstvovaniye tekhnologii proizvodstva zhidkogo khlorigo kaltsiya. Izv. S.-Peterburgskogo Gos. tekhn. un-ta. 2012. Elektronnyy resurs: Sovershenstvovaniye tekhnologii proizvodstva zhidkogo... [Improving the technology of production of liquid calcium chloride]. Izv. St. Petersburg State. tech. un-ta .. **2012**. (In Russ.). Electronic resource: Improving the technology for the production of liquidcyberleninka.ru/Grnti...hloristogo-kaltsiya (Accessed 15.06.2022).

18. Akimov O.V. Sovershenstvovaniye tekhnologiy glusheniya skvazhin pri intensivatsii razrabotki nizkopronitsayemykh terrigenovykh kollektorov: avtoref. ...k. t. n.: 25.00.17.Ufa:Ufimskiy gos. neftyanoy tekhnicheskoy un-t. 2011. 24 s. Elektronnyy resurs: Sovershenstvovaniye tekhnologiy glusheniya... [Improvement of well killing technologies during the intensification of the development of low-permeability terrigenous reservoirs]: Ph.D. ...To. t.n.: 25.00.17.-Ufa: Ufa state. Petroleum Technical University **2011**. 24p. (In Russ.). Electronic resource: Improving jamming technologies... new-disser.ru_avtoreferats/01004994889.pdf (Accessed 06/16/22).

19. Islamov Sh. R. Obosnovaniye tekhnologii glusheniya neftnykh skvazhin pred podzemnym remontom v usloviyakh treshchinnno-porovykh karbonatnykh kollektorov. Dis...k.t.n: 25.00.17.-MN i VO RF FGBO UVO «Sankt-Peterburgskiy gornyy universitet». 2020. 151 s. Elektronnyy resurs: Ministerstvo nauki i vysshego obrazovaniya Rossiyskoy ...[Substantiation of oil well killing technology before underground repair in conditions of fractured-porous carbonate reservoirs]. Dissertation... Candidate of Technical Sciences: 25.00.17. MN and VO RF FGBO HEI "Saint-Petersburg Mining University". **2020**. 151s. (In Russ.). Electronic resource: Ministry of Science and Higher Education of the Russian...spmi.ru/sites/default/files/imci_images/sciens/... (Accessed 06/16/22).

SORPTION PURIFICATION OF WATER FROM HEAVY METAL IONS USING SULFOUGL

N.S. Murzakassymova^{1}, M.A. Gavrilenko², N.A. Bektenov³, R.M. Kudaibergenova¹,
E.A. Baybazarova¹*

¹*M.H. Dulati Taraz Regional University, Taraz, Kazakhstan*

²*Tomsky Polytechnic University, Tomsk, Russia*

³*Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan*

E-mail: naz1282@mail.ru

Abstract: *Introduction.* The sorption capacity of modified carbon has been investigated; the possibility of creating a sorbent for iron (II, III) in water bodies with a purified water yield of up to 0.01 mg/l has been shown. The purpose of the work. To create a new cheap sorbent based on sulfougl, to study its sorption characteristics by the method of solid-phase photometric determination of Fe (II, III) with a low detection limit. *Methodology.* The sorption capacity with respect to iron ions (II, III) modified with sulfougl has been studied. The sulfogroup used as a modifier has been used in the photometric determination of Fe (II, III) and has been used in the analysis of waters for the total iron content. *Results and discussion.* Today, thousands of sorbents are produced with various matrix materials, functional groupings, methods of their fixation, containers, mechanical properties, grain and other characteristics. The choice of the optimal sorbent depends on the task assigned to the researcher. *Conclusion.* When choosing a sorbent, it is necessary to take into account the concentration mode. Thus, after the sorption extraction under the static conditions, the sorbent concentrate should be easily separated from the mother liquor; when used in the dynamic mode, it is undesirable to use strongly swelling sorbents, as well as too small fractions of sorbents. The development of simple methods of water purification from heavy metals, in particular, from the widespread iron (II, III) cation in natural and drinking waters is an important task of analytical chemistry.

Key words: sorption, adsorption, sorbent, complexing, modification

<i>Murzakassymova Nazgul Sattarkulovna</i>	<i>PhD student, E-mail: naz1282@mail.ru</i>
<i>Gavrilenko Mikhail Alekseyevich</i>	<i>Doctor of Chemical Sciences, Professor; E-mail: dce@mail.ru</i>
<i>Bektenov Nesiphan Abzhaparovich</i>	<i>Doctor of Chemical Sciences, Professor; E-mail: bekten_1954@mail.ru</i>
<i>Kudaibergenova Rabiga Mussaparovna</i>	<i>PhD student; E-mail: rabi_07@bk.ru</i>
<i>Baybazarova Elvira Adilbekovna</i>	<i>Master of Chemistry; E-mail: evisko_87_87@mail.ru</i>

Citation: Murzakassymova N.S., Gavrilenko M.A., Bektenov N.A., Kudaibergenova R.M., Baybazarova E.A. Sorption purification of water from heavy metal ions using sulfougl. *Chem. J. Kaz.*, **2023**, 1(81), 75-82. DOI: <https://doi.org/10.51580/2023-1.2710-1185.08>

1. Introduction

Sorption methods are based on complexing reactions on the solid phase of metal ions with a reagent [1, 2]; the well-known, well-proven sorbents based on coal are usually used for their implementation [3]. The known modifications of coal sorbents are presented in [4]. Currently, modified coal (sulfougl) ave been specially developed due to their possible subsequent use in small-sized household filters for the sorption water purification. Sulfougl is porous adsorbents, and is used in several industrial processes. These carbons have often been used to adsorb pollutants present in the gas or liquid phases in order to control environmental pollution, remove organic compounds, or remove toxic metal particles [5]. The whole variety of the obtained carbon sorbents can be classified according to various criteria: the nature of the feedstock (solid, liquid, gaseous), production methods, structural and textural (porosity, surface, pore size and distribution) characteristics and applications. For industries such as leather, textile, metalworking, battery, pigment and metallurgy, toxic metal ions are widely used, which can have an impact on the environment. Moreover, toxic metal ions can accumulate in microorganisms, flora and aquatic fauna, thereby introducing these metals into the food chain and increasing the risk of health problems in humans [6]. The removal of metal ions can be achieved using various techniques, including precipitation, adsorption, ion exchange, membrane processes, electrodialysis and reverse osmosis [7]. Among them, sulfocarbon adsorption is a very effective method due to the large available surface area and the characteristics of modified coal. In addition, modified coal can be obtained from several natural carbonaceous materials at a relatively low cost [8].

2. The experimental part

The initial solutions, containing iron (ii), iron (iii) 0.1 mg/ml were prepared by dissolving precise attachments of Mora salt (bda.) and iron-ammonium alum (ch.d.a.), respectively, in sulfuric acid solutions. The solutions with lower concentrations were obtained by dilution on the day of using. For the preparation of buffer solutions, ammonium acetate, acetic acid (all h.d.a.) were used [9]. Modified coal was obtained by the method, described earlier [10].

The sorption of iron ions with sulfocarbon was studied in a static mode. To do this, the studied solutions and modified coal plates were placed in vessels with lapped stoppers. Then the vessels were shaken on an electromechanical vibration mixer until sorption equilibrium was established. The sorption value (a , mg/g) was calculated by the formula:

$$a = \frac{(C_0 - [C]) \cdot V}{m},$$

where C_0 - the concentration of the detected compound in the aqueous solution before sorption (mg/ml), $[C]$ - the concentration in the solution after

sorption (mg/ml), V - the volume of the analyzed solution (ml), m - the mass of activated carbon (g).

The equilibrium concentration of iron ions was determined photometrically according to GOST [11]. The determination of the sulfogroup was carried out using a developed photometric technique, based on the absorption of the dipyriddy complex of iron (II). The Baer's law is fulfilled with an excess of iron (II) metal ion under the conditions of complete ligand binding into the complex ($\lambda=540$ nm, $C_{Fe^{2+}} = 0.1$ mg/ml, $C_{dip} = 0.016 \div 0.16$ mg/ml, pH=4).

The optical density of the solutions was measured, using a photo colorimeter.

3. Results and their discussion

To obtain information about the nature of the interaction between coal and sulfuric acid, an isotherm (figure 1) and the kinetic reaction curve (figure 2) of the sulfogroups from an aqueous solution have been obtained. The sorption isotherms have two ascending sections and a plateau between them. The first growth site on the isotherms corresponds to the ionic coordination of the sulfogroup, and the second to the formation of a covalent bond between the sulfogroup and the coal surface [12]. It can be seen from the kinetic migration curve of the sulfogroup that structural changes occur in the first few minutes, as evidenced by the extremum in this area. This is due to the incorporation of the reagent into the matrix and the formation of a new structure [13]. The samples of natural coal after immobilization of the sulfogroup retain their sorption capacity.

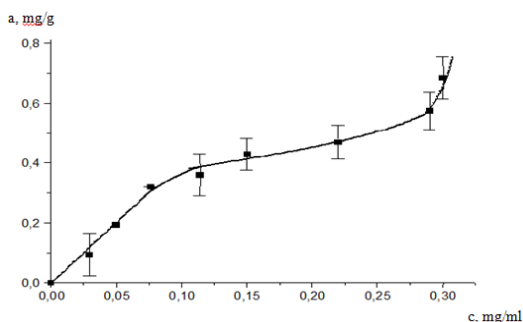


Figure 1 – Isotherm of migration of the sulfogroups to the coal surface ($opm=0.6$ g, $V=30$ ml).

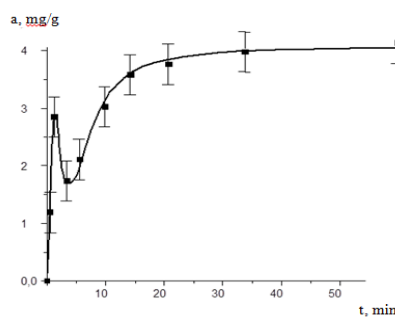


Figure 2 – Kinetic curve of the formation of the covalent bonds of a sulfogroup on the surface.

The sorption properties of sulfougl with respect to iron ions (II, III) have also been presented in the form of a kinetic curve (figure 3).

The kinetic curve of the sorption of iron ions by the modified sulfougl has a classical appearance, which indicates the absence of structural changes in the process of iron extraction (II, III). Probably, the main interactions observed during the sorption are due to the formation of bonds between iron ions and

oxygen of the sulfogroup. The time to establish equilibrium with a volume of 50 ml of test water is approximately 10 min.

The quantitative extraction has been achieved at the concentrations from 0.5 mmol/g at a pH of 6.0-7.0 and with an increase in the surface concentration to 4 mmol/g, little changes, which is due to the ratio of the number of the surface sulfogroups and the content of cations in water (figure 4).

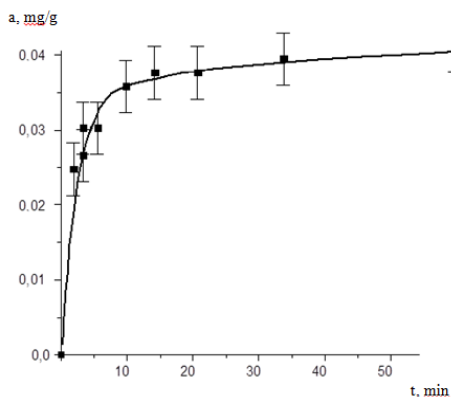


Figure 3 – Kinetic curve of iron (II, III) sorption by sulfocarbon.

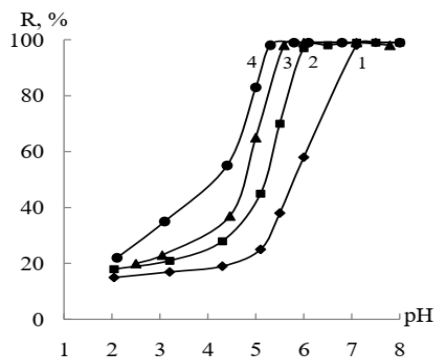


Figure 4 – Dependences of the degree of extraction of Fe(II,III) on pH at the surface concentration of the sulfogroups, mmol/g: 0.1 (1); 0.5 (2); 1 (3); 4 (4).

At the surface concentration of the sulfogroups of at least 0.1 mmol/g, the sorbent quantitatively extracts iron in the pH range of 5.5 – 8.0, which corresponds to the acidity of most surface waters of Kazakhstan. Under optimal concentration conditions, the distribution coefficient is $5 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^4 \text{ cm}^3/\text{g}$.

With an increase in the concentration of surface groups, the pH range of quantitative iron extraction (II, III) shifts to the acidic region due to the intrinsic acidity of the sulfogroups. The confirmation of iron sorption (II, III) due to the interaction with the surface sulfogroups, the minimum sorption value is less than 10% in the entire studied pH range on the unmodified coal. A significant sorption is observed at pH greater than 9, which corresponds to the formation of iron hydroxocomplexes and their deposition on the developed surface of the unmodified coal.

The range of concentrations of iron (II, III) 20 – 500 mg/l has been chosen so as to cover the concentrations in the natural surface waters of Kazakhstan. It has been found that with the help of the proposed matrix, iron (II, III) sorption is possible with a decrease in its concentration to 0.01 mg/l (the sample volume 50 ml), which is 1/30 MPC for drinking water (0.3 mg/l) [14]. The technique has been tested in the analysis of mineral water from a natural source. The results of the determination of iron (II, III) ions by photometric method with 1,10 - phenanthroline in mineral water are presented in Table 1, and indicates the

correctness of the obtained results and the possibility of using modified sulfocarbon for the sorption purification of water from iron (II, III) ions.

Table 1- Results of the determination of iron ions (II, III) (n=3, P=0.95)

Test	Iron content, mg/l		Found by photometric method after sorption, mg/ml	
	Before sorption	S_r	Fe (II, III)	S_r
Mineral spring water	70±5	0.03	0.04±0.01	0.10
Lake water	8±3	0.15	0.07±0.02	0.12
Swamp water	52±3	0.02	0.05±0.02	0.16

The results of the study have shown a possibility of the sorption concentration of iron ions from an aqueous solution in the form of a complex with the sulfogroups on the surface of activated carbon. It has been shown that semi-quantitative determination of iron ions is possible, the relative standard deviation in the region of small iron contents (II, III) does not exceed 0.16.

The most important indicators of the feasibility of using sorbents for analytical purposes are the quantitative extraction of elements, the speed of establishing sorption equilibrium when they come into contact with a metal solution, as well as the ease of its subsequent desorption. The pH range of quantitative extraction ($\geq 99\%$) in static mode is for Fe (III) – pH 3.0–8.5. The sorbed iron cations in the static mode are quantitatively desorbed with 1 M nitric acid solution.

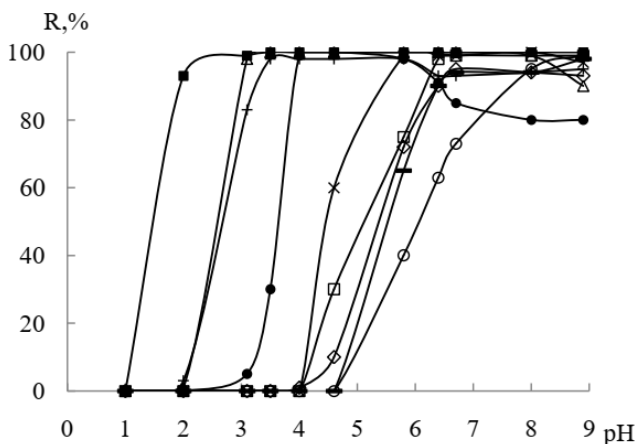


Figure 5 – The degree of extraction of iron ions from the surface of the sorbent into the solution depending from the pH.

4. Conclusion

The obtained results will serve as the basis for the creation of a sorption system for the adsorption of heavy metals from water of natural and technical origin, including chemical enterprises, pharmaceutical, metallurgical,

underground parking, as well as for the treatment of waste waters of chemical, pharmaceutical and other enterprises. Since there is no sorption of iron ions at $\text{pH} < 1.0$, therefore diluted 0.1–2M solutions of nitric acid have been considered as desorbing solutions. The quantitative desorption of Fe (III) in the static mode does not depend on the nature of the acid and is achieved by using 10 ml of 1M HNO_3 . The sorption-desorption cycles of iron ions have been carried out to determine the sorption properties of the synthesized modified coal. The sorbent retains its sorption properties for at least 5 sorption-desorption cycles.

Conflict of Interests: No conflict of interest.

СУЛЬФОКӨМІР КӨМЕГІМЕН АУЫР МЕТАЛЛ ИОНДАРЫНАН СУДЫ СОРБЦИЯЛЫҚ ТАЗАРТУ

Н.С. Мурзакасымова^{1*}, *М.А. Гавриленко*², *Н.А. Бектенов*³, *Р.М. Қудайбергенова*¹,
*Э.А. Байбазарова*¹

¹*М.Х. Дулати атындағы Тараз өңірлік университеті, Тараз, Қазақстан*

²*Томск политехникалық университеті, Томск, Россия*

³*Абай атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан*

E-mail: naz1282@mail.ru

Түйіндеме. *Кіріспе.* Модификацияланған көмірдің сорбциялық қабілеті зерттелді; тазартылған судың шығымы 0,01 мг/л дейін болатын су объектілерінде темірге (II, III) сорбциялық тазалау көрсетілген. *Жұмыстың мақсаты.* Жаңа экономикалық тиімді табиғи залалсыз, қол жетімді сорбент жасау, және оның сорбциялық қабілеттілігінің анықтау шегі Fe (II, III) қатты фазалық фотометриялық анықтау әдісімен зерттеу. *Әдістеме.* Жұмыста модифицирленген көмір (сульфокөмір) темір (II, III) иондарына қатысты сорбциялық қабілеттілік бойынша зерттеулер жүргізілді. Модификатор ретінде сульфокөмірмен Fe (II, III) ионын фотометриялық анықтауда қолданылады және суды жалпы темір құрамына талдау кезінде қолданылады. *Нәтижелер және талқылау.* Бүгінгі таңда әртүрлі матрицалық материалдары, функционалды топтамалары, оларды бекіту әдістері, контейнерлері, механикалық қасиеттері, дәндері және басқа сипаттамалары бар мыңдаған сорбенттер шығарылады. Оңтайлы сорбентті таңдау зерттеушінің алдына қойылған міндетке байланысты. Сорбентті таңдау көбінесе микрокомпоненттің табиғатымен анықталады – бұл компоненттің ерітіндіде болу формасы, ионның немесе молекуланың мөлшері мен заряды, бұл форманың функционалды топтармен немесе тікелей сорбенттің бетімен әрекеттесу қабілеті. *Тұжырым.* Сорбентті таңдағанда концентрация режимін ескеру қажет. Сонымен, статикалық жағдайда сорбциялық экстракциядан кейін сорбент концентраты ерітіндіден оңай бөлінуі керек; динамикалық режимде қолданған кезде қатты ісінетін сорбенттерді, сондай-ақ тым кішкентай сорбент фракцияларын қолдану қажет емес. Бірінші қадам концентрация, ал екінші қадам тазартылған судың сапасын бақылау спектrophотометрия, атомдық абсорбциялық спектроскопия (ААС), индуктивті байланысқан плазмалық атомдық эмиссиялық спектроскопия (АЭС-ИСП), индуктивті байланысқан плазмалық масспектрометрия (МС-ИСП) сияқты спектроскопиялық әдістер болуы мүмкін аралас әдістерде жылдам және жоғары жылдамдықты қолдану мүмкіндігі ескеріледі. Суды ауыр металдардан, атап айтқанда табиғи және ауыз сулардағы жалпы темір (II, III) катионынан тазартудың жедел және қарапайым әдістерін жасау аналитикалық химияның маңызды міндеті болып отыр.

Түйінді сөздер: сорбция, адсорбция, сорбент, комплекс түзуші, модификация

<i>Мурзакасымова Назгуль Саттаркуловна</i>	<i>PhD докторанты</i>
<i>Гавриленко Михаил Алексеевич</i>	<i>Химия ғылымдарының докторы</i>
<i>Бектенов Несипхан Апжапарович</i>	<i>Химия ғылымдарының докторы</i>
<i>Кудайбергенова Рабига Мусапаровна</i>	<i>PhD докторанты</i>
<i>Байбазарова Эльвира Адилбековна</i>	<i>Химия магистрі</i>

СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ СУЛЬФОУГЛЯ

Н.С.Мурзакасымова^{1}, М.А.Гавриленко², Н.А.Бектенов³, Р.М.Кудайбергенова¹, Э.А.Байбазарова¹*

¹Таразский региональный университет имени М.Х. Дулати, Тараз, Казахстан

²Томский политехнический университет, Томск, Россия

³Казахский национальный педагогический университет имени Абая, Алматы, Казахстан

E-mail: naz1282@mail.ru

Резюме. *Введение.* Исследована сорбционная способность модифицированного угля; показана возможность создания сорбента для железа (II, III) в водных объектах с выходом очищенной воды до 0,01 мг/л. *Цель работы.* Создать новый дешевый сорбент на основе модифицированного угля (сульфоуголь), изучить его сорбционные характеристики методом твердофазного фотометрического определения Fe (II, III) с низким пределом обнаружения. *Методология.* В работе проведены исследования сорбционной способности по отношению к ионам железа (II, III) модифицированным углем. Используемый в качестве модификатора сульфогруппа используется при фотометрическом определении Fe (II, III) и применяется при анализе вод на общее содержание железа. *Результаты и обсуждение.* На сегодняшний день выпускают тысячи сорбентов с различными материалами матриц, функциональными группировками, способами их закрепления, емкостями, механическими свойствами. Выбор оптимального сорбента зависит от задачи, поставленной перед исследователем. В немалой степени выбор сорбента определяется природой микрокомпонента – формой существования этого компонента в растворе, размером и зарядом иона или молекулы, способностью этой формы вступать в реакции с функциональными группами или непосредственно с поверхностью сорбента. *Заключение:* Так, после сорбционного извлечения в статических условиях сорбент-концентрат должен легко отделяться от маточного раствора; при использовании в динамическом режиме – нежелательно использовать сильно набухающие сорбенты, а также слишком мелкие фракции сорбентов. В комбинированных методиках, где первым шагом является концентрирование, а вторым контроль качества очищенной воды могут выступать спектроскопические методы, такие как спектрофотометрия, атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС), атомно эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), учитывается возможность быстрого и количественного элюирования элементов. Разработка экспрессных и простых методов очистки воды от тяжелых металлов, в частности, от распространенного катиона железа (II, III) в природных и питьевых водах является важной задачей аналитической химии.

Ключевые слова: сорбция, адсорбция, сорбент, комплексообразующие, модификация

<i>Мурзакасымова Назгуль Саттаркуловна</i>	<i>PhD докторант</i>
<i>Гавриленко Михаил Алексеевич</i>	<i>Доктор химических наук, профессор</i>
<i>Бектенов Несипхан Апжапарович</i>	<i>Доктор химических наук</i>
<i>Кудайбергенова Рабига Мусапаровна</i>	<i>PhD докторант</i>
<i>Байбазарова Эльвира Адилбековна</i>	<i>Магистр химии</i>

References

1. Bektenov N.A., Murzakassymova N.C., Gavrilenko M.A., Nurlybayeva A.N. //Production of sulfocationite by modification of natural coal with concentrated sulfuric acid. *News of the Acad. of Sci. of the Rep. of Kazakhstan. Seri. of Chem. and Technol.* **2020**, 3, 104–109. DOI: <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.50>
2. Gavrilenko N.A., Mokrousov G.M., Gavrilenko R.A. //Sorbtionnaya modifikatsiya polimetakrilatnoy matritsy i sozdaniye indikatora dlya ekspress-opredeleniya zheleza (II, III)/ [Sorption modification of polymethacrylate matrix and creation of an indicator for express determination of iron (II, III)]. *Analytics and control.* **2003**. v-7, No. 1. pp.50-53. (In Russ.). bitstream/10995/57082003-01-11.pdf
3. Malyshkina E.S., Vyalkova E.I., Osipova E.Yu. // Ochistka vody prirodnyimi sorbentami/ [Water purification with natural sorbents]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta. J. of Construction and Architecture.* **2019**; (1):188-200. (In Russ.) <https://doi.org/10.31675/1607-1859-2019-21-1-188-200>
4. Obuzdina M. V. et al. A method for obtaining a sorbent for extracting heavy metal compounds from wastewater. – **2017**. (In Russ.).
5. Phenolov V.B. // Poristy uglerod/ Novosibirsk: IK SB RAS, **1995**. p.513. (In Russ.) https://www.studmed.ru/fenolonov-v-b-poristy-uglerod_ad2e11f754d.html
6. Bagaeva T.V., Ionova N.E., Nadeeva G.V. //Mikrobiologicheskaya reabilitatsiya prirodnykh sistemy iz tyazhelykh metallov/ [Microbiological remediation of natural systems from heavy metals: textbook.- method. Manual]. – Kazan: Kazan University, **2013** p. 56 (In Russ.).
7. Synthetic Polymeric Membranes for Advanced Water Treatment, Gas Separation, and Energy Sustainability. **2020**, pp. 71-101 <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818485-1.00005-8>
8. Mukhin V.M., Klushin V.N. [Production and application of carbon adsorbents. - Moscow: D.I. Mendeleev Russian Technical University, **2012**. - 308 p. (In Russ.).
9. Geraskevich A.V. Express method based on solid-phase spectrophotometry for the control of iron (III) ions in natural waters. – **2020**. (In Russ.). <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/60614>
10. Patent RU2213693. Methods of obtaining sulfocar. Application. 22.11.2002; publ. 10.10.2003. Byul. No. 2. - 4s. (In Russ.). patents/doc/RU2213693C1_20031010
11. GOST 4011-72. Drinking water. Methods for determining the total iron content. M.: Publishing House of Standards, **1981**. 240 c. (In Russ.). upload/iblock/140/4294850722.pdf
12. Galishev V.A., Klyuchinsky S.A., Krivchun M.N. Electrophilic substitution reactions in the aromatic series. Rules of substitution Textbook SPbGTI (TU) - SPb, **2000**, 39 p. (In Russ.). orgchem/referat/SE_ aromat.pdf
13. Amelin V.G. Chemical test methods for determining components of liquid media. *Journal. analyte. chemistry.* **2000** v.55, No.9. pp. 902-932. (In Russ.). assets/files/books/analytical/0064.pdf
14. Poleshchuk I.N., Pinigina I.A., Sozykina E.S. Extraction of iron (III) ions from aqueous solutions by natural sorbents. *Modern high-tech technologies.* – **2019**. – No. 3 (part 1) – pp. 65-69. (In Russ.). article/view?id=37443

 МАЗМҰНЫ

<i>Г.К.Мукушева, Н.Н.Тойгамбекова, Н.Г.Базарнова, А.Р.Жасымбекова, В.И.Поткин, А.С. Мажитов, М.С.Нурмаганбетова</i> Негізгі SARS-COV-2 M ^{pro} протеазасының потенциалды ингибиторлары ретінде хинин алкалоиды туындыларының синтезі және зерттеулері.....	5
<i>Е.С. Сычева, Д.Б. Маркина, М.С. Муканова, Л.А. Болтаева, О.Т. Сейлханов</i> Синтез, бактерицидная и фунгицидная активность производных N-(4-метоксифенил)ацетамида и п-фенилацетамида.....	15
<i>О.Ш.Қауыпбай, Қ.М.Малдыбаев, Т.В.Кан, М.К.Киятова, С.Т.Кохметова, А.П.Курбатов, Ф.И.Мальчик</i> Сулы электролиттер негізіндегі суперконденсаторларға қажет мембрана үшін материалды салыстыру және таңдау.....	24
<i>Р.Н. Нұрділлаева, Ш.Д. Абдукамалов, А. Баешов</i> Титан электродтарының фторсутек қышқылының сулы ерітіндісіндегі транспассивті және аномальды еруі.....	34
<i>Ю.С. Бызова, А.Н. Дюрягина, К.А. Островной, Т.А. Горшкова, П.О. Савельева</i> Битум құрамындағы әр түрлі сипаттағы беттік белсенді заттардың сулану әсерін зерттеу.....	44
<i>М.Қ. Құрманалиев, Н.А. Бектенов, Қ.А. Садыков</i> Диаминодиклогексилкраун-эфирлер негізінде селективті сорбенттер.....	54
<i>У.Ж. Жүсіпбеков, Р.М. Чернякова, Р.А. Қайынбаева, Г.Ш. Сұлтанбаева, И.А. Куксина, Н.Н. Қожабекова</i> Техникалық әктен кальций хлоридін синтездеу.....	64
<i>Н.С. Мурзакасымова, М.А. Гавриленко, Н.А. Бектенов, Р.М. Кудайбергенова, Э.А. Байбазарова</i> Сульфокөмір көмегімен ауыр металл иондарынан суды сорбциялық тазарту	75

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Г.К.Мукушева, Н.Н.Тойгамбекова, Н.Г.Базарнова, А.Р.Жасымбекова, В.И.Поткин, А.С.Мажитов, М.С.Нурмаганбетова</i> Синтез и исследование производных алкалоида хинина в качестве потенциальных ингибиторов основной протеазы SARS-COV-2 M ^{PRO} ...	5
<i>Е.С. Сычева, Д.Б. Маркина, М.С. Муканова, Л.А. Болтаева, О.Т. Сейлханов</i> N-(4-метоксифенил)ацетамид және n-фенилацетамид туындыларының синтезі, олардың бактерицидтік және фунгицидтік белсенділігі.....	15
<i>О.Ш.Қауылбай, Қ.М.Малдыбаев, Т.В.Кан, М.К.Киятова, С.Т.Кохметова, А.П.Курбатов, Ф.И.Мальчик</i> Сравнение и подбор материала мембраны для суперконденсаторов на основе водных электролитов.....	24
<i>Р.Н. Нурдиллаева, Ш.Д. Абдукамалов, А. Баешов</i> Транспассивное и аномальное растворение титанового электрода в водном растворе фтористоводородной кислоты.....	34
<i>Ю.С. Бызова, А.Н. Дюрягина, К.А. Островной, Т.А. Горикова, П.О. Савельева</i> Исследование смачивающего эффекта поверхностно-активных веществ различной природы в составе битума.....	44
<i>М.К. Курманалиев, Н.А. Бектенов, К.А. Садыков</i> Селективные сорбенты на основе диаминодициклогексилкраун-эфиров.....	54
<i>У.Ж. Джусипбеков, Р.М. Чернякова, Р.А. Кайынбаева, Г.Ш. Султанбаева, И.А. Куксина, Н.Н. Кожабекова</i> Синтез хлорида кальция из технической извести.....	64
<i>Н.С.Мурзакасымова, М.А.Гавриленко, Н.А.Бектенов, Р.М.Кудайбергенова, Э.А.Байбазарова</i> Сорбционная очистка воды от ионов тяжелых металлов с помощью сульфогля.....	75

CONTENTS

<i>G.K. Mukusheva, N.N. Toigambekova, N.G. Bazarnova, A.R. Zhasymbekova, V.I. Potkin, A.S. Mazhitov, M.S. Nurmaganbetova</i> Synthesis and investigation of the derivatives of quinine alkaloid as potential inhibitors of the main protease SARS-COV-2 M ^{pro}	5
<i>E.S. Sycheva, D.B. Markina, M.S. Mukanova, L.A. Boltayeva, O.T. Seilkhanov</i> Synthesis, bactericidal and fungicidal activity of n-(4-methoxyphenyl) acetamide and n-phenylacetamide derivatives.....	15
<i>O.Kaupbai, K.Maldybayev, T.Kan, M.Kiyatova, S.Kokhmetova, A.Kurbatov, F.Malchik</i> Comparison and selection of membrane material for the supercapacitors, based on aqueous electrolytes	24
<i>R.N. Nurdillayeva, Sh.D. Abdukamalov, A. Bayeshov</i> Transpassive and abnormal dissolution of titanium electrodes in hydrofluoric acid aqueous solution.....	34
<i>Yu.S. Byzova, A.N. Dyuryagina, K.A. Ostrovnoi, T.A. Gorshkova, P.O. Savelyeva</i> Investigation of the wetting effect of surfactants of various nature in the bitumen composition.....	44
<i>M.K. Kurmanaliev, N.A. Bektenov, K.A. Sadykov</i> Selective sorbents based on diaminodicyclohexylcrown ethers.....	54
<i>U.Zh. Jussipbekov, R.M. Chernyakova, R.A. Kaiynbayeva, G.Sh. Sultanbayeva, I.A. Kuksina, N.N. Kozhabekova</i> Synthesis of calcium chloride from technical lime.....	64
<i>N.S. Murzakassymova, M.A. Gavrilenko, N.A. Bektenov, R.M. Kudaibergenova, E.A. Baybazarova</i> Sorption purification of water from heavy metal ions using sulfougl.....	75

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-carbomethoxycoumarin, 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 **закключение**, в котором указать основные достижения, представленные в статье, и основной вывод, содержащий ответ на вопрос, поставленный во вводной части статьи, а также возможность использования материала статьи в фундаментальных или прикладных исследованиях.

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

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

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

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

3.17. 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 (эрсед); Гс (гаусс); В (вольт); эВ (электронвольт); А (ампер); Ом, Па (паскаль); МПа (мегапаскаль); гПа (гектопаскаль); Дж (джоуль); К (кельвин), $^\circ\text{C}$ (градус Цельсия); Д (Дебай).

В десятичных дробях целая часть отделяется от дробной не запятой, а точкой.

Используются следующие сокращения: т.кип. и т.пл. (точки кипения и плавления) – перед цифрами; конц. (концентрированный перед формулой соединения); М – молекулярная масса); моль, кал, н. (нормальный), М. (молярный); концентрация растворов обозначается (г/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, C₅H₅N.HCl). 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. C_aH_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, J = 8.2, J = 2.3, H-5); 11.13 (1H, с, NH).

Спектр ЯМР¹³C (100 МГц, DMSO-*d*₆), δ , м. д. (J , Гц): 36.3 (CH₂CH₃); 48.5 (C-5); 62.3 (CH₂CH₃); 123.0(CAr); 125.8 (д, ² J_{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 дамиптепловых колебаний). Полные кристаллографические данные, таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов, температурные факторы в журнале не публикуются, а депонируются в Кембриджском банке структурных данных (в статье указывается регистрационный номер депонента).

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

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

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

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

В **References** требуется следующая структура библиографической ссылки из русскоязычных источников: авторы (транслитерация), перевод названия статьи или книги на английский язык, название источника (транслитерация – для тех изданий, которые не имеют установленного редакцией английского названия), выходные данные в цифровом формате, указание на язык статьи в скобках (in Russian или in Kazakh). Транслитерацию можно выполнить на сайте <http://www.translit.ru>.

Условные сокращения названий русскоязычных журналов и справочников приводятся в соответствии с сокращениями, принятыми в «Реферативном журнале

Химия». англоязычных и других иностранных журналов – в соответствии с сокращениями, рекомендуемыми издательством «Springer and Business Media»: <http://chemister.ru/Chemie/journal-abbreviations.htm>. Для статей на русском и казахском языках название журнала «Химический Журнал Казахстана» следует сокращать: «Хим. Журн. Каз.» и «Каз. Хим. Журн.» соответственно, а для статей на английском языке: «Chem. J. Kaz.». Приводятся фамилии и инициалы **всех авторов** (сокращения и *др.* и *et al* не допускаются).

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

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

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

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

Для казахско- или русскоязычного источника:

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

Ниже приведены образцы оформления различных видов документов, которых необходимо придерживаться авторам при оформлении романского списка **References**.

Описание статьи из журналов:

Zagurenko A.G., Korotovskikh V.A., Kolesnikov A.A., Timinov A.V., Kardymov D.V. Technical and economical optimization of hydrofracturing design. Neftyanoe khozyaistvo. Oil Industry, **2008**, No. 11, 54–57. (In Russian).

Описание статьи с DOI:

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

Описание Интернет-ресурса:

Kondrat'ev V.B. *Global'naya farmatsevticheskaya promyshlennost'* [The global pharmaceutical industry]. Available at: http://perspektivy.info/rus/ekob/globalnaja_farmacevticheskaja_promyshlennost_2011-07-18.html (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, Radioisviaz' Publ., **1987**. 224 p.).

Описание диссертации или автореферата диссертации:

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

Описание ГОСТа:

GOST 8.586.5–2005. *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., Mozhova N.P., Myazin V.A., Fokina N.V. Soils and waste water purification from oil products using combined methods under the North conditions. *J. Environ. Sci.*, **2012**, 47, No. 12, 1733–1738, <https://doi.org/10.1080/10934529.2012.689188>
2. Badrul I. Petroleum sludge, its treatment and disposal: a review. *Int. J. Chem. Sci.*, **2015**, 13, No. 4, 1584–1602. <https://www.tsijournals.com/articles/petroleum-sludge-its-treatment-and-disposal-a-review.pdf> (accessed on 2 April 2021).
3. Krzhizh L., Reznik D. Technology of cleaning the geological environment from oil pollution. *Jekologija proizvodstva*, **2007**, No. 10, 54. (in Russ.). https://www.ripublication.com/ijaer18/ijaerv13n7_44.pdf (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-posledstviu> (accessed on 2 April 2021).
9. Teas Ch., Kalligeros S., Zanikos F., Stournas S. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spill clean up. *Desalination*, **2001**, No. 140, 259–264. <http://www.desline.com/proceedings/140.shtml> (accessed on 2 April 2021).
10. Ivanov A.A., Judina N.V., Mal'ceva E. V., Matis E.Ja. Investigation of the biostimulating and detoxifying properties of humic acids of different origin under conditions of oil-contaminated soil. *Himija rastitel'nogo syr'ja*, **2007**, No. 1, 99–103. (in Russ.). <http://journal.asu.ru/cw/issue/view/6> (accessed on 2 April 2021).
11. Dzhusipbekov U.Zh., Nurgalieva G.O., Kuttumbetov M.A., Zhumasil E., Dujsenbaj D., Sulejmenova O.Ja. Pilot-industrial tests of the processing of oil-contaminated soil. *Chem. J. Kazakhstan*, **2015**, No. 3, 234–240. <http://www.chemjournal.kz/images/pdf/2019/01/2019-1-2.pdf> (accessed on 2 April 2021).
12. Patent RU 2486166. *Sposob obezvrezhivaniya neftezagrjaznennyh grunтов, 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 редколлегией Журнала решения о допуске статьи к публикации редакция информирует об этом автора и указывает сроки публикации. Оригиналы рецензий хранятся в редакции Журнала в течение 3 лет.

Scientific Publication Ethics

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

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

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

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

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

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

indication of the author and source. Excessive borrowing, as well as plagiarism in any form, including inaccurate quotations, paraphrasing, or appropriation of the rights to the results of the other people's research, is unethical and unacceptable. It is necessary to recognize the contribution of all persons, who in one way or another influenced the course of the research, in particular, the article should provide links to the works, which were important in the research conduction. Among the co-authors, it is unacceptable to indicate persons, who did not participate in the research.

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

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

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

Технический секретарь: *Ж.Б.Узакова*

Подписано в печать 10.03.2023г.
Формат 70x100 ¹/₁₆. 6.56 п.л. Бумага офсетная. Тираж 300.

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