

ISSN 2710-1185 (Online)

ISSN 1813-1107 (Print)

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

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

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

3(87)

ИЮЛЬ – СЕНТЯБРЬ 2024 г.

ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА

ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2024

Журналдың бас редакторы

Директор

Тасибеков Х.С. - х.ғ.к., ассоц. проф.

Редакция кеңесінің мүшелері:

Абсадықов Б.Н., ҚР ҰҒА корр.-мүшесі, т.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Айдемир М.**, Ph.D., проф., (Туркия); **Бүркітбаев М.М.**, ҚР ҰҒА академигі, х.ғ.д., проф. (Қазақстан); **Дембицкий В.М.**, РЖҒА академигі, х.ғ.д., проф. (Канада); **Дергунов С.А.**, Ph.D., проф. (АҚШ); **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); **Малмакова А.Е.**, PhD (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; iparuna@yandex.ru

© АҚ «Ө.Б. Бектұров атындағы
Химия ғылымдары институты», 2024

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

Главный редактор

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); **Малмакова А.Е.**, PhD (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», 2024

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

Editor-in-Chief

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 (Kazakhstan); **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); **Malmakova A.E.**, PhD (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

STUDY OF THE PHYSICOCHEMICAL AND BIOLOGICAL PROPERTIES OF A NEW BISPIDINE WITH A MORPHOLINE FRAGMENT

A.E. Malmakova ^{1,2}, V.K. Yu ^{1,2}, T.K. Iskakova ³

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

²Kazakh-British Technical University JSC, Almaty, Kazakhstan

³Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: malmakova@mail.ru

Abstract. *Introduction.* The experimental results obtained during the work enrich modern medicinal chemistry with new information about the development and local anesthetic activity of a promising class of chemical compounds - O-benzoyloxime of bispidine. The discovered new properties of the molecule can serve as the basis for the creation of a new domestic safe local anesthetic drug, which is effective in the models of infiltration and conduction anesthesia and has low toxicity. *The aim of this work* is to synthesize and study the physicochemical and biological properties of a new morpholino-substituted bispidine derivative. *Results and discussion.* 3-(3-(Ethan-1-yloxy)propyl)-7-[3-(morpholine-4-yl)propyl]-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one has been constructed in the 56.9% yield. Oximation under the influence of a powerful oximylating agent has led to the oxime. O-Benzoyloxime has been synthesized by benzoylation of the oxime. The complex of O-benzoyloxime with β -cyclodextrin - LA-180 has been studied for the local anesthetic activity and acute toxicity. *Conclusion.* It has been established that LA-180 has manifested itself as a highly active compound in a series of experiments, studying infiltration and conduction anesthesia. The results of a study of acute toxicity after a single subcutaneous administration to white outbred mice have shown that LA-180 (925 mg/kg) is a low-toxic compound in comparison with standard drugs such as trimecaine, lidocaine and novocaine.

Keywords: morpholine fragment, bispidine, acylation, complexation, local anesthetic activity, acute toxicity.

Malmakova Aigul Yerbosynovna *PhD, Associated Professor; E-mail: malmakova@mail.ru*

Yu Valentina Konstantinovna *Doctor of Chemical Sciences, Professor;
E-mail: yu_vk@mail.ru*

Iskakova Tynyshlyk Kadyrovna *Doctor of Chemical Sciences, Professor;
E-mail: t.iskakova@satbayev.university*

Citation: Malmakova A.E., Yu V.K., T.K. Iskakova. Development and study of the bioactivity of a new bispidine with a heterocyclic fragment. *Chem. J. Kaz.*, 2024, 3(87), 5-13. DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-3.2710-1185.28>

1. Introduction

An anesthesia plays an important role in modern medicine, allowing various medical procedures to be performed without pain or discomfort for the patient.

Existing painkillers do not always fully satisfy the needs of the patients, especially during complex and lengthy surgical procedures. Over time and frequent use of the same drugs, resistance to anesthetics may occur. This increases the need to develop new agents, which can be effective where old ones no longer work. Thus, the continuous search and development of new anesthetics is necessary to improve the quality of medical care, provide greater safety and effectiveness of pain relief, and to meet the specific needs of various medical and veterinary fields.

The search for biologically active substances among azaheterocyclic compounds is an urgent task in the domestic medicinal chemistry and organic synthesis. The azaheterocyclic pharmacophore fragment morpholine serves as a template for a number of clinically used anti-inflammatory, antifungal, antileukemic and neuroprotective agents. The introduction of a morpholine fragment as an effective building block imparts to the organic molecule antimicrobial, antileukemic, antiviral and myelostimulating properties [1-6].

The aim of this work is to develop a method of synthesis and study the physicochemical and biological properties of a new bispidine, containing a morpholine fragment.

2. Experimental part

2.1 Experimental chemical part

The reaction progress and purity of the compounds were monitored by thin layer chromatography on alumina, and the components were visualized by iodine vapor. The spectroscopic data were recorded, using a Nicolet 5700 IR spectrometer and a JNM-ECA 400 spectrometer (Jeol). All reactions sensitive to air and/or H₂O were carried out under an inert gas atmosphere using dry, purified solvents.

Starting synthon - 1-(3-(ethan-1-yloxy)propyl)piperidin-4-one (I).

Stage 1. To 40.6 g (0.4360 M) of methyl acrylate dissolved in 50 ml of methyl alcohol was added a mixture of 20 g (0.1938 M) of 3-ethoxypropylamine and 13 ml of methyl alcohol within 15-20 min. The reaction mixture was stirred at 60-65°C for 5 hours. After the completion of the reaction, methanol and excess methyl acrylate were distilled off at 140°C. 35.77 g (68.48%) diester (R_f 0.41, Al₂O₃, eluent benzene: isopropanol - 7:1) was obtained in the form of a red liquid.

Stage 2. To 122 ml of absolute toluene 3 g (0.1301 M) of metallic Na was added. The reaction mixture was heated up to 110°C until the sodium dissolves. Then the reaction mixture was cooled down to 75-80°C and 40 ml of methyl alcohol was added dropwise.

While the azeotropic mixture of toluene and methanol was simultaneously distilled off a mixture of 35.77 g (0.1301 M) of diester with 16 ml of methyl

alcohol was added dropwise to the reaction mixture. The heating was stopped when the temperature reached 110°C.

A solution of 90.5 ml of concentrated hydrochloric acid and 90.5 ml of distilled water were gradually added to the reaction mixture. The resulting organic and aqueous layers were separated. The lower aqueous-acidic layer was boiled at 100°C for 7 hours. The progress of the reaction was monitored using a 1% solution of FeCl₃. After the reaction was completed, the solution was alkalized with NaOH to pH 10-11. Then the extraction followed with benzene and chloroform, dried over anhydrous MgSO₄. Purification by the distillation at 1 mm Hg pressure gave **1** (13.43 g, 46.4%) as light yellow oil, b.p. 100-110 °C, R_f 0.47.

3-(3-(Ethan-1-yloxy)propyl)-7-[3-(morpholin-4-yl)propyl]-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one (2) and bispidine derivatives were synthesized according to the methods described in the our previous paper [7]. Purification by column chromatography gave **2** (16.27 g, 56.9%), R_f 0.44.

Calculated, %: C 61.93; H 9.85; N 15.20. C₁₉H₃₆N₄O₃.

Found, %: C 61.68; H 9.86.

The IR spectra (KBr), ν , cm⁻¹: 1730 (C=O), 1119 (C-O-C).

The NMR ¹³C spectra (100 MHz, CDCl₃), δ , ppm: 46.5 (C-1,5); 58.4 (C-2,4); 56.8 (C-6,8); 214.0 (C-9); 58.5 (C-10); 27.7 (C-11); 66.7 (C-12); 68.5 (C-13); 15.2 (C-14); 53.7 (C-15); 24.3 (C-16); 53.4 (C-17); 53.7 (C-18); 66.9 (C-19).

Oxime of 3-(3-(ethan-1-yloxy)propyl)-7-[3-(morpholin-4-yl)propyl]-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one (3). Purification by column chromatography gave **3** (3.75 g, 50.7%) as light yellow oil, R_f 0.17.

Calculated, %: C 61.96; H 9.78; N 15.21. C₁₉H₃₆N₄O₃.

Found, %: C 61.89; H 9.56.

The IR spectra (KBr), ν , cm⁻¹: 3346 (OH), 1678 (C=N).

The NMR ¹³C spectra (100 MHz, CDCl₃), δ , ppm: 30.7; 32.1 (C-1,5); 56.4, 56.3, 58.6, 58.1 (C-2,4,6,8); 161.2 (C-9); 58.7 (C-10), 27.5 (C-11); 66.4 (C-12); 68.1 (C-13), 15.2 (C-14); 53.5 (C-15); 24.6 (C-16); 53.7, 58.6, 66.9 (C-17,18,19).

O-Benzoyloxime of 3-(3-(ethan-1-yloxy)propyl)-7-[3-(morpholin-4-yl)propyl]-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one (4). Purification by column chromatography gave **4** (0.36 g, 13.4%) as a light yellow oil, R_f 0.47.

Calculated, %: C 66.08; H 8.53; N 11.86. C₂₆H₄₀N₄O₄.

Found, %: C 66.88; H 8.38.

The IR spectra (KBr), ν , cm⁻¹: 1643 (C=O), 1677 (C=N).

The inclusion complex of O-benzoyloxime of 3-(3-(ethan-1-yloxy)propyl)-7-[3-(morpholin-4-yl)propyl]-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one with β -cyclodextrin (5). 1.11 g of **5** was obtained as an amorphous cream-colored powder, which chars when heated.

Calculated, %: C 50.80; H 6.22; N 3.48. C₆₈H₁₁₀N₄O₃₉.

Found, %: C 50.17; H 6.71.

2.2 Biological assay

For the experimental study of the local anesthetic activity, primary screening methods were used, recommended by the guidelines for conducting preclinical studies of drugs [8] and the basic document on compliance with the rules of laboratory experiments “Rules for the preclinical assessment of the safety of pharmacological agents (GLP)” [9].

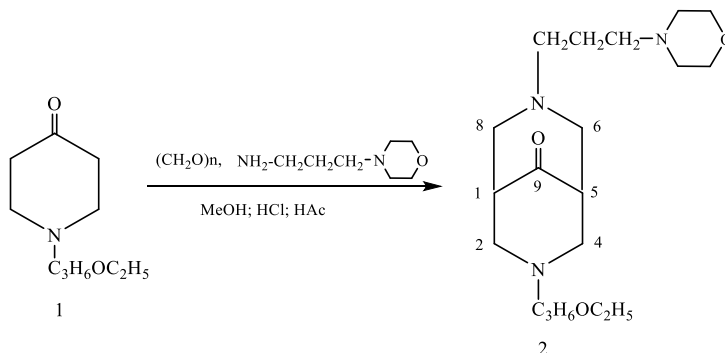
The acute toxicity was studied by a single subcutaneous injection of the compound **5** and reference preparations - trimecaine, lidocaine, and novocaine to white outbred mice of both sexes, weighing 17-22 g.

The infiltration anesthetic activity was studied by the Bulbring-Wade method on male guinea pigs weighing 200-250 g. The local anesthetic activity was assessed 6-8 times for each of the selected concentrations. The depth of anesthesia, expressed in “anesthesia indices” (average of 6 experiments, maximum index - 36), the duration of complete anesthesia and the total duration of the anesthetic effect were determined. The activity of the compound was compared with reference drugs - trimecaine, lidocaine and novocaine in appropriate concentrations. The research results were processed statistically.

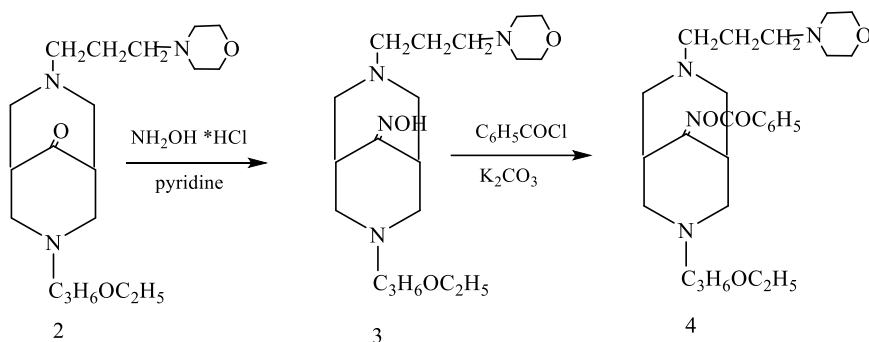
The model of conduction anesthesia was studied by the injection of a solution of **5** and reference preparations - trimecaine, lidocaine, and novocaine in a volume of 1.0 ml under the skin of the tail into the area where the thermal effect was applied. Animals in the control group were injected with physiological solution in the same way and in the same volume. The first testing was carried out 5 minutes after the injection, the subsequent tests were carried out every 10 minutes until the threshold values were completely restored. Doubling of the latent period was taken as complete anesthesia.

3. Results and discussion

N-(3-(Ethan-1-yloxy)propyl)-4-oxopiperidine (**1**) has been synthesized under the Dieckmann reaction conditions in the presence of sodium methoxide in toluene. The simultaneous condensation of **1** with paraform and 3-morpholinopropylamine in an acetic-methanol medium has given 7-[3-(morpholin-4-yl)propyl]-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one (**2**).



Taking into account the low reactivity of the carbonyl group of heteroanalogs of bicyclo[3.3.1]nonan-9-one, the oximilation of compound **2** has been carried out in the alcoholic medium under the influence of a powerful oxymylation agent: hydroxylamine hydrochloride in the presence of pyridine. The prolonged boiling (for 12 hours) has led to the target oxime (**3**). O-Benzoyloxime (**4**) has been obtained by the acylation of compound **3** with benzoyl chloride in benzene, followed by the treatment of the resulting hydrochloride with potassium carbonate.



The composition and structure of all newly synthesized compounds (**2-4**) have been elucidated by the elemental analysis and spectral data. In the IR spectrum of **2** the characteristic bands of stretching vibrations of the carbonyl group and of the ether bond have been observed at about 1736 cm^{-1} and 1119 cm^{-1} respectively. In the ^{13}C NMR spectrum of **2** a signal of C_9 has been observed at 214.0 ppm . The evidence of the formation of a bicyclic product has been doublet signals of $\text{C}_{1,5}$ with an intensity of two carbon atoms at 46.5 ppm , as well as triplet signals of $\text{C}_{2,4}$ and $\text{C}_{6,8}$ with an intensity of two carbon atoms at 56.8 and 58.4 ppm .

In the IR spectra of **3** the absorption bands of the $\text{C}=\text{N}$ bond (1678 cm^{-1}) and OH group (3346 cm^{-1}) have been observed. The structure of the esterification product are consistent with the data of IR spectroscopy. In the IR spectra of **4** the absorption band of the OH group has disappeared, and the intense absorption bands of the $\text{C}=\text{O}$ bond of the ester group (1743 cm^{-1}) and aryl radical have appeared.

Compound **5** (**LA-180**) has been synthesized as an amorphous powder, which melts above 240°C with the decomposition to study the local anesthetic activity and acute toxicity. All data have been compared with the indicators of lidocaine, novocaine and trimecaine (Tables 1-3).

In the result **LA-180** (925) has shown low toxicity. The LD_{50} indicator of the drugs has been: for trimecaine - $378.2 \pm 19.4\text{ mg/kg}$, lidocaine - $248.6 \pm 18.4\text{ mg/kg}$, novocaine - $480.0 \pm 9.8\text{ mg/kg}$, dicaine - $41.5 \pm 1.9\text{ mg/kg}$. In terms of toxicity none of the reference drugs can be compared with **LA-180** (Table 1).

Table 1 – The acute toxicity of LA-180, trimecaine, lidocaine, novocaine and dicaine

Compound, drugs	LD ₅₀ , mg/kg	P – reliability of results
LA-180	925	P ₁ <0.001 P ₂ <0.001 P ₃ <0.001 P ₄ <0.001
Trimecaine	378.2±19.4	
Lidocaine	248.6±18.4	
Novocaine	480.0±9.8	
Dicaine	41.5±1.9	

Notes: P₁ – the correlation coefficient compared to trimecaine; P₂ – compared to lidocaine; P₃ – compared to novocaine

Compound **5** and reference drugs have been tested in the 0.25% solutions for the infiltration anesthetic activity. As can be seen from the data in Table 2, **LA-180** (34.5) has a fairly pronounced effect.

Table 2 – The anesthetic activity of LA-180 during infiltration anesthesia, according to the Bulbring and Uyedu method

Compound, drugs	0.25%					
	Anesthesia index, M±m		Duration of complete anesthesia, min		Total duration of anesthesia, min	
LA-180	34.5±0.4 2	p ₁ >0.05 p ₂ >0.05 p ₃ <0.001	27.0±2.57	p ₁ <0.02 p ₂ <0.001 p ₃ <0.001	40.0±1.4 4	p ₁ >0.05 p ₂ <0.001 p ₃ <0.001
Trimecaine	32.1±1.5		20.0±1.7		38.3±1.05	
Lidocaine	23.1±0.9		14.2±0.8		30.8±0.8	
Novocaine	25.0±1.0		10.0±1.2		29.1±1.5	

Notes: p₁ – correlation coefficient compared to trimecaine; p₂ – compared to lidocaine; p₃ – compared to novocaine

The anesthesia index of **LA-180** compared to the anesthesia index of trimecaine (32.1), lidocaine (23.1), and novocaine (25.0) has been 1.1, 1.5 and 1.4 times higher respectively. The duration of complete anesthesia compared to trimecaine (20.0), lidocaine (14.2) and novocaine (10.0) has exceeded 1.4, 1.9 and 2.7 times, respectively. When comparing the duration of action of **LA-180** with

trimecaine (38.3), lidocaine (30.8), and novocaine (29.1), it has been 1.04, 1.3, and 1.4 times higher respectively.

LA-180 (15.0) has caused complete anesthesia lasting 55.0 ± 3.1 min. In terms of the total duration of action, the compound has exceeded novocaine (42.3) by 1.3 times (Table 3).

Table 3 – The indicators of conduction anesthesia, using the “tail flick” model

Compound, drugs	1% solution			
	Duration of complete anesthesia, min		Total duration of action, min	
LA-180	15.0±5.14	$p_1 < 0.01$ $p_2 < 0.05$ $p_3 > 0.05$	55.0±3.1	$p_1 > 0.05$ $p_2 > 0.05$ $p_3 > 0.05$
Trimecaine	47.3±8.4		56.9±12.8	
Lidocaine	65.0±18.4		90.0±18.4	
Novocaine	35.2±7.1		42.3±13.6	

Notes: p_1 – the correlation coefficient compared to trimecaine; p_2 – compared to lidocaine; p_3 – compared to novocaine

Conclusion. Benzoyl derived 3-(3-(ethan-1-yloxy)propyl)-7-[3-(morpholin-4-yl)propyl]-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one (LA-180) in a series of experiments, studying the infiltration and conduction anesthesia has manifested itself as a highly active compound, exceeding the activity of the reference drugs by a number of indicators. In addition, the compound is low toxic in comparison with the reference drugs. LA-180 is of interest for the further in-depth study of its biological activity.

Funding: This research has been funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant № AP22685628).

Conflict of interests: The authors declare that there are no conflicts of interests between the authors to disclose in this article.

МОРФОЛИН ФРАГМЕНТТІ ЖАҢА БИСПИДИННІҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ БИОЛОГИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

А.Е. Малмакова^{1,2*}, *В.К. Ю*^{1,2}, *Т.Қ. Исакова*³

¹«А.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

²«Қазақ-Британ техникалық университеті», Алматы, Қазақстан

³Сәтбаев Университеті, Алматы, Қазақстан

*E-mail: malmakova@mail.ru

Түйіндемe. Кіріспе. Жұмыс барысында алынған тәжірибелік нәтижелер қазіргі медициналық химияны перспективалы химиялық қосылыс класы биспидин О-бензоилосим әзірленуі мен

жергілікті анестетикалық белсенділігі туралы жаңа ақпаратпен байытады. Молекуланың ашылған жаңа қасиеттері инфильтрациялық және өткізгіштік анестезия үлгілерінде тиімді және уыттылығы төмен жаңа отандық қауіпсіз жергілікті анестетикалық препарат дайындау үшін негіз бола алады. *Бұл жұмыстың мақсаты* – жаңа морфолинорынбасқан биспидин туындыларын синтездеу, физика-химиялық және биологиялық қасиеттерін зерттеу. *Нәтижелер және талқылау.* 3-(3-(Этан-1-илокси)пропил)-7-[3-(морфолин-4-ил)пропил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он 56,9% шығыммен конструирленді. Күшті оксимдеуші агент әсерімен оксимирлеу оксимге әкелді. О-Бензоилоксим оксимді бензоилдеу арқылы синтезделді. 3-(3-(Этан-1-илокси)пропил)-7-[3-(морфолин-4-ил)пропил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он О-бензоилоксимнің β -циклодекстринмен кешені - LA-180 жергілікті анестетикалық белсенділікке және өткір уыттылыққа зерттелді. *Қорытынды.* Зерттеулер нәтижесінде инфильтрациялық және өткізгіштік анестезияны зерттейтін эксперименттер сериясында LA-180-ның жоғары белсенді қосылыс екендігі анықталды. Ақ тұқымды тышқандарға бір рет тері астына енгізгеннен кейін өткір уыттылықты зерттеу нәтижелері LA-180 тримекаин, лидокаин және новокаин сияқты стандартты препараттармен салыстырғанда уыттылығы төмен қосылыс екенін көрсетті.

Түйін сөздер: морфолин фрагменті, биспидин, ацилдеу, кешен түзу, жергілікті анестетикалық белсенділік, өткір уыттылық.

<i>Малмакова Айгүл Ербосынқызы</i>	<i>PhD, қауымдастырылған профессор</i>
<i>Ю Валентина Константиновна</i>	<i>Химия ғылымдарының докторы, профессор</i>
<i>Искакова Тыныштық Қадырқызы</i>	<i>Химия ғылымдарының докторы, профессор</i>

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НОВОГО БИСПИДИНА С МОРФОЛИНОВЫМ ФРАГМЕНТОМ

А.Е. Малмакова^{1,2*}, *В.К. Ю*^{1,2}, *Т.К. Искакова*³

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

²АО «Казахстанско-Британский технический университет», Алматы, Казахстан

³Satbayev University, Алматы, Казахстан

*E-mail: malmakova@mail.ru

Резюме. *Введение.* Экспериментальные результаты, полученные при проведении работы, обогащают современную медицинскую химию новыми сведениями о разработке и местноанестезирующей активности перспективного класса химического соединения – О-бензоилоксиме биспидина. Вскрытые новые свойства молекулы могут послужить основой создания нового отечественного безопасного местноанестезирующего лекарственного средства, эффективного на моделях инфильтрационной и проводниковой анестезии и обладающего низкой токсичностью. *Целью настоящей работы* является синтез, изучение физико-химических и биологических свойств нового морфолинозамещенного производного биспидина. *Результаты и обсуждение.* Конструирован 3-(3-(этан-1-илокси)пропил)-7-[3-(морфолин-4-ил)пропил]-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он с выходом 56.9%. Оксимирование под действием мощного оксимилирующего агента привело к оксиму. О-Бензоилоксим синтезирован бензоилированием оксима. Комплекс О-бензоилоксима с β -циклодекстрином - LA-180 изучали на местноанестезирующую активность и острую токсичность. *Заключение.* Установлено, что LA-180 в сериях опытов по изучению инфильтрационной и проводниковой анестезии проявляет себя как соединение с высокой активностью. Результаты исследования острой токсичности при однократном подкожном введении белым беспородным мышам показали, что LA-180 малотоксичное соединение в сравнении с эталонными препаратами как тримекаин, лидокаин и новокаин.

Ключевые слова: морфолиновый фрагмент, биспидин, ацилирование, комплексообразование, местноанестезирующая активность, острая токсичность.

<i>Малмакова Айгул Ербосыновна</i>	<i>PhD, ассоциированный профессор</i>
<i>Ю Валентина Константиновна</i>	<i>Доктор химических наук, профессор</i>
<i>Искакова Тыныштык Кадыровна</i>	<i>Доктор химических наук, профессор</i>

References

1. Kumari A., Singh R.K. Morpholine as ubiquitous pharmacophore in medicinal chemistry: Deep insight into the structure-activity relationship (SAR). *Bioorg. Chem.*, **2020**, 96, 103578. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2020.103578>
2. Khanum S.A., Begum B.A., Girish V., Khanum N.F. Synthesis and evaluation of benzophenone-n-ethyl morpholine ethers as anti-inflammatory agents. *Int. J. Biomed. Sci.*, **2010**, 6, 60-65.
3. Panneerselvam P., Priya M., Kumar N., Saravanan G. Synthesis and pharmacological evaluation of schiff bases of 4-(2-aminophenyl)-morpholines. *Ind. J. Pharm. Sci.*, **2009**, 71, 428-432. <https://doi.org/10.4103/0250-474X.57292>
4. Varma R.S., Prakash R., Khar M.M., Ali M.A. Synthesis of 1-(4-anilino)-morpholines/piperidine and related compounds potential biodynamic agents. *Ind. Drugs*, **1986**, 2, 345-9.
5. Anantpadma M., Stein DA, Vrati S, Inhibition of Japanese encephalitis virus replication in cultured cells and mice by a peptide-conjugated morpholino oligomer. *J. Antimicrob. Chemother.*, **2010**, 65, 953-961. <https://doi.org/10.1093/jac/dkq074>
6. Praliyev K.D., Iskakova T.K., Baktybayeva L.K., Malmakova A.E. Synthesis and myelostimulatory activity of a number of 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane derivatives. *Pharm. Chem. J.*, **2015**, 49, 5, 292-5.
7. Malmakova A.Y., Yu V.K., Praliyev K. D., Kaldybayeva A.B., Amirkulova M.K. Synthesis, structure, and biological activity of novel bispidine derivatives. *Int. J. App. Pharm.*, **2021**, 13, 1, 69-74. <https://doi.org/10.22159/ijap.2021.v13s1.Y1013>.
8. Mironov A.N. *Rukovodstvo po provedeniyu doklinicheskikh issledovanij lekarstvennykh sredstv. CHast' pervaya. Metodicheskie rekomendacii po doklinicheskomu izucheniyu protivosudorozhnoy aktivnosti lekarstvennykh sredstv.* Moskva, ZAO «Grif i K», **2012**, 339-340 s. (Russ.).
9. Handbook: good laboratory practice (GLP): quality practices for regulated non-clinical research and development - 2nd ed. UNDP/World Bank/WHO Special Programme for Research and Training in Tropical Diseases (TDR), 243 p. Available at: <https://iris.who.int/handle/10665/66894>

COPOLYMER BASED ON [(3-METHACRYLOYLAMINO)PROPYL] TRIMETHYLAMMONIUM CHLORIDE AS A FLOCCULANT FOR INDUSTRIAL WATER TREATMENT

G. Kussainova ¹, N. Seitkaliyeva ^{1*}, M. Zhurumbayeva ¹, Zh. Toktarbay ¹,
M.N. Mohamad-Ibrahim ², K. Abdıyev ¹

¹Department of Chemical Processes and Industrial Ecology and Laboratory of Engineering Profile, Satbayev University, Almaty, The Republic of Kazakhstan

²School of Chemical Sciences, Universiti Sains Malaysia, Penang, Malaysia

*E-mail: n.seitkaliyeva@satbayev.university

Abstract: The using of polymeric flocculants in the development of the oil industry in Kazakhstan is one of the innovative tasks. Therefore, the creation of new effective flocculants based on available industrial monomers with structure-forming is an urgent task. The mechanism of action of flocculants is based on the phenomenon of adsorption of flocculant molecules on the surface of colloidal particles, the formation of a network structure of flocculant molecules, and the adhesion of colloidal particles due to van der Waals and other forces. New polymeric flocculant with different molar composition was synthesized by radical copolymerization [(3-methacryloylamino)propyl]trimethylammonium chloride (TMAPMACH) with N,N-dimethyl-acrylamide (DMAA) at 333 K in the presence of ammonium persulfate, (NH₄)₂S₂O₈ as an initiator. The molar composition of the synthesized TMAPMACH-DMAA copolymer was determined by FTIR and NMR spectroscopy and conductometric titration with AgNO₃ solution. The flocculation properties of the copolymers were studied by measuring the sedimentation of dispersed particles of bentonite suspension in the presence of the flocculant. Sedimentation degree was determined by measuring the optical density of the suspension. It was found that TMAPMACH-DMAA copolymers had a flocculating effect and could be used for industrial wastewater treatment. Thermogravimetric analysis showed that this copolymer was thermally stable up to 270°C. Therefore, it can be used in deep well drilling to regulate the properties of drilling fluids.

Keywords: radical copolymerization; dimethylacrylamide; flocculants; sedimentation; industrial water treatment.

Kussainova Gulsara

Master of technical science, tutor, researcher;

E-mail: g.kussainova@satbayev.university

Seitkaliyeva Nurgul

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor;

E-mail: n.seitkaliyeva@satbayev.university

Zhurumbayeva Mariyamkul

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor;

E-mail: m.zhurumbayeva@satbayev.university

Citation: Kussainova G., Seitkaliyeva N., Zhurumbayeva M., Toktarbay Zh., Mohamad Ibrahim M.N., Abdıyev K. Copolymer based on [(3-methacryloylamino)propyl] trimethylammonium chloride as a flocculant for industrial water treatment. *Chem. J. Kaz.*, **2024**, 3(87), 14-23. DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-3.2710-1185.29>

<i>Toktarbay Zhaxenbek</i>	<i>PhD, Senior researcher; E-mail: zhaxenbek.toktarbay@gmail.com</i>
<i>Mohamad Ibrahim Mohamad Nasir</i>	<i>PhD, Associate Professor; E-mail: mnm@usm.my</i>
<i>Abdiyev Kaldibek</i>	<i>Doctor of Chemical Sciences, Professor; E-mail: k.abdiyev@satbayev.university</i>

1. Introduction

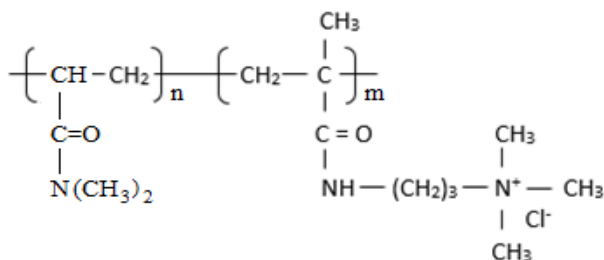
The using of a variety of new materials as industrial flocculants is limited by the complexity of the synthesis of primary raw materials and the high cost of the product itself or low efficiency of industrial wastewater treatment [1-3]. Currently, a large number of flocculants are known, among them quaternary ammonium compounds are often used [4, 5]. However, the flocculating activity of these compounds is not high. In this regard, the synthesis of new effective flocculants based on available industrial monomers and increasing their assortments (types) are an urgent task.

Polymer flocculants consist of chains of carbon atoms in a zigzag shape and are divided into groups according to their charge. Cationic flocculants also form additional chemical bonds, but now between positively charged polymer cations and negative anions on the surface of contaminant particles. In addition to the formation of additional bonds, positively charged cations neutralize the negative charge of suspended particles, which repels them from each other, which further activates the process of their association with the formation of floccules [6].

In this work, [(3-methacryloylamino)propyl]trimethyl ammonium chloride (TMAPMACH) and N,N-dimethylacrylamide (DMAA) are chosen as monomers for synthesis of flocculant. The DMAA monomer increases a hydrophobic property of the flocculant macromolecules and while the TMAPMACH monomer is charged positively, therefore synthesized copolymer TMAPMACH-DMAA are cationic flocculant.

2. Experimental

The copolymer TMAPMACH-DMAA was synthesized with the structural formula



were synthesized from a mixture of monomers with the molar composition [TMAPMACH]:[DMAA] = 20:80; 40:60, 50:50, 60:40 and 80:20 by radical copolymerization in the presence of an initiator ((NH₄)₂S₂O₈) by methodic used in [7, 8].

Bentonite clay was used for studying the flocculation properties of the TMAPMACH-DMAA copolymer. The clay was ground in a mill, then the powder was sieved with a hole diameter of no more than 0.2 mm, after that a 0.3 wt% solution of bentonite suspension was prepared and the suspension was left for 24 hours for the clay to swell completely [4, 8].

The duration of the suspension settling process depends on the settling speed of the particles. The degree of flocculation of dispersed phase particles, that is, the degree of purification of water from particles, was determined by the optical density (D) of the system. The optical density was measured at a wavelength of 546 nm on a i3 UV-VIS spectrophotometer. The relative error of measuring the optical density of suspensions did not exceed 2% [8, 9].

Flocculation of suspensions was carried out in graduated cylinders with a capacity of 40 ml. Copolymers with initial monomer concentrations of TMAPMACH-DMAA 78:22, 41:59 and 10:90 were selected for analysis with different concentration of copolymer in bentonite suspension [mg copolymer per g of bentonite]. The dosage of the flocculant solution varied from 0.1 ml to 1 ml per 40 ml of bentonite solution, where the polymer concentration was 0.1 wt. %. All flocculation experiments lasted 2 hours.

Flocculation efficiency (β) was determined using following equation:

$$\beta = (D_0 - D_i) \times 100 \% / D_i \quad (1)$$

where D_0 is the optical density of the suspension without flocculant; D_i is the optical density of the suspension after adding the flocculant.

Thermal gravimetric analysis (TGA) was performed using a Pyris 1 – TGA Thermogravimetric Analyzer under nitrogen flow at a heating rate of 20°C /min from 30 to 900°C.

3. Results and discussion

Figures 1-4 show the results of a study of the influence of the TMAPMACH-DMAA copolymer on the flocculation rate of bentonite particles. It is seen that in a bentonite suspension without a flocculant, noticeable flocculation of particles begins after approximately 60 minutes. While, the presence of the TMAPMACH-DMAA copolymer, the particles' flocculation begins instantly and the rate of particle sedimentation increases sharply. The degree of water purification from dispersed particles is also increasing. And the degree of water purification depends on the molar composition and concentration of the copolymer present in the suspension. For example, in the case of the TMAPMACH-DMAA copolymer with a molar composition of 78:28, the highest degree of water purification (68%) is achieved at a concentration of 6.3 mg CP/gB (Fig. 1), while in the presence of a copolymer with a composition of 41: 59 and 10:90, the highest degree of water purification (89% and 85%, respectively) from bentonite particles is achieved at a copolymer concentration of 2.1 mg CP/gB (Fig. 1 and 2).

The particle of the bentonite suspension is charged negatively and has an electrokinetic (zeta) potential -25 mV [4].

In the paper [10] it was shown that the zeta potential of bentonite particles depended on the pH of media and electrolyte concentration. The increasing the acidity of 2–11 in demineralized water (DW) caused the changing of zeta potential from -21 to -33 mV. While in the tap water (TW) in this range of pH zeta potential of bentonite particles decreased from -13 to -18 mV.

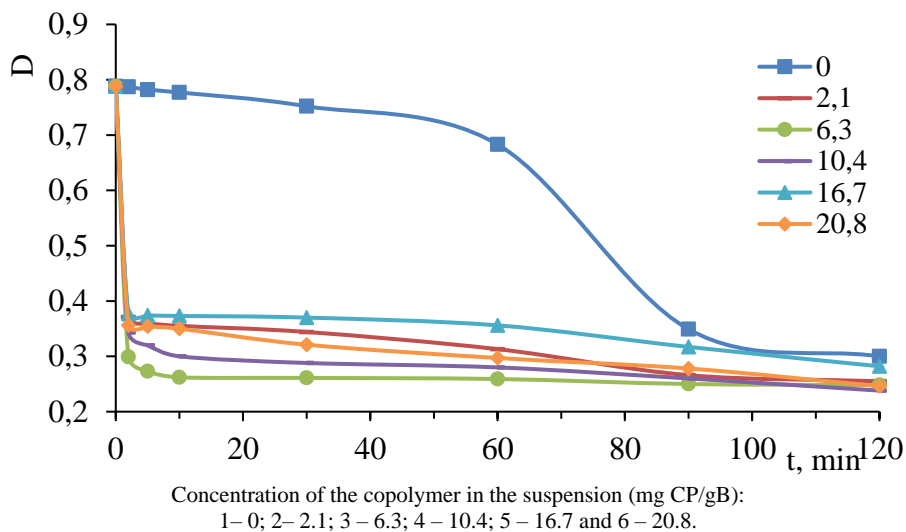


Figure 1 – Influence of the concentration of TMAPMACH-DMAA copolymer with composition [TMAPMACH]:[DMAA] = 78:22 on the rate of bentonite suspension flocculation.

It was also shown that at a sufficiently high chitosan concentration, the zeta potential of bentonite particles increased and reached a relatively constant value, but the bentonite colloids still exhibited negative zeta potentials over the entire chitosan concentration range (0–40 mg/L) in both DW and TW.

In the presence of flocculant the surface charge of the particles is decreased due to charge neutralization by adsorption of flocculant's macromolecules on the surface of particle through electrostatic mechanism. When the zeta potential reaches ± 10 mV, the particles lose thermodynamic stability and any collision between particles leads to the formation of flocs (associations of particles). Large particles, under the influence of gravity, precipitate to the bottom of the dish, and water is purified from dispersed particles [4, 8-10].

As can be seen from Figures 1-4, in our case the efficiency of water purification from bentonite particles depends on the molar composition and concentration of the TMAPMACH-DMAA copolymer. For this case, the optimal molar composition and concentration of the TMAPMACH-DMAA copolymer

added to the bentonite suspension are $[TMAPMACH]:[DMAA] = 41:59$ and 2.1 mg of copolymer per gram of bentonite respectively (Fig. 4).

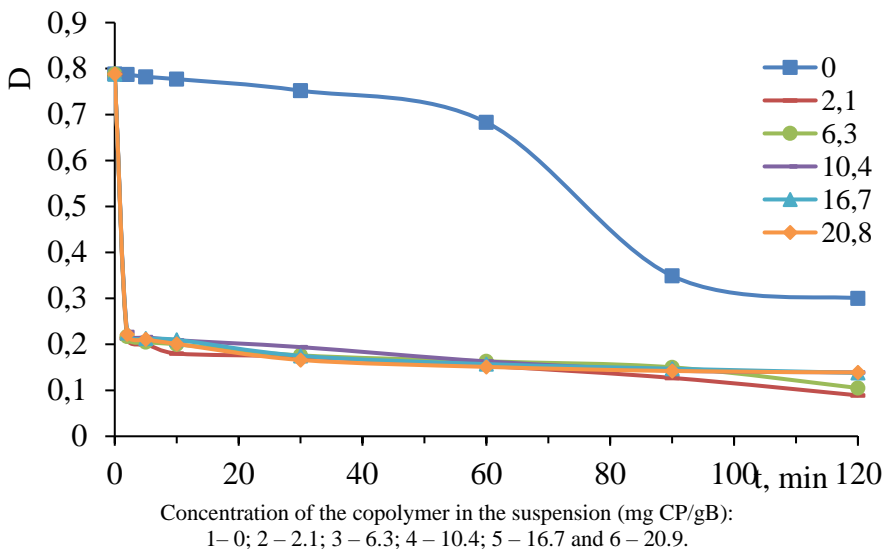


Figure 2 – Influence of the concentration of TMAPMACH-DMAA copolymer with composition $[TMAPMACH]:[DMAA] = 41:59$ on bentonite suspension flocculation.

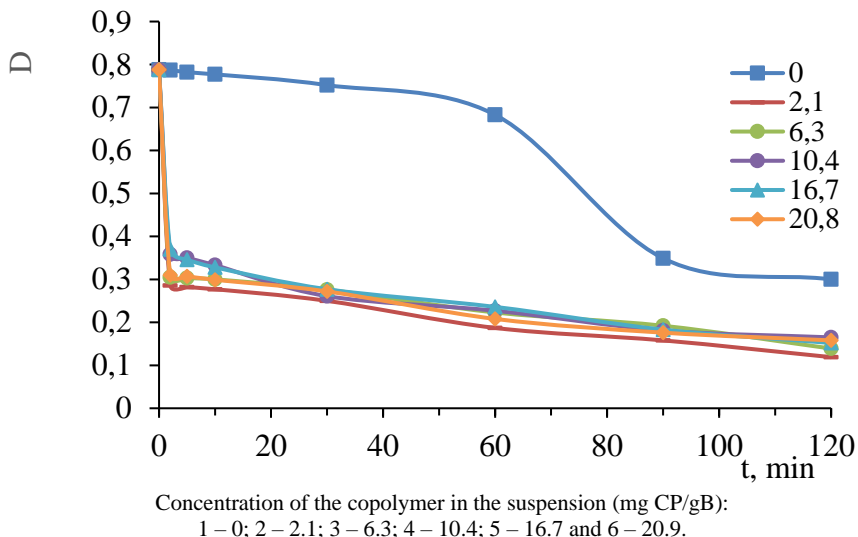


Figure 3 – Influence of the concentration of TMAPMACH-DMAA copolymer with composition $[TMAPMACH]:[DMAA] = 10:90$ on the rate of bentonite suspension flocculation.

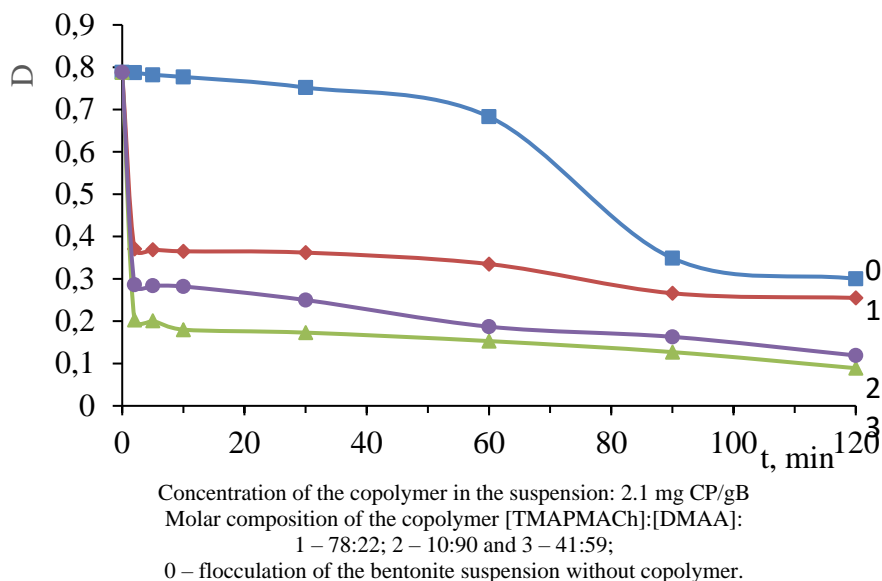


Figure 4 – Influence of the molar composition of TMAPMACH-DMAA copolymer on the rate of bentonite suspension flocculation.

For the application of polymeric surfactants in the oil producing industry, it is necessary to know their resistance to high temperatures. Therefore, in this work, the thermal stability of the TMAPMACH–DMAA copolymer was investigated. The copolymer’s thermal weight loss curves are shown in Figure 5. As can be seen, at a heating rate of 20°C/min in the temperature range of 30–900°C, the process leads to differential weight loss curves with several peaks, indicating the complexity of thermal degradation. The process of heating the copolymer can be divided into several stages. In the temperature range of 30–227°C, the copolymer weight loss is 13.8%. This weight loss can be attributed to the weight of residual water and other organic solvents that were used for precipitation from the reaction medium and purification of the synthesized copolymer. Further, in the temperature range of 227–370°C, the copolymer weight loss is 26.6%. In this temperature range, a partial rupture of the lateral quaternary amine bonds and thermal oxidation of the group apparently occurs. If we look at the structural formula of the copolymer, the mass fraction of the quaternary amine group is approximately 43%.

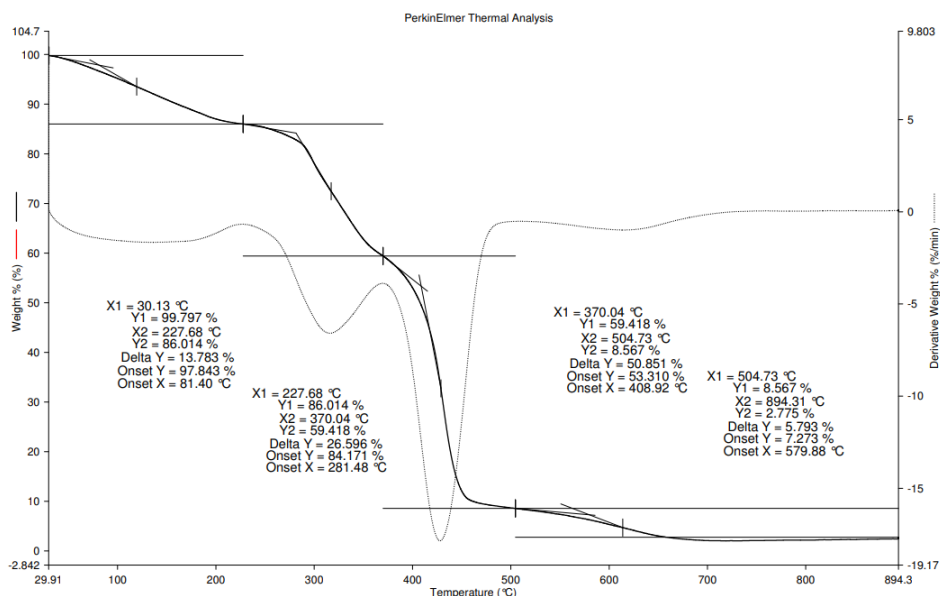


Figure 5 – Thermogravimetric analysis (TGA) curves of the copolymer TMAPMACH-DMAA

Further, in the temperature range of 370–504 °C, the maximum loss of copolymer mass (50.8%) is observed. In this range, in our opinion, there is a complete rupture of carbon-carbon, amide and amine bonds and oxidation of the atoms that make up the copolymer with the formation of nitrogen, carbon, chlorine and hydrogen oxides. In the temperature range of 504–894 °C, a small residual loss of copolymer mass (2.8%) occurs. Thus, taking into account the above, it can be concluded that the synthesized TMAPMACH–DMAA copolymer is thermally stable up to 227 °C. Consequently, it can be used as a component of drilling fluids to regulate the rheological properties and other parameters of the latter.

4. Conclusion

1. A new TMAPMACH-DMAA copolymer with different molar composition was synthesized by radical copolymerization in the presence of ammonium persulfate as an initiator.
2. The molar composition of the synthesized TMAPMACH-DMAA copolymer was determined by FTIR- and ^1N NMR-spectroscopy and conductometric titration method.
3. The flocculation properties of the TMAPMACH-DMAA copolymers were determined. The optimal molar composition and concentration of the copolymer added to the bentonite suspension were $[\text{TMAPMACH}]:[\text{DMAA}] = 41:59$ and 2.1 mg of copolymer per gram of bentonite, respectively.

4. It has been established that the TMAPMACh-DMAA copolymer is thermally stable up to 270°C, and therefore can be used as a component of drilling fluid in deep well drilling.

Acknowledgment. This research has been funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP14870286).

Conflict of interest: There is no conflict of interest among the authors in this work.

СОПОЛИМЕР НА ОСНОВЕ [(3-МЕТАКРИЛОИЛАМИНО)-ПРОПИЛ]ТРИМЕТИЛАММОНИЙХЛОРИДА КАК ФЛОКУЛЯНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Г. Кусаинова ¹, Н. Сейткалиева ^{1*}, М. Журсумбаева ¹, Ж. Токтарбай ¹,
М.Н. Мохаммад-Ибрагим ², К. Абдиев ¹

¹Кафедра «Химические процессы и промышленная экология» и Лаборатория инженерного профиля, Сампаев университет, г. Алматы, Республика Казахстан

²School of Chemical Sciences, Universiti Sains Malaysia, Penang, Malaysia

*E-mail: n.seitkaliyeva@satbayev.university

Резюме: Использование полимерных флокулянтов в развитии нефтяной промышленности Казахстана является одной из инновационных задач. Поэтому создание новых эффективных флокулянтов, обладающих структурообразующими свойствами на основе доступных промышленных мономеров является актуальной задачей. Механизм действия флокулянтов основан на явлении адсорбции макромолекул флокулянта на поверхности дисперсных (коллоидных) частиц, образования сетчатой структуры молекул флокулянта и слипание коллоидных частиц за счет ван-дер-Ваальсовых и других сил. Методом радикальной сополимеризации [(3-метакрилоиламино)пропил]триметиламмоний хлорида (ТМАПМАХ) с N,N-диметилакриламидом (ДМАА) при 333 К в присутствии инициатора (персульфата аммония, (NH₄)₂S₂O₈) синтезирован новый полимерный флокулянт с различным мольным составом. Мольный состав синтезированного сополимера ТМАПМАХ-ДМАА определен методами ИК- и ЯМР-спектроскопии и кондуктометрического титрования раствором AgNO₃. Флокулирующие свойства сополимеров изучены путем исследования седиментации дисперсных частиц суспензии бентонита в присутствии флокулянта. Степень седиментации определена путем измерения оптической плотности суспензии. Установлено, что сополимеры ТМАПМАХ-ДМАА обладают флокулирующими действиями и могут быть использованы для очистки промышленных сточных вод. Термогравиметрический анализ показал, что данный сополимер термически устойчив до 270°C. Поэтому он может быть применен в глубинном бурении скважин для регулирования свойств буровых растворов.

Ключевые слова: радикальная сополимеризация; диметилакриламид; флокулянты; седиментация; очистка промышленных сточных вод.

<i>Кусаинова Гульсара Касымхановна</i>	<i>Магистр технических наук, преподаватель, научный сотрудник</i>
<i>Сейткалиева Нурзуль Жарылкагановна</i>	<i>кандидат химических наук, ассоциированный профессор</i>
<i>Журсумбаева Мариямкуль Буркановна</i>	<i>кандидат химических наук, ассоциированный профессор</i>
<i>Токтарбай Жексенбек</i>	<i>PhD, старший научный сотрудник</i>

*Мохамад Ибрагим М.Н.**PhD, доктор философии, ассоциированный профессор**Абдиев Калдибек Жамшаевич**доктор химических наук, профессор***ӨНДІРІСТІК АҒЫН СУЛАРДЫ ТАЗАРТУҒА АРНАЛҒАН ФЛОКУЛЯНТ РЕТІНДЕ ҚОЛДАНУҒА БОЛАТЫН [(3-МЕТАКРИЛОИЛАМИНО)ПРОПИЛ]ҮШМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДІ НЕГІЗДЕГІ СОПОЛИМЕРЛЕР****Г. Кусаинова¹, Н. Сейтқалиева^{1*}, М. Жүрсімбаева¹, Ж. Тоқтарбай¹, М.Н. Мохамад-Ибрагим², Қ. Әбдиев¹**¹*Сәтбаев университеті, «Химиялық процестер және өнеркәсіптік экология» кафедрасы және Инженерлік санаттағы лаборатория, Алматы, Қазақстан*²*School of Chemical Sciences, Universiti Sains Malaysia, Penang, Malaysia*^{*}*E-mail: n.seitkaliyeva@satbayev.university*

Түйіндеме. Қазақстанның мұнай өнеркәсібін дамытуда полимерлік флокулянттарды қолдану инновациялық міндеттердің бірі болып табылады. Сондықтан қол жетімді өнеркәсіптік мономерлер негізінде бойында құрылымтүзгіштік қасиеті бар жаңа тиімді флокулянттарды жасау маңызды мәселе болып табылады. Флокулянттардың әсер ету механизмі флокулянт макромолекулаларының дисперстік (коллоидтық) бөлшектердің бетіне адсорбциялану құбылысына, флокулянт макромолекулаларының желілік құрылымының түзілуіне және ван-дер-Ваальс және басқа да күштердің әсерінен коллоидтық бөлшектердің адгезиясына негізделген. [(3-метакрилоиламино)пропил]-үшметиламмоний хлоридінің (ТМАПМАХ) N,N-диметилакриламидпен (ДМАА) 333 К температурада инициатор (аммоний персульфаты, (NH₄)₂S₂O₈) қатысында радикалдық сополимерлеу әдісі арқылы мольдік құрамы әртүрлі жаңа полимерлік флокулянт синтезделді. Синтезделген ТМАПМАХ - ДМАА сополимерінің мольдік құрамы ИҚ- және ЯМР-спектроскопиясы және AgNO₃ ерітіндісімен кондуктометриялық титрлеу арқылы анықталды. Сополимерлердің флокуляциялық қасиеттері флокулянт қатысында бентонит суспензиясының дисперстік бөлшектерінің шөгуді зерттеу арқылы анықталды. Суспензияның оптикалық тығыздығын өлшеу арқылы бөлшектердің седиментациялану дәрежесі анықталды. ТМАПМАХ - ДМАА сополимерлерінің бойында флокуляциялық қасиеттің бар екендігі, олай болса оларды өндірістік ағынды суларды тазарту үшін қолдануға болатындығы анықталды. Термогравиметриялық талдау жұмыстары бұл сополимердің 270°C-қа дейін термиялық тұрақты екендігін көрсетті. Сондықтан оны терең ұңғымаларды бұрғылау барысында бұрғылау ерітінділерінің қасиеттерін реттеу мақсатында қолдануға болады.

Түйінді сөздер: радикалдық сополимеризация; диметилакриламид; флокулянттар; седиментация; өндірістік ағын суларды тазалау.

*Кусаинова Гүлсара Касымханқызы**техника ғылымдарының магистрі, оқытушы, ғылыми қызметкер**Сейтқалиева Нұргүл Жарылқағанқызы**химия ғылымдарының кандидаты, ассоциативтік профессор**Жүрсімбаева Мариякүл Бұрқанқызы**химия ғылымдарының кандидаты, ассоциативтік профессор**Тоқтарбай Жексенбек**PhD, аға ғылыми қызметкер**Мохамад Ибрагим Мохамад Насир**PhD, қауымдастырылған профессор**Әбдиев Қалдыбек Жамшайұлы**химия ғылымдарының докторы, профессор*

References

1. Victor Ajao, Harry Bruning, Huub Rijnaarts, Hardy Temmink. Natural flocculants from fresh and saline wastewater: Comparative properties and flocculation performances. *Chem. Eng. J.*, **2018**, 349, 622-632. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.1233>.
2. Chai Siah Lee, John Robinson, Mei Fong Chong. A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Protection*. **2014**, 92(6), 489-508. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.0104>.
3. Zegui Yan, Yulin Deng, Dong Zhang, Charles Q. Yang. Synthesis and characterization of cationic copolymers of butylacrylate and [3-(methacryloyl-amino)propyl]trimethylammonium chloride. *J. of Polym. Sci.*, **2012**, 39(7) 1031-1039. [https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20010401\)39:7%3C1031::AID-POLA1079%3E3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20010401)39:7%3C1031::AID-POLA1079%3E3.0.CO;2-Z).
4. Abdiyev K.Zh., Toktarbay Zh., Zhenissova A.Zh., Zhursumbayeva M.B., Kainazarova R.N., Nurxat Nuraje. The new effective flocculants - Copolymers of N,N-dimethyl-N,N-diallylammonium chloride and N, N-dimethylacrylamide. *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*, **2015**, V. 480, 228-235. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.04.025>.
5. R. K. Mishra, K. Ramasamy, N. N. Ban, A. B. A. Majeed. Synthesis of Poly[3-(methacryloylamino) propyl trimethylammonium chloride-co-methacrylic acid] Copolymer Hydrogels for Controlled Indomethacin Delivery. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, 128(5), 3365-3374. <http://dx.doi.org/10.1002/app.38491>.
6. Guo Y., Kong F., Fatehi P. Generation and use of Lignin-g-AMPS in extended DLVO theory for evaluation the focculation of colloidal particles. *ACS Omega*, **2020**, 5(33), 21032–21041. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02598>
7. Abdiyev, K.Zh., Maric, M., Orynbayev, B., Zhursumbaeva, M., Seitkaliyeva, N., Toktarbay,Z. Novel Cationic Polymer Surfactant for Regulation of the Rheological and Biocidal Properties of the Water-Based Drilling Muds. *Polymers*, **2023**, 15(2), 330; Open access. <http://dx.doi.org/10.3390/polym15020330>
8. Abdiyev, K.Zh., Maric, M., Orynbayev, B.Y., Toktarbay Zh., Zhursumbaeva, M.B., Seitkaliyeva, N.Z. Flocculating properties of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid-co-allylamine polyampholytic copolymers. *Polymer Bulletin*, **2022**, 79(12), 10741-10756. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03994-2>.
9. Dauletov, Ye., Nuraje, N., Abdiyev, K., Toktarbay, Zh., Zhursumbaeva, M. Copolymers of Diallyldimethylammonium Chloride and Vinyl Ether of Monoethanolamine: synthesis, flocculating and antimicrobial properties. *Journal of Surfactants and Detergents*, **2019**, 22(5), 1129–1137. <https://doi.org/10.1002/jsde.12283>
10. Song, J. Pan, L. Zhong, Sh. Jiao, Q. Ma. Adsorption and flocculation of bentonite by chitosan with varying degree of deacetylation and molecular weight. *Int. J. Biol. Macromol.* **2013**. 62. 4–12.

COMPOSITES BASED ON OYMASH SALT

G.Sh. Sultanbayeva ¹, R.A. Kaiynbayeva ^{1*}, R.M. Chernyakova ¹, U.Zh. Jussipbekov ¹,
G.O. Bugubaeva ², E.A. Tusupkaliyev ¹

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

²Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: raushan_1972@mail.ru

Abstract. *Introduction.* In recent years, an urgent task is to find materials of domestic origin and create on their basis affordable and cheap, easy-to-use, reliable composite compositions for the preparation of well killing fluid. Nowadays, the need for process fluids that help preserve and restore reservoir properties always remains. Available and inexpensive natural salt from the Oimash deposit (Mangistau region) can create the required density in the well killing fluid and be its main component. The aim of the work is to develop compositions based on Oimash salt for the preparation of well killing fluids, which include all necessary additives. *Methodology:* The physicochemical characteristics of the composite compositions for the preparation of well killing fluid (bulk density, mass fraction of insoluble substances in water, mass fraction of moisture, solubility) and using standard methods corrosion activity studied. *Results.* The physicochemical parameters of Oimash salt showed that the salt is not prone to caking, the proportion of insoluble substances in sea water is 0.45%, and in waste water - 0.54%. The solubility of the developed compositions depending on the types of water was studied. All compositions are soluble in various types of water. The solubility of all compositions in seawater is 96.64-97.56%, and in wastewater from 95.59% to 95.97%. The optimal composition of the salt composition is the composition of sample No. 1 with the percentage content of components TPPF: NTF: PAA = 0.5: 0.5: 0.1: 30, with a bulk density of 0.7055 t/m³, a mass fraction of insoluble substances in water - 1.4334%, well soluble in sea and waste water 97.56 and 95.66%. As the results of samples No. 1 showed, the corrosive environment is slightly aggressive in terms of aggressiveness.

Key words: natural Oimash salt, modification, composite compositions, killing fluid, corrosion activity

<i>Gita Shamilyevna Sultanbayeva</i>	<i>Candidate of Technical Sciences; E-mail: sultanbaeva@mail.ru</i>
<i>Raushan Alibekovna Kaiynbaeva</i>	<i>Candidate of Technical Sciences; E-mail: raushan_1972@mail.ru</i>
<i>Raissa Michailovna Chernyakova</i>	<i>Doctor of Technical Sciences, Professor; E-mail: chernyakova1947@mail.ru</i>
<i>Umirzak Zhumasilovich Jussipbekov</i>	<i>Doctor of Technical Sciences; E-mail: jussipbekov@mail.ru</i>
<i>Bugubaeva Gulnar Ospanakunovna</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences; E-mail: bugub@mail.ru</i>
<i>Tusupkaliyev Ersyn Adiyetovich</i>	<i>Candidate of Technical Sciences; E-mail: t_ersin@mail.ru</i>

Citation: Sultanbayeva G.Sh., Kaiynbayeva R.A., Chernyakova R.M., Jussipbekov U.Zh., Bugubaeva G.O., Tusupkaliyev E.A. Composites based on Oymash salt. *Chem. J. Kaz.*, **2024**, 3(87), 24-35. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-3.2710-1185.30>

КОМПОЗИЦИОННЫЕ СОСТАВЫ НА ОСНОВЕ СОЛИ ОЙМАША

*Г.Ш. Султанбаева*¹, *Р.А. Кайынбаева*^{1*}, *Р.М. Чернякова*¹,
*У.Ж. Джусупбеков*¹, *Г.О. Бугубаева*², *Е.А. Тусупкалиев*¹

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

²Алматинский технологический университет

*E-mail: raushan_1972@mail.ru

Резюме. *Введение.* В последние годы актуальной задачей является поиск материалов (компонентов) отечественного происхождения и создание на их основе доступных и дешевых, удобных в эксплуатации, надежных композиционных составов для приготовления жидкости глушения (ЖГ). Потребность в технологических жидкостях, способствующих сохранению и восстановлению коллекторских свойств пласта, остается всегда. Доступная и недорогая природная соль месторождения Оймаша (Мангистауская обл.) может создавать необходимую плотность в ЖГ и быть основным ее компонентом. *Целью работы* является разработка композиционных составов на основе соли Оймаша для приготовления жидкостей глушения, в состав которых входят все необходимые добавки. *Методология:* Физико-химические характеристики композиционных составов для приготовления жидкости глушения (насыпная плотность, массовая доля нерастворимых веществ в воде, массовая доля влаги, растворимость) и коррозионная активность исследованы по стандартным методикам. *Результаты.* Физико-химические параметры соли Оймаша показали, что соль не склонна к слеживанию, в морской воде доля нерастворимых веществ составляет 0.45%, а в сточной воде – 0.54%. Плотность насыщенного раствора при 20°C в морской воде равная 1190 кг/м³, а в сточной воде 1163 кг/м³. В разработанных композиционных составах насыпная плотность возрастает по сравнению с солью Оймаша на 0.13-0.22 тн/м³. Исследована растворимость разработанных составов в зависимости типов воды. Все составы растворимы в различных типах воды. Растворимость всех составов в морской воде составляет 96.64-97.56 %, а в сточной воде от 95,59% до 95.97%. Оптимальным составом солевой композиции является состав образца №1 с процентным содержанием компонентов ТПФН:НТФ: ПАА = 0.5:0.5:0.1:30, с насыпной плотностью 0.7055 тн/м³, массовой долей нерастворимых веществ в воде – 1.4334 %, хорошо растворимый в морской и сточной воде 97.56 и 95.66%. Как показали результаты образцов №1 по степени агрессивности коррозионная среда является слабоагрессивной.

Ключевые слова: природная соль Оймаша, модификация, композиционные составы, жидкость глушения, коррозионная активность.

<i>Чернякова Раиса Михайловна</i>	<i>Доктор технических наук, профессор</i>
<i>Кайынбаева Раушан Алибековна</i>	<i>Кандидат технических наук</i>
<i>Султанбаева Гита Шамильевна</i>	<i>Кандидат технических наук</i>
<i>Джусупбеков Омирзак Жумасилович</i>	<i>Доктор технических наук, Член-корр. НАН РК, профессор</i>
<i>Бугубаева Гульнар Оспанакуновна</i>	<i>Кандидат химических наук</i>
<i>Тусупкалиев Ерсин Адиетович</i>	<i>Кандидат технических наук</i>

1. Введение

Постоянный рост числа подземных ремонтов скважин обусловлен широким внедрением вторичных методов добычи, темпами разработки газовых и нефтяных месторождений, а также увеличением фонда добывающих нефтяных скважин [1].

Глушение скважин представляет собой комплекс мероприятий по выбору, приготовлению и закачке в скважину специальных жидкостей, обеспечивающих необходимую репрессию на пласт для безопасного и безаварийного проведения ремонтных работ. [2]. Сохранение коллекторских свойств пород призабойной зоны пласта при вскрытии продуктивных пластов и глушении скважин перед ремонтами является важной проблемой.

Для работ в скважинах в качестве ЖГ в основном рекомендуются растворы на водной основе. ЖГ без содержания твердой фазы представлены искусственно приготовленными насыщенными растворами неорганических солей и составами на их основе [3]. В настоящее время наиболее широко применяемыми ЖГ являются технологические и пластовые воды, растворы минеральных солей (NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 , CaBr_2 и др.), среди которых жидкости на основе хлорида натрия являются наиболее широко выпускаемыми промышленностью растворами. Однако применение этих водных растворов приводит к образованию водонефтяных эмульсий, набуханию глинистых пород, глубокой пропитке призабойной зоны пласта (ПЗП) водой, вплоть до образования водяной пробки. Причиной падения продуктивности, является проникновение ЖГ в ПЗП и их взаимодействие с породообразующими минералами и пластовыми флюидами [4].

Потребность в технологических жидкостях, способствующих сохранению и восстановлению коллекторских свойств пласта имеется всегда. Желательно, чтобы применяемые составы были многофункционального назначения и приводили к увеличению притока нефти [5]. В работе [6] для глушения скважин в высокопроницаемых пластах разработаны полисахаридные жидкости (ПСЖГ) на водной или водно-солевой основе, представляющие собой гели на базе модифицированных гуаров. Наряду с растворами NaCl и CaCl_2 жидкостями глушения для заканчивания и ремонта скважин служат растворы KCl , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , K_3PO_4 , NaHCO_3 , CaBr_2 , K_2CO_3 и их смеси [7-10]. Перспективным для глушения скважин с пластовым давлением ниже гидростатического является способ глушения с применением двух- и трехфазных пен [11, 12]. Их применение предполагает снижение или полное устранение репрессии на продуктивный пласт путем регулирования плотности пены и снижения интенсивности поглощения, в результате сохраняется его естественная проницаемость. Анализ научной литературы показал, что к наиболее дешевым, эффективным и экологически безопасным технологическим ЖГ относятся водно-солевые растворы с добавками необходимых компонентов (ПАВ и ингибиторов коррозии и солеотложения).

Целью работы является разработка композиционных составов на основе соли Оймаша для приготовления жидкостей глушения, в состав которого входят все необходимые добавки. Соль Оймаша в настоящее время

представляет значительный интерес и способна заменить более дорогие соли, такие как соли кальция и магния хлорида и др.

2. Материалы и основные методы исследования.

При выполнении экспериментов использовались следующие реактивы и материалы: природная соль месторождения Оймаша (99.6% техническая соль, NaCl); вода морская (Каспийского моря, поступающая из расстояния 146 км по стальному водоводу на месторождение Узень); триполифосфат натрия технический (ТОО «Казфосфат, г. Тараз) с содержанием 68.0 % P_2O_5 и 50 мг/кг Fe. В качестве модифицирующих добавок применяли гидрофобизатор, ПАВ.

Получение композиционных составов проводили механохимической активацией соли Оймаша в присутствии добавок в течение 60 мин при комнатной температуре. Определение основных характеристик, разработанных сухих композиционных составов, как насыпная плотность, массовая доля нерастворимых веществ в воде, массовая доля влаги, растворимость проводили по методикам [13-14]. Плотность определялась по методике [15], коррозионная активность смесей жидкостей глушения гравиметрическим методом [16].

3. Результаты и обсуждение

С целью оценки качества исследуемой соли месторождения «Оймаша», применяемой для солевых композиций определены основные физико-химические параметры (массовая доля влаги, слеживаемость, плотность, массовая доля ионов щёлочноземельных металлов, совместимость с пластовой водой м.Узень). Основной задачей при глушении скважин является выбор жидкости глушения с необходимой плотностью с учетом стабильности рассола.

Расходная норма исследуемых солей обеспечивает массовый расход солей, для достижения максимальной плотности растворов глушения в промышленных условиях. Массовая доля ионов щёлочноземельных металлов необходима для прогноза возникновения риска отложения солей (кальцит, доломит, барит и др.).

Температура замерзания рассолов в зимний период времени обеспечивает стабильность растворов по плотности, сохранность оборудования и является необходимым требованием к растворам и солям глушения.

Таблица 1 - Физико-химические параметры исследуемых соли для солевых композиций

Наименование показателя	соль «Оймаша»	
	морская	сточная
тип воды	морская	сточная
влажность, %	1.01	1.01
массовая доля нераств. веществ, %	0.45	0.54
массовая доля щелочнозем. веществ, %	отсутствует	отсутствует
расход соли для насыщения, кг/т	247.0	245.0
плотность насыщ. раствора при 20°C, кг/м ³	1190	1163
температура застывания, °C	-14	-14
слеживаемость	не склонен к слеживанию	не склонен к слеживанию
совместимость с пластовой водой м.Узень:	слабо мутный раствор белого цвета	слабо мутный раствор белого цвета

Физико-химические параметры соли Оймаша приведены в таблице 1. Полученные результаты показали, что соль имеет комки размером менее 1 см, что указывает на «не склонность к слеживанию», а массовая доля нерастворимых веществ в морской воде 0.45%, а в сточной воде составляет 0.54%. Массовая доля влаги соли Оймаша равна 1.01%. Расход соли для насыщения в морской воде 247.0 кг/т, а в сточной воде составляет 245.0 кг/т. Плотность насыщенного раствора при 20°C в морской воде равная 1190 кг/м³, а в сточной воде 1163 кг/м³. Соль Оймаша показывает совместимость с пластовой водой, при этом образуется слабо мутный раствор белого цвета. Образцы не имеют щелочноземельных металлов. Таким образом, рассматриваемая соль месторождения «Оймаша» по параметрам может использоваться для приготовления жидкостей глушения.

К требованиям к композиционным составам для приготовления ЖГ относится качество исходных материалов: кристаллическая масса от белого до серого цвета, насыпная плотность - не менее 0.7 т/м³, растворимость в морской (сточной) воде - не менее 98.5 %, массовая доля нерастворимых в воде веществ, не более 1.5 %, массовая доля влаги - не более 5%.

Полученные результаты по основным характеристикам соли Оймаша и разработанных композиционных составов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Основные характеристики разработанных сухих композиционных составов на основе соли Оймаша

Образцы	Насыпная плотность, тн/м ³	Массовая доля нераств. веществ в воде, %	Массовая доля влаги, %	Раств-ть (25г на 100 г в морской воде, %)	Раств-ть в сточной воде, %
Соль «Оймаша»	0.7	1.45	1.01	97.22	95.97
1.ТПФН:НТФ: ПАА (0.5 : 0.5: 0.1 : 30)	0.7055	1.4334	3.775	97.56	95.66
2. ТПФН:НТФ: ПАА (1 : 0.5: 0.3 : 30)	0.7176	1.4904	4.697	97.05	95.59
3.ТПФН:НТФ: ПАА (0.5 : 0.5: 0.1 : 35)	0.7359	1.9838	4.077	96.89	95.70
4.ТПФН:НТФ: ПАА (1 : 0.5: 0.3 : 35)	0.7327	1.7084	5.479	96.64	95.76

Из данных таблицы 2 видно, что насыпная плотность, массовая доля нерастворимых веществ в воде, массовая доля влаги сухих композиционных составов несколько увеличивается по сравнению с технической солью Оймаша. Так, у разработанных композиционных составов насыпная плотность возрастает по сравнению с технической солью Оймаша на 0.13-0.22 тн/м³.

Массовая доля нерастворимых веществ в воде увеличивается, но не более чем на 1.5 %, а массовая доля влаги у разработанных составов меньше чем у технической соли «Оймаша». Растворимость разработанных составов в зависимости типов воды показали, что все составы растворимы в различных типах воды. В морской воде растворимость составляет 96.64-97.56 %, а в сточной воде растворимость несколько уменьшается и колеблется от 95.59% до 95.97%. Полученные данные показали, что все составы соответствуют требованиям, предъявляемым к сухим композиционным составам жидкостей глушения.

Далее исследованы основные физико-химические характеристики водно-солевых составов растворов (таблица 3), приготовленных на основе сухих композиционных составов, представленных в таблице 2.

Полученные результаты показали, что плотность всех готовых жидкостей колеблется в пределах от 1.155 до 1.178 г/см³ и соответствует требованиям, предъявляемым к ЖГ (от 1.01 до 1.18 г/см³). Количество взвешенных веществ по сравнению с солью Оймаша больше, что связано с повышением вязкости растворов. Результаты лабораторных гравиметрических испытаний ЖГ показали, что добавка приводит к уменьшению скорости коррозии по сравнению с чистой солью Оймаша и составляет от 0.035 до 0.046 мм/год.

Таблица 3 – Основные характеристики жидкостей глушения на основе разработанных композиционных сухих смесей

Составы	Плотность растворов, г/см ³	Кол-во взвешенных веществ, %	Коррозионная активность не более 0.1 мм/год	Агрессивность растворов
Соль Оймаша, 30%	1.177	1.735	0.180	слабоаг. (в пр. 0.01-0.1 мм/год)
1	1.155	1.510	0.035	слабоаг. (в пр. 0.01-0.1 мм/год)
2	1.157	1.879	0.036	слабоаг. (в пр. 0.01-0.1 мм/год)
3	1.177	1.631	0.047	слабоаг. (в пр. 0.01-0.1 мм/год)
4	1.178	2.192	0.046	слабоаг. (в пр. 0.01-0.1 мм/год)

Скорость коррозии относится к слабоагрессивной, т.к. лежит в пределах 0.01-0.1 мм/год. На примере двух первых образцов, приготовленных из морской воды, с учетом расхода соли методом наименьших квадратов получено уравнение расчета растворимости соли. Расчет уравнения растворимости соли проводили на основании экспериментальных и расчетных данных (таблицы 4-6). Получена графическая зависимость определения задаваемой плотности раствора (рисунки 1 и 2), по полученным графикам можно рассчитывать задаваемую концентрацию соли в ЖГ.

Таблица 4 – Влияние расхода соли на плотность растворов

Состав №1	Расход морской воды, мл + соли, г	Плотность, г/СМ ³
1.1	200 + 30	1.100
1.2	200 + 40	1.131
1.3	200 + 50	1.158
Состав №2	Расход морской воды, мл + соль, г	Плотность, г/СМ ³
2.1	200 + 30	1.100
2.2	200 + 40	1.122
2.3	200 + 50	1.145

Таблица 5 – Определение плотности перенасыщенных растворов

№ состава	Расход морской воды, мл + соли, г	Плотность, г/СМ ³
1	200 + 70	1.190
2	200 + 70	1.185

Расчет расхода соли проводили по формуле 1:

$$R_i = \frac{m_{ci} \cdot \rho_i}{m_{ci} + m_{bi}} \quad \text{где,}$$

ρ_i – плотность i -го раствора; m_{ci} – масса соли, m_{bi} – масса воды

$$1) R_{1.1} = \frac{30\text{г} \cdot 1.1\text{г/см}^3}{30\text{г} + 200\text{г}} = 0.1435 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}; \quad 2) R_{1.2} = \frac{40\text{г} \cdot 1.131\text{г/см}^3}{40\text{г} + 200\text{г}} = 0.1885 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$$

$$3) R_{1.3} = \frac{50\text{г} \cdot 1.158\text{г/см}^3}{50\text{г} + 200\text{г}} = 0.2316 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}; \quad 4) R_{2.1} = \frac{30\text{г} \cdot 1.1\text{г/см}^3}{30\text{г} + 200\text{г}} = 0.1435 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$$

$$5) R_{2.2} = \frac{40\text{г} \cdot 1.122\text{г/см}^3}{40\text{г} + 200\text{г}} = 0.187 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}; \quad 6) R_{2.3} = \frac{50\text{г} \cdot 1.145\text{г/см}^3}{50\text{г} + 200\text{г}} = 0.229 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$$

Система расчета – образца №1:

$$\begin{cases} 7.61a + 6.756b = 1.269 \\ 6.756a + 6b = 1.1231 \end{cases}$$

$$a = \frac{1.269 - 6.756b}{7.61}$$

$$6.756 \left(\frac{1.269 - 6.756b}{7.61} \right) + 6b$$

$$= 1.1231 \quad 7.61 \cdot \frac{6.756(1.269 - 6.756b)}{7.61} + 6b \cdot 7.61$$

$$= 1.1231 \cdot 7.61$$

$$8.5734 - 45.6435b + 45.66b = 8.5468$$

$$0.0165b = -0.0266 \quad b = -$$

$$1.6161$$

$$a = \frac{1.269 - 6.756 \cdot (-1.6121)}{7.61} = 1.5979$$

$$R_i = a \cdot \rho_i + b$$

$$R_{1.1} = 1.5979 \cdot 1.1 - 1.6121$$

$$= 0.1456$$

$$R_{1.2} = 1.5979 \cdot 1.131 - 1.6121 = 0.1951$$

$$R_{1.3} = 1.5979 \cdot 1.158 - 1.6121$$

$$= 0.2383$$

$$R_{2.1} = 1.5979 \cdot 1.1 - 1.6121 = 0.1456$$

$$R_{2.2} = 1.5979 \cdot 1.122 - 1.6121$$

$$= 0.1807$$

$$R_{2.3} = 1.5979 \cdot 1.145 - 1.6121 = 0.2175$$

Таблица 6 – Значения R_i и ρ_i^2

№ образца	1.1	1.2	1.3	2.1	2.2	2.3	сумма
$\rho, \text{г/см}^3$	1.1	1.131	1.158	1.1	1.122	1.145	6.756
R_i	0.1435	0.1885	0.2316	0.1435	0.187	0.229	1.1231
ρ_i^2	1.21	1.279	1.341	1.21	1.2589	1.311	7.61
$\rho_i \cdot R_i$	0.1578	0.2132	0.2682	0.1578	0.2098	0.2622	1.269

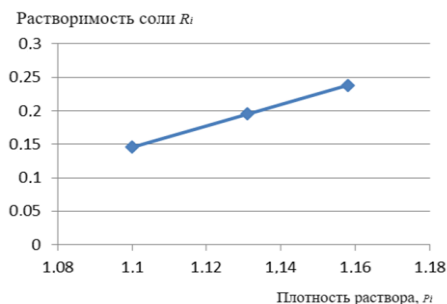


Рисунок 1 – Диаграмма для состава образца № 1.

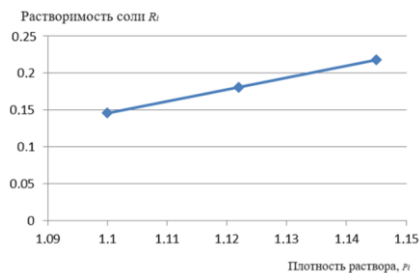


Рисунок 2 – Диаграмма для состава образца № 2

Таким образом, на основании полученных результатов оптимальным составом солевой композиции является состав образца №1 с процентным содержанием компонентов ТПФН:НТФ: ПАА = 0.5:0.5:0.1:30, с насыпной плотностью 0,7055 тн/м³, массовой долей нерастворимых веществ в воде – 1.4334%, хорошо растворимый в морской и сточной воде 97.56 и 95.66%.

Заключение

Получены сухие композиционные составы с хорошими физико-химическими свойствами, соответствующими требованиям, предъявляемым к сухим смесям. Выявлено, что композиционные водно-солевые составы (ЖГ) обладают плотностью (от 1.01 до 1.18 г/см³), соответствующей требованиям, предъявляемым к ЖГ, которая является слабоагрессивной и имеет низкую коррозионную агрессивность (0.180 до 0.081мм/год).

Финансирование: работа выполнена в АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» в рамках программы целевого финансирования научных исследований на 2023-2025 годы, реализуемой Комитетом науки МНВО РК, по программе BR 21882220. (ПЦФ 23-25)

Конфликт интересов: конфликт интересов между авторами отсутствует.

ОЙМАША ТҮЗЫНЫҢ НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИТТЫҚ ҚҰРАМДАР

Г.Ш. Сұлтанбаева¹, Р.А. Қайынбаева^{1*}, Р.М. Чернякова¹, У.Ж. Жүсіпбеков¹,
Г.О. Бугубаева², Е.Ә. Түсіпкалиев¹

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

²Алматы технологиялық университеті, Алматы, Қазақстан

*E-mail: raushan_1972@mail.ru

Түйіндеме. *Kіріспе.* Соңғы жылдары отандық өндірістегі материалдарды (компоненттерді) іздестіру және олардың негізінде сөндіру сұйықтықтарын (СС) дайындау үшін қолжетімді, арзан, қолдануға оңай, сенімді композицияларды жасау өзекті міндет болып табылады. Қабаттың резервуарлық қасиеттерін сақтауға және қалпына келтіруге көмектесетін технологиялық сұйықтықтарға қажеттілік әрқашан сақталады. Оймаш кен орнындағы (Маңғыстау облысы) қолжетімді және арзан табиғи тұз сұйық, газда қажетті тығыздықты құра алады және оның негізгі құрамдас бөлігі бола алады. *Жұмыстың мақсаты* - барлық қажетті қоспалардан тұратын сөндіру

сұйықтықтарды дайындау үшін Оймаш тұзы негізінде композициялық композицияларды жасау. *Әдістеме:* Сөндіру сұйықтығы дайындауға арналған композициялардың физика-химиялық сипаттамалары (сусымалы тығыздығы, судағы ерімейтін заттардың массалық үлесі, ылғалдың массалық үлесі, ерігіштігі) және коррозияға белсенділігі стандартты әдістермен зерттелді. *Нәтижелер.* Оймаш тұзының физика-химиялық көрсеткіштері теңіз суында ерімейтін заттардың үлесі 0.45%, ал ағынды суда 0.54% тұздың қатуға бейім еместігін көрсетті. Теңіз суында 20°C қаныққан ерітіндінің тығыздығы 1190 кг/м³, ағынды суда 1163 кг/м³. Өзірленген композиттік композицияларда көлемдік тығыздық Оймаш тұзымен салыстырғанда 0.13-0.22 т/м³ артады. Жасалған композициялардың ерігіштігі судың түрлеріне байланысты зерттелді. Барлық құрамдар әр түрлі суда ериді. Барлық қосылыстардың теңіз суында ерігіштігі 96.64-97.56%, ағынды суларда 95.59%-дан 95.97%-ға дейін. Тұз құрамының оңтайлы құрамы компоненттерінің пайыздық үлесімен №1 үлгінің құрамы: ППФН:НТФ:ПАА = 0.5:0.5:0.1:30 болып табылады, көлемдік тығыздығы 0.7055 тн/м³, суда ерімейтін заттардың массалық үлесі – 1.4334%, теңіз суында 97.56, ал ағынды суда 95.66% жақсы ериді Агрессивтілік дәрежесі бойынша №1 үлгілердің нәтижелері көрсеткендей, коррозиялық орта әлсіз агрессивті болып табылады.

Түйін сөздер: табиғи Оймаш тұзы, модификациясы, құрамы, сөндіру сұйықтығы, коррозияға қарсы белсенділік.

<i>Чернякова Раиса Михайловна</i>	<i>Техника ғылымдары докторы</i>
<i>Қайыңбаева Раушан Әлібекқызы</i>	<i>Техника ғылымдары кандидаты</i>
<i>Сұлтанбаева Гита Шамилқызы</i>	<i>Техника ғылымдары кандидаты</i>
<i>Жүсіпбеков Өмірзақ Жұмасылұлы</i>	<i>Техника ғылымдары докторы</i>
<i>Бугубаева Гульнар Оспанақуновна</i>	<i>Химия ғылымдары кандидаты</i>
<i>Тусупкалиев Ерсин Адиетович</i>	<i>Техника ғылымдары кандидаты</i>

Список литературы

1. Блажевич В. А. Уметбаев В. Г. Отчистка резервуаров скважин. *Справочник мастера по капитальному ремонту скважин*, 2017, №3. 143-152. <https://www.geokniga.org/books/9348>
2. Сулейманов А. Б. Карапетов К. А., Яшин К. С. Техника и технология капитального ремонта скважин. М.: *Недра*, 2018, 8-26. <https://www.geokniga.org/bookfiles/geokniga-tehnika-i-tehnologiya-kapitalnogo-remonta-skvazhin.pdf>
3. Живаева, В. В. Разработка высокоминерализованных буровых растворов для промывки наклонно-направленных и горизонтальных скважин в условиях АВПД / В. В. Живаева, О. В. Ножкина, Д. А. Гладкова [и др.]. *Нефть. Газ. Новации*, 2017, № 10, 50-52. <https://www.dissercat.com/content/razrabotka-burovogo-rastvora-na-osnove-rassolov-dlya-provodki-skvazhin-v-zonakh-anomalno-vys>
4. Пепеляев В.В., Коробков И.Л., Пепеляев Д.В., Насыров А.М., Галкин С.В. Механический комплекс защиты пласта и технология его применения для предотвращения кольматации призабойной зоны пласта в процессе проведения геолого-технических мероприятий. *Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело*, 2016, Т.15, №21, 329–338. DOI:10.15593/2224-9923/2016.21.4
5. Зейгман Ю. В. Физические основы глушения и освоения скважин: учебное пособие. Уфа: Изд-во УГНТУ, 1996, 78. <https://www.geokniga.org/books/32018>
6. Патент РФ 2246609. *Состав полисахаридного геля для глушения скважин и способ его приготовления*. Магадова Л. А., Магадов Р. С., Мариненко В. Н., Силин М. А., Гаевой Е. Г., Рудь М. И., Зайцев К. И., Заворотный А. В. 2005. <https://patents.google.com/patent/RU2365611C1/ru>

7. Булатов А. И., Макаренко П. П., Будников В. Ф., Басарыгин Ю. М. Теория и практика заканчивания скважин: в 5 т. М.: ОАО «Издательство «Недра», 1998. Т.5. 113 <https://www.geokniga.org/books/14060>
8. Горбунов А. Т., Тропин Э. Ю., Бочкарев В. К. Некоторые важные аспекты применения растворов для глушения скважин. Интервал, 2002, № 10, 70-76. <https://www.dissercat.com/content/razrabotka-metodologii-primeneniya-remontno-tehnologicheskikh-zhidkosti-dlya-uslovii-mesto>
9. Зейгман Ю. В., Тасмуханова Г. Е. Особенности проведения операций глушения скважин с применением минерализованных вод. Интервал, 2001, №4 (27).
10. Малютин С. А., Глущенко В. Н., Ибатуллина И. В., Черыгова М. А., Дингес В. Ю. Исследование характеристик водно-солевых жидкостей глушения на основе натриевых, кальциевых и магниевых солей. Материалы I Международной научно-практической конференции «Нефтепромысловая химия», Москва. 2014, 14. <https://docplayer.com/53647899-Cherygova-mariya-aleksandrovna.html>
11. Басарыгин Ю. М., Будников В. Ф., Булатов А. И., Проселков Ю. М. Технологические основы освоения и глушения нефтяных и газовых скважин : учеб. для вузов. М.: ООО "Недра-Бизнесцентр", 2001, 543. <https://www.geokniga.org/books/19618>
12. Басарыгин Ю. М., Булатов А. И., Проселков Ю. М. Технология капитального и подземного ремонта нефтяных и газовых скважин. Краснодар: Сов. Кубань, 2002, 584. <https://www.geokniga.org/books/22074>
13. ГОСТ 32721 - 2014 Дороги автомобильные общего пользования. Песок природный и дробленный Определение насыпной плотности и пустотности. М.: Издательство стандартов, 2014. 4. <https://meganorm.ru/Data2/1/4293768/4293768502.pdf>
14. ГОСТ 29208.1-91. Хлорат натрия технический. Метод определения массовой доли веществ, не растворимых в воде М.: Издательство стандартов, 1992, 5. <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294825/4294825436.pdf>
15. МУ Определение массовой доли влаги в пищевых продуктах при оценке качества сырья, полуфабрикатов и готовых изделий Красноярский государственный аграрный университет, Красноярск 2006. http://www.kgau.ru/sveden/2017/ipp/metod_190402_ukp_25.pdf
16. ГОСТ 33034-2014 Межгосударственный стандарт. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Растворимость в воде М.: Издательство стандартов, 2019. 15. <https://meganorm.ru/Data2/1/4293766/4293766912.pdf>
17. ГОСТ 18995.1 – 73 «Продукты химические жидкие. Методы определения плотности». М.: Издательство стандартов, 1974. 4. <https://files.stroyinf.ru/Index2/1/4294834/4294834295.htm>
18. ГОСТ 9.506 – 87 «Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности». М.: Издательство стандартов, 1988. 15 с. <https://files.stroyinf.ru/Index2/1/4294821/4294821194.htm>

References

1. Blazhevich V. A., Umetbaev V. G., Cleaning Well Tanks *Handbook of a Well Workover Master.*, 2017, No. 3, 143-152. <https://www.geokniga.org/books/9348>
2. Suleimanov A. B., Karapetyan K. A., Yashin K. S., Well Workover Equipment and Technology. Moscow: Nedra, 2018, 8-26. <https://www.geokniga.org/bookfiles/geokniga-tehnika-i-tehnologiya-kapitalnogo-remonta-skvazhin.pdf>
3. Zhivaeva V. V. Development of highly mineralized drilling fluids for flushing directional and horizontal wells under abnormally high pressure conditions. V. V. Zhivaeva, O. V. Nozhkina, D. A. Gladkova [et al.]. Oil. Gas. Innovations, 2017. No. 10, 50-52. <https://www.dissercat.com/content/razrabotka-burovogo-rastvora-na-osnove-rassolov-dlya-provodki-skvazhin-v-zonakh-anomallyi-vys>
4. Pepeliaev V. V., Korobkov I. L., Pepeliaev D. V., Nasyrov A. M., Galkin S.V.. Mechanical formation protection complex and its application technology to prevent colmatation of the bottomhole formation zone during geological and technical activities. *Bulletin of PNIPU. Geology. Oil and Gas and Mining.* 2016, Vol.15, No.21, 329–338. DOI:10.15593/2224-9923/2016.21.4

5. Zeigman Yu.V. Physical principles of well killing and development: a tutorial. Ufa: Publishing house of USPTU, 1996, 78. <https://www.geokniga.org/books/32018>
6. Patent. 2246609 RF, *Composition of polysaccharide gel for killing wells and method of its preparation*. Magadova L. A., Magadov R. S., Marinenko V. N., Silin M. A., Gaevoy E. G., Rud M. I., Zaitsev K. I., Zavorotny A. V. **2005**. <https://patents.google.com/patent/RU2365611C1/ru>
7. Bulatov A. I., Makarenko P. P., Budnikov V. F., Basarygin Yu. M. Theory and practice of well completion: in 5 volumes. *M.: Nedra*, **1998**, Vol. 5, 113 <https://www.geokniga.org/books/14060>
8. Gorbunov A. T., Tropin E. Yu., Bochkarev V. K. Some important aspects of using solutions for well killing. *Interval*, **2002**, No. 10, 70-76. <https://www.dissercat.com/content/razrabotka-metodologii-primeneniya-remontno-tehnologicheskikh-zhidkosti-dlya-uslovii-mesto>
9. Zeigman Yu. V., Tasmukhanova G. E. Features of well killing operations using mineralized waters. *Interval*, **2001**, No. 4 (27).
10. Malyutin S. A., Glushchenko V. N., Ibatullina I. V., Cherygova M. A., Dinges V. Yu. Study of characteristics of water-salt killing fluids based on sodium, calcium and magnesium salts. *Proceedings of the I International Scientific and Practical Conference "Oilfield Chemistry", Moscow*, **2014**, 14. <https://docplayer.com/53647899-Cherygova-mariya-aleksandrovna.html>
11. Basarygin Yu. M., Budnikov V. F., Bulatov A. I., Proselkov Yu. M. Technological foundations of development and killing of oil and gas wells: textbook for universities. *Moscow: OOO "Nedra-Business Center"*, **2001**, 543. <https://www.geokniga.org/books/19618>
12. Basarygin Yu. M., Bulatov A. I., Proselkov Yu. M. Technology of major and underground repair of oil and gas wells. *Krasnodar: Sov. Kuban*, **2002**, 584. <https://www.geokniga.org/books/22074>
13. MU Determination of the Mass Fraction of Moisture in Food Products when Assessing the Quality of Raw Materials, Semi-finished Products and Finished Products Krasnoyarsk State Agrarian University, *Krasnoyarsk* **2006** http://www.kgau.ru/sveden/2017/ipp/metod_190402_ukp_25.pdf
14. GOST 33034-2014 Interstate Standard. Test Methods for Environmentally Hazardous Chemical Products. Solubility in Water, *Moscow: Publishing House of Standards*, **2019**, 15. <https://meganorm.ru/Data2/1/4293766/4293766912.pdf>
15. GOST 18995.1 - 73 Liquid chemical products. Methods for determining density. *Moscow: Publishing House of Standards*, **1974**. 4. <https://files.stroyinf.ru/Index2/1/4294834/4294834295.htm>
16. GOST 9.506 - 87 "Corrosion inhibitors of metals in water-oil environments. Methods for determining the protective ability". *Moscow: Publishing House of Standards*, **1988**, 15. <https://files.stroyinf.ru/Index2/1/4294821/4294821194.htm>

INVESTIGATION OF THE EFFICIENCY OF RHENIUM ION SORPTION USING ION-EXCHANGE RESINS POLYACRYLIC ACID: POLY-4-VINYLPYRIDINE IN VARIOUS RATIOS

T.K. Jumadilov^{1*}, A. Baishibekov^{1*}, D.E. Fischer²

¹A.B. Bekturov Institute of chemical sciences, Almaty, Kazakhstan

² Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: abayshibekov@mail.ru, jumadilov@mail.ru

Abstract. *Introduction.* This study is devoted to the study of the efficiency of sorption of rhenium ions using ion-exchange resins containing polyacrylic acid (PAK) and poly-4-vinylpyridine (P4VP) in various composition ratios. *Goals and objectives.* To investigate synthesized resins with different ratios of PAK:P4VP and to study their sorption capacity, kinetics and selectivity with respect to rhenium ions. *Methods.* Thanks to a comprehensive experimental analysis, including periodic sorption experiments and characterization methods such as spectrophotometry and atomic emission spectroscopy, the effect of resin composition on sorption efficiency was clarified during the study. *Results and discussion.* Optimal ratios have been determined to ensure maximum efficiency of rhenium ion removal. In addition, the study examines the main mechanisms governing sorption properties, with an emphasis on the relationship between resin composition, surface chemical composition and ion interaction. *Conclusion.* The results obtained contribute not only to the development of special ion-exchange materials for the effective extraction and purification of rhenium, but also contribute to a deeper understanding of ion sorption processes. This research has important implications for rhenium-dependent industries, offering strategies for solving problems related to its extraction, purification and use.

Keywords: interpolymer systems, hydrogels, rhenium, poly-4-vinylpyridine, polyacrylic acid, polymethylacrylate, spectrophotometry, optical density

Jumadilov Talkybek Kozhatayevich

Doctor of Chemical Sciences, Professor;

E-mail: jumadilov@mail.ru

Baishibekov Arman Makatuly

junior research assistant; E-mail: abayshibekov@mail.ru

Fischer Dametken Edilovna

Candidate of Chemical Sciences;

E-mail: fischerdametken@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОРЕБЦИИ ИОНОВ РЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ: ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИН В РАЗЛИЧНЫХ СООТНОШЕНИЯХ

T.K. Джумадиллов^{1*}, А.М. Байшибеков^{1*}, Д.Е. Фишер²

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

²Институт металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан

*E-mail: abayshibekov@mail.ru, jumadilov@mail.ru

Citation: Jumadilov T.K., Baishibekov A.M., Fischer D.E. Investigation of the efficiency of rhenium ion sorption using ion-exchange resins polyacrylic acid:poly-4-vinylpyridine in various ratios. *Chem. J. Kaz.*, 2024, 3(87), 36-44. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-3.2710-1185.31>

Резюме. *Введение.* Это исследование посвящено изучению эффективности сорбции ионов рения с использованием ионообменных смол, содержащих полиакриловую кислоту (ПАК) и поли-4-винилпиридин (П4ВП) в различных композиционных соотношениях. *Цели и задачи.* Исследовать синтезированные смолы с различными соотношениями ПАК:П4ВП и изучить их сорбционную способность, кинетику и селективность по отношению к ионам рения. *Методы.* Благодаря всестороннему экспериментальному анализу, включающему эксперименты по периодической сорбции и методы определения характеристик, такие как спектрофотометрия и атомно-эмиссионная спектроскопия, в ходе исследования было выяснено влияние состава смолы на эффективность сорбции. *Результаты и обсуждение.* Определены оптимальные соотношения, обеспечивающие максимальную эффективность удаления ионов рения. Кроме того, в исследовании рассматриваются основные механизмы, управляющие сорбционными свойствами, с акцентом на взаимосвязь между составом смолы, химическим составом поверхности и взаимодействием ионов. *Заключение.* Полученные результаты способствуют не только разработке специальных ионообменных материалов для эффективного извлечения и очистки рения, но и способствуют более глубокому пониманию процессов сорбции ионов. Это исследование имеет важное значение для отраслей, зависящих от рения, предлагая стратегии решения проблем, связанных с его извлечением, очисткой и использованием.

Ключевые слова: интерполимерные системы, гидрогели, рений, поли-4-винилпиридин, полиакриловая кислота, полиметилакрилат, спектрофотометрия, оптическая плотность.

Джумадиллов Талкыбек Кожатаевич

доктор химических наук, профессор

Байшибеков Арман Мамадулы

младший научный сотрудник

Фишер Даметкен Эдиловна

кандидат химических наук

1. Введение

Рений получают из минерала известного под названием молибденит. Кроме того этот металл встречается в технологическом растворе выщелачиванием других минералов. В связи с этим в настоящее время в мире выпускаются многочисленные ионообменные сорбенты различного назначения. Однако проведенные испытания показывали, что значительное количество этих сорбентов не находят широкого применения из-за низкой эффективности и селективности и не обладают высокой сорбционной активностью по отношению к рению и редким металлам. Поэтому задача по разработке методов создания более селективных и универсальных сорбентов для извлечения рения и редких металлов, в настоящее время востребовано. В связи с этим целью настоящей работы является сорбционное извлечение рения из водных растворов и исследование возможного применения сорбентов в интерполимерной системе. Статья представляет собой систематическое исследование процесса сорбции ионов рения с использованием ионообменных смол ПАК:П4ВП в различных соотношениях. Эксперименты проводились при следующих соотношениях 6:0, 5:1, 4:2, 3:3, 2:4, 1:5 и 0:6, что позволяет оценить влияние концентрации компонентов на эффективность сорбции. Результаты исследования не только дают практические данные по оптимизации процесса очистки воды от рения, но и расширяют наше понимание механизмов взаимодействия ионов с ионообменными смолами. Полученные данные могут быть полезны

для разработки эффективных технологий удаления редкоземельных элементов из водных растворов, которые имеют важное значение в области экологии и промышленности.

2. Экспериментальная часть

Массу набухших образцов гидрогелей для последующего расчета степени набухания (α) определяли взвешиванием на электронных аналитических весах SHIMADZU AY220 (Япония). Для измерения оптической плотности для последующего расчета концентрации рения использовали спектрофотометр КФК-3М (Unico-Sys, Санкт-Петербург, Российская Федерация). Также анализы сдавались на Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) в НИИ химических наук им А.Б. Бектурова.

2.1. Методика определения ионов рения. Методика определения ионов рения в растворе основана на образовании окрашенного комплексного соединения органического аналитического реагента тиогликолевой кислоты с ионами рения и редких металлов.

Тиогликолевая кислота в присутствии SnCl_2 образует с Re комплекс с соотношением компонентов 1:2, окрашенный в розовый цвет с максимумом светопоглощения в области 320—350 нм [14].

Степень извлечения (сорбции) была рассчитана по формуле:

$$\eta = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{нач}}} \times 100\% \text{, (2)}$$

где $C_{\text{нач}}$ – начальная концентрация металла в растворе, г/л; $C_{\text{ост}}$ – остаточная концентрация металла в растворе, г/л.

3. Результаты и их обсуждение

Для оценки определения концентрации рения была построена калибровочная кривая (рисунок 1).

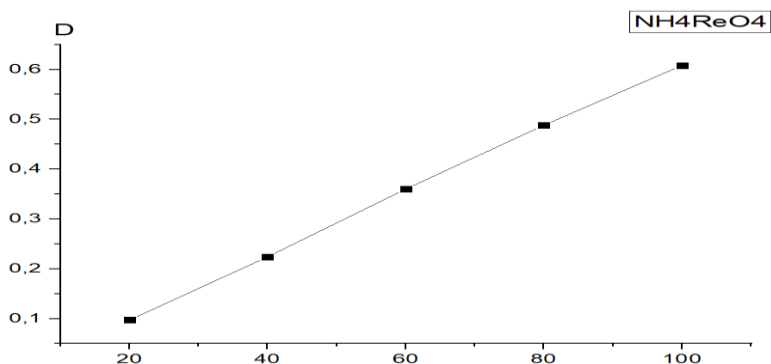


Рисунок 1 - Калибровочная кривая перрената аммония в водной среде

Присутствие интергелевой системы в водном растворе перрената аммония приводит к протеканию различных процессов, влияющих на электрохимическое равновесие в растворе.

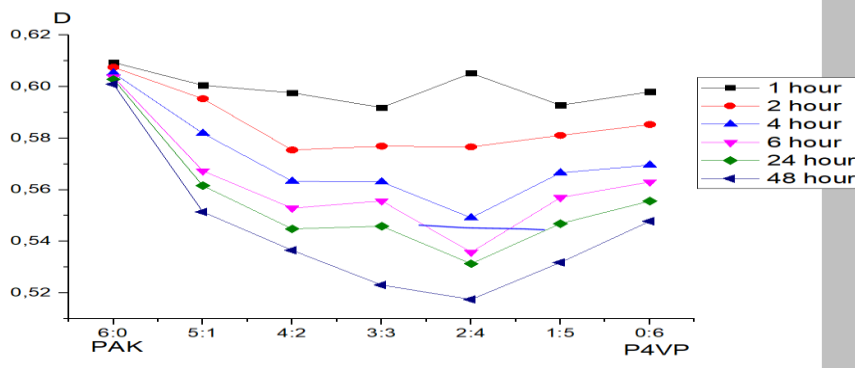


Рисунок 2 - График оптической плотности ионов рения интерполимерной системой ПАК-П4ВП по соотношениям

По данному графику видно что после процессов сорбции и измерения на спектрофотометре, что оптическая плотность по истечении часа сорбции для соотношения 6:0(что представляет собой чистый сорбент ПАК) составляет 0.609 А, оптическая плотность для соотношения 0:6(что представляет собой сорбент П4ВП) составляет 0.598 А, в остальных соотношениях системы ПАК:П4ВП оптическая плотность варьируется от максимальной 0.605 А для соотношения 2:4, до 0.591 А для соотношения 3:3. В дальнейшем с течением времени показатели оптической плотности падают, что означает что сорбции идет, и достигает минимальных значений оптической плотности при 48 часах, а значит и максимальной сорбции ионов рения сорбентами, где с 0.600 А для соотношения 6:0, опускается до минимального значения 0.517 А для соотношения 2:4(наиболее эффективный сорбент для сорбции ионов рения в система ПАК:П4ВП), и затем показатели оптической плотности снова растут и достигают 0.547 А для соотношения 0:6.

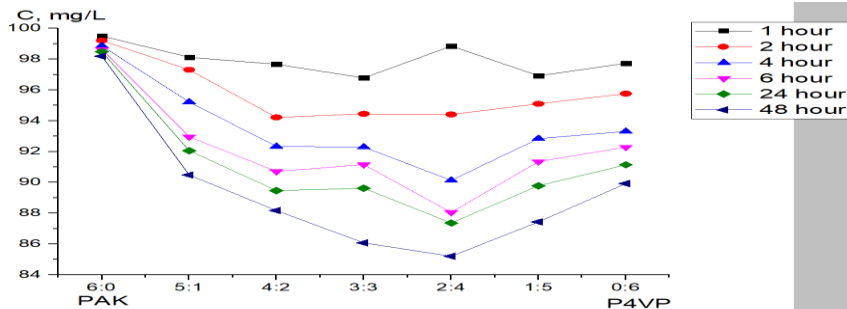


Рисунок 3 - График сорбции ионов рения интерполимерной системой ПАК-П4ВП по соотношениям

По данному графику видно что после процессов сорбции и измерений на спектрофотометре, что изначальная концентрация в 100 мг на литр по истечении часа сорбции для соотношения 6:0(что представляет собой чистый сорбент ПАК) остаточная концентрация составляет 99.5 грамм/литр, остаточная концентрация для соотношения 0:6(что представляет собой сорбент П4ВП) составляет 97.73 г/л, в остальных соотношениях системы ПАК:П4ВП остаточная концентрация варьируется от максимальной 98,85 грамм на литр для соотношения 2:4, до 96.78 г/л для соотношения 3:3. В дальнейшем с течением времени показатели остаточной концентрации падают, что означает что сорбции идет, и достигает минимальных значений остаточной концентрации при 48 часах, а значит и максимальной сорбции ионов рения сорбентами, где с 98.19 г/л для соотношения 6:0, опускается до минимального значения 85.2 г/л для соотношения 2:4(наиболее эффективный сорбент для сорбции ионов рения в система ПАК:П4ВП), и затем показатели остаточной концентрации снова растут и достигают 89.2 г/л для соотношения 0:6.

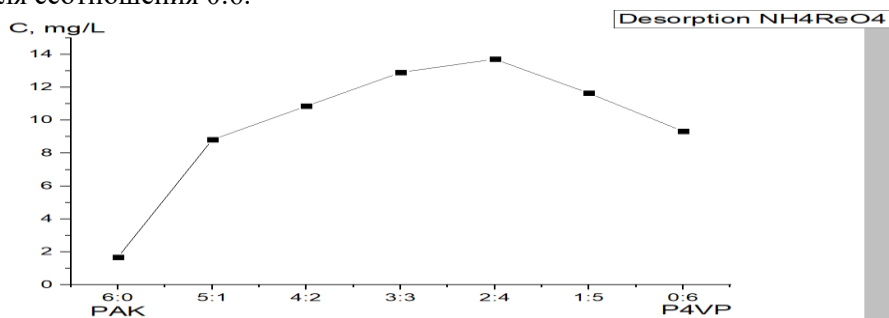


Рисунок 4 - График десорбции на атомно-эмиссионном спектрометре ионов рения интерполимерной системой ПАК-П4ВП по соотношениям

По данному графику видно что после процессов сорбции и десорбции и сдачи аликвот десорбции после 72 часов на атомно-эмиссионную спектроскопию, минимальные показатели концентрации ионов рения наблюдаются при соотношении 6:0 (1.68 грамм/литр) что соответствует навески ПАК, без присутствия другого сорбента П4ВП выступающего в роли анионита, и постепенно показатели возрастают и достигают максимального значения сорбция при соотношении 2:4 концентрация(13.71 грамм/литр), а затем показатели концентрации ионов рения уменьшаются до 9.33 грамм/литр для соотношения 0:6, что соответствует сорбенту аниониту П4ВП.

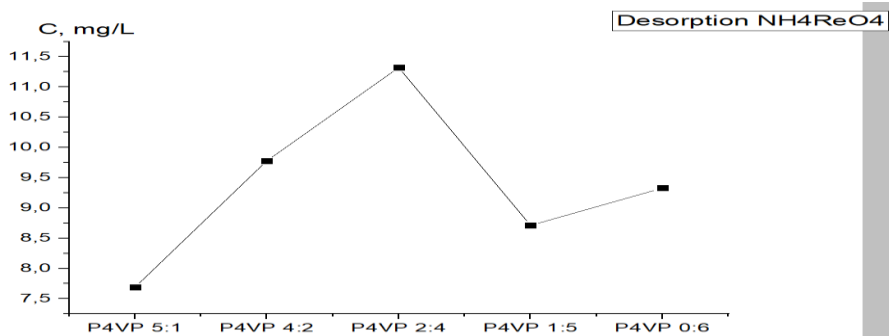


Рисунок 5 - График десорбции на атомно-эмиссионном спектрометре ионов рения анионитом П4ВП по соотношениям

По данному графику видно концентрация ионов рения для ионита П4ВП в различных соотношениях, после процессов сорбции и десорбции и сдачи алиquot десорбции после 72 часов на атомно-эмиссионную спектроскопию, минимальные показатели концентрации ионов рения для ионита П4ВП наблюдаются при соотношении 5:1 (7.69 грамм/литр), и постепенно показатели возрастают и достигают максимального значения сорбция при соотношении 2:4 для ионита П4ВП концентрация(11.32 грамм/литр), а затем показатели концентрации ионов рения уменьшаются до 8.71 грамм/литр для П4ВП соотношения 1:5, но затем показатели снова растут для ионита с соотношением 0:6 и равняются 9.33 граммам на литр.

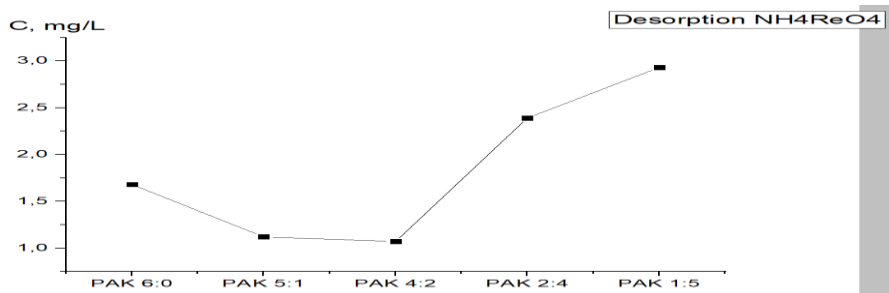


Рисунок 6 - График десорбции на атомно-эмиссионном спектрометре ионов рения катионитом ПАК по соотношениям

По данному графику видно концентрация ионов рения для ионита ПАК в различных соотношениях, после процессов сорбции и десорбции и сдачи алиquot десорбции после 72 часов на атомно-эмиссионную спектроскопию, показатели концентрации ионов рения изначально для ионита ПАК при соотношении 6:0 составляет 1.68 грамм/литр, но затем показатели уменьшаются и достигают минимального значения для ионита ПАК с соотношением 4:2 (1.07 грамм/литр), и постепенно показатели возрастают и

достигают максимального значения сорбция при соотношении 1:5 для ионита ПАК концентрация(2.93 грамм/литр).

4. Заключение

В заключение, исследование эффективности сорбции и последующей десорбции ионов рения с использованием интерполимерных систем на основе поли-4-винилпиридина (P4VP) и полиакриловой кислоты (ПАК) дало ценные результаты. В результате систематических экспериментов было обнаружено, что эффективность сорбции интерполимерной системы достигает своего пика при соотношении 2:4 (ПАК:П4ВП), превосходя другие соотношения, включая 6:0 (только ПАК) и 0:6 (только П4ВП). Это оптимальное соотношение продемонстрировало значительный потенциал для удаления ионов рения из раствора, продемонстрировав синергетический эффект двух полимеров в повышении сорбционной способности.

Кроме того, исследования десорбции показали многообещающие результаты с точки зрения регенеративной способности сорбирующего материала при оптимальном соотношении. Способность эффективно извлекать ионы рения из матрицы сорбента подчеркивает практическую пригодность интерполимерной системы для многократного использования, что повышает ее экономическую эффективность и экологичность при удалении ионов металлов.

В целом, это исследование вносит свой вклад в растущий объем исследований, направленных на разработку эффективных и экологически устойчивых методов сорбции ионов металлов. Полученные знания открывают путь для дальнейшей оптимизации и расширения производства сорбентов на основе интерполимеров, предлагая перспективные решения для решения проблем, связанных с загрязнением тяжелыми металлами в различных промышленных процессах. Будущие исследовательские усилия могут быть направлены на уточнение состава интерполимеров, изучение дополнительных методов регенерации и оценку эффективности сорбентов в различных условиях окружающей среды, что позволит повысить их практическую применимость и эффективность воздействия.

Финансирование: исследовательская работа финансировалась проектом No.BR18574042 по финансированию гранта Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан.

Конфликт интересов: Все авторы заявляют что они не имеют никакого конфликта интересов.

ӘРТҮРЛІ ҚАТЫНАСТАРДАҒЫ ПОЛИАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫ: ПОЛИ-4-ВИНИЛ-ПИРИДИН ИОНАЛМАСТЫРҒЫШ ШАЙЫРЛАРЫН ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ РЕНИЙ ИОНДАРЫНЫҢ СОРБЦИЯСЫНЫҢ ТИІМДІЛІГІН ЗЕРТТЕУ

Т.К.Джеумадилев^{1}, А.М.Байшибеков^{1*}, Д.Е.Фишер²*

¹Химия ғылымдары институты, Б. Бектұрова, Алматы, Қазақстан

²Металлургия және кен байыту институты, Алматы, Қазақстан

*E-mail: abayshibekov@mail.ru, jumadilov@mail.ru

Түйіндеме. *Кіріспе.* Бұл зерттеу жұмысы әртүрлі құрамдық қатынастардағы полиакрил қышқылын (ПАК) және поли-4-винилпиридин(П4ВП) ион алмастырғыш шайырларын пайдаланып, рений иондарының сорбциясының тиімділігін зерттеуге арналған. *Мақсаттары мен міндеттері.* Синтезделген ПАК:П4ВП шайырларының әртүрлі қатынастарының сорбциялық қабілетін, кинетикасын және рений иондарына қатысты селективтілігін зерттеу. *Әдістері.* Жан-жақты эксперименттік талдауды қамтитын периодтық сорбция эксперименттері және спектрофотометрия мен атомдық-эмиссиялық спектроскопия сияқты сипаттамалық әдістер арқылы зерттеу барысында шайыр құрамының сорбциялық тиімділікке әсері анықталды. *Нәтижелер және талқылау.* Рений иондарының максималды сорбциялану тиімділігін қамтамасыз ететін оңтайлы қатынастар анықталды. Сонымен қатар, зерттеуде сорбциялық қасиеттерді басқаратын негізгі механизмдер, шайыр құрамы, беткі химиялық құрамы және иондар арасындағы өзара әрекеттесу арасындағы байланысқа назар аударылды. *Қорытынды.* Алынған нәтижелер ренийді тиімді алу және тазарту үшін арнайы ион алмастырғыш материалдарды әзірлеуге ғана емес, сонымен қатар иондардың сорбция процестерін тереңірек түсінуге ықпал етеді. Бұл зерттеу ренийге тәуелді салалар үшін маңызды, оның алынуы, тазартылуы және қолданылуына қатысты мәселелерді шешу стратегияларын ұсынады.

Түйінді сөздер: интерполимерлік жүйелер, гидрогельдер, рений, поли-4-винилпиридин, полиакрил қышқылы, полиметилакрилат, спектрофотометрия, оптикалық тығыздық.

Жұмадилов Талқыбек Қожатаевич	<i>химия ғылымдарының докторы, профессор</i>
Байшибеков Арман Мақатұлы	<i>кіші ғылыми қызметкер</i>
Фишер Дәметкен Едиловна	<i>химия ғылымдарының кандидаты</i>

Список литературы

1. Джумадиллов Т.К., Химэрсэн Х., Тотхусқызы Б., Хапонюк Ю. Сирек жер элементтерін бөліп алудың адсорбциялық әдістері. *Компл. использ. мин. сырья.* **2021**, 3 (318), 12-23. <https://doi.org/10.31643/2021/6445.24>
2. Liu T., DeSimone J.M., Roberts G.W. Cross-linking polymerization of acrylic acid in supercritical carbon dioxide. *Polym. J.* **2006**, 47, No. 12, 4276-4281. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.03.103>
3. Курбанбаева А.Э., Холмунинова Д.А., Зарипова Р.Ш. Гидрогели на основе акриловой кислоты и диаминасоединений. *Univers.: хим. и био.* **2023**, 9, No. 111. <https://doi.org/10.32743/UniChem.2023.111.9.15925>
4. De Boer M.A., Lammertsma K. Scarcity of rare earth elements. *Chem. Sus. Chem.* **2013**, No.6 (11), 2045–2055. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200794>
5. Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Abilov Zh.A., Grazulevicius J.V., Akimov A.A. Influence of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels mutual activation in intergel system on their sorption properties in relation to lanthanum (III) ions. *Polym. Bull.* **2017**, Vol. 74, P. 4701-4713. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-1985-3>
6. Binnemans K., Jones P. T., Blanpain B., Van Gerven T., Yang Y., Walton A., Buchert M. Recycling of rare earths: a critical review. *J. Clean. Prod.* **2013**, No.51, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037>
7. Pagano G., Guida M., Tommasi F., Oral R. Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements—Knowledge gaps and research prospects. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2015**, 115, 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.01.030>
8. Cao H., Duan L., Zhang Y., Cao J., Zhang K. Current hydrogel advances in physicochemical and biological response-driven biomedical application diversity. *Sig. Transduct. Target. Ther.* **2021**, 6, 426. <https://doi.org/10.1038/s41392-021-00830-x>
9. Xie F., Zhang T. A., Dreisinger D., Doyle F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Miner. Eng.* **2014**, No. 6, 10–28. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.021>
10. Beaugeard V., Muller J., Graillet A., Ding X., Robin J.-J., Monge, S. Acidic polymeric sorbents for the removal of metallic pollution in water: A Review. *React. Funct. Polym.* **2020**, 152, 104599. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104599>

References

1. Jumadilov T.K., Khimersen Kh., Totkhuskyzy B., Haponiuk J. Adsorption methods for the extraction and separation of rare earth elements. Review. *Kompl. Ispolz. Min. Syra (InKazakh)*. **2021**, 3 (318), 12-23. <https://doi.org/10.31643/2021/6445.24>
2. Liu T., DeSimone J.M., Roberts G.W. Cross-linking polymerization of acrylic acid in supercritical carbon dioxide. *Polym. J.* **2006**, 47, No. 12, 4276-4281. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.03.103>
3. Kurbanbaeva A.Je., Holmuminova D.A., Zaripova R.Sh. Gidrogeli na osnove akrilovoj kisloty i diaminoedinenij. *Univers.: him. biol.* **2023**, 9, No. 111,(InRuss.). <https://doi.org/10.32743/UniChem.2023.111.9.15925>
4. De Boer M.A., Lammertsma K. Scarcity of rare earth elements. *Chem. Sus. Chem.* **2013**, No.6 (11), 2045–2055. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200794>
5. Jumadilov T.K.,Kondaurov R.G., Abilov Zh.A., Grazulevicius J.V., Akimov A.A.Influen-ce of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels mutual activation in intergel system on their sorption properties in relation to lanthanum (III) ions. *Polym. Bull.* **2017**, Vol. 74. P. 4701-4713. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-1985-3>
6. Binnemans K., Jones P. T., Blanpain B., Van Gerven T., Yang Y., Walton A., Buchert M. Recycling of rare earths: a critical review. *J. Clean. Prod.* **2013**, No.51, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037>
7. Pagano G., Guida M., Tommasi F., Oral R. Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements—Knowledge gaps and research prospects. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2015**, 115, 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.01.030>
8. Cao H., Duan L., Zhang Y., Cao J., Zhang K. Current hydrogel advances in physicochemical and biological response-driven biomedical application diversity. *Sig. Transduct. Target. Ther.* **2021**, 6, 426. <https://doi.org/10.1038/s41392-021-00830-x>
9. Xie F., Zhang T. A., Dreisinger D., Doyle F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Miner. Eng.* **2014**, No. 6, 10–28. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.021>
10. Beaugeard V., Muller J., Graillot A., Ding X., Robin J.-J., Monge, S. Acidic polymeric sorbents for the removal of metallic pollution in water: A Review. *React. Funct. Polym.* **2020**, 152, 104599. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104599>

OBTAINING AN ACTIVE INGREDIENT FOR COTTON SEED TREATMENT BASED ON METHYLENDIUREA AND PARA- AMINOBENZOIC ACID AND STUDYING ITS PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS

*S. Usmanov¹, G.T. Omarova*¹, A.B. Ibragimov², H.S. Usmanov³, B.Kh. Kucharov¹,
U.M. Toipasova¹, E.A. Tussupkaliyev¹, E.N. Ramazanova¹,
A.A. Espenbetov¹, N.N. Yesserkeyeva¹*

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

²Institute of General Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Tashkent, Uzbekistan

³LLP "Scientific and Production Association" Ana-Zher", Almaty, Kazakhstan

*E-mail: gtomarova@gmail.com

Abstract. Seed treatment is the main method of protecting plants from infectious diseases. The article presents data on the production of a double compound based on methylene diurea and para-aminobenzoic acid and the study of its physicochemical characteristics. The chemical interaction in the three-component water-salt system methylenediurea (MDU) – para-aminobenzoic acid (PABA) – water was studied using the isothermal method of physicochemical analysis. The crystallization region of the new binary compound, the active substance, was established at a molar ratio MDU: PABA = 1:2.

The formation of the double compound is confirmed by X-ray phase and IR spectroscopic methods of analysis. From the obtained X-ray phase analysis data, it follows that the reference lines of the double compound and their intensity differ from the X-ray patterns of the initial components. The IR spectra of MDM and PABA are characterized by intense absorption in the region of 3500-3390 cm⁻¹, 2000-500 cm⁻¹ and 3500-3345 cm⁻¹, 1800-500 cm⁻¹, respectively. In the IR spectra of the new double compound MDM•2PABA, the absorption intensity in the region of 1800-500 cm⁻¹ increases. A decrease in the absorption region of the stretching vibration of CO groups from 1626, 1626.3 cm⁻¹ to 1612 cm⁻¹ is observed in the case of the double compound MDM•2PABA. The results of the studies indicate the formation of a new compound.

It is shown that the double compound has low hygroscopicity under summer, autumn, spring and winter storage conditions, high swelling and moisture capacity, and low solubility.

Key words: Active ingredient, methylenediurea, paraaminobenzoic acid, physico-chemical characteristics.

Citation: Usmanov S., Omarova G.T., Ibragimov A.B., Usmanov H.S., Kucharov B.Kh., Toipasova U.M., Tussupkaliyev E.A., Ramazanova E.N., Espenbetov A.A., Yesserkeyeva N.N. Obtaining an active ingredient for cotton seed treatment based on methylenediurea and para-aminobenzoic acid and studying its physicochemical characteristics. *Chem. J. Kaz.*, **2024**, 3(87), 45-55. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-3.2710-1185.32>

<i>Usmanov Sultan</i>	<i>Doctor of Engineering, Professor; E-mail: usmanov_su@mail.ru</i>
<i>Omarova Gaukhar Tungushpaevna</i>	<i>Candidate of Technical Sciences; E-mail: gtomarova@gmail.com</i>
<i>Ibragimov Aziz Bakhtiyarovich</i>	<i>Doctor of Chemical Sciences; E-mail: aziz_ibragimov@mail.ru</i>
<i>Usmanov Hozrat Sultanovich</i>	<i>Candidate of technical science, Senior researcher, LLP "Scientific and Production Association" Ana-Zher"; E-mail: h.usmanov@mail.ru</i>
<i>Kucharov Bahrom Khayrievich</i>	<i>Doctor of Engineering, Associate Professor</i>
<i>Toipasova Ulzhan Masimzhanovna</i>	<i>Candidate of Technical Sciences; E-mail: toipasova@mail.ru</i>
<i>Tussupkaliyev Yersin Adietovich</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences; E-mail: t_ersin@mail.ru</i>
<i>Ramazanova Elzira Nuradilovna</i>	<i>Researcher; E-mail: elzira82@mail.ru</i>
<i>Espenbetov Asylbek Alimbekovich</i>	<i>Doctor of Chemical Sciences, Professor</i>
<i>Yesserkeyeva Nazgul Nurkasymovna</i>	<i>Researcher; E-mail: nazka_0791@mail.ru</i>

ПОЛУЧЕНИЕ ДЕЙСТВУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ПРОТРАВЛИВАНИЯ СЕМЯН ХЛОПЧАТНИКА НА ОСНОВЕ МЕТИЛЕНДИМОЧЕВИНЫ И ПАРААМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

С. Усманов¹, Г.Т. Омарова^{1}, А.Б. Ибрагимов², Х.С. Усманов³, Б.Х. Кучаров², У.М. Тойпасова¹, Е.А. Тусупкалиев¹, Э.Н. Рамазанова¹, А.А. Еспенбетов¹, Н.Н. Есеркеева¹*

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

²Институт общей неорганической химии АН РУз, Ташкент, Узбекистан

³ТОО «Научно-производственное объединение «Ана-Жер», Алматы, Казахстан

*E-mail: gtomarova@gmail.com

Резюме. Протравливание семян является основным методом защиты растений от инфекционных заболеваний. В статье приведены данные получения двойного соединения на основе метиленидимочевина и парааминобензойной кислоты и изучение его физико-химических характеристик. Изотермическим методом физико-химического анализа изучено химическое взаимодействие в трехкомпонентной водно-солевой системе метиленидимочевина (МДМ) – парааминобензойная кислота (ПАБК) – вода. Установлена область кристаллизации нового двойного соединения – действующего вещества при мольном отношении МДМ:ПАБК=1:2. Образование двойного соединения подтверждено рентгенофазовым и ИК-спектроскопическим методами анализов. Из полученных данных рентгенофазового анализа следует, что реперные линии двойного соединения и их интенсивность отличается от рентгенограмм исходных компонентов. ИК-спектры МДМ и ПАБК характеризуются интенсивным поглощением в области 3500-3390 см⁻¹, 2000-500 см⁻¹ и 3500-3345 см⁻¹, 1800-500 см⁻¹, соответственно. В ИК-спектрах нового двойного соединения МДМ•2ПАБК интенсивность поглощения в области 1800-500 см⁻¹ увеличивается. Наблюдается уменьшение области поглощения валентного колебания СО групп от 1626, 1626.3 см⁻¹ до 1612 см⁻¹ в случае двойного соединения МДМ•2ПАБК. Результаты исследований свидетельствуют об образовании нового соединения. Показано, что двойное соединение имеет низкую гигроскопичность в летних, осенних, весенних и зимних условиях хранения, высокую набухаемость и влагоемкость, малую растворимость.

Ключевые слова: Действующее вещество, метиленидимочевина, парааминобензойная кислота, физико-химические характеристики.

<i>Усманов Султан</i>	<i>Доктор технических наук, профессор</i>
<i>Омарова Гаухар Тунгушпаевна</i>	<i>Кандидат технических наук</i>
<i>Ибрагимов Азиз Бахтиярович</i>	<i>Доктор химических наук</i>
<i>Усманов Хозрат Султанович</i>	<i>Кандидат технических наук</i>
<i>Кучаров Бахром Хайриевич</i>	<i>Доктор технических наук, доцент</i>
<i>Тойпасова Улжан Масимжановна</i>	<i>Кандидат технических наук</i>
<i>Тусупкалиев Ерсин Адиетович</i>	<i>Кандидат химических наук</i>
<i>Рамазанова Эльзира Нурадиловна</i>	<i>Научный сотрудник</i>
<i>Еспенбетов Асылбек Алимбекович</i>	<i>Доктор химических наук, профессор</i>
<i>Есеркеева Назгуль Нуркасымовна</i>	<i>Научный сотрудник</i>

1. Введение

Протравливание семян является основным методом защиты растений от инфекционных заболеваний [1].

Для обработки семян хлопчатника прошлым веком использовали протравители [2-4], недостатками которых, являлись высокая токсичность и высокая отпускная цена.

В настоящее время накоплен огромный фактический материал относительно полезного действия мочевино-формальдегидных соединений и высокой активности парааминобензойной кислоты (ПАБК) [5-8].

Большой интерес представляет отечественный малотоксичный протравитель семян хлопчатника на основе метилендимочевины (МДМ) и ПАБК при следующих соотношениях, масс.% МДМ:ПАБК равное 1:2÷2:1 [9].

В данной статье ставится задача по определению области кристаллизации нового двойного соединения – действующего вещества полифункционального действия на основе МДМ и ПАБК, интерпретация полученного нового соединения, исследование его физико-химических характеристик.

2. Экспериментальная часть

Объектами исследования являются метилендимочевина (МДМ) и парааминобензойная кислота (ПАБК).

Для определения области кристаллизации нового двойного соединения выбран изотермический метод физико-химического анализа. Данный метод анализа основан на контакте жидкой и твердой фаз до наступления равновесия при постоянной температуре [10]. Составы экспериментальных точек приведены в массовых процентах, диаграммы растворимости построены по способу Скрейнемакерса.

Взаимная растворимость солей в тройной системе ПАБК-МДМ-вода изучена при 25 и 50°C. Равновесие фаз в системе при температуре 25 и 50°C устанавливалось при непрерывном перемешивании и термостатировании через 8 и 6 ч соответственно.

Химический анализ жидких и твердых фаз проводили известными методами: общий азот по методу Кьельдаля [11]; общий формальдегид путем гидролиза МДМ и йодометрическим титрованием свободного формальдегида [12]; карбоксильные группы по [13].

Интерпретации новой фазы производили методами рентгенографического и ИК-спектроскопического анализов. Физико-химические характеристики - равновесная влажность, гигроскопичность, плотность, набухаемость, растворимость, необходимых для установления оптимальных параметров сушки продукции, выбора аппаратуры по отдельным стадиям технологии и условиям хранения конечной продукции определяли по [14].

3. Результаты и их обсуждение

Равновесие фаз в системе МДМ-ПАБК-вода при температуре 25 и 50°C устанавливалось при непрерывном перемешивании через 8 и 6 ч. На основе химического анализа составов жидких и твердых фаз (таблица 1 и 2) построена изотермическая диаграмма растворимости этой системы при 25 и 50°C.

Таблица 1 - Данные по растворимости системы МДМ-ПАБК-Н₂O при 25°C

№	Состав жидкой фазы, %			Состав твердой фазы, %			Твердая фаза
	ПАБК	МДМ	Н ₂ O	ПАБК	МДМ	Н ₂ O	
1	0.42	-	95.8	93.6	-	6.4	ПАБК
2	0.56	0.21	92.3	84.0	0.3	15.7	То же
3	0.72	0.3	89.8	67.8	24.0	8.2	ПАБК+МДМ•2ПАБК
4	0.6	0.4	90.0	67.0	24.0	9.0	МДМ•2ПАБК
5	0.44	0.61	89.5	66.0	24.0	10.0	То же
6	0.4	0.8	88.0	64.3	24.2	11.5	« »
7	0.32	1.02	86.6	65.8	24.5	9.7	« »
8	0.3	1.23	84.7	66.0	24.7	9.3	« »
9	0.23	1.5	82.7	66.0	24.9	9.1	« »
10	0.22	1.78	80.0	65.0	26.0	9.0	« »
11	0.22	2.03	77.5	66.3	26.5	7.2	МДМ•2ПАБК+МДМ
12	0.1	1.85	80.5	0.2	81.7	18.1	То же
13	-	1.8	82.0	-	82.6	17.4	МДМ

Таблица 2 - Данные по растворимости системы МДМ-ПАБК-Н₂O при 50°C

№	Состав жидкой фазы, %			Состав твердой фазы, %			Твердая фаза
	ПАБК	МДМ	Н ₂ O	ПАБК	МДМ	Н ₂ O	
1	0.52	-	94.8	91.2	-	8.20	ПАБК
2	0.67	0.25	90.8	84.0	0.4	15.60	То же
3	0.94	0.40	86.6	86.4	0.7	12.90	ПАБК+МДМ•2ПАБК
4	0.70	0.60	87.0	67.0	24.2	8.80	МДМ•2ПАБК
5	0.50	0.83	86.7	66.5	24.5	9.00	То же
6	0.31	1.15	85.4	65.5	25.0	9.50	« »
7	0.28	1.50	82.2	69.0	26.1	4.90	« »
8	0.20	1.80	80.0	60.2	25.5	14.30	« »
9	0.30	2.20	75.0	1.0	86.4	12.60	МДМ•2ПАБК+МДМ
10	0.16	2.00	78.4	0.05	82.2	17.75	То же
11	-	1.85	81.5	-	89.0	11.00	МДМ

Данные по растворимости в тройной системе МДМ-ПАБК-вода представлены на рисунке 1, из которых следует, что кривая ликвидуса каждой диаграммы растворимости делится на три ветви, соответствующих кристаллизации двух исходных компонентов – МДМ и ПАБК и двойного соединения МДМ•2ПАБК.

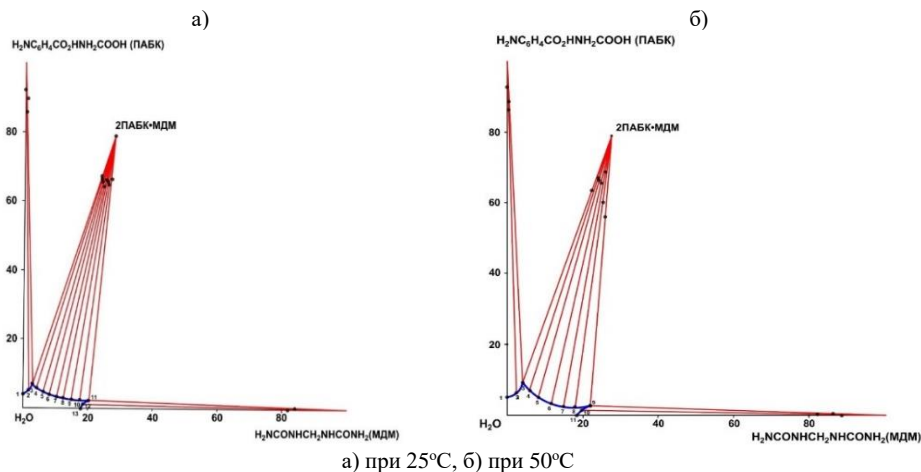


Рисунок 1 - Диаграмма растворимости системы МДМ-ПАБК-Н₂O.

Лучи соединения МДМ•2ПАБК, связывающие полюс комплекса с началом координат, пересекают ветвь его кристаллизации. Это указывает на конгруэнтную растворимость соединения МДМ•2ПАБК в воде без разложения. Поэтому, двойное соединение, может быть, перекристаллизовано из водных растворов.

Соединения, образующиеся в изученной системе идентифицированы химическим и физико-химическими методами анализа.

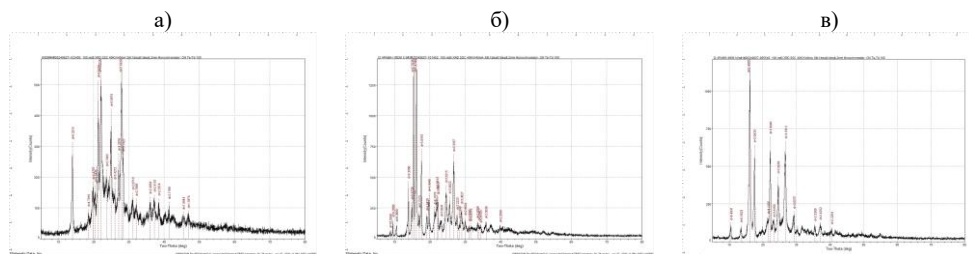
Результаты химического анализа МДМ•2ПАБК:

найдено, в %: С – 43.28; N – 22.08; O - 30.48; H - 4,16.

вычислено, в %: С – 43.98; N – 21.42; O - 30.40; H – 4,20.

Таким образом, изотермическим методами анализа установлена область образования нового двойного соединения – МДМ•2ПАБК.

На рисунке 2 представлены данные рентгенографического анализа, в таблице 3 приведены межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий МДМ, ПАБК и двойного соединения МДМ•2ПАБК.



а – МДМ, б – ПАБК, в – МДМ•2ПАБК.

Рисунок 2 – Рентгенограммы

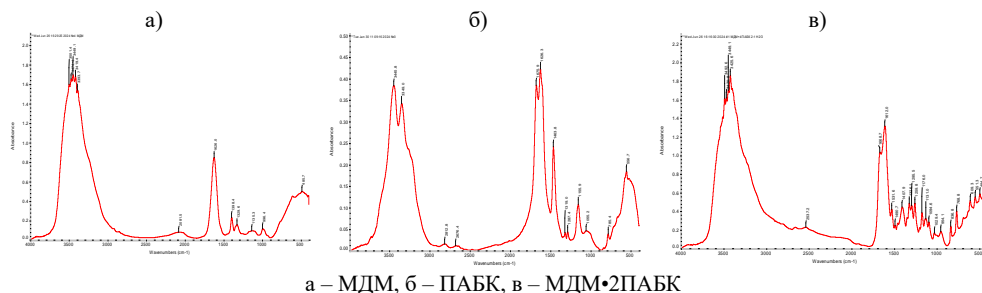
Из полученных данных следует, что реперные линии и их интенсивность двойного соединения отличается от рентгенограмм исходных МДМ и ПАБК, что свидетельствует о его индивидуальности.

Таблица 3 - Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий МДМ, ПАБК и МДМ•2ПАБК

МДМ		ПАБК		МДМ•2ПАБК	
d(Å)	I/I ₀ , %	d(Å)	I/I ₀ , %	d(Å)	I/I ₀ , %
3.1929	100.0	3.5771	100.0	5.4935	100.0
3.2878	26.0	9.2447	10.4	5.0633	48.7
3.5674	53.5	6.3491	33.7	3.9940	47.6
4.0226	77.9	4.0443	26.1	3.6246	26.3
4.1679	81.1	2.5033	9.8	3.3312	43.5

Факт образования нового соединения, также подтверждается ИК спектрами и отнесение полос поглощения МДМ, ПАБК и МДМ•2ПАБК, представленными на рисунке 3. ИК-спектры МДМ характеризуются интенсивным поглощением в области 3500-3390 см⁻¹ и 2000-500 см⁻¹, а ПАБК – 3500-3345 см⁻¹ и 1800-500 см⁻¹. В ИК-спектрах полученного нового двойного соединения МДМ•2ПАБК видно, что интенсивность поглощения в области 1800-500 см⁻¹ увеличивается, а уменьшение области поглощения валентного колебания СО группы МДМ и ПАБК от 1626, 1626.3 см⁻¹ и

двойного соединения МДМ•2ПАБК до 1612 см^{-1} свидетельствует о образовании двойного соединения МДМ•2ПАБК.



а – МДМ, б – ПАБК, в – МДМ•2ПАБК

Рисунок 3 – ИК-спектры

Способность удобрений поглощать атмосферную влагу влияет на условия производства, качество продукта при хранении, транспортировке и внесении. Критерием оценки гигроскопичности зернистых и порошкообразных химических продуктов является критическая гигроскопическая точка $\varphi_{кр}$ и равновесная критическая – максимальная влажность $W_{р.кр}$.

В производстве туков необходимо определение величины среднегодовой сорбционной влагоемкости для оптимизации процесса сушки во избежание лишних затрат. Содержание влаги выше среднегодовой сорбционной отрицательно влияет на физические свойства удобрений – слеживаемость, рассеиваемость, комкуемость и т.д.

На рисунке 4 приведены графические зависимости равновесной влажности (W_p) от относительного давления водяного пара для МДМ, ПАБК и двойного соединения МДМ•2ПАБК. Согласно классификации изотерм адсорбции, предложенной Брунауэром, Эмметом и Тейлором, - теории БЭТ, изотермы для МДМ, ПАБК относятся к третьему типу, а для МДМ•2ПАБК – ко второму, начальный выпуклый участок которых связан с микропорами, присутствующими в МДМ•2ПАБК. Полимолекулярная адсорбция и капиллярная конденсация определяют дальнейший ход кривых. Для всех изотерм наблюдается увеличение поглощения адсорбента при условии приближения относительного давления адсорбтива к определенному значению φ_0 , последовательно возрастающему при переходе от ПАБК к МДМ, а в промежутке МДМ•2ПАБК.

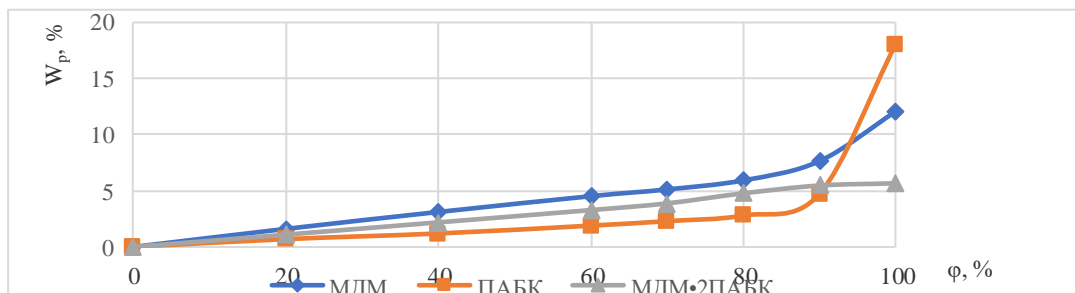


Рисунок 4 – Зависимость равновесной влажности от относительного давления водяного пара

Данные сорбции влаги хорошо согласуются с показателями плотности, растворимости и набухаемости исходных МДМ, ПАБК и двойного соединения МДМ•2ПАБК (таблица 4). Из полученных данных набухаемости и растворимости следует, что препараты обладают высокой влагоемкостью, не слеживаются имеют хорошие товарные свойства до относительной влажности атмосферы 80% при зимних условиях хранения, соответствующей критической гигроскопической точке ($\varphi_{кр}$, %): МДМ - 5.9, ПАБК – 2.8, МДМ•2ПАБК – 4.8.

Таблица 4 – Плотность, набухаемость, растворимость препаратов

Свойства	МДМ	ПАБК	МДМ•2ПАБК
Плотность, г/см ³	1.428	1.332	1.403
Набухаемость, масс. %	100	45	68
Растворимость, масс. %	1.4	0.417	0.917

4. Заключение

1. Изотермическим методом физико-химического анализа в системе метилэндимочевина-парааминобензойная кислота-вода при 25°C определена области кристаллизации нового двойного соединения МДМ•2ПАБК.

2. Рентгенографическим и ИК-спектроскопическим методами исследования установлена индивидуальность полученного соединения.

3. Установлено, что кривые изотермы МДМ, ПАБК относятся к третьему типу адсорбции, а МДМ•2ПАБК – ко второму. При относительной влажности атмосферы 80% препараты имеют равновесную влажность ($\varphi_{кр}$, %): МДМ - 5.9, ПАБК – 2.8, МДМ•2ПАБК – 4.8.

4. Результаты по плотности, набухаемости, растворимости являются основой получения препарата для протравливания семян являются основой синтеза и разработки технологии получения протравителей семян многоцелевого назначения.

Финансирование: Работа выполнена в АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова» в рамках программы целевого финансирования научных исследований на 2023-2025 годы, реализуемой Комитетом науки МНВО РК, по программе BR21882220.

Конфликт интересов: Конфликт интересов между авторами отсутствует.

МАҚТА ТҰҚЫМЫН ДӘРІЛЕУ ҮШІН МЕТИЛЕНДИМОЧЕВИНА ЖӘНЕ ПАРАМИНОБЕНЗОЙ ҚЫШҚЫЛЫ НЕГІЗІНДЕ БЕЛСЕНДІ ЗАТТЫ АЛУ ЖӘНЕ ОНЫҢ ФИЗИКАЛЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

*С. Ұсманов¹, Г.Т. Омарова^{*1}, А.Б. Ибрагимов², Х.С. Усманов³, В.Х. Кучаров², У.М. Тойпасова¹, Е.А. Түсіпқалиев¹, Е.Н. Рамазанова¹, А.А. Еспенбетов¹, Н.Н. Есеркеева¹*

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

²Өзбекстан Республикасы ҒА Жалпы бейорганикалық химия институты, Ташкент, Өзбекстан

³"Ана-Жер" ғылыми-өндірістік бірлестігі" ЖШС, Алматы, Қазақстан

*E-mail: gtomarova@gmail.com

Түйіндеме. Тұқымдарды дәрілеу өсімдіктерді жұқпалы аурулардан қорғаудың негізгі әдісі болып табылады. Мақалада метилендимочевина мен парааминобензой қышқылы негізінде қосарланған қосылысты алу және оның физика-химиялық сипаттамаларын зерттеу туралы мәліметтер келтірілген. Физика-химиялық талдаудың изотермиялық әдісімен метилендимочевина (МДМ) – парааминобензой қышқылы (ПАБК) – судың үш компонентті су – тұз жүйесінде химиялық өзара әрекеттесуі зерттелді. Жаңа қосарланған қосылыстың – белсенді зат МДМ:ПАБК=1:2 мольдік қатынасында кристалдану аймағы анықталды. Қосарланған қосылыстың түзілуі рентгенфазалық және ИҚ-спектроскопиялық талдау әдістерімен расталды. Алынған рентгенфазалық талдау деректерінен қосарланған қосылыстың репер сызықтары және олардың қарқындылығы бастапқы компоненттердің рентгенограммаларынан өзгеше екендігі көрінеді. МДМ және ПАБК ИҚ спектрлері сәйкесінше 3500-3390 см⁻¹, 2000-500 см⁻¹ және 3500-3345 см⁻¹, 1800-500 см⁻¹ аймағында қарқынды сіңуімен сипатталады. МДМ•2ПАБК жаңа қосарланған қосылысының ИҚ спектрлерінде 1800-500 см⁻¹ аймағындағы сіңіру қарқындылығы артқан. Сіңіру аймағының 1626, 1626.3 см⁻¹-ден 1612 см⁻¹-ге дейінгі аралықта МДМ•2ПАБК қосарланған қосылысы жағдайында СО топтары валенттік тербелісінің төмендеуі байқалады. Зерттеу нәтижелері жаңа қосарланған қосылыстың пайда болуын көрсетеді. Қосарланған қосылыстың жазғы, күзгі, көктемгі және қысқы сақтау жағдайларында гигроскопиялығы төмен, ісінуі және ылғал сыйымдылығы жоғары, ерігіштігі төмен екендігі көрсетілген.

Түйінді сөздер: Белсенді зат, метилендимочевина, парааминобензой қышқылы, физико-химиялық талдау.

<i>Усманов Сұлтан</i>	<i>Техника ғылымдарының докторы, профессор</i>
<i>Омарова Гаухар Тунгушаевна</i>	<i>Техника ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Ибрагимов Азиз Бахтиярович</i>	<i>Химия ғылымдарының докторы</i>
<i>Усманов Хозрат Султанович</i>	<i>Техника ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Кучаров Бахром Хайриевич</i>	<i>Техника ғылымдарының докторы, доцент</i>
<i>Тойпасова Ұлжан Мәсімжанқызы</i>	<i>Техника ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Түсіпқалиев Еркін Әдиетұлы</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Рамазанова Эльзира Нұрәділқызы</i>	<i>Ғылыми қызметкер</i>
<i>Еспенбетов Асылбек Әлімбекұлы</i>	<i>Химия ғылымдарының докторы, профессор</i>
<i>Есеркеева Назгүл Нұрқасымқызы</i>	<i>Ғылыми қызметкер</i>

Список литературы

1. Белицкая М.Н., Грибуст И.Р., Байбакова Е.В., Нефедьева Е.Э., Шайхiev И.Г. Исследование и сравнительный анализ действующих веществ современных протравителей зерновых культур. Вестник технологического университета. **2015**. Т.18. №9. 32-36. <https://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-i-sravnitelnyy-analiz-deystvuyuschih-veschestv-sovremennyh-protraviteley-zernovyh-kultur>.
2. Поляков И.М. Химический метод защиты растений от болезней. Л.: Колос, **1971**. 168 с. https://korobkknig.ru/uvlechenia_hobbi1/ogorod_sad/himicheskij-metod-zashity-rastenij-ot-boleznej-3106.html
3. Мельников Н.Н. Современные направления развития производства и применения пестицидов. Журнал 10 Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. **1973**. Т.18. №5. 48–53. https://www.uspkhim.ru/php/author_rus.phtml?jrnid=rc&authorid=14687.
4. Бронопол (бронокот, бронотак). <http://www.cnsnb.ru/akdil/0034/base/RB/000309.shtm>
5. Усманов С., Тойпасова У.М., Омарова Г.Т., Усманов Х.С., Рамазанова Э.Н., Толкын Б., Усманов А.С. Синтез и исследование нового двойного соединения на основе монометилломочевины и фитосоединения цинка. Известия НТО Кахак. **2017**. № 1 (56). 35-40. <http://www.ntokaxak.kz/wp-content/uploads/2017/05/IzvKaxak-156-2017.pdf>.
6. Кириллова Л.Л., Назарова Г.Н., Иванова Е.П. П-аминобензойная кислота стимулирует всхожесть семян, рост растений, фотосинтез и ассимиляцию азота у амаранта (*Amaranthus L.*) Сельскохозяйственная биология. **2016**. Т.51. №5. 688-695. doi: 10.15389/agrobiology.2016.5.688rus. <https://cyberleninka.ru/article/n/p-aminobenzoynaya-kislota-stimuliruet-vshozhest-semyan-rost-rasteniy-fotosintez-i-assimilyatsiyu-azota-u-amaranta-amaranthus-l>.
7. Воронова Д.А., Белозерова А.А. Влияние пара-аминобензойной кислоты на изменчивость морфометрических параметров и урожайность растений пшеницы сорта авиада Успехи современного естествознания. **2013**. №8. 14-15. <https://natural-sciences.ru/ru/article/view?id=32640>.
8. Алиев Э.В., Сиволапов А.И. Влияние предпосевной обработки семян на всхожесть и рост сеянцев сосны обыкновенной ростовыми веществами. Современные проблемы науки и образования. **2013**. №4. 369. <https://science-education.ru/ru/article/view?id=9909>.
9. Патент РК на полезную модель №9274. Состав для протравливания семян хлопчатника. Усманов С., Джусипбеков У.Ж., Ибрагимов А.Б., Есеркеева Н.Н., Рамазанова Э.Н., Мячина О.В.; Оpubл. 21.06.2024. бюл. №25. – 3 с. Заявка 2024/0486.2 от 05.04.2024г. <https://gosreestr.kazpatent.kz/Utilitymodel/Details?docNumber=395626>.
10. Михеева В.И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе. М.: Наука, **1977**. 272 с.
11. ГОСТ 20851.1-75. Удобрения минеральные. Методы определения содержания азота. 212 с.
12. Цфасман А.Б. Аналитический контроль в производстве карбамидных смол. Москва: Лесная промышленность, **1975**. 134 с.
13. Кононова М.М. Органические вещества почвы. М.: Наука, **1979**. 314 с.
14. Пестов Н.Е. Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных химических продуктов. М.-Л.: Изд. АН СССР, **1947**. 239 с.

References

1. Belitskaya M.N., Gribust I.R., Baybakova E.V., Nefed'eva E.E., Shaikhiev I.G. *Research and comparative analysis of active substances of modern seed treatment agents for grain crops. [Bull. of the Technological University]* **2015**, 9 (18), 32-36. (In Russ). Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-i-sravnitelnyy-analiz-deystvuyuschih-veschestv-sovremennyh-protraviteley-zernovyh-kultur>.
2. Polyakov I.M. *Chemical method of plant protection from diseases*. L: Colos. **1971**, 168 p. (In Russ). Available at: https://korobkknig.ru/uvlechenia_hobbi1/ogorod_sad/himicheskij-metod-zashity-rastenij-ot-boleznej-3106.html.
3. Melnikov N.N. *Modern directions of development of production and application of pesticides. [Jour. of the 10th All-Union Chemical Society named after D.I. Mendeleev]*. **1973**, 5(18), 48-53. (In Russ). Available at: https://www.uspkhim.ru/php/author_rus.phtml?jrnid=rc&authorid=14687
4. *Bronopol (bronocat, bronotak)*. Available at: <http://www.cnsnb.ru/akdil/0034/base/RB/000309.shtm>.

5. Usmanov S., Toipasova U.M., Omarova G.T., Usmanov Kh.S., Ramazanova E.N., Tolkyn B., Usmanov A.S. *Synthesis and study of a new double compound based on monomethylolurea and zinc phytocompound*. [News STS Kahak]. **2017**, 1 (56), 35-40. (In Russ). Available at: <http://www.ntokaxak.kz/wp-content/uploads/2017/05/IzvKaxak-156-2017.pdf>.
6. Kirillova L.L., Nazarova G.N., Ivanova E.P. *P-aminobenzoic acid stimulates seed germination, plant growth, photosynthesis and nitrogen assimilation in amaranth (Amaranthus L.)*. [Agricultural biology]. **2016**, 5 (51), 688-695. (In Russ). doi: 10.15389/agrobiology.2016.5.688rus. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/p-aminobenzoynaya-kislota-stimuliruet-vshozhest-semyan-rost-rasteniy-fotosintez-i-assimilyatsiyu-azota-u-amaranta-amaranthus-l>.
7. Voronova D.A., Belozeroва A.A. *Effect of para-aminobenzoic acid on the variability of morphometric parameters and yield of wheat plants of the aviada variety*. [Achievements of modern natural science]. **2013**, No. 8, 14-15. (In Russ). Available at: <https://natural-sciences.ru/ru/article/view?id=32640>.
8. Aliev E.V., Sivolapov A.I. *Effect of pre-sowing seed treatment on germination and growth of Scots pine seedlings with growth substances*. [Modern problems of science and education]. **2013**, No. 4, 369 p. (In Russ). Available at: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=9909>
9. *Patent of the Republic of Kazakhstan for a utility model. No. 9274. Composition for dressing cotton seeds*. Usmanov S., Dzhushipbekov U.Zh., Ibragimov A.B., Yesserkeyeva N.N., Ramazanova E.N., Myachina O.V. Published. 21.06.2024. Bull. No. 25, 3 p., appl. 2024/0486.2 of 05.04.2024. (In Russ). Available at: <https://gosreestr.kazpatent.kz/Utilitymodel/Details?docNumber=395626>.
10. Mikheeva V.I. *Method of physicochemical analysis in inorganic synthesis*. [Moscow. Science]. **1977**, 272 p. (In Russ).
11. *State Standard 20851.1-75. Mineral fertilizers. [Methods for determining nitrogen content]*. 212 p. (In Russ).
12. Tsfasman A.B. *Analytical control in the production of urea resins*. [Moscow: Lesnaya Promyshlennost]. **1975**, 134 p. (In Russ).
13. Kononova M.M. *Organic substances of the soil*. [Moscow: Nauka]. **1979**, 314 p. (In Russ).
14. Pestov N.E. *Physicochemical properties of granular and powdered chemical products*. [Moscow: Publishing house of the USSR Academy of Sciences]. **1947**. 239 p. (In Russ).

SYNTHESIS OF N-BENZYLPIPERIDINE-4-ON DERIVATIVES (Review)

A.A. Sergazy^{1,2*}, A.B. Kaldybayeva^{1,2}, A.E. Malmakova¹, V.K. Yu¹¹A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty, Kazakhstan²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan*E-mail: sergazyaida@gmail.com

Abstract. *Introduction:* In the field of organic synthetic pharmaceuticals, methods for the discovery, creation, and synthesis of universal molecules with pharmacological activity are rapidly advancing worldwide. Optimal synthesis methods enable the production of analytically pure biologically active compounds with the highest possible yields and minimal waste, which helps conserve resources, time, and money. The diversity of biologically active drug groups increases the ability to meet the medical needs of the population. The search for optimal synthesis methods drives the development of new technologies and techniques, which, in turn, contributes to scientific discoveries in the fields of Medicine and Chemistry. The *purpose* of this review is to examine the literature on methods for obtaining biologically active derivatives of N-benzylpiperidin-4-one published in scientific journals. *Research Object:* Derivatives of N-benzylpiperidin-4-one. *Research results:* The study of the reactivity of N-benzylpiperidin-4-one derivatives confirms their versatility in various chemical reactions, highlighting their utility as chemical compounds. The results compiled in scientific literature demonstrate the potential of N-benzylpiperidin-4-one derivatives in the development of new drugs with various pharmacological properties. *Conclusion:* The properties of the N-benzylpiperidin-4-one molecule as a universal chemical building block indicate its wide application in medicine and pharmacology, enhancing its significance in further scientific research and the synthesis of new compounds.

Keywords: N-benzylpiperidin-4-one derivatives, synthesis, structure, biologically active drugs, building block.

*Sergazy Aida Aidynkyzy**Engineer, master student; E-mail: sergazyaida@gmail.com*

*Kaldybayeva Altnay Bekbolkyzy**Scientific researcher, PhD; E-mail: altin_28.94@mail.ru*

*Malmakova Aigul Erbosynovna**Leading researcher, PhD; E-mail: malmakova@mail.ru*

*Yu Valentina Konstantinovna**Head of the laboratory, Doctor of Chemical Sciences;
E-mail: yu_vk@mail.ru*

Citation: Sergazy A., Kaldybayeva A.B., Malmakova A.E., Yu V.K. Synthesis of N-benzylpiperidine-4-on derivatives (Review). *Chem. J. Kaz.*, 2024, 3(87), 56-77. (In Kaz.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-3.2710-1185.33>

N-БЕНЗИЛПИПЕРИДИН-4-ОН ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ СИНТЕЗІ (ШОЛУ)*А. Сергазы^{1,2*}, А.Б. Қалдыбаева^{1,2}, А.Е. Малмакова¹, В.К. Ю¹*¹Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдарының институты, Алматы, Қазақстан²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан*E-mail: sergazyaida@gmail.com

Түйіндеме. *Кіріспе:* Органикалық синтетикалық дәрілік заттар саласында фармакологиялық белсенділікке ие әмбебап молекулаларды іздеу, құру және оларды синтездеу әдістері әлем бойынша қарқынды дамуда. Оңтайлы синтез әдістері биологиялық белсенді қосылыстардың аналитикалық таза, максималды жоғары шығыммен және аз қалдықпен алуға мүмкіндік береді, бұл ресурстарды, уақыт пен ақшаны үнемдеуге көмектеседі. Өртүрлі биологиялық белсенді дәрілік заттар қатары адамдардың дәрі-дәрмектерге қажеттіліктерін қанағаттандыру мүмкіндіктерін арттырады. Оңтайлы синтез әдістерін іздестіру жаңа технологиялар мен әдістерді дамытып, өз кезегінде медицина мен химия саласындағы ғылыми жаңалықтардың ашылуына ықпал етеді. Бұл шолудың мақсаты ғылыми басылымдарда жарияланған биологиялық белсенді N-бензилпиперидин-4-он туындыларының алу жолдарына әдеби шолу жасау. *Зерттеу нысаны:* N-бензилпиперидин-4-он туындылары. *Зерттеу нәтижелері:* N-бензилпиперидин-4-он туындыларының реакциялық белсенділігін зерттеу олардың өртүрлі химиялық реакциялардағы әмбебаптылығын, химиялық қосылыс ретінде жан-жақтылығын растайды. Ғылыми әдебиеттерде жинақталған нәтижелер өртүрлі фармакологиялық қасиеттері бар жаңа препараттарды әзірлеуде N-Бензилпиперидин-4-он қатарының қолдану келешегін көрсетеді. *Қорытынды.* N-Бензилпиперидин-4-он молекуласының әмбебап химиялық блок ретіндегі қасиеттері оның туындыларының медицина мен фармакология салаларында кеңінен қолдану мүмкіндігін көрсетеді, бұл оның одан әрі ғылыми зерттеулер мен жаңа қосылыстарды синтездеуде маңыздылығын арттырады.

Түйін сөздер: N-бензилпиперидин-4-он туындылары, синтез, құрылым, биологиялық белсенді препараттар, құрылыс материалы.

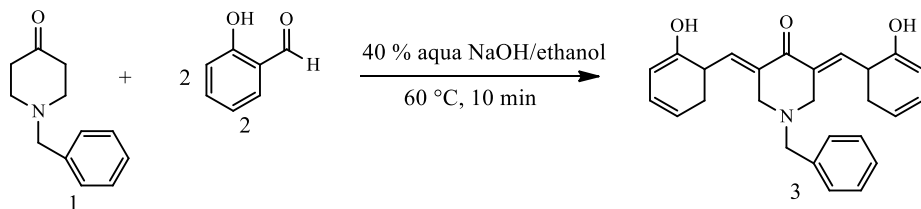
<i>Сергазы Аида Айдынқызы</i>	<i>Инженер, магистрант</i>
<i>Қалдыбаева Алтынай Бекболқызы</i>	<i>Ғылыми қызметкер, аға оқытушы, PhD</i>
<i>Малмакова Айгүль Ербосыновна</i>	<i>Жетекші ғылыми қызметкер, PhD</i>
<i>Ю Валентина Константиновна</i>	<i>Зертхана меңгерушісі, химия ғылымдары докторы</i>

1. Кіріспе

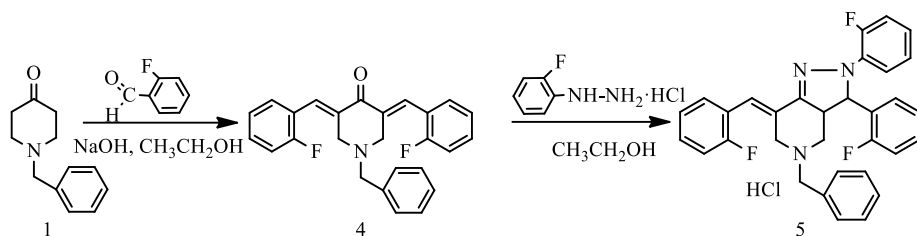
Бактериялар мен вирустардың дәрілік қосылыстарға деген төзімділігінің уақыт өте келе артуы, әр уақытта фармакологиялық белсенділікке ие жаңа, тиімді дәрі-дәрмектерді іздеу, оларды синтездеудің оңтайлы әдістерін құру қажеттілігін тудырады. N-Бензилпиперидин-4-онның туындыларының көпшілігі медициналық тәжірибеде кеңінен қолданылады және биологиялық белсенді қосылыстардың маңызды тобына жатады. Осы мақалада пиперидин туындыларын синтездеу бойынша ақпараттық, әдебиеттік іздестіру жүзеге асырылды. Әдеби шолуда биологиялық белсенді қосылыстардың әлеуетті көздері ретінде N-бензилпиперидин-4-онның жаңа туындыларын зерттеу нәтижелері жинақталған.

2. Биологиялық белсенді N-бензилпиперидон туындыларын синтездеу әдістері

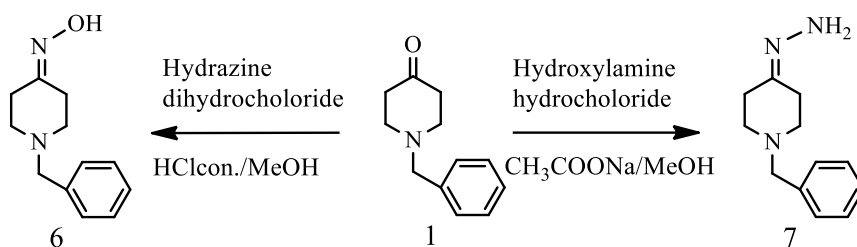
Қабынуға, вирусқа, инфекцияға, аллергияға, сондай-ақ ісікке қарсы және антиоксиданттық, белсенділікке ие фенолдық метаболит болып табылатын куркуминнің жаңа туындыларын зерттеу аясында 10 % натрий гидроксиді NaOH ерітіндісі қатысында микротолқынды сәулеленуді жылу көзі ретінде пайдаланыла отырып, N-бензил-4-пиперидон (**1**) және 2-гидроксибензалдегидті (**2**) конденсациялау арқылы 3,4-бис-(2-гидроксибензилиден)-4-пиперидон (**3**) (74 %) синтездеді [1].



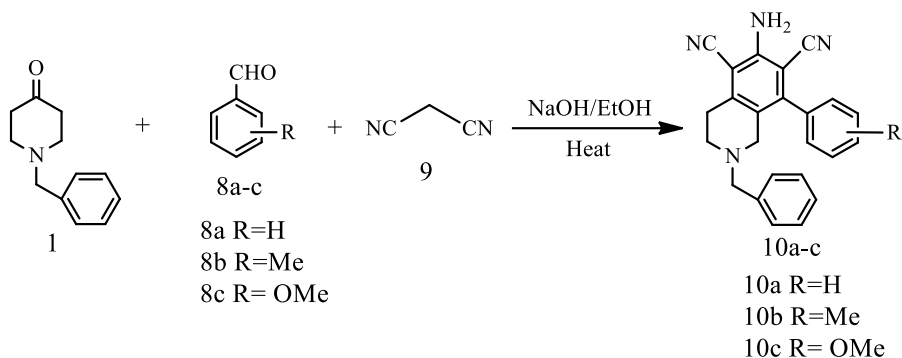
Гемопоэтикалық ынталандырушы әсері В-лимфоцитарлық және гранулоцитарлы-макрофагты гемопоэтикалық-депрессиялық күйлерді емдеу үшін қолданылатын препарат ретінде 5-бензил-7-(*o*-фторбензилиден)-2,3-бис(*o*-фторфенил)-3,3а,4,5,6,7-гексагидро-2*H*-пиразоло[4,3-*c*]пиперидиннің β-циклодекстриндімен кешені синтоны α, β-қанықпаған пиперидин-4-он синтезі Кляйзен-Шмидт реакциясы бойынша синтезделді. Реакция N-бензилпиперидин-4-онның (**1**) фторбензальдегидпен 1:2 қатынасында сілтілі ортада конденсациялау арқылы жүргізілді. 1-Бензил-3,5-бис(*o*-фторбензилиден)пиперидин-4-он (**4**) N-бензилпиперидин-4-онға (**1**) шаққанда 2 моль *o*-фторбензальдегидті (**5**) этанолдағы 15 % калий гидроксидімен әрекеттестіруі арқылы 95 % шығыммен бөлінді. Әрі қарай, 3,5-диарилиденмен алмастырылған пиперидон-4-тің (**4**) пиразол сақинасымен біріктірілген «фармакофор» пиперидин сақинасы бар полициклді жүйеге гетероциклизациясы жүргізілді. 1-Бензил-3,5-бис(*o*-фторбензилиден)пиперидин-4-онның (**4**) *o*-фторфенилгидразиндің тұз қышқылымен әрекеттесуінен гидрохлорид (**5**) кристалл түрінде (56 %) алынды. Қосылысты (**5**) калий гидроксиді ерітіндісімен өңдеу және хлороформмен экстракциялау гидрохлоридтен тазартылуына көмектеседі [2].



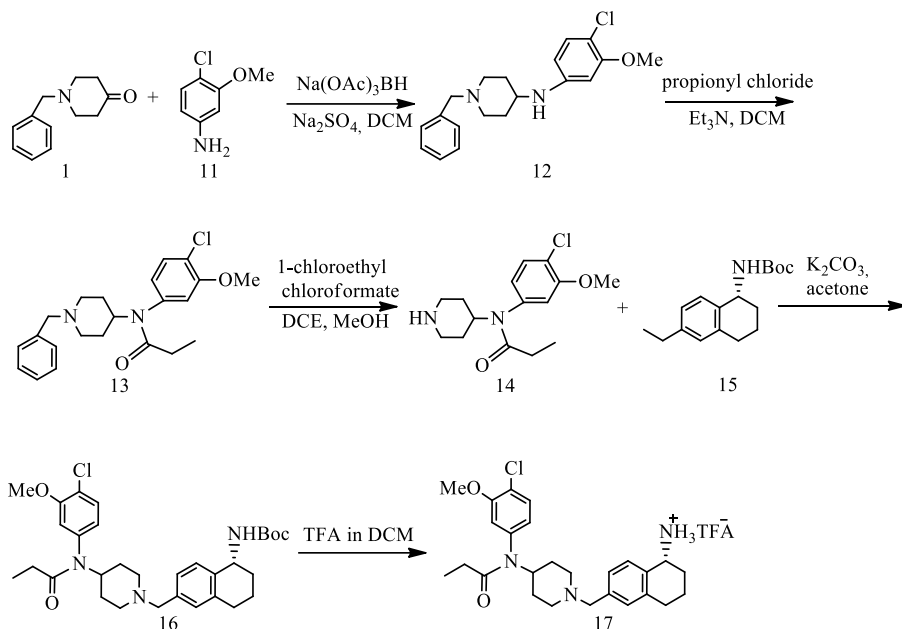
N-Бензилпиперидин-4-он туындылары метанол және натрий ацетатындағы N-бензилпиперидин-4-онды (1) гидроксилламин және гидразин гидрохлоридтерімен конденсациялау арқылы алынды. Тәжірбие метанол, натрий ацетаты және қышқылдық ортада жүргізілді. Синтезделген N-бензилпиперидин-4-он оксими (6) және гидразоны (7) этанол мен судан қайта кристалданды. Зерттеу нәтижелері бойынша N-бензилпиперидин-4-он туындыларының бактерия және зенге қарсы қасиеттері анықталды [3].



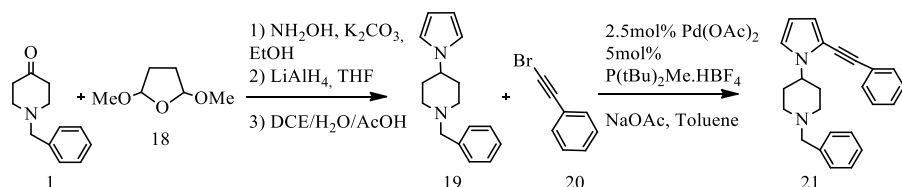
Кейінгі ғылыми зерттеу жұмысында [4] N-бензилпиперидин-4-он туындылары оңтайлы әдіспен синтезделіп, холинэстеразаға тежелуі жақсы және қолайлы фотофизикалық қасиеттері анықталды. Бастапқыда реакция жағдайларын оңтайландыру үшін N-бензилпиперидин-4-он (1), бензалдегид (8) және малонитрил (9) таңдалды. Қолданылған еріткіштердің ішінде этанол (EtOH) N-бензилпиперидин-4-он туындылары болатын 6-амино-2-бензил-8-фенил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-5,7-дикарбонитрил (10a) 6-амино-2-бензил-8-(*o*-толил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-5,7-дикарбонитрил (10b) және 6-амино-2-бензил-8-(2-метоксифенил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-5,7-дикарбонитрил (10c) қосылыстарын синтездеу үшін ең қолайлысы болды. Авторлар катализатор ретінде NaOH пайдалану арқылы өнімдерді (10a-c) 90-нан 96 %-ға дейін жақсы шығыммен алуға болатынын анықтады [4].



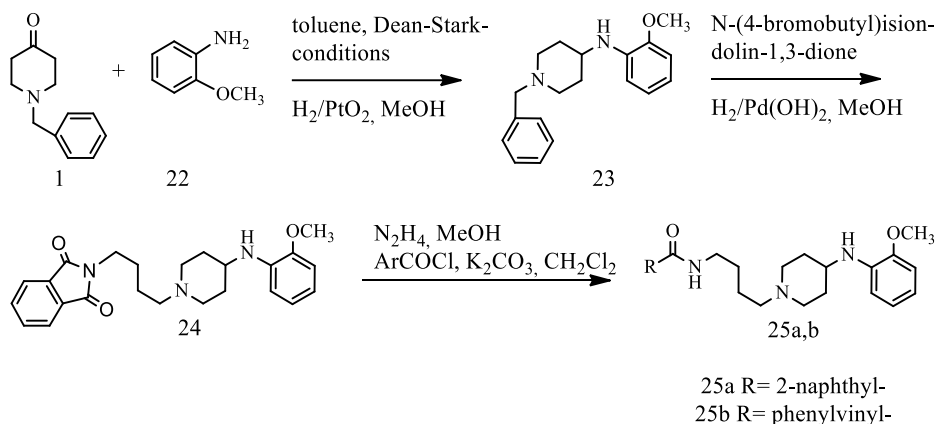
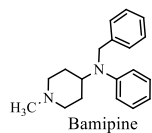
4-Анилидепиперидиннің фенил алмастырылған аналогы, атап айтқанда (R)-N-(1-((5-амино-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2-ил)-метил)пиперидин-4-ил)-N-(4-хлор-3-метоксифенил)пропионамид (**17**) пиперидин (**1**) қатысында синтезделді. 4-Хлоро-3-метоксифениламинді (**11**) N-бензилпиперидин-4-онмен (**1**) тотықсыздандыру дихлорэтандағы натрий триацетоксиборогидридін қолдану арқылы жүзеге асырылды, бұл қажетті 1-бензил-N-(4-хлор-3-метоксифенил)пиперидин-4-амин (**12**) алуға мүмкіндік берді. N-(1-Бензилпиперидин-4-ил)-N-(4-хлоро-3-метоксифенил)пропионамид (**13**) қолайлы реакция жағдайында пропионилхлоридті қосылыспен (**12**) өңдеу арқылы сәйкес аминдерден алынды. N-бензилирленбеген N-(4-хлоро-3-метоксифенил)-N-(пиперидин-4-ил)пропионамид (**14**) алу үшін синтезделген өнім (**13**) 1-хлорэтилхлорформатпен өңделді. Кейін алынған қосылыс (**14**) ацетондағы калий карбонатын пайдаланып (R)-*tert*-бутил(6-(йодметил)-1,2,3,4-тетрагидронафталин-1-ил)карбаматпен (**15**) әрекеттестірілді, нәтижесінде Вос-қорғалған (R)-*tert*-бутил(6-((4-(N-(4-хлоро-3-этоксифенил)пропионамидо)-пиперидин-1-ил)метил)-1,2,3,4-этрагидронафталин-1-ил)карбамат (**16**) алынды. Шынында да, Вос тобын кейіннен жою 4-анилидопиперидиннің соңғы аналогын (R)-N-(1-((5-амино-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2-ил)-метил)пиперидин-4-ил)-N-(4-хлор-3-этоксифенил)пропионамидті (**17**) берді [5].



Шизофренияны емдеуде практикалық маңыздылығы бар дофамин агонисі 1-бензил-4-(2-(фенилэтинил)-1*H*-пиррол-1-ил)пиперидиннің (**21**) синтезі жүзеге асырылды. Нарықта қол жетімді *N*-бензилпиперидин-4-оннан (**1**) оксим синтезделіп, кейіннен 4-аминобензилпиперидин алу үшін ол LiAlH_4 -пен тотықсыздандырылды. Сипатталған әдістерді пайдалана отырып, 4-аминобензилпиперидиннің 2,5-диметокситетрагидрофуранмен (**18**) әрекеттесу реакциясының нәтижесінде пиррол туындысы (**19**) түзілді, ол ары қарай қажетті дофаминді синтездеу үшін (бромэтинил)бензолмен (**20**) әрекеттестіріліп, нәтижесінде жоғары шығыммен 1-бензил-4-(2-(фенилэтинил)-1*H*-пиррол-1-ил)пиперидин (**21**) алынды. Осылайша, алкинді бромдау тиімді және жоғары өнімдікті берді, сонымен қатар бұл алкинилдеу әдісі толығымен региоселективті болды [6].

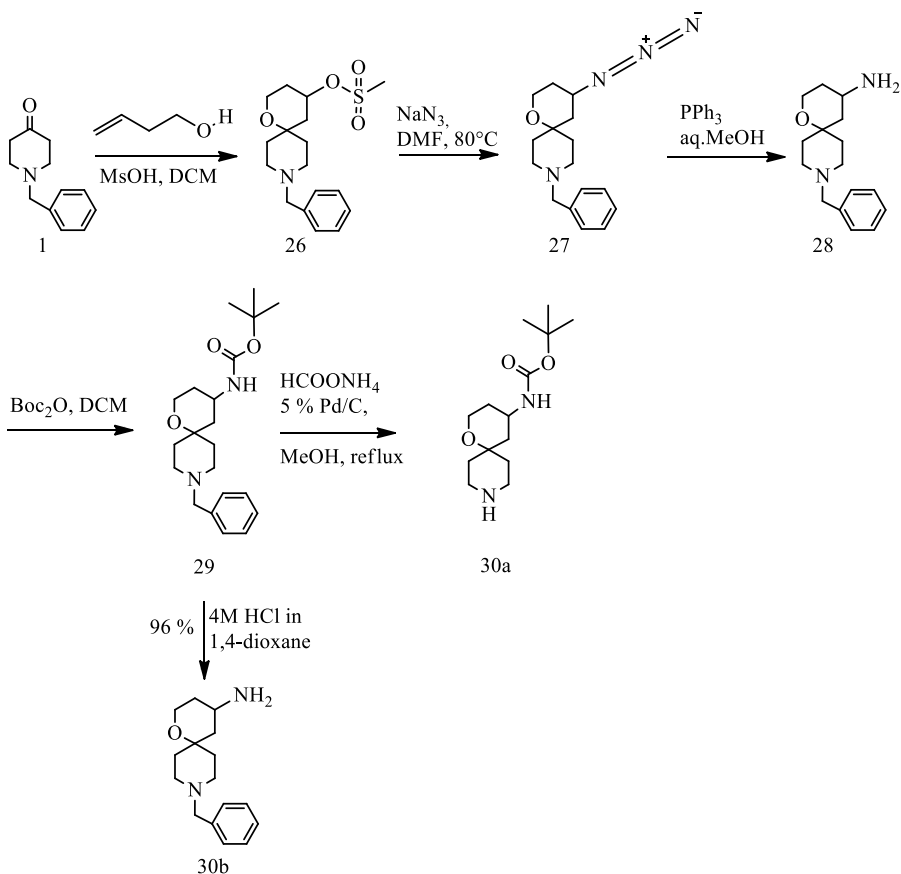


Пиперидиннің аналогтары болып табылатын бамипиннің фениламинопиперидин туындылары H_1 рецепторларының антагонистерінің (**24** және **25a-b**) ықтимал артықшылықтарға ие құрылымдарының қатары кеңейту үшін синтезделді. Бастапқы реагент Дина-Старк жағдайында PtO_2 катализаторына гидрленген және N-бензилпиперидин-4-онмен (**1**) конденсацияланған метокситобына алмастырылған анилин болды. 1-Бензил-N-(2-метоксифенил)пиперидин-4-аминнің (**23**) дебензилденуі және алкилденуі 2-(4-(4-((2-метоксифенил)амин)пиперидин-1-ил)бутил)изоиндолин-1,3-дионның (**24**) алынуына әкелді. Келесі қосылыстар (**24**), (**25a**) және (**25b**) фенил сақинасының 2-позициясында метоксиді алмастыру арқылы фениламинопиперидин бөлігін сақтайды. Фталимид қалдығын (**24**) енгізу нәтижесінде дофамин D_2 және D_3 рецепторларына микромолярлық жақындығы бар қосылыс синтезделді. Имидті нафталин-2-карбоксамид бөлігімен (**25a**) ауыстыру D_2 және D_3 дофаминдік рецепторлармен байланысудың артуына әкелді. Одан әрі түрлену нафтоил бөлігін циннамид бөлігіне (**25b**) ауыстыруды қамтыды [7].



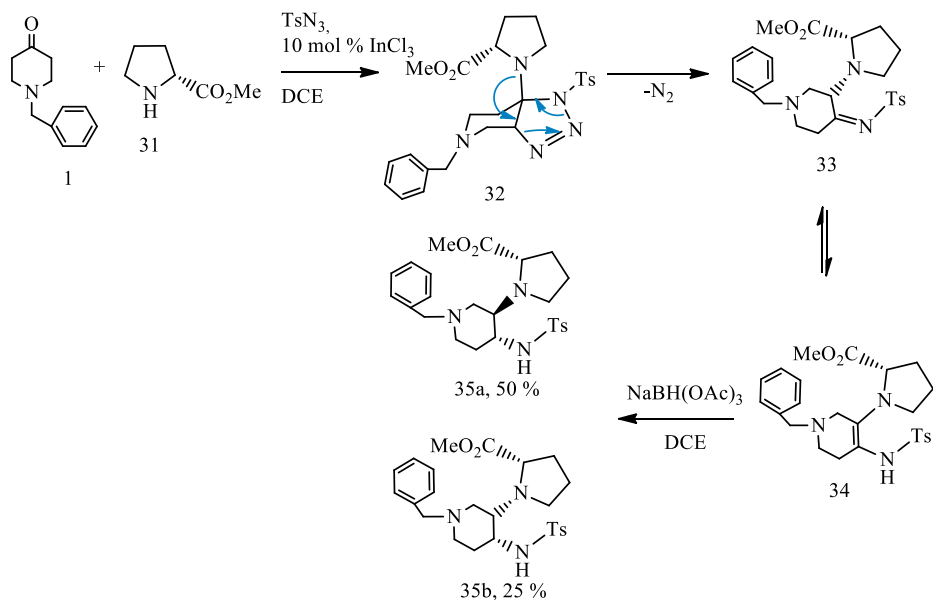
Спироциклді 9-бензил-1-окса-9-азаспиро[5.5]ундекан-4-илметансульфонат қосылысы (**26**) N-бензилпиперидин-4-онның (**1**) гомоалильді спиртпен метансульфон қышқылының қатысуымен Принс реакциясы жағдайында синтезделді. Содан кейін бұл қосылыстағы (**26**) мезилат тобы трифенилфосфинмен тотықсызданған азидтік топпен алмастырылды. Алынған спироциклді 9-бензил-1-окса-9-азаспиро[5.5]ундекан-4-аминнің (**28**) тазалығын арттыру үшін оны *tert*-бутоксикарбонил (Boc) тобымен қорғады, содан кейін 3-кезеңде 69 % шығыммен кристалданғаннан кейін аналитикалық таза спироциклді бис-амин (**30b**) алынды. *Tert*-бутил(9-бензил-1-окса-9-азаспиро[5.5]ундекан-4-ил)карбамат (**29**) 1-окса-9-азаспиро[5.5]ундеканның орталық өзегі айналасында ортогональді молекулалық перифериясы бар қосылыстарды одан әрі синтездеу үшін

негізгі құрылым ретінде қарастырылды. Қосылыс (**29**) бензил тобынан ауқымды өндірісте 5 % Pd/C қатысында және жоғары қысымда гидрлеу арқылы тазартылды, осылайша аналитикалық таза спироциклді *tert*-бутил-1-окса-9-азаспиро[5.5]ундекан-4-илкарбамат (**30a**) алынып, ол зерттеулерді одан әрі жалғастыру мақсатында жаңа туындыларын әзірлеу үшін қолданылды [8].

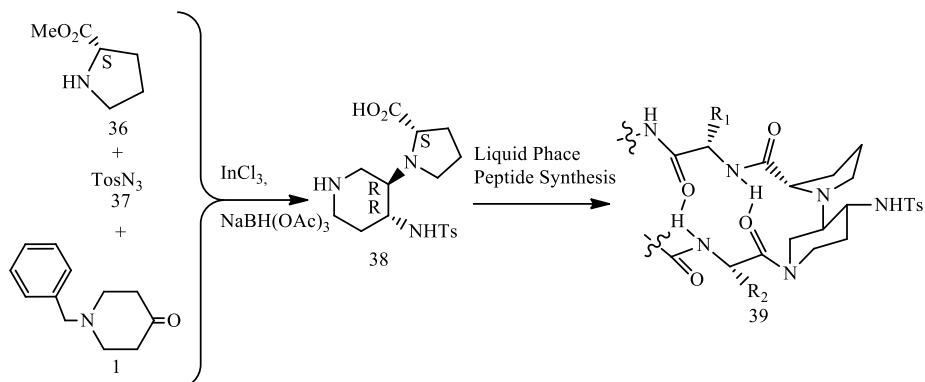


N-бензилпиперидин-4-онның (**1**) және пролин эфирінің (**31**) тосилазидтің қатысында көпкомпонентті реакциясы арқылы диаминоалкендер қатарындағы метил-1-((3*S*)-1-бензил-4-(4-метилфенилсульфонамидо)пиперидин-3-ил)-1*H*-пиррол-2-карбоксилаттың (**34**) диастереомерлік формалардың қоспасының түзілуіне әкеледі. Конформердің трансформациясы диаминмен (**34**) тепе-теңдікте (*S,Z*)-метил-1-(1-бензил-4-(тозилимино)пиперидин-3-ил)-1*H*-пиррол-2-карбоксилатты (**33**) түзді. Бір қызығы, диаминоалкендердің (**33**, **34**) NaBH(OAc)₃-пен тотықсыздануы метил-1-((3*S*)-1-бензил-4-(4-метилфенилсульфонамидо)пиперидин-3-ил)-1*H*-пиррол-2-карбоксилаттың

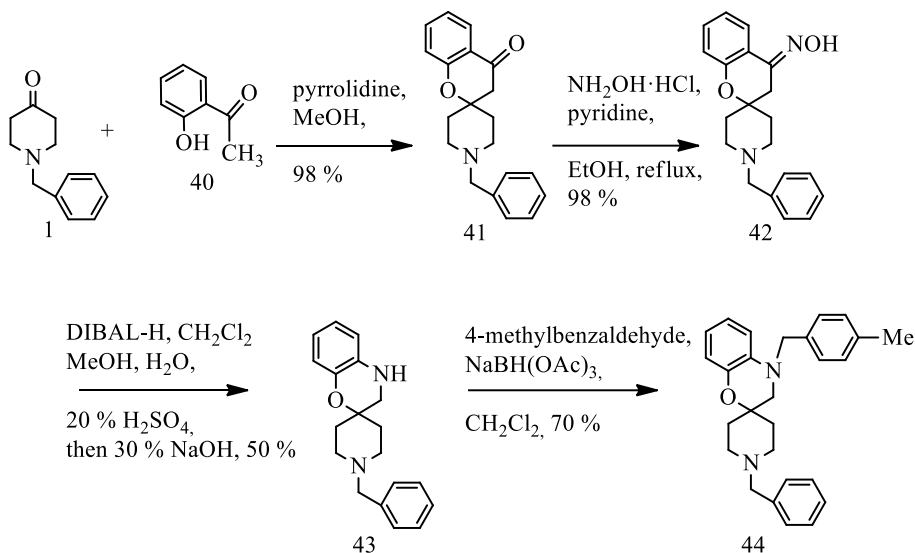
(**35b**) кіші изомерінің (25 %) бөлінуіне және 5-амидинмен реакцияласуы келесі изомері метил-1-((3*R*)-1-бензил-4-(4-метилфенилсульфонамидо)пиперидин-3-ил)-1*H*-пиррол-2-карбоксилаттың (**35a**) (50 %) алынуына әкелді. Қосылыс (**35a**) жартылай қатты дипептидті миметикті алу үшін синтезделді [9].



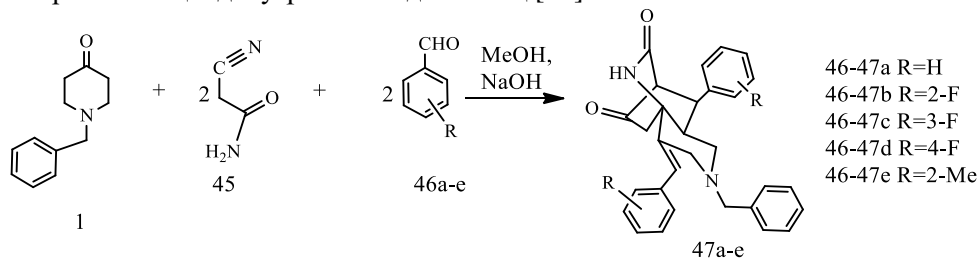
Кейінгі зерттеуде [10] қосылыс (**38**) коммерциялық қол жетімді, қымбат емес қосылыс (**36**), тозилазид (**37**) және *N*-бензилпиперидин-4-онмен (**1**) бір сатылы көп компонентті реакцияны жүзеге асыру арқылы сәтті алынды. Синтезделген қосылыс (**38**) кейіннен β -амилоидты ақуыз агрегациясының ингибиторлары ретінде әрекет ете алатын шағын, икемді пептидомиметиктерді жасау үшін алынды. Сонымен қатар, бұл қосылыс (**38**) гидрогенизация кезінде асимметриялық тасымалдануы бар пептидтік катализаторларды әзірлеу үшін үлгі ретінде де қолданылуы мүмкін [10].



1'-Бензилспиро[хроман-2,4'-пиперидин]-4-он оксими (42) пирролидиннің каталикалық мөлшерінің қатысуымен бис-нуклеофилді 1-(2-гидроксифенил)этанонды (40) метанолдағы N-бензилпиперидин-4-онмен (1) өңдеу арқылы алынды. Оксим (42) гидроксилмин гидрохлоридінің, пиридиннің және қосылысының (41) этанол ерітіндісінде жоғары температурада синтезделді. 1'-Бензилспиро[хроман-2,4'-пиперидин]-4-имин (43) синтезіндегі негізгі қадамдардың бірі сақинаның кеңеюі болды. Бұл әдіс лактамдық аралық өнімді дайындауды және оны кейіннен тотықсыздандыруды қамтиды және қажетті оксазепинді тікелей алуға мүмкіндік береді. Мақсатты өнім (43) майлы зат ретінде алынды, ол үш сатыда кристалданады, жалпы өнімділігі 31 % құрады Азепин фрагментіне (43) азот атомы арқылы қосымша орынбасушы енгізу мүмкіндігін мысалға келтіру үшін дихлорметан қатысында 4-метилбензальдегидпен және натрий триацетоксидборгидридімен алкилденді, нәтижесінде 70 % шығыммен 1'-бензил-4-(4-метилбензил)-3,4-дигидроспиро[бензо[*b*][1,4]оксазин-2,4'-пиперидин] (44) алынды. [11].

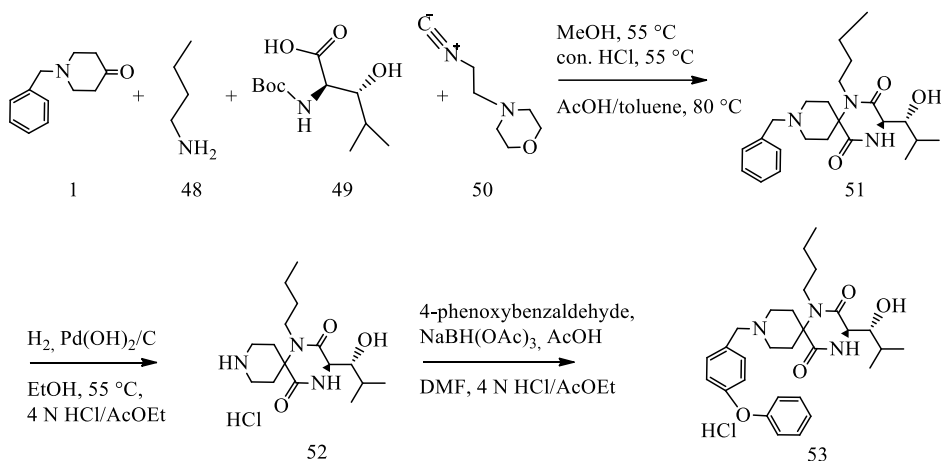


Келесі жүргізілген жұмыста [12] қарапайымдылығымен және жоғары тиімділігімен сипатталатын триазатрицикло[6.2.2.0^{1,6}]додекан-9,12-дион (**47a-e**) туындыларының синтезінің жаңа әдісі ұсынылады. Метанолдағы 0,5 моль.% NaOH негізіндегі катализаторды қолдану қажетті өнім шығымының айтарлықтай артуына әкеледі. Сипатталған әдістің бірнеше артықшылықтары бар, соның ішінде қол жетімді прекурсорды пайдалану, аз энергия тұтыну, қысқа реакция уақыты және өңдеудің қарапайымдылығы. Өнім орташадан жақсыға дейінгі (60-72 %) аралықта синтезделді, бұл әдіс өнеркәсіптік қолдану үшін тиімді болмақ [12].

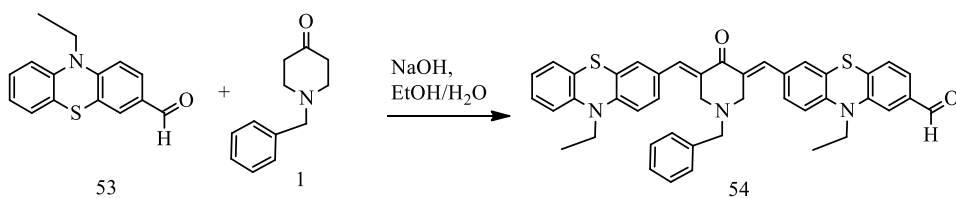


Метанолды ортада N-бензилпиперидин-4-он (**1**), бутиламин (**48**), N-Вос-β-гидрокси-D-лейцин (**49**) және 2-(4-морфолинил)этилизотионид (**50**) 55 °С температурада әрекеттестірілді. Мақсатты өнім (R)-1-бутил-3-((R)-1-гидрокси-2-метилпропил)-1,4,9-триазаспиро[5,5]ундекан-2,5-дионды (**52**) синтездеу аминқышқылды тотықсыздандыру, қорғаныс тобын жою және циклизациялау сірке қышқылының қатысуымен толуолды ортада 80 °С температурада қыздырылып, содан кейін каталитикалық гидрлеу арқылы бензил тобын жою нәтижесінде жүзеге асырылды. Бұл процестер HCl тұзы ретінде циклденген спиродетопиперазиннің (**52**) қолайлы шығыммен

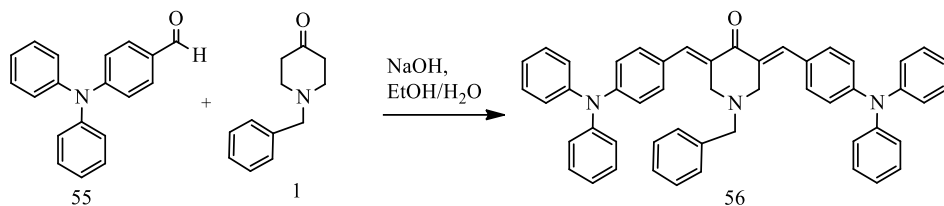
түзілуіне әкелді. Қосылыстың (**52**) тотықсыздандырғышпен алкилденуі нәтижесінде (*R*)-1-бутил-3-((*R*)-1-гидрокси-2-метилпропил)-9-(4-феноксibenзил)-1,4,9-триазаспиро[5,5]ундекан-2,5-дион гидрохлориді (**53**) 80 % шығыммен алынды [13].



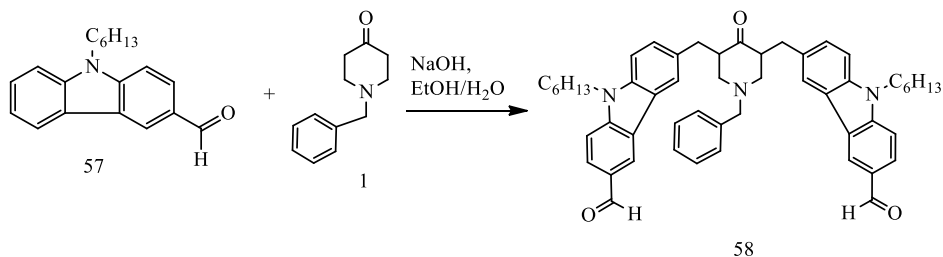
N-Бензилпиперидон туындыларының (**54**, **56**, **58**) синтезі альдол конденсациясында сәйкес ароматты альдегидті *N*-бензилпиперидин-4-онмен (**1**) әрекеттестіру арқылы дайындалды. 10-Этил-10*H*-фенотиазин-3-карбальдегид (**53**) этанолдағы *N*-бензилпиперидин-4-онмен (**1**) сілті NaOH қатысында 60 °C температурада ерітіліп, қыздырылды. Дихлорметанмен CH₂Cl₂ экстракциялану нәтижесінде 65 % шығыммен (3*E*,5*E*)-1-бензил-3,5-бис((10-этил-10*H*-фенотиазин-3-ил)метилен)пиперидин-4-он (**54**) бөлінді:



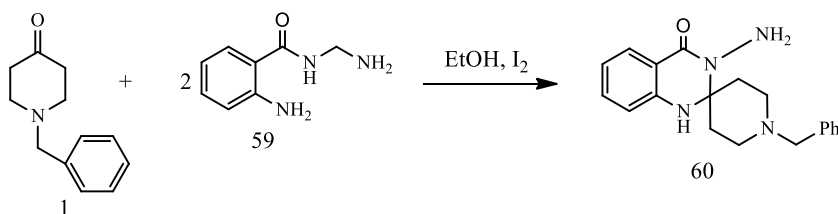
4-(Дифениламин)бензальдегид (**55**) этанолда ерітілген *N*-бензилпиперидин-4-онмен (**1**) сілті NaOH қатысында 60 °C температурада әрекеттестірілді. Дихлорметанмен CH₂Cl₂ экстракциялану нәтижесінде (3*E*,5*E*)-1-бензил-3,5-бис((*E*)-4-(дифениламино)бензилиден)-пиперидин-4-он (**56**) 69 % шығыммен бөлінді:



Этанолдағы N-бензилпиперидин-4-он (**1**) 9-гексил-9H-карбазол-3-карбальдегидпен (**57**) сілтілік ортада 60 °C температурада қыздырылды. Нәтижесінде (3*E*,5*E*)-1-бензил-3,5-бис((9-гексил-9H-карбазол-3-ил)метил)пиперидин-4-он (**58**) дихлорметанмен CH₂Cl₂ экстракцияланды және 71 % шығыммен алынды [14].

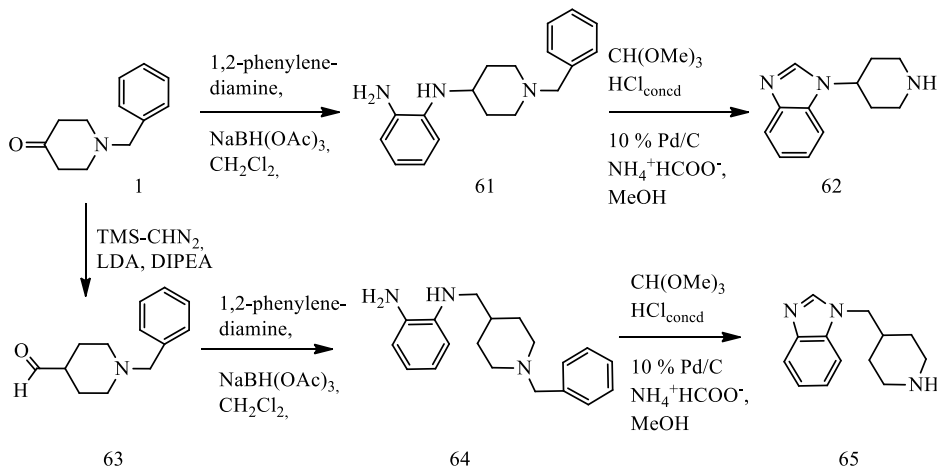


Ісікке қарсы жаңа препараттарды алуға бағытталған үздіксіз зерттеулер аясында хиनाзолин туындылары ерекше қызығушылық тудырады. Kamal M. әріптестерімен бірге N-бензилпиперидин-4-онды (**1**) этанолдағы йодтың каталитикалық мөлшері және DMF/EtOH қатысында 2-аминобензогидразидпен (**59**) әрекеттестіру арқылы 3'-амино-1-бензил-10H-спиро[пиперидин-4,2'-хиназолин]-4'((3'*H*)-онды (**60**) 82 % шығыммен бөліп алды [15].

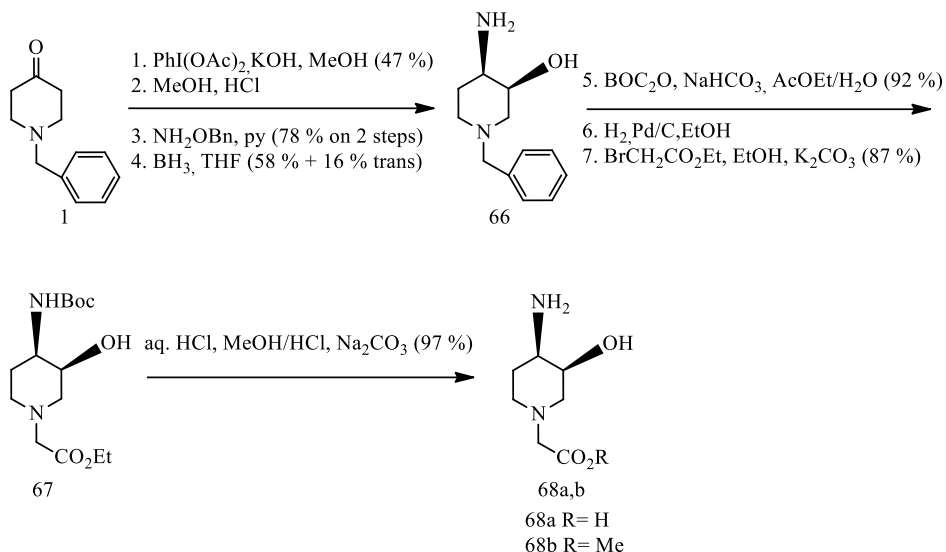


N-Бензилпиперидин-4-онның (**1**) 1,2-фенилендиаминмен тотықсыздана отырып аминденуі нәтижесінде түзілген N¹-(1-бензилпиперидин-4-ил)бензол-1,2-диаминнің (**61**) триметилортоформатпен циклизациясы және дебензилденуі 1-(пиперидин-4-ил)-1H-бензо[*d*]имидазолдың (**62**) түзілуіне әкелді. Кетонды (**1**) TMS-диазометанмен өңдеу нәтижесінде 1-бензилпиперидин-4-карбальдегид (**63**) түзілді. Бұл альдегидті (**63**) одан әрі 1,2-фенилендиаминмен өңдеген кезде түзілген N¹-((1-бензилпиперидин-4-

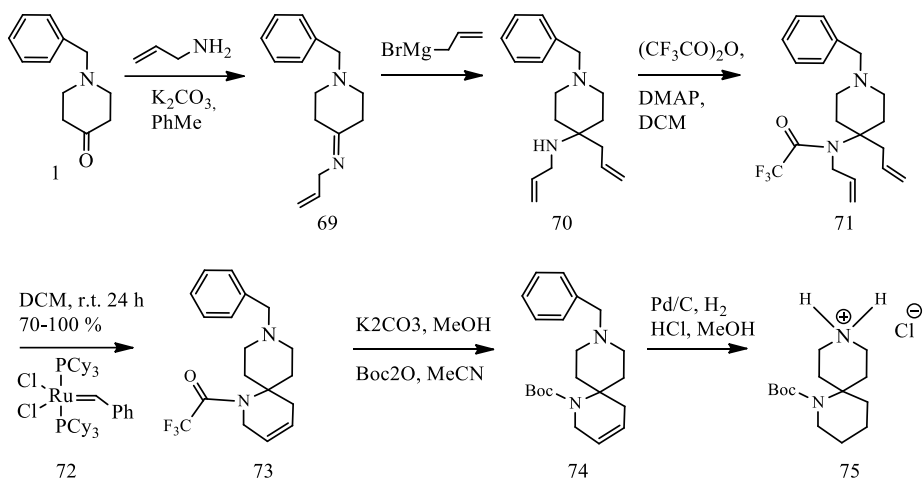
ил)метил)бензол-1,2-диаминді (**64**) триметилортоформатпен циклизациялау және дебензилдеу нәтижесінде 1-(пиперидин-4-илметил)-1*H*-бензо[*d*]имидазол (**65**) орташа шығыммен синтезделді [16].



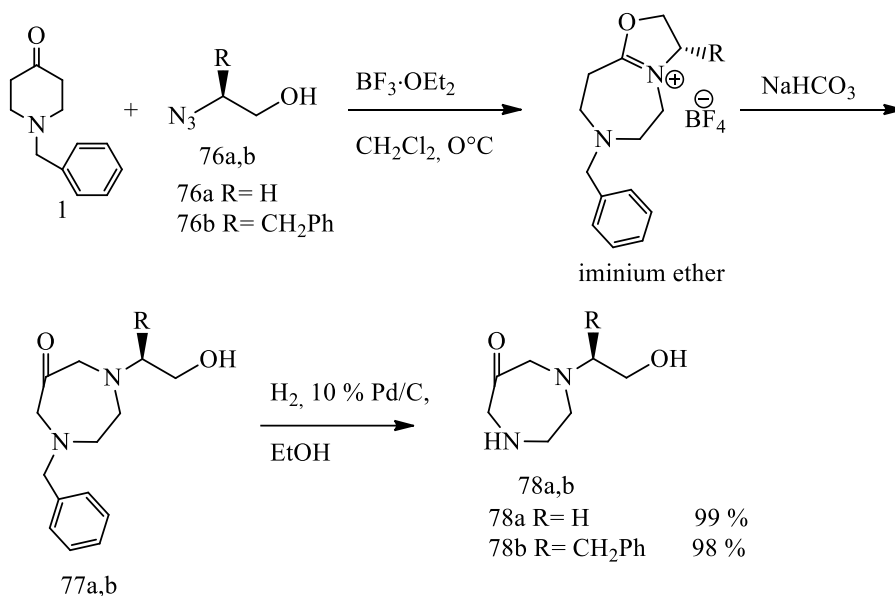
Қол жетімді N-бензилпиперидин-4-оннан (**1**) метанолды ортада цис-аминогидроксипиперидин (**66**) синтезеді. Біріншілік аминді қорғау, артынан оны дебензилдеу және пиперидин молекуласының құрамындағы азот атомын алкилдеу арқылы *tert*-бутил(3'*RS*,4'*SR*)-N-(1'-(этоксикарбонил)метил)-3'-гидроксипиперадин-4'-ил)карбамат (**67**) түзілді. Артынша стандартты жағдайларда қорғауды жою (дихлорметандағы CH₂Cl₂ трифторсірке қышқылы CF₃COOH немесе дихлорметандағы CH₂Cl₂ триметилхлорсилан-фенол TMSCl-фенол) өте төмен шығымды берді, болжам бойынша, көршілес гидроксил тобы бар уретанның түзілуіне байланысты болды. Қосылыстың (**67**) (3*RS*,4*SR*)-N-((метоксикарбонил)метил)-4-амино-3-гидроксипиперидинге (**68b**) сандық түрленуі тұз қышқылды ортада сәйкес 2-((3*S*,4*R*)-4-амино-3-гидроксипиперидин-1-ил)сірке қышқылына (**68a**), содан кейін метанолды тұз қышқылында HCl қайта эфирленуі арқылы жүзеге асырылды [17].



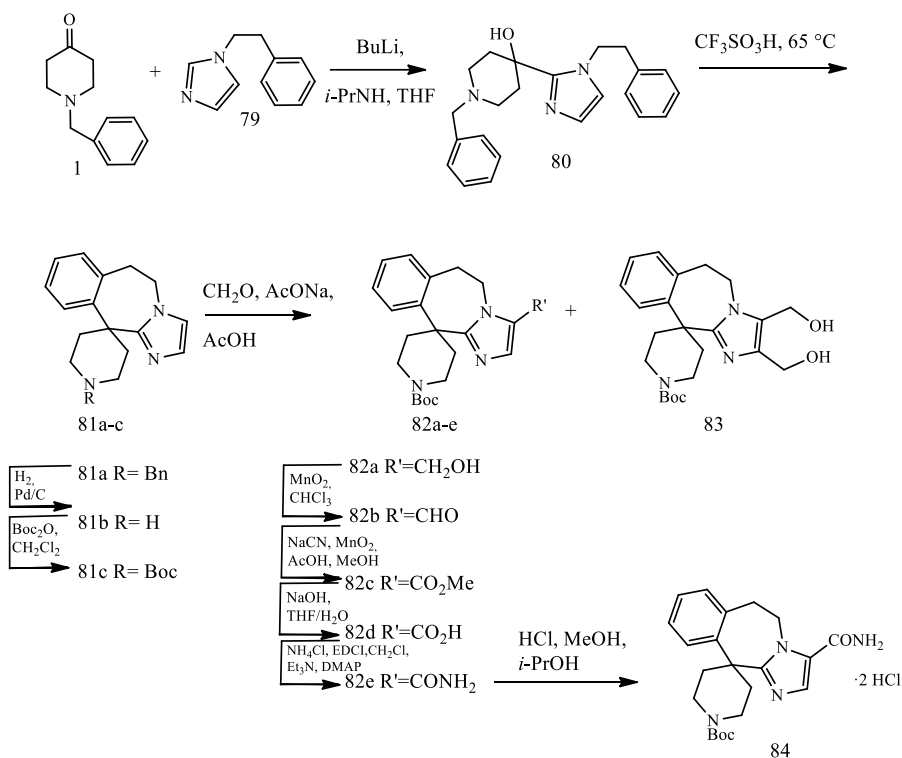
Гистрионикотоксиндер сияқты биологиялық белсенді табиғи қосылыстардың жаңа спиро құрылымдары зерттеушілердің қызығушылықтарын тудырады. Алдымен дайын құрылыс блоктары ретінде қызмет ете алатын бірқатар жаңа спиро тіректер әзірленді. Жоғары шығыммен (97 %) алынған N-(1-бензилпиперидин-4-илиден)проп-2-эн-1-аминнің (69) түзілуіне әкелген сусыз калий карбонатының K_2CO_3 қатысында толуолдағы аллиаминмен N-бензилпиперидин-4-онды (1) өндеуден басталды. Содан кейін өнім (69) N,4-диалил-1-бензилпиперидин-4-амин (70) түзу үшін аллимагний бромидімен өңделініп, жақсы шығыммен (82 %) алынды. Келесі кезекте қосылыстың (70) амин тобы трифторацетамидпен қорғалып сәйкес N-аллил-N-(4-аллил-1-бензилпиперидин-4-ил)-2,2,2-трифторацетамидті (71) 70 % шығыммен берді. Алынған өнімді (71) DCM-де Граббс катализаторымен (72) өңдеу нәтижесінде спиро қосылыс (73) (70-99 %) түзілді. Трифторацетилді қорғайтын топты жою үшін калий карбонатты метанолда қыздыру жүргізілді, нәтижесінде tert-бутил 9-бензил-1,9-диазаспиро[5,5]ундек-3-ен-1-карбоксилат (74) жоғары шығыммен (91 %) синтезделді. Соңғы қадам метанолдағы тұз қышқылының 1 эквивалентінің қатысуымен біріктірілген гидрлеу/гидрогенолиз болды, ол ақ кристалды гидрхлоридті тұз (75) ретінде қажетті өнімді берді (90 %) [18].



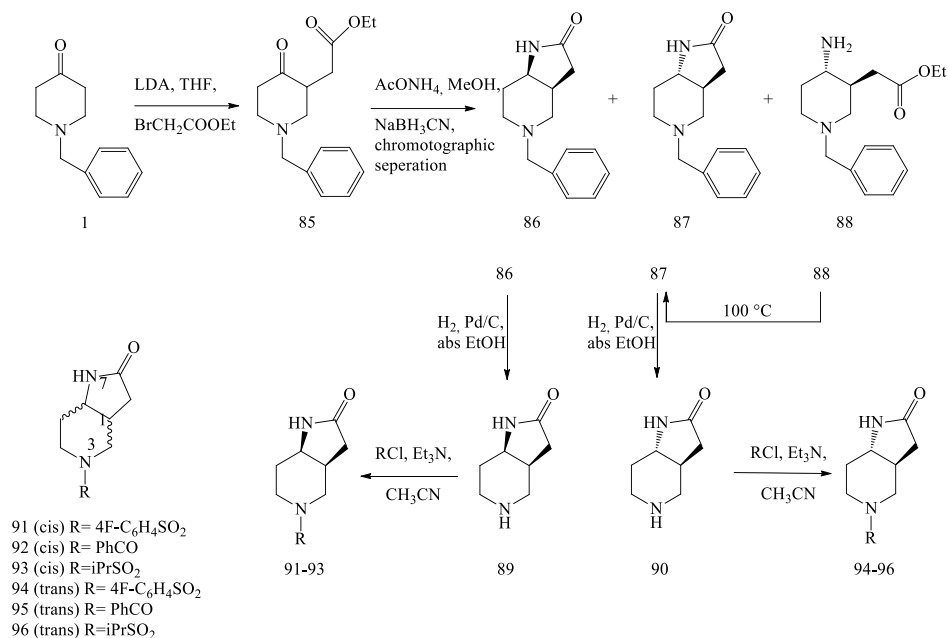
Алмастырылған 1,4-дiazепин-5-ондардың бірқатар биологиялық қасиеттері бар, олар қабыну және аутоиммундық ауруларда LFA-1 антиген-1 (лимфоциттердің қызметімен байланысты антиген) лимфоциттердің қызметін тежеуді, антиконвульсантты белсенділікті және АИТВ-1 кері транскриптазасын тежеуді қамтиды. Бұл зерттеу жұмысында [19] 1,4-дiazепин-5-он тіректері синтезделді. Осылайша, N-бензилпиперидин-4-он (1) алмастырылған азидоэтанолмен (76a,b) өңдеу нәтижесінде иминий эфирі алынды, ол кейіннен сұйытылған негізбен өңдеу арқылы қажетті лактамға (77a,b) айналдырылып, артынша дебензилдеуге ұшыраудың нәтижесінде N-гидроксиэтил-1,4-дiazепин-5-он қаңқалары (78a,b) 98-99 % шығыммен алынды. 1,4-Дiazепинон қаңқасының бір артықшылығы оның құрамында қорғанысты жоюға және кейіннен ауыстыруға болатын жасырылған екінші реттік аминнің болуы [19].



Антигистаминдік препараттардың маусымдық және көпжылдық ринит, есекжем және басқа да дерматологиялық патологиялар сияқты әртүрлі аллергиялық ауруларды емдеуде жоғары емдік потенциалды көрсететін қасиеттері кеңінен танымал. Антигистаминдердің қатарын кеңейту мақсатында антигистаминді қосылыстардың жаңа класына кіретін үш жаңа норпиперидинимидазоазепиндерді синтезделді. Қолжетімді N-бензилпиперидин-4-онды (**1**) 1-фенетилимидазол (**79**), тетрагидрофуранның диизопропиламин қоспасы және гександардағы бутиллитий қатысында әрекеттестіру нәтижесінде 4-[1-(2-фенилэтил)-1*H*-имидазол-2-ил]-1-бензил-4-пиперидинол (**80**) 75 % шығыммен алынды. Содан кейін бұл аралық өнім трифторметансульфон қышқылының қатысуымен спироимидазобензазепин (**81a**) алынып, ол дебензилдеу және одан кейін Вос тобымен қорғауға ұшыратылды. Осылайша, түзілген *tert*-бутил 5,6-дигидроспиро[11*H*-имидазо[2,1-*b*][3]бензазепин-11,4'-пиперидин]-1'-карбоксилат (**81c**) гидроксиметилдеуден өтіп, оның бис(гидроксиметил) аналогымен (**83**) бірге *tert*-бутил 3-гидроксиметил-5,6-дигидроспиро[11*H*-имидазо[2,1-*b*][3]бензазепин-11,4'-пиперидин]-1'-карбоксилат (**82a**) түзілді. Қосылыстың (**82a**) марганец диоксидімен тотығуы және амидтің түзілуі нәтижесінде пиперидин *tert*-бутил 3-(аминокарбонил)-5,6-дигидроспиро[11*H*-имидазо[2,1-*b*][3]бензазепин-11,4'-пиперидин]-1'-карбоксилат (**82e**) түзілді (60 %). Ақырында, тұз қышқылының әсерімен қорғанысты жою тұз түріндегі 5,6-дигидроспиро[11*H*-имидазо[2,1-*b*][3]бензазепин-11,4'-пиперидин]-3-карбоксамид дигидрохлоридінің (**84**) 94 % шығыммен түзілуіне әкелді. Барлық *in vitro* және *in vivo* сынақтары осы тұзбен (**84**) жүргізіді [20].



Когнитивті күшейткіштердің немесе ноотроптардың қасиеттерін ескере отырып, когнитивтік дисфункциялардың белгілі бір түрлеріне, мысалы, жасқа байланысты жад тапшылығы, нейродегенеративті бұзылулар, шизофрения және зейін тапшылығының гиперактивтілігінің бұзылуы сияқты нейropsychиатриялық жағдайларда қолдануға негізделген жаңа бірнеше 3,7-диазабицикло[4.3.0]нонан-8-ондар қатары (**91-96**) әзірленді. Ең алдымен, N-бензилпиперидин-4-он (**1**) литий диизопропиламиді (LDA) және этилбromoацетатпен өңдеу арқылы эфирге (**85**) айналдырылды. Аммоний ацетаты бар тотықсыздандырғыш аминдеу цис- және транс-3-бензил-3,7-диазабицикло[4.3.0]нонан-8-ондардың (**86, 87**) 2:1 қоспасын берді, олар бағаналы хроматография әдісі арқылы бөлінді. Транс-этил-2-(4-амино-1-бензилпиперидин-3-ил)ацетаттың (**88**) аздаған мөлшері 100 °C температурада қыздыру арқылы бөлініп, қосылысқа (**87**) түрлендірілді. Каталитикалық гидрлеуден кейін қосылыстарды (**89, 90**) 4-фторбензолсульфонилхлоридпен, бензоилхлоридпен немесе изопропилсульфонилхлоридпен өңдеу цис- туындыларының (**91-93**) және транс- аналогтарының (**94-96**) түзілуіне әкелді [21].



3. Қорытынды

Шолу шеңберінде жүргізілген зерттеулер биологиялық белсенді қосылыстар синтезінің дамуына елеулі үлес қосады. N-Бензилпиперидин-4-он молекулалық қаңқасы негізінде синтезделген туындылар қабынуға қарсы, антиоксиданттық, микробқа қарсы және антигистаминдік әсерлерінің жоғары әлеуетін көрсетті [22, 23]. Зерттеуде шизофрения және нейродегенеративті бұзылулар сияқты бірқатар ауруларда қарсы тұра алатын қосылыстарды әзірлеуге бағытталған синтездер келтірілген. Кетон негізінде әртүрлі тәсілдермен синтезделген қосылыстар N-бензилпиперидин-4-он туындыларының қатарын кеңейтіп қана қоймайды, сонымен қатар биологиялық қызығушылық тудыратын молекулалардағы құрылым-белсенділік қатынастарын түсінуге ықпал етеді және бастапқы кетонның әмбебаптылығын көрсетеді [24, 25]. Синтезделген қосылыстардың әртүрлі аурулардың ауыртпалығын жеңілдететін және медициналық тәжірибеде жаңа мақсатты дәрі-дәрмектерді жасау мүмкіндігі бар екенін атап өткен жөн.

Қаржыландыру. Ғылыми зерттеу жұмысы Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігі Ғылым Комитеті қаржыландыруы аясында BR21882220 бағдарламасы бойынша орындалды.

Мүдделер қақтығысы: Авторлар осы мақалада келтірілген деректер бойынша авторлар арасында мүдделер қақтығысының жоқ екенін мәлімдейді.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ N-БЕНЗИЛПИПЕРИДИН-4-ОНА (обзор)**А.А. Сергазы^{1,2*}, А.Б. Қалдыбаева^{1,2}, А.Е. Малмакова¹, Ю В.К.¹**¹Институт химических наук имени А.Б. Бектурова, Алматы, Казахстан²Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан*E-mail: sergazyaida@gmail.com

Резюме. *Введение:* В области органических синтетических лекарственных средств во всем мире стремительно развиваются методы поиска, создания и синтеза универсальных молекул, обладающих фармакологической активностью. Оптимальные методы синтеза позволяют получать аналитически чистые биологически активные соединения с максимально высоким выходом и минимальными отходами, что способствует экономии ресурсов, времени и денег. Разнообразные группы биологически активных препаратов увеличивает возможности удовлетворения потребностей населения в медицине. Поиск оптимальных методов синтеза развивает новые технологии и методы и, в свою очередь, способствует открытию научных открытий в области медицины и химии. *Целью* настоящего обзора является обзор литературы по способам получения биологически активных производных N-бензилпиперидин-4-она, опубликованных в научных изданиях. *Объект исследования:* производные N-бензилпиперидин-4-она. Получены *результаты* исследований: изучение реакционной активности производных N-бензилпиперидин-4-она подтверждает их универсальность в различных химических реакциях, универсальность как химического соединения. *Результаты*, собранные в научной литературе, показывают перспективность использования ряда N-бензилпиперидин-4-она при разработке новых лекарственных средств с различными фармакологическими свойствами. *Заключение.* Свойства молекулы N-бензилпиперидин-4-она как универсального химического блока указывают на широкое применение ее производных в областях медицины и фармакологии, что повышает ее значимость в дальнейших научных исследованиях и синтезе новых соединений.

Ключевые слова: производные N-бензилпиперидин-4-она, синтез, структура, биологически активные препараты, строительный материал.

<i>Сергазы Аида Айдынкызы</i>	<i>Инженер, магистрант</i>
<i>Қалдыбаева Алтынай Бекболқызы</i>	<i>Научный сотрудник, старший преподаватель, PhD</i>
<i>Малмакова Айгуль Ербосыновна</i>	<i>Ведущий научный сотрудник, PhD</i>
<i>Ю Валентина Константиновна</i>	<i>Заведующий лабораторией, доктор химических наук</i>

Әдебиеттер тізімі

1. Zhumanova N., Malmakova A., Zhumakova S., Koshetova Zh., Makasheva D., Praliyev K., Yu V. *Chem. J. Kaz.*, **2019**, 2(66), 49-55. <https://chemjournal.kz/index.php/journal/issue/view/12>
2. Daulet G., Baktybayeva L., Belyaev N., Koshetova Zh., Ostapchuk Y., Perflyeva Y., Kali A., Abdolla N., Tleulieva R., Ten A., Yu V., Zazybin A. Improvement of myelopoiesis in a cyclophosphamide-induced myelodepression model by administration of a newly synthesized pyrazolo-piperidine β -cyclodextrine complex compound. *Research Square*, **2022**, 18. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1433939/v1>
3. Raja K., Umamatheswari S., Tharini K. Synthesis and antimicrobial studies of some new N-benzyl piperidin-4-one derivatives. *Der Pharmacia Sinica*, **2016**, 7, 41-44. <https://www.researchgate.net/publication/363671321>
4. Sukumarapillai D., Kooi-Yeong K., Kia Y., Murugaiyah V., Iyer S. Design, synthesis and cholinesterase inhibitory evaluation study of fluorescent N-benzylpiperidine-4-one derivatives. *Med Chem Res.*, **2016**, 25, 1705-1715. <https://link.springer.com/article/10.1007/s00044-016-1619-6>
5. Deekonda S., Wugalter L., Kulkarni V., Rankin D., Tally M., Davis P., Bassirirad N., Lai J., Vanderah T., Porreca F., Hruby V. Discovery of 5-substituted tetrahydronaphthalen-2-yl-methyl with N-

phenyl-N-(piperidin-4-yl)propionamide derivatives as potent opioid receptor ligands. *Bioorg. Med. Chem.*, **2015**, 23, 6185-6194. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bmc.2015.07.071>

6. Brachet E., Belmont Ph. Palladium-catalyzed regioselective alkynylation of pyrroles and azoles under mild conditions: application to the synthesis of a dopamine D-4 receptor agonist. *J. Org. Chem.*, **2015**, 80, 7519–7529. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b01093>

7. Britta C., Ulrich R., Jukka L., Thierry C., Holger S. Hybrid approach for the design of highly affine and selective dopamine D₃ receptor ligands using privileged scaffolds of biogenic amine GPCR ligands. *Bioorg. Med. Chem.*, **2007**, 15, 7258–7273. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bmc.2007.08.034>

8. Lukin A., Kramer J., Hartmann M., Weizel L., Hernandez-Olmos V., Falahati K., Burghardt I., Kalinchenkova N., Bagnyukova D., Zhurilo N., Rautio J., Forsberg M., Ihalainen J., Auriola S., Leppänen J., Konstantinov I., Pogoryelov D., Proschak E., Dar'in D., Krasavin M. Discovery of polar spirocyclic orally bioavailable urea inhibitors of soluble epoxide hydrolase. *Bioorg. Chem.*, **2018**, 80, 655-667. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2018.07.014>

9. Bakulev V., Beryozkina T., Thomas J., Dehaen W. The Rich chemistry resulting from the 1,3-dipolar cycloaddition reactions of enamines and azides. *Eur. J. Org. Chem.*, **2017**, No.2018, 262–294. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201701031>

10. Bucci R., Foschi F., Loro C., Emanuela Erba E., Gelmi M., Pellegrino S. Fishing in the toolbox of cyclic turn mimics: a literature overview of the last decade. *Eur. J. Org. Chem.*, **2021**, 2887-2900. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202100244>

11. Willand N., Beghyn T., Nowogrocki G., Gesquiere J., Depreza B. Synthesis and structural studies of a novel scaffold for drug discovery: a 4,5-dihydro-3*H*-spiro[1,5-benzoxazepine-2,4'-piperidine]. *Tetrahedron Letters*, **2004**, 45, 1051–1054. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2003.11.079>

12. Ramachandran G., Sathiyarayanan K. Domino Reaction for the Synthesis of Highly Functionalized Triazatricyclo[6.2.2.0_{1,6}]dodecane, *Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry*, **2015**, 45, 760-767. <http://dx.doi.org/10.1080/00397911.2014.987352>

13. Nishizawa R., Nishiyama T., Hisaichi K., Matsunaga N., Minamoto C., Habashita H., Takaoka Y., Toda M., Shibayama S., Tada H., Sagawa K., Fukushima D., Maeda K., Mitsuya H. Spirodiketopiperazine-based CCR5 antagonists: Lead optimization from biologically active metabolite. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2007**, 17, 727–731. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2006.10.084>

14. Tianyu H., Hongyuan F., Jinping X., Tao W. Benzylidene piperidones as photosensitizers for visible light photopolymerization. *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, **2021**, 405, 112968. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112968>

15. Kamal M., Mohamed A., Fathy F., Asmaa H. Condensation reactions of 2-aminobenzohydrazide with various carbonyl compounds. *Zeitschrift für Naturforschung B*, **2012**, 67, 1144-1150. <https://doi.org/10.5560/znb.2012-0202>

16. Kim D., Wang L., Hale J., Lynch L., Budhu J., MacCoss M., Mills S., Malkowitz L., Gould S., DeMartino J., Springer M., Hazuda D., Miller M., Kessler J., Hrin R., Carver G., Carella A., Henry K., Lineberger J., Schleif W., Emimi E. Potent 1,3,4-trisubstituted pyrrolidine CCR5 receptor antagonists: effects of fused heterocycles on antiviral activity and pharmacokinetic properties. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2005**, 15, 2129-2134. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2005.02.030>

17. Schröer J., Sanner M., Reymond J., Lerner R. Design and Synthesis of Transition State Analogs for Induction of Hydride Transfer Catalytic Antibodies. *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 3220-3229. <https://doi.org/10.1021/jo962179v>

18. Jenkins I., Lacrampe F., Ripper J., Alcaraz L., Le P., Nikolakopoulos G., Leone P., White R., Quinn R. Synthesis of four novel natural product inspired scaffolds for drug discovery. *J. Org. Chem.*, **2009**, 74, 1304–1313. <https://doi.org/10.1021/jo802456w>

19. Fenster E., Rayabarapu D., Zhang M., Mukherjee Sh., Hill D., Neuenswander B., Schoenen F., Hanson P., Aubé J. Three-component synthesis of 1,4-diazepin-5-ones and the construction of γ -turn-like peptidomimetic libraries. *J. Combinat. Chem.*, **2008**, 10, 230–234. <https://doi.org/10.1021/cc700174c>

20. Janssens F., Leenaerts J., Diels G., Boeck B., Megens A., Langlois X., Rossem K., Beetens J., Borgers M. Norpiperidine imidazoazepines as a new class of potent, selective, and nonsedative H₁ antihistamines. *J. Med. Chem.*, 2005, 48, 2154–2166. <https://doi.org/10.1021/jm049495j>
21. Martini E., Mannelli L., Bartolucci G., Bertucci C., Dei S., Ghelardini C., Guandalini L., Manetti D., Scapecchi S., Teodori E., Romanelli M. Synthesis and biological evaluation of 3,7-diazabicyclo[4.3.0]nonan-8-ones as potential nootropic and analgesic drugs. *J. Med. Chem.*, 2011, 54, 2512–2516. <https://doi.org/10.1021/jm101376k>
22. Hiesinger K., Dar'in D., Proschak E., Krasavin M. Spirocyclic scaffolds in medicinal chemistry. *J. Med. Chem.*, 2021, 64, 150–183. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jmedchem.0c01473?ref=pdf>
23. Morciano G., Preti D., Pedriali G., Aquila G., Missiroli S., Fantinati A., Caroccia N., Pacifico S., Bonora M., Talarico A., Morganti C., Rizzo P., Ferrari R., Wieckowski M., Campo G., Giorgi C., Trapella C., Pinton P. Discovery of Novel 1,3,8-triazaspiro[4.5]decane derivatives that target the c subunit of f1/fo-adenosine triphosphate (ATP) synthase for the treatment of reperfusion damage in myocardial infarction. *J. Med. Chem.*, 2018, 61, 7131–7143. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jmedchem.8b00278>
24. Shirai J., Nakamura M., Tarui N., Hashimoto T., Ikeura Y. 3-Benzhydryl-4-piperidones as novel neurokinin-1 receptor antagonists and their efficient synthesis. *Bioorg. Med. Chem.*, 2011, 19, 5175–5182. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2011.07.014>
25. Yan Ch. 1,3-Indanedione: An versatile building block. *Green Synth.Catal.* 2023. 42, 78-88. <https://doi.org/10.1016/j.gresc.2022.12.004>

ALTERNATIVE EXPLANATION OF FILLING THE ELECTRONIC LAYERS OF ATOMS OF CHEMICAL ELEMENTS

N.K. Axmetov, N.S. Chinibayeva, A.B. Uzakova, Zh.R. Kozhagulova*

Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan

**E-mail: a7_uzakova@mail.ru*

Abstract. *Introduction.* The article provides a new approach to the formation of periods in Mendeleev's periodic system. Reconfiguration of the periods in the Mendeleev table using the newly proposed formula and the newly proposed quantum states for the outer electron shells of atoms of chemical elements is proposed. *Purpose of work:* Further development of the alternative theory of creation of electronic shells of atoms of chemical elements in D.I.Mendeleev's table. *Results and discussions.* The following order of formation of electron layers is proposed: principle quantum number (n), then the quantum state of the electrons forming the electronic configuration of the subperiods (first and second), and only then the remaining quantum orbitals (s, d, f and p). First and second new quantum states and a new formula for calculating the number of electrons in the outer electron shell of element periods and subperiods were proposed. The new level of electronic counting (II) and the new quantum number proposed by us allow to change the understanding of the internal structure of chemical elements without changing the general appearance and order of arrangement of chemical elements in D.I.Mendeleev's table itself, and therefore its contents. An important advantage of the proposed alternative model is that it takes into account and relies on already known, classical data for most of its main operational characteristics and is an extension of this important topic for classical chemistry theory. Therefore, the change in the number of periods, the introduction of a new quantum number in the form of D.I.Mendeleev's table, outwardly it does not differ much, but requires the necessary additional explanation. *Concept.* The proposed alternative approach to the structure and electronic structure of atomic shells of chemical elements in the periods and groups of D.I.Mendeleev's periodic system was recently developed by the authors and has good prospects for development primarily in the following directions: - identification of possible patterns of changes in the characteristics of chemical and physical properties of elements; - development of an accompanying model of the electronic structure of electronic shells of atoms of chemical elements of the proposed alternative model.

Key words: periodic system of Mendeleev's table, basic quantum numbers, energy levels.

<i>Akhmetov Nurlan Karkenovich</i>	<i>Doctor of Pedagogical Sciences, full professor; E-mail: akhmetovnurlan52@mail.ru</i>
<i>Chinibayeva Nurzhan Sarsenbayevna</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences; E-mail: chinibayeva@mail.ru</i>
<i>Uzakova Assem Bakitzhanovna</i>	<i>PhD; E-mail: a7_uzakova@mail.ru</i>
<i>Kozhagulova Zhanar Rahimzhanovna</i>	<i>Researcher; E-mail: kozhagulova65@mail.ru</i>

Citation: Axmetov N.K., Chinibayeva N.S., Uzakova A.B., Kozhagulova Zh.R. Alternative explanation of filling the electronic layers of atoms of chemical elements. *Chem. J. Kaz.*, **2024**, 3(87), 78-91. (In Kaz.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-3.2710-1185.34>

ХИМИЯЛЫҚ ЭЛЕМЕНТТЕР АТОМДАРЫНЫҢ ЭЛЕКТРОН ҚАБАТТАРЫН ТОЛТЫРУДЫҢ БАЛАМАЛЫ ТҮСІНДІРМЕСІ

Н.К. Ахметов, Н.С. Чинибаева, А.Б. Узакова, Ж.Р. Кожазулова*

Абай атындағы ҚазҰПУ, Алматы, Қазақстан

**E-mail: a7_uzakova@mail.ru*

Түйіндемe. *Кіріспе.* Мақалада Менделеевтің периодтық жүйесіндегі периодтардың қалыптасуына жаңа көзқарас қарастырылған. Химиялық элементтер атомдарының сыртқы электрон қабаты үшін жаңадан ұсынылған формула мен жаңадан ұсынылған кванттық күйлерді пайдалана отырып, Менделеев кестесіндегі периодтардың қайта конфигурациясы ұсынылды. *Жұмыс мақсаты:* Д.И. Менделеевтің кестесіндегі химиялық элементтердің атомдарының электрондық қабықшаларын құрудың альтернативті теориясын әрі қарай дамыту. *Нәтижелер және талқылаулар.* Электрон қабатының пайда болуының келесі реті ұсынылады: принциптік кванттық сан (n), одан кейін қосалқы периодтардың электрондық конфигурациясын құрайтын электрондардың кванттық күйі (бірінші және екінші), содан кейін ғана қалған кванттық орбитальдар (s, d, f және p). First және second жаңа кванттық күйлері және элементтер периодтарының және ішкі периодтардың сыртқы электрон қабатындағы электрондар санын есептеудің жаңа формуласы ұсынылды. Біз ұсынып отырған электронды санаудың жаңа деңгейі (II) және жаңа кванттық сан Д.Менделеев кестесіндегі химиялық элементтердің жалпы көрінісі мен орналасу ретін өзгертпестен, химиялық элементтердің ішкі құрылымы туралы түсінікті өзгертуге мүмкіндік береді. кестенің өзі, демек оның мазмұны. Ұсынылған альтернативті модельдің маңызды артықшылығы оның негізгі операциялық сипаттамаларының көпшілігі үшін бұрыннан белгілі, классикалық мәліметтерді ескереді және оларға сүйенеді және классикалық химия теориясы үшін осы маңызды тақырыптың кеңеюі. Сондықтан периодтар санының өзгеруі, Д.И.Менделеев кестесінің түріндегі жаңа кванттық санның енгізілуі, сыртқы жағынан ол қатты ерекшеленбейді, бірақ қажетті қосымша түсіндіруді қажет етеді. Тұжырым. Д.И.Менделеевтің периодтық жүйесінің периодтары мен топтарындағы химиялық элементтер атомдарының қабықтарының құрылымы мен электрондық құрылымы туралы ұсынылған альтернативті көзқарасты авторлар жақында әзірледі және ең алдымен келесі бағыттар бойынша дамудың жақсы перспективалары бар: - элементтердің химиялық және физикалық қасиеттерінің сипаттамаларының өзгеруінің мүмкін заңдылықтарын анықтау; - ұсынылған альтернативті модельдің химиялық элементтер атомдарының электрондық қабықшаларының электрондық құрылымының ілеспе моделін әзірлеу.

Түйін сөздер: Менделеев кестесінің периодтық жүйесі, негізгі кванттық сандар, энергетикалық деңгейлер.

<i>Ахметов Нурлан Каркенович</i>	<i>Педагогика ғылымдарының докторы, профессор</i>
<i>Чинибаева Нуржан Сарсеновна</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences</i>
<i>Узакова Асем Бакитжановна</i>	<i>PhD</i>
<i>Кожазулова Жанар Рахимжановна</i>	<i>Ғылыми қызметкер</i>

1. Кіріспе

Осымен 150 жылға жуық бүкіл әлем химиядан Д.И. Менделеевтің Периодтық заңын және оның графикалық бейнесін Менделеев кестесін қолданып келеді [1,2]. Жүз жылдан астам уақыт бұрын жасалған елеулі толықтырудан кейінгі, элементтердің химиялық қасиеттерінің периодтылық айырмашылығы массаға емес, олардың атом ядроларының зарядына байланысты болады, біз периодтық кестені формасы мен мазмұны бойынша айтарлықтай өзгеріссіз қолданып келеміз. Бұл оның химия ғылымы үшін үлкен маңыздылығын тағы бір рет атап көрсетеді, әсіресе ол толыққанды

математикалық сипаттамасы жоқ ғылымның бірнеше заңдарының бірі [3,4]. Периодтық жүйенің көмегімен химиялық элементтер атомдарының электрондық құрылымы кестедегі осы элементтердің орналасуымен байланысын айқын көрсетеді. Элементтер атомдарының электрон қабаттарының құрылымына байланысты химиялық қасиеттерінің ерекшеліктері түсіндіріледі. Электрон қабаттарының болжамды құрылымы дәлелденген [5,6].

2. Нәтижелер мен талқылаулар

Сонымен қатар, химиктер қолданатын Менделеев кестесі, оның қазіргі түрінде (суретті қараңыз I) өзінің жеке қайшылықтары бар, олар оның әлеуетін толық іске асыруға мүмкіндік бермейді.

The image shows a long version of the periodic table of elements, organized into periods (I to VII) and groups (Ia to 0). Each element cell contains its symbol, atomic number, and name in both Russian and Kazakh. The table is color-coded by groups: Group 1 (Ia) is pink, Group 2 (IIa) is light blue, Groups 13-18 (IIIa-0) are yellow, Groups 3-10 (IIIb-XIb) are light blue, and Groups 11-12 (Ib-IIb) are light green. The lanthanide and actinide series are shown as separate rows below the main table.

Сурет 1 – ДИ.Менделеев кестесінің ұзын нұсқасы

Мұндай жағдай көбінесе периодтық жүйені құру кезінде ғалымдар негізгі элементар бөлшектерді әлі ашпағандықтан және атомның құрылымы белгісіз болғандықтан туындады. Нәтижесінде зерттеуші химиктерге дұрыс тұжырымдар жасау үшін сенімді мәліметтер жетіспеді және оларды тек кестенің құрылымына сүйене отырып жасады. Сонымен қатар, жағдайдың қиындауына, кестенің заманауи соңғы құрылысына идеалды (немесе асыл) газдар қатарының элементтерін ашқаннан кейін ғана мүмкін болды. Дәл сол уақытта, барлық период кезеңдерінің құрылысы сілтілі металдан басталып, инертті газбен аяқталады деген маңызды қорытынды жасалды. Осының нәтижесінде Менделеев ұсынған кестенің жұптасып қайталанатын кезеңдерінде химиялық элементтердің бірдей санының болуы айқын болды. Ол кезде бұған толық ғылыми түсініктеме беру мүмкін болмады, өйткені элементтер атомдарының электрондық құрылысы және осы құрылымның Периодтық жүйедегі элементтердің орналасуымен байланысы әлі сипатталмаған еді. Сондықтан оны шешуді талап ететін бірінші мәселе неге

ұсынылған кесте периодындағы химиялық элементтердің жалпы саны келесі белгілі реттілікпен өзгеретінін түсіндіру мәселесі болды: 2; 8; 8; 18; 18; 32 және 32. Мұндай түсініктеме сол кездегі химиктер қабылдаған болжамда ішінара жіберілген, бұл реттілік сандар тобы болып табылады, оны өз кезегінде келесі қатар түрінде түрлендіруге болады: $2 \cdot 1^2$; $2 \cdot 2^2$; $2 \cdot 2^2$; $2 \cdot 3^2$; $2 \cdot 3^2$; $2 \cdot 4^2$; $2 \cdot 4^2$. Осы реттілікпен бұл топ сандарының периодтағы элементтер санының өсуінің белгілі бір сандық заңдылығын көре аласыз, бірақ тиісті теориялық негіздемесіз. Сонымен, барлық кезеңдердің есептеулерінде 2 көбейткіші үнемі болады, оның пайда болуының да өзіндік түсіндірмесі жоқ. Дәреже квадратының болуы, сондай-ақ период нөмірінің ондағы химиялық элементтер санымен байланысы түсіндірілмеген. Бірінші және екінші периодтарды қоспағанда. Ары қарай элементтер атомдарының, олардағы электрон қабатының құрылымы туралы біліміміздің артуымен келесі мәселе – химиялық элементтер атомдарының электрондық құрылысы Менделеев кестесіндегі периодтың орнына сәйкес тәуелділігін түсіндіру қажеттілігі туындады. Сонымен қатар, периодтағы элементтер санын есептеудің жалпы тәсілі (жоғарыда келтірілген сандар тобына негізделген), белгілі I формулаға көшсек, негізінен олардың электрондар санын санауға ауыстырылғанын атап өткен жөн.

$$N = 2n^2 \quad (I)$$

онда N-элемент атомының сәйкес сыртқы электрон қабатындағы электрондардың жалпы саны, ал n – негізгі кванттық сан (немесе период нөмірі).

Негізінде, осы екі позицияны біріктіру өзінің қосымша оң әсерін тигізді. Ол бұрын қарастырылған сандар топтарының қатарында дәйекті түрде квадратталған сандардың қарапайым қатарына салыстырмалы физикалық мағына беруге мүмкіндік берді, олар бірдей негізгі кванттық сан немесе период нөмірі ретінде қарастырылды. Бірақ мұндай тәсіл мен болжамның негізгі кемшілігі әлі де сақталды, өйткені I формула есептелген мәндерді периодтық жүйенің қолданыстағы құрылымымен салыстыру кезінде толық сандық және сапалық сәйкестікті бермейді. Эмпирикалық болжамдар мен жеткілікті болжамдардың өзінен пайда болған I формуласы көптеген сауалдар тудырады. Осының салдарынан элементтердің физикалық және химиялық қасиеттерін түсіндіру үшін периодтық жүйені қолданған кезде жеке қиындықтар мен түсініксіздіктер пайда болады.

Сонымен, әр түрлі n-ге (негізгі кванттық сандар немесе энергетикалық деңгейлер) қатысты периодта әр түрлі химиялық элементтердің орбитальдарының жекелеген қатарларын электрондармен толтыру реттілігі арасындағы сәйкессіздік маңызды қайшылық болып табылады. Бұл белгілі формула бойынша (I) сәйкес келетін негізгі кванттық санға қатысты N электрондарының жалпы санын есептегенде айқын көрінеді. Әр түрлі N мәндері үшін есептелген электрондар саны I кестеде келтірілген, мұнда N

салыстыру деректері және периодтық жүйенің сәйкес периодындағы химиялық элементтер саны келтірілген.

Кесте 1 – (I) формуласы бойынша есептелген электрондар санымен периодтардағы химиялық элементтер санын салыстыру.

n	N	Сәйкес периодтағы элементтер саны
1	2	2
2	8	8
3	18	8
4	32	18
5	50	18
6	72	32
7	98	32

I кестеден көптеген периодтағы элементтердің жалпы саны сол период үшін есептелген электрондар санына сәйкес келмейтінін көруге болады. I формула бойынша есептелген электрондар саны период элементтерінің атом ядроларының зарядтарынан көп болады және бұл негізінен элемент атомының электронейтралдылығына байланысты болуы мүмкін емес. Бұл жағдай негізгі кванттық санның және периодтың реттік санының үлкен мәндері үшін (I) формуласы кем дегенде жұмыс істемейді деген қорытынды жасауға мүмкіндік береді.

Қарама-қайшылық электрон орбитальдарын электрондармен толтыру кезектілігін қарастырған кезде де туындайды. Сонымен 3d үшінші негізгі кванттық санның электрондары төртінші кезеңге жататын 4s электрондардан кейін ғана өз орбитальдарын толтыра бастайды. Логикалық тұрғыдан олар басқа энергетикалық деңгейге жатады және оларды толтыру ертерек болуы керек еді. Басқа да ұқсас мысалдар бар.

Қазіргі уақытта, жоғарыда келтірілген қайшылықтар, химиктермен тіпті талқыланбайды және соңғы онжылдықтарда соңғы нұсқасы ретінде қабылдануда. Бұл жағдайда, мұндай консерватизм, периодтардың құрылымына және периодтық кестедегі химиялық элементтер атомдарының электрон қабаттарын толтыру құрылымы мен дәйектілігіне толық айқындық енгізуге мүмкіндік бермей, теріс рөл атқарады. Сондықтан, ең алдымен, түсіндірме беру керек неге формула I тек I және II период элементтерін сандық мәнде дұрыс санауға мүмкіндік береді, ал қалғандарын жоқ. Тиісінше, период нөміріне байланысты осы элементтер атомдарының электрон қабаттарында электрондардың ілеспе санының болуын түсіндіру қажет. Бұл мәселелер бір-бірімен тығыз байланысты және өзара байланысты болғандықтан, олардың біреуінің шешімі екіншісін автоматты түрде шешеді. Химиялық элементтер атомдарының электрон қабаттарының толтыру реттілігін, құрылымын, құрылысын және дұрыс ғылыми-теориялық негіздеу қиынырақ екенін атап өткен жөн. Сонымен қатар, сәйкес электрон қабаттарындағы электрондардың әрекетіне әсер ететін бірқатар факторларға

байланысты, бұл қабық атом ядросынан неғұрлым алыс болса, соғұрлым күшті болады.

Әрине, бұл мәселеде негізгі элемент атомдарының электронды құрылымын, оны толтыру ретін анықтау болып көрінеді. Содан кейін тиісті периодтағы химиялық элементтердің сандарын негіздеуді талқылау жүреді.

Әр электрон қабатының құрылымы жеке-жеке ерекше талқылауды қажет етеді. Кем дегенде, қазіргі уақытта сандық есептеулерге қол тигізбестен тіпті сапалық деңгейде есептеу мүмкін емес болып көрінеді. Шынында да, қазіргі химиялық түсініктерге сәйкес, атомдағы электронның орны оның ядросына қатысты кез-келген нүктеде болу ықтималдығымен ғана сипатталуы мүмкін. Сонымен қатар, бұл ықтималдық қол жетімді электрондардың әрқайсысы үшін Паули принципін орындаумен сапалы түрде байланысты. Яғни, атомның айналасындағы кеңістікте электронды табу ықтималдығы ерікті емес, бірақ бәрі бір ол кванттық сандар жиынтығына байланысты, олардың бастысы n -негізгі кванттық сан болып табылады. Сондықтан, осы жерден бірнеше негізгі кванттық санға жататын электрондардың бір нүктеге түсу ықтималдығы әлі де әр түрлі болады деген маңызды қорытынды жасауға болады. Немесе басқаша айтқанда электрондар бір-бірінен ерекшеленетін басқалары бар, қалған кванттық сандар осы сандардың талаптарына сәйкес әр түрлі болуы керек. Басқаша айтқанда, атомдағы бір энергетикалық деңгей (негізгі кванттық сан) шеңберінде осы деңгейге сәйкес келетін электрондардың күрделі, қатаң құрылымдалған жүйесі бар деп болжауға болады. Бір энергетикалық деңгейде бұл электрондар бір-бірінен тек басқа кванттық сандардың әр түрлі жиынтығымен ерекшеленеді, сондықтан олардың атом ядросына қатысты кеңістікте болу ықтималдығы әр түрлі болуы керек. Әрине, бұл анықталу ықтималдығына электрондардың зарядтары арасындағы электростатикалық өзара әрекеттесу әсер етеді, бұл электрондар санының көбеюімен күрделене түседі. Бірақ ең бастысы, электронның атом ядросының айналасындағы кеңістікте болу ықтималдығы барлық осы факторлардың өзара байланысына қатаң тәуелді, олардың біріншісі негізгі кванттық сан, ал қалғандары көмекші болып табылады.

Осылайша, жоғарыда айтылғандарға сүйене отырып, Менделеев кестесінің осы қарама-қайшылықтарын шешу қажеттілігі бұрыннан туындады және оны егжей-тегжейлі талдауды қажет етеді. Бұл оқу-әдістемелік жағынан да өте маңызды, өйткені оқушыларды кестенің қасиеттерімен таныстыру кезінде олардың мазмұны мен жұмысының ішкі мағынасын түсінуді қажет.

Жоғарыда аталған қарама-қайшылықтарды түсіндіру және жою үшін біз Менделеевтің периодтық жүйесіне келесі позициялардан талдау жасауды ұсынамыз. I суреттен және I кестеден, кестеде белгілі бір құрылымдық реттілік бар екендігі айқын көрінеді. Бұл реттілік 2-ден 3-ке дейінгі; 4-тен 5-ке дейінгі; 6-дан 7-ге дейінгі периодтарда олардың құрамындағы химиялық элементтердің санын қайталайды. Мұндай қайталану белгілі бір аралықтар

арқылы осы сәйкес периодтардағы атомдардың электрон қабаттарының құрылымында жалпы принциптердің болуы туралы қорытынды жасауға мүмкіндік береді. Жалпы, бұл қайталануды американдық химик Дж.Н.Льюис [7], электрон қабаттарын электрондармен толтыру олардың электронды конфигурацияларын құрудың жалпы принциптерін сақтай отырып, дәйекті қабаттарда жүретіндігін көрсетті.

Льюистің пікірінше және оған қарамастан, сонымен қатар химиялық қосылыстардың түзілуінің жалпы принципін ұсынған Коссель, электронды конфигурациялардың ерекше тұрақтылығының себебі әртүрлі химиялық элементтер атомдарының сыртқы электрон қабатында инертті газдардағыдай сегіз электронға ие болуға ұмтылуы болып табылады. Октет ережесі деп аталатын элемент атомдарының бұл ұмтылысы элементтердің сыртқы электрон қабаттарының құрылымын сапалы түсіндіре алады. Шындығында, инертті газдардың сыртқы электронды қабаттары 2s және 6p электрондарынан тұратын бір-біріне ұқсас құрылымға ие. Сірә, бұл сыртқы электрондар осы конфигурацияның химиялық беріктігін анықтайтын толық шар тәрізді сфераны құрайды. Осы сыртқы деңгейге жататын басқа электрондар (d және f электрондары) көмекші рөл атқарады және тиісті элементтердің металдық қасиеттерін қалыптастыруға көбірек қатысады. Сондықтан элементтердің химиялық қасиеттерінің олардың электрон қабаттарының ұқсас құрылымына мерзімді тәуелділігі мүмкін болды. Қалай болғанда да, Менделеев кестесіндегі элементтер атомдарының сыртқы электрон қабаттарының құрылымы осы элементтердің периодта орналасуына тәуелділігі қосымша түсіндіруді қажет ететін терең мағынаға ие.

Біздің ойымызша, Менделеев кестесінің аяқталған периодтарда өзінің құрамында 2 және 8; 18 және 32 химиялық элементтерінің болуы маңызды [8, 9]. Сондықтан бұл элементтер сыртқы электрон қабаттарындағы электрондардың тиісті санына сәйкес келуі керек. Содан кейін бұл жағдайда осы электрон қабаттарының энергетикалық күйлері бір-бірінен айтарлықтай ерекшеленуі керек, бірақ егер электрон қабаттарындағы электрондардың әртүрлі саны болса ғана. Сыртқы электрон қабатындағы электрондардың саны бірдей болған жағдайда, олар бір-біріне ортақ энергетикалық деңгейге, дәйекті екі ішкі қабатты (ішкі деңгей) құрайды деп болжауға болады, бірақ олар үшін бірдей кванттық сан және тек бір негізгі мәннің шегінде ғана. Басқаша айтқанда, Менделеев кестесінен туындайтын кеңінен танымал тұжырымдардан айырмашылығы, біз тиісті энергия деңгейлерін екі ішкі деңгейге бөлу мүмкіндігін қолдаймыз. Себебі, Менделеев кестесіндегі негізгі кванттық сан период нөміріне сәйкес келеді, біз үшін осы ішкі деңгейлердегі электрондар санын есептеу ерекше қызығушылық тудырды. Электрондарды санауды келесі жаңа формула арқылы жүргізуді ұсынамыз:

$$N = (2n)^2 \quad (II)$$

бұл жердегі:

N -сәйкес периодтағы сыртқы қабат электрондарының жалпы саны;

n - негізгі кванттық сан (период нөмірі);

2- сыртқы электрондық қабаттағы ішкі деңгейлердің саны;

дәреже квадраты - сәйкес деңгейдегі электрондардың жалпы санағына мүмкіндік беретін эмпирикалық таңдалған сан.

(II) Теңдеуі тиісті сыртқы электрон қабатындағы электрондар саны негізгі кванттық санның (n) мәніне тікелей тәуелді және N көбейтіндісіне осы электронды қабықтағы (2) ішкі деңгейлер санына тура пропорционалды деген тұжырымнан оңай алынады. Бұл жағдайда дәреженің квадраты теңдеу (II) осы теңдеудің сапалық және ең бастысы сандық толықтығын негіздеуге мүмкіндік береді.

(II) Теңдеуден N -ді 2-ге бөлу арқылы (ішкі деңгейлер саны), содан кейін ішкі деңгейлердің әрқайсысындағы электрондар саны оңай есептеледі.

Біз әртүрлі n мәндері үшін есептеулер жүргіздік, олар II кестеде келтірілген келесі нәтижелерді берді. II кестеден элементтер атомдарының электрон қабаттарының құрылымында айқын реттілік көрінеді. Сонымен, энергетикалық деңгейлердің әрқайсысында электрондар саны бірдей екі ішкі деңгей бар. Бірақ ең бастысы, бұл ішкі деңгейлер дәйекті түрде, ондағы электрондар санына сәйкес, біз өзгерткен Менделеев кестесіндегі периодқа сәйкес келеді. Бұл II кестеде де көрсетілген. Сондықтан, егер химиктер қабылдаған энергетикалық деңгейлерді екі ішкі деңгейге бөлу мүмкін болса, Менделеев кестесінің периодын сапалы қайта құруға негіз бар. Мұның басты негіздемесі электрон қабаттарын толтыру олардың электрондық конфигурацияларын құрудың жалпы принциптерін сақтай отырып, дәйекті түрде жүргізілуі керек деген талаптың болуы. Сонымен электрон қабаттарын құрудың жалпы принципі, яғни Менделеев кестесін түзетуде біз мынаны ұсынамыз. Периодтардың нөмірлері, сәйкесінше, II кестеде келтірілгендей n негізгі кванттық санының мәніне және басқа есептеулерге сәйкес келуі керек. Сол кезде Менделеев кестесі 2 суретте көрсетілген көріністі береді.

Сурет 2 – Менделеев кестесінің өзгертілген ұзын нұсқасы

Электрондардың саны бірдей ішкі деңгейлер өздерінің электрондық құрылымы бойынша бір-бірімен бірдей болғандықтан, оларды электрондық ішкі қабаттарын толтыру ретіне байланысты ажырату керек. Ол үшін тиісті ішкі деңгейдің алдында олардың электронды формуласына осы ішкі деңгейлердің first (бірінші) немесе second (екінші) белгілеу сөздерін қою керек. Осылайша, біз бірінші периодтан басқа барлық периодтарға электрон қабаттары шартты түрде аталған, екі жаңа кванттық күйлерді енгіземіз.

Кесте 2 – II формула бойынша есептелгендерді салыстыру периодтардағы электрондар саны және ілеспе қорытындылар.

n	N	(2) формуламен есептелген ішкі деңгейдің электрон саны	Менделеев кестесінде период бойынша элементтердің таралуы	Менделеев кестесіндегі болжамды период номерлері
1	2	2 *	2 (I период)	I
2	16	8 (бірінші) 8 (екінші)	8 (2период) 8 (3период)	II
3	36	18 (бірінші) 18 (екінші)	18 (4период) 18 (5период)	III
4	64	32 (бірінші) 32 (екінші)	32 (6период) 32 (7период)	IV
5**	100	50 (бірінші) 50 (екінші)	50 (8период) 50 (9период)	V

* - Бірінші кезеңде тек 2 электрон бар және электронды қабатты толтыру second ішкі деңгейден басталады.

** - Табиғатта жоқ

Мысалы, бор үшін электронды формула келесідей болады: $B-1s^2 \text{ first } 2s^2 2p^1$, ал кремний үшін: $Si - 1s^2 \text{ first } 2s^2 2p^6 \text{ second } 2s^2 2p^2$. Және т.б.

Жалпы, 2 суретте көрсетілген Менделеев кестесіне енгізілген толықтыруларды кестенің ұзақ нұсқасының мысалында қарастырған дұрыс. Онда ұсынылған инновациялар айқын көрінеді. Осылайша, ең алдымен, кестенің тиісті периодтарын электрондармен толтыру тәртібі айқын байқалады. Бұл жағдайда, мысалы, екінші периодты толтыру $2s$ және $6p$ электрондары бар ұқсас first және second ішкі деңгейлері үшін реттілікті түрде жүзеге асырылады. Менделеев кестесінің ескі нұсқасында бұл ішкі деңгейлер дербес периодтар болып табылды (2 және 3 период) және осыған байланысты 3 периодта $3d$ электрондардың болмауы және классикалық Менделеев кестесінің 4 период элементтерінің электронды формулаларында $3d$ электрондардың табылуы туралы тиісті түсініктеме болған жоқ. Біздің ұсынысымыз бойынша дәстүрлі Менделеев кестесіндегі 4 және 5 периодтарды жалпы бір 3 периодқа біріктіру осы сәтті түзетуге және осы ұсынылған периодтағы атомдардың электрон қабаттарын толтыру ретін тиісті ретке келтіруге мүмкіндік береді. Екі периодтың толтыру реті ұқсас және реттілікті болады $\text{first } 3s^2 3d^{10}3p^6$ және $\text{second } 3s^2 3d^{10}3p^6$. Сол сияқты, біздің ойымызша, қолданыстағы жүйенің 6 және 7 периодын бір жалпы 4 периодқа біріктіруге болады. Тек осы жағдайда f электрондарының болуын ескеру қажет. Бірақ бұл периодтың ішкі деңгейін электрондармен толтыру тәртібі мен реттілігіне әсер етпейді.

Біз ұсынған толықтырулар Менделеев кестесінің элементтер атомдарының электрон орбитальдарын толтыру тәртібі туралы қорытынды жасауға мүмкіндік береді. Шамасы, және 2 - суреттен көрініп тұрғандай, электрон қабаттарын толтыру s -орбитальдардан басталады, содан кейін (2 период элементтерін қоспағанда) d және f орбитальдар және тек соңында p орбитальдар толады. Бұл толтыру тәртібі өте қисынды, өйткені металдар мен бейметалдардың барлық негізгі химиялық қасиеттері негізінен s , p орбитальдарының электрондарымен байланысты. Жалпы d және f орбитальдары периодтық жүйеде ерекше орын алатын көпшілік металдардың химиялық қасиеттерімен байланысты (2 суретті қараңыз).

Сондықтан жоғарыда айтылғандардан келесі тармақтарды бөліп көрсетуге болады:

- период құрылымының өзгеруі негізінде Менделеев кестесінің периодын құрудың жаңа тәртібі ұсынылды;

- Қазіргі қолданыстағы Менделеев кестесінің бірінші периодынан басқа периодтардың құрамына периодтар келесі екі ішкі период құқықтарымен біріктірілді. Ішкі периодтарды ерекшелену үшін оларды жаңа first және second кванттық күйлер ретінде белгілеу ұсынылады.

Осылайша, периодтардың саны төртке дейін азаяды. First және second ішкі периодтарды енгізу Паули принципінің талаптарын жаңа жағдайларда орындауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, периодтың химиялық элементтерінде электрон қабатының энергиясын сипаттайтын негізгі

кванттық сан өзгеріссіз қалады және first және second деп белгіленген ішкі деңгейлердің ұсынылған кванттық күйлері өзгереді. Демек, электрондар атомда тек қатаң рұқсат етілген орбиталарда болуы мүмкін деген ереже сақталады және бұрыннан қалыптасқан кванттық сандарға енгізілген ішкі деңгей кванттық күй ұғымы арқылы толықтырылады. Сол кезде сыртқы электрон қабаттарының қалыптасу реті келесідей болады: негізгі кванттық сан (n), содан кейін периодтағы ішкі периодтың кванттық күйі (first немесе second), содан кейін барлық басқа кванттық орбитальдар.

Ішкі деңгейлердің кванттық күйі түсінігімен біз химиялық элемент атомының ядросына қатысты электронды анықтаудың ықтималдығын сипаттайтын басқа кванттық сандармен бірге электронның әрекеті үшін қосымша кванттық сипаттаманы қабылдауды ұсынамыз. Осы кванттық күйлерді химияның теориясы мен практикасына енгізу элементтердің электрондық құрылымының сипаттамасын неғұрлым нақты құрылымдауға мүмкіндік береді. Олар атомдағы электрондардың әрекетін сипаттау үшін барлық кванттық сандар жиынтығының теңсіздігін тағы бір жанама растау болып табылады. Сонымен бірге олар бір-бірімен байланыстыруға мүмкіндік береді: негізгі кванттық сан; басқа кванттық сандар; Менделеев кестесіндегі периодтар саны; периодтардағы химиялық элементтердің саны және олардың сыртқы электрон қабаттарының құрылымы.

Басқаша айтқанда, кванттық күй деп біз қарастырып отырған жаңа әр периодтардың ішкі деңгейлерін ретімен жеке толтыруды, сәйкес әрқайсысында электронның ішкі қабаттарының конфигурациясы сақталынып және қайталанатын екі белгімен ұсынамыз.

Айта кету керек, элемент атомдарының электрон құрылымы қабатты энергетикалық және, әсіресе маңызды, құрылымдық жағынан олардың рентгендік спектрлерінің құрылысымен расталады. 1913 жылы ашылған Мозли [10] заңы химиялық элементтердің сипаттамалық рентгендік спектрлерінің сызықтарының тазалығын олардың периодтық жүйедегі реттік санымен байланыстырды. Содан кейін бұл байланыстың негізгі заңдылықтарын Коссель 1921 жылы түсіндірді [11]. Бұл жерде ядроның заряды немесе реттік нөмірі атом константасы екенін және элементтердің мезгіл-мезгіл өзгеретін қасиеттері атомдардың электрон қабатшаларымен байланысты екенін ажыратып, есте ұстаған жөн.

Мозли бір химиялық элементтен екіншісіне ауысқан кезде рентген сәулелерінің жиілігі элементтің реттік санының ұлғаюымен бірдей өсетінін анықтады. Бірақ Мозли және басқа зерттеушілер элементтер атомдарының электрон қабатшаларын толтыру реттілігінің сипатына түсініктеме бермеді, тек рентген сәулесінің өзіне тоқталды. Мозли Заңы атомдардың электрон қабаттарын толтырудағы қатаң реттілік пен қайталануды растайтынын көрсетеді. Мысалы, сілтілік металдардың спектрлері мен химиялық қасиеттерін салыстыру әрбір келесі сілтілік металдың электрондар энергиясының жаңа деңгейіне ие екенін көрсетеді. Және бұл энергия деңгейі жаңа сапалы күйдегі алдыңғы инертті газ деңгейінен асып түседі. Бұл білім

жаңа химиялық элементтерді гафний (1922 ж.) және рений (1925 ж.) тек олардың табиғатта олармен бірге жүретін бөгде элементтердің қатысуымен сипаттамалық рентген сәулелеріне сүйене отырып ашуға мүмкіндік берді. Сондықтан химиядағы инертті газдың әр конфигурациясына сәйкес белгілі бір энергия деңгейлері анықталады: гелий – К деңгейі, неон – L; аргон – M; криптон – N; ксенон – O және радон – P деңгейі.

Бірақ біз үшін ең бастысы, Мозли Заңы біз ұсынған период элементтерінің электронды орбитальдарын толтырудың қатаң реттілігін растайды. Алдымен s-содан кейін d -, f-және содан кейін ғана p-элементтері.

3. Қорытынды

Сондай-ақ, формула (2) және өзгертілген Менделеев кестесі (2 суретті қараңыз) мүмкін болатын V периодтың g-орбитальдары мен электрондарының гипотетикалық санын есептеуге мүмкіндік береді. 2-кестеде осы периодтың гипотетикалық ішкі деңгейлерінің әрқайсысында II формула бойынша есептелген электрондар саны (50) келтірілген. S, p, d және f орбитальдарының жалпы саны 32 электрон болғандықтан, айырмашылық 18 электрон болып табылады және сәйкес тоғыз g орбитальындағы электрондардың жалпы санын құрайды.

Осылайша, осы мақалада:

- first және second жаңа кванттық күйлері және элементтер периодтарының және ішкі периодтардың сыртқы электрон қабатындағы электрондар санын есептеудің жаңа формуласы ұсынылды;

- алдымен өзгертілген кестенің барлық периодтарында s- орбитальдар толтырылатыны анықталды, содан кейін 2 периодта p-орбитальдар, өйткені бұл кезеңде d және f электрондар жоқ. Бірақ 3 және 4 периодтарда алдымен d және f орбитальдары, содан кейін ғана тиісті p- орбитальдары толтырылады. Бұл барлық жағдайларда Менделеев кестесінде орбитальдарды толтыру реттілігі элементтердің орналасу реті бойынша қатаң түрде жүреді;

- элементтер атомдарының сыртқы электрон орбитальдарын электрондармен толтыру тәртібі Мозли Заңы бойынша есептелген периодтық жүйеде элементтердің орналасу ретіне сәйкес келетіндігі көрсетілген.

- нәтижесінде жүргізілген есептеулер мен қайта құру химиялық элементтер атомдарының электрон қабатын олардың өзгертілген Менделеев кестесіндегі орындарына байланысты толтыру ретін жаңаша құрылымдауға және синхрондауға мүмкіндік берді.

Қаржыландыру: Авторлар «Д.И.Менделеевтің кестесіндегі химиялық элементтердің атомдарының электрондық қабықшаларын құрудың альтернативті теориясын әрі қарай дамыту» тақырыбы бойынша жоба №05-04/329 бұйрығымен 2024 жылдың 14 мамырында грант алғаны үшін Қазақ ұлттық педагогикалық университетіне алғыс білдіреді.

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

АЛЬТЕРНАТИВНОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ ЗАПОЛНЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СЛОЕВ АТОМАМИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ**Н.К. Ахметов, Н.С. Чинибаева, А.Б. Узакова*, Ж.Р. Кожазулова***Казахский национальный педагогический университет имени Абая, Алматы, Казахстан***E-mail: a7_uzakova@mail.ru*

Резюме. *Введение.* В статье представлен новый подход к образованию периодов в периодической системе Менделеева. Предложена реконфигурация периодов в таблице Менделеева с использованием вновь предложенной формулы и вновь предложенных квантовых состояний внешних электронных оболочек атомов химических элементов. *Цель работы:* Дальнейшее развитие альтернативной теории создания электронных оболочек атомов химических элементов по таблице Д.И.Менделеева. *Результаты и обсуждения.* Предлагается следующий порядок формирования электронных слоев: главное квантовое число (n), затем квантовое состояние электронов, образующих электронную конфигурацию подпериодов (первого и второго), и только потом остальные квантовые орбитали (s, d, e и p). Предложены первое и второе новые квантовые состояния и новая формула для расчета числа электронов во внешней электронной оболочке периодов и подпериодов элемента. Предложенный нами новый уровень электронного счета (II) и новое квантовое число позволяют изменить представление о внутреннем строении химических элементов, не изменяя при этом общего вида и порядка расположения химических элементов в таблице Д.И.Менделеева сама таблица и, следовательно, ее содержимое. Важным преимуществом предлагаемой альтернативной модели является то, что она учитывает и опирается на уже известные классические данные для большинства своих основных эксплуатационных характеристик и является расширением этой важной темы для классической теории химии. Поэтому изменение числа периодов, введение нового квантового числа в виде таблицы Д. И. Менделеева внешне мало чем отличается, но требует необходимого дополнительного пояснения. *Заключение.* Предлагаемый альтернативный подход к строению и электронному строению атомных оболочек химических элементов в периодах и группах периодической системы Д.И.Менделеева разработан авторами в последнее время и имеет хорошие перспективы развития прежде всего в следующих направлениях: - выявление возможных закономерностей изменения характеристик химических и физических свойств элементов; - разработка сопутствующей модели электронного строения электронных оболочек атомов химических элементов предлагаемой альтернативной модели.

Ключевые слова: периодическая система таблицы Менделеева, основные квантовые числа, энергетические уровни.

<i>Ахметов Нурлан Каркенович</i>	<i>Доктор педагогических наук, профессор</i>
<i>Чинибаева Нуржан Сарсеновна</i>	<i>Кандидат химических наук</i>
<i>Узакова Асем Бакитжановна</i>	<i>PhD</i>
<i>Кожазулова Жанар Рахимжановна</i>	<i>Научный сотрудник</i>

Әдебиеттер тізімі

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов, 4-е изд., М.: Академия, 2001, 743.
2. Третьяков Д.Ю., Мартуненко Л.И., Григорьев А.Н., ост. Неорганическая химия: учебник, 5-е изд., М.: Химия, 2001.
3. This Superheavy Atom Factory Is Pushing the Limits of the Periodic Table *UC Berkeley* 2020 <https://chemistry.berkeley.edu/news/superheavy-atom-factory-pushing-limits-periodic-table>
4. 4. Periodic celebrations. *Nature* 2019, 565, 535 <https://www.nature.com/articles/d41586-019-00281-z>
5. Саргаев П.М. Неорганическая химия: учебник, 2-е изд., М.: Химия, 2013.
6. Гельфман М.И., Устратов В.П. Неорганическая химия: учебник, 2-е изд., М.: Химия; 2009.
7. Храмов Ю.А. Льюис Гилберт Ньютон (Lewis Gilbert Newton) // Физики : Биографический

справочник / Под ред. **А.И. Ахиезера**. 2-е изд., испр. и доп. М. : **Наука**; **2013**, 171.

8. Коровин Н.В. Общая химия. General chemistry: учеб. пособие, 1-е изд., М.: Лан, **2014**.
9. Press I.A. General chemistry: 2th ed., М.: Лан, **2012**.
10. Владимиров Ю. С. Реляционная картина мира. Книга третья: От состояний элементарных частиц к структурам таблицы Менделеева. М.: Ленанд, **2023**, 219.
11. Лигостаев А.Г. Атом и строение атома. М.: Химия, **2018**.
12. Цюпка В.П. Естественнонаучная картина мира: концепции современного естествознания: учеб. пособие, Белгород: **2012**, 144.

References

1. Akhmetov N.S. General and inorganic chemistry: textbook. for universities, 4th ed., Moscow: Academy, **2001**, 743.
2. Tretyakov D.Yu., Martunencko L.I., Grigoriev A.N., ost. Inorganic chemistry: textbook, 5th edition, М.: Chemistry, **2011**.
3. This Superheavy Atom Factory Is Pushing the Limits of the Periodic Table *UC Berkeley* **2020** <https://chemistry.berkeley.edu/news/superheavy-atom-factory-pushing-limits-periodic-table>
4. 4. Periodic celebrations. *Nature* **2019**, 565, 535 <https://www.nature.com/articles/d41586-019-00281-z>
5. Sargaev P.M. Inorganic chemistry: textbook, 2nd ed., М.: Chemistry, **2013**.
6. Gelfman M.I., Ustratov V.P. Inorganic chemistry: textbook, 2nd edition, М.: Chemistry; **2009**.
7. Khramov Yu.A. Lewis Gilbert Newton // *Physicists: Biographical Handbook* / Ed. A.I. Akhiezer. 2nd ed., corrected and enlarged. Moscow: Nauka; **2013**, 171.
8. Korovin N.V. General chemistry. General chemistry: textbook. allowance, 1st ed., М.: Лан, **2014**.
9. Press I.A. General chemistry: 2nd ed., М.: Лан, **2012**.
10. Vladimirov Yu. S. Relational picture of the world. Book three: From states of elementary particles to structures of the periodic table. Moscow: Lenand, **2023**, 219.
11. Ligostaev A.G. Atom and atomic structure. М.: Chemistry, **2018**.
12. Tsyпка V.P. Natural scientific picture of the world: concepts of modern natural science: textbook, Belgorod: **2012**, 144.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF AN IMPREGNATING AGENT ON THE SORPTION CHARACTERISTICS OF A CARBON-SILICON SORBENT

D.A.Baiseitov^{1,3*}, M.I.Tulepov^{1,2}, K.K.Dikhanbayev^{1,2}, Zh.B.Kudyarova^{1,2},
A.Zh.Mutushev¹, M.A.Biisenbayev¹

¹Scientific Production and Technical Center "Zhalyn", Almaty, Kazakhstan

²al Farabi Kazakh National university, Almaty, Kazakhstan

³Abai Kazakh National Pedagogical university, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: dauren_b91@mail.ru

Abstract: *Introduction:* Efforts to control the spread of airborne respiratory pathogens in enclosed public spaces have become particularly relevant due to the COVID-19 pandemic. One of the control methods is the use of bactericidal filters for ventilation air purification systems in enclosed public spaces in order to effectively remove pathogenic microorganisms from the air environment. The impregnated sorbents developed in this work are used as a filter material. The purpose of the work is investigation of the effect of an impregnating agent on the sorption characteristics of a carbon-silicon sorbent used as the basis of bactericidal filters for air purification. *Methodology.* It has been established that carbonation makes it possible to obtain more durable carbon sorbents with a high specific surface area. According to the results of X-ray dispersion analysis, carbonized rice husk contains 86.57% carbon and 1.75% silicon. *Results and discussion.* The effect of the carbonization process on the specific surface area and specific volume of the initial sorbent has been studied. The specific surface area was measured and the pore size of impregnated carbon-silicon sorbents was measured. The study of the effect of impregnating agents on the sorption characteristics of a carbon-silicon sorbent showed that an increase in the concentration of chlorhexidine and tannin in the composition leads to an increase in the specific surface area and specific pore volume of sorbents. *Conclusion.* It was found that the impregnation of a carbon sorbent leads to an increase in the specific surface area from 320 g/m² to 350 g/m², the specific pore volume from 0.1256 cm³/g to 0.1399 cm³/g.

Keywords: sorbent, filter, air purification, chlorhexidine bigluconate, tannin, the impregnating agent, bactericide, carbonation, specific surface area, rice husk.

Baiseitov Dauren Almasovich	PhD, Senior lecturer, general researcher; Email: dauren_b91@mail.ru
Tulepov Marat Iztleuovich	Candidate of chemical sciences, Associate Professor, leading researcher; Email: tulepov@rambler.ru
Dikhanbayev Kadyrjan Kenzheevich	Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, senior researcher; Email: dkadyrjan@mail.ru
Kudyarova Zhanar Baimakhanovna	Candidate of chemical sciences, Senior lecturer, senior researcher; Email: zhanar.kudyarova@gmail.com

Citation: Baiseitov D.A., Tulepov M.I., Dikhanbayev K.K., Kudyarova Zh.B., Mutushev A.Zh., Biisenbayev M.A. Investigation of the effect of an impregnating agent on the sorption characteristics of a carbon-silicon sorbent. *Chem. J. Kaz.*, 2024, 3(87), 92-102. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-3.2710-1185.35>

Mutushev Alibek Zhumabekovich	<i>PhD, senior researcher; Email: alibek_090@mail.ru</i>
Büisenbayev Makhmut Akhmenzanovich	<i>Candidate of chemical sciences, leading researcher; Email: bijsenbay@gmail.com</i>

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ ИМПРЕГНИРУЮЩЕГО АГЕНТА НА СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОД-КРЕМНИЕВОГО СОРБЕНТА

Д.А.Байсейтов^{1,3}, М.И.Тулепов^{1,2}, К.К.Диханбаев^{1,2}, Ж.Б.Кудьярова^{1,2*}, А.Ж.Мутушев¹, М.А.Бийсенбаев¹*

¹Научный производственно-технический центр «Жалын», Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

³Казахский национальный педагогический университет имени Абая, Алматы, Казахстан

*E-mail: dauren_b91@mail.ru

Резюме: *Введение.* Работы по контролю за распространением воздушно-капельных респираторных патогенов в закрытых общественных пространствах стали особенно актуальны вследствие пандемии COVID-19. Одним из методов контроля является использование бактерицидных фильтров для вентиляционных систем очистки воздуха в закрытых общественных пространствах с целью эффективного удаления патогенных микроорганизмов из воздушной среды. Разработанные в данной работе импрегнированные сорбенты используются как материал фильтра. *Цель.* Исследование влияния импрегнирующего агента на сорбционные характеристики углерод-кремниевого сорбента, используемого в качестве основы бактерицидных фильтров для очистки воздуха. *Методология.* Установлено, что карбонизация позволяет получить более прочные углеродные сорбенты с высокой удельной поверхностью. По результату рентгенно-дисперсионного анализа, карбонизованная рисовая шелуха содержит в своем составе 86.57% углерода и 1.75% кремния. *Результаты и обсуждения.* Изучено влияние процесса карбонизации на значения удельной поверхности и удельного объема исходного сорбента. Проведено измерение удельной поверхности, измерение размера пор импрегнированных углерод-кремниевых сорбентов. Исследование влияния импрегнирующих агентов на сорбционные характеристики углерод-кремниевого сорбента показало, что увеличение концентрации хлоргексидина и танина в составе приводит к увеличению удельной поверхности и удельному объему пор сорбентов. *Заключение.* Установлено, что импрегнирование углеродного сорбента приводит к росту удельной поверхности от 320 г/м² до 350 г/м², удельной объем пор от 0.1256 см³/г до 0.1399 см³/г.

Ключевые слова: сорбент, фильтр, очистка воздуха, хлоргексидин биглюконат, танин, импрегнирующий агент, бактерицид, карбонизация, удельная поверхность, рисовая шелуха.

Байсейтов Даурен Алмасович	<i>PhD, старший преподаватель, генеральный научный сотрудник</i>
Тулепов Марат Изтлеуович	<i>кандидат химических наук, ассоциированный профессор, ведущий научный сотрудник</i>
Диханбаев Кадыржан Кенжеевич	<i>доктор физико-математических наук, профессор, старший научный сотрудник</i>
Кудьярова Жанар Баймахановна	<i>кандидат химических наук, старший преподаватель, старший научный сотрудник</i>
Мутушев Алибек Жумабекович	<i>PhD, старший научный сотрудник</i>
Бийсенбаев Махмут Ахметжанович	<i>кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник</i>

1. Введение

На сегодняшний день производство сорбентов из отходов рисового производства развивается преимущественно в рамках проблемы переработки шелухи. Поскольку в составе цветочных пленок риса (шелуха) и соломы содержится большое количество аморфного диоксида кремния, то этих отходов используют для получения различных кремнийсодержащих сорбентов, такие как диатомит, трепелы, опоки. Как известно из литературы [1], обезжиренные отруби риса способны очищать растворы от ионов меди, цинка и хрома, а рисовая шелуха – от ионов стронция, кадмия, никеля, свинца, цинка, хрома, кобальта и алюминия, также сообщается, что величина сорбции меди и цинка из сточных вод гальванических производств не уступает используемым сорбентам (активированным углям, цеолитам).

Сорбенты получают из отходов сельскохозяйственного производства, которые применяются для решения ряда экологических проблем, включая очистку сточных вод, грунта, почвы, газовых выбросов и т.д. [2,3].

Благодаря низкой стоимости и достаточно простой технологии приготовления сорбентов развиваются исследования в области создания новых адсорбционно-активных материалов из растительного сырья.

Использование этих материалов для производства сорбентов, позволяет совмещать ликвидацию отходов сельскохозяйственного производства с природоохранной деятельностью [4,5].

Зола, коксовая мелочь, торф, силикагель, алюмогель, активный гель, которые являются искусственными и пористыми природными материалами, широко применяются как сорбенты. Наиболее эффективные и универсальные сорбционные средства - активированные угли [1].

Углерод-кремниевые сорбенты на основе карбонизированной рисовой шелухи используются для получения бактерицидных фильтров, для систем воздушной фильтрации в закрытых общественных пространствах, с целью снижения рисков распространения респираторной инфекции у людей. Исследования в данном направлении позволили создать производственную линию для получения данного вида активированного угля и выпускать продукцию на его основе [6].

В воздухе атмосферы всегда присутствуют различные примеси, которые классифицируются как физические, механические и биологические загрязнители воздуха. К механическим загрязнениям можно отнести твердые частицы, характеризующиеся абразивными свойствами: свинец, пыль, ртуть, а также твердые частицы разных размеров и составов. В частности, механические примеси атмосферного воздуха образуются в процессах горения органического топлива, в строительной индустрии, в горнодобывающем секторе, при подземных работах – причин образования механических примесей множество [7,8].

В данной работе для придания бактерицидных свойств сорбенты были импрегнированы широко распространенными антисептиками – хлоргексидин и танин (дубильная кислота).

Хлоргексидин биоактивная молекула, которая представляет собой катионный бисбигуанид, являющийся антисептиком широкого спектра, действует за счет разрушения клеточных мембран, поэтому он также активен против оболочечных вирусов. Этот механизм обеспечивает активность против широкого спектра микроорганизмов, обнаруженных в системах отопления, вентиляции и кондиционирования воздуха [9]. Дубильная кислота (танин) может быть отнесена к полифенольной группе и обладает уникальными противовирусными, а также антибактериальными свойствами [10].

2. Экспериментальная часть

В качестве исходного материала носителя предлагаемых к разработке фильтров использовался углерод-кремниевый сорбент на основе рисовой шелухи.

Образцы сорбента на основе рисовой шелухи подверглись к процессу карбонизации в изотермических условиях. Образцы модифицировались в интервале температур 300-900 °С во вращающемся реакторе в среде аргона со скоростью подачи 50 см³/мин, времени контакта 30-60 минут. Реактор изготовлен из жаропрочной хромистой стали, который оборудован нагревателем и механизмом вращения. Температура в реакторе поддерживалась с точностью ±5 °С. Масса загружаемого катализатора в реактор – 500 г, объём реакционной камеры составляет 3000 см³. Скорость подачи газовой смеси – 50 мл/мин. Время контакта составила 60 минут. Зауглероживание проводилось с использованием пропана при температурах 650-750 °С с интервалом в 25 градусов. В качестве импрегнирующих агентов были использованы раствор хлоргексидин глюконата и танин в виде порошка. Удельную поверхность и размер пор определяли на сорбтометре М.

Сорбционные свойства синтезированных сорбентов на основе рисовой шелухи определяли по величине сорбционной активности к красителю метиленовому голубому по стандартной методике: сорбционная емкость по метиленовому голубому - ГОСТ 4453-74 «Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный».

3. Результаты и обсуждение

Химический состав используемой рисовой шелухи представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Рентгеноспектральный анализ рисовой шелухи (% мас.)

Компонент	Содержание, % (масс)
Вода	3,75 – 24.08
Зола	11,86 – 31.78
Пентозан	4,52 – 37.0
Целлюлоза	34,32 – 43.12
Лигнин	19,2 – 46.97
Протенин	1,21 – 8.75
Жиры	0,38 – 6.62

Выбор в пользу данного сырья объясняется тем, что в его составе содержатся целлюлоза, лигнин и минеральная зола, которая состоит на 92-97% из диоксида кремния. Диоксид кремния является полезным веществом для человеческого организма.

Был отнят рентгенно-дисперсионный анализ мелких частиц карбонизованной рисовой шелухи на установке Tiger Bruker (рисунок 1).

Как видно из рисунка 1, наибольшее количество углерода в карбонизированном монолите содержится 86.57% атома и доля кремния составляет 1.75%. Так как отжиг проведен при температуре 850°C, то содержание кислорода составило до 7%. Остальные щелочные металлы составили в очень малом количестве.

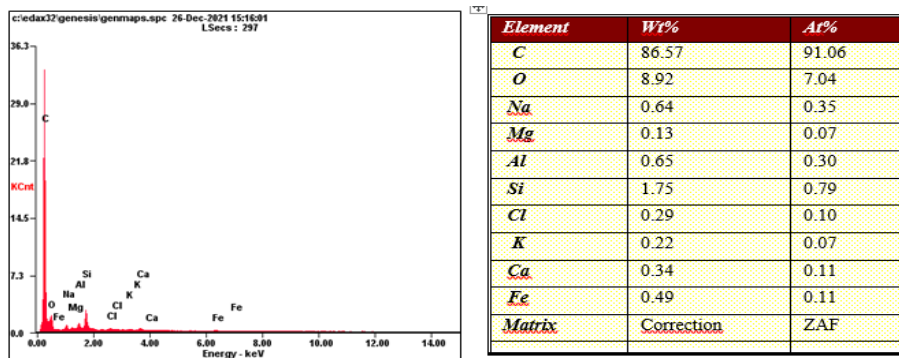


Рисунок 1 – Рентгенно-дисперсионный анализ КРШ

В ходе выполнения были синтезированы углеродные материалы из рисовой шелухи с последующей карбонизацией. Как известно, свойства получаемого сорбента зависят от методов карбонизации, активирования и условий их проведения. В процессе карбонизации, изменяя условия получения, можно целенаправленно модифицировать поверхность гидрофильных углеродных адсорбентов, придавая им специфические гидрофильно – гидрофобные и гидрофильные свойства и сохраняя пористую структуру исходного сырья.

Были проведены работы по изучению влияния процесса карбонизации на значения удельной поверхности и удельного объема. Результаты удельной поверхности, пористости и плотности образцов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Сорбционные характеристики сорбентов

Сорбенты, полученные при разных условиях	Плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм
Углеродный сорбент на основе РШ	0.21-0.32	125.1-142.6	0.055-0.068	1.721
Кабонизованный углеродный сорбент на основе РШ	0.41-0.56	320.95-335.93	0.1256-0.1477	1.722

Из таблицы 2 видно, что удельная поверхность и удельный объем пор после карбонизации увеличивается почти 3 раза. Полученные данные позволяют судить, что благодаря карбонизации удастся получить более прочные углеродные сорбенты с высокой удельной поверхностью и низкой зольностью (низким содержанием примесей).

Для исследования влияния импрегнирующего агента на сорбционные характеристики углерод-кремниевого сорбента в качестве бактерицидов были выбраны раствор хлоргексидин глюконата и танина.

Были приготовлены следующие концентрации хлоргексидин глюконата: 0,5%, 2%, 5% и 7%.

Образцы готовились следующим образом: смешивали порошки танина и сорбента, сверху заливали 20 мл раствора хлоргексидина, далее готовили суспензию. Приготовленную смесь сушили в вакуумной печи при температуре 70⁰С до сухой массы и готовили порошковые образцы. Сорбция бактерицидов проводилась в статическом режиме на углерод-кремниевых сорбентах.

В таблице 3 приведен состав приготовленных образцов.

Таблица 3 – Образцы углерод-кремниевых сорбентов, импрегнированных бактерицидными агентами

№	Концентрация хлоргексидин глюконат				Танин	Сорбент
	0,5%	2 %	5 %	7%		
1	20мл				2.5 г	17.5 г
2		20мл			3.3 г	16.7 г
3			20мл		4.0 г	16.0г
4				20мл	6.6 г	13.4 г

Для изучения влияния различных концентраций растворов бактерицидов проводили измерение удельной поверхности, измерение размера пор полученных образцов.

Данный эксперимент проводился с использованием сорбтометра модели М на образцах углеродных сорбентах, импрегнированных бактерицидами.

Исследования показали следующие результаты:

Удельная поверхность, м²/г: №1 образец – 350; №2 образец – 476; №3 образец – 670; №4 образец – 1773 (рисунок 2).

Удельный объем пор, см³/г - 0.1399; 0.1879; 0.2668; 0.7016 соответственно (рисунок 3).

Как видно из рисунков 2 и 3, полученные образцы имеют большой объем пор и высокую удельную поверхность. Исходя из этого, можно предположить, что при очистке воздуха с использованием бактерицидных фильтров на основе углерод-кремниевых сорбентов не будут сказываться внутридиффузионные процессы, что может положительно влиять на скорости достижения сорбционного равновесия.

Импрегнирование бактерицидами углеродных материалов благодаря дополнительному высвобождению летучих органических компонентов за счет комплекса термохимических реакций улучшает образование пор и развивает новые поры, что находит своё отражение в увеличении удельной поверхности и улучшении сорбционных свойств.

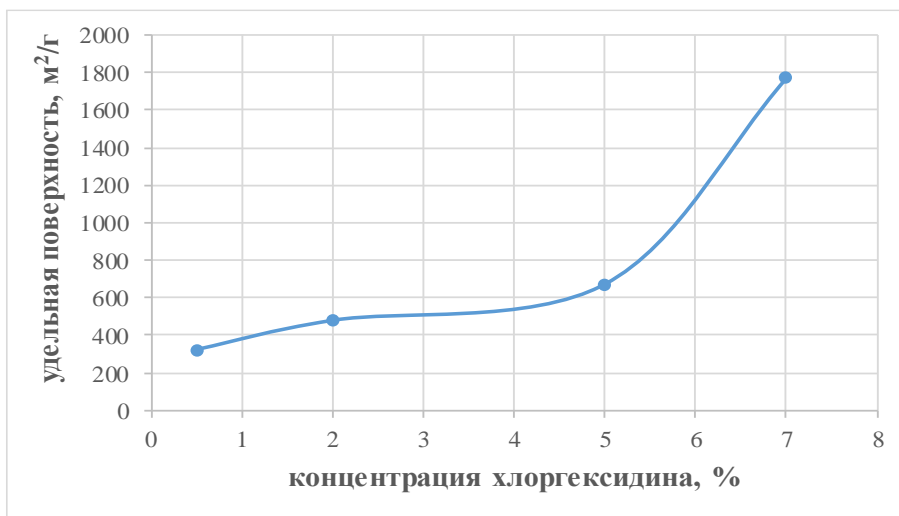


Рисунок 2 – Зависимость удельной поверхности сорбентов от концентраций хлоргексидина

Однако при концентрации хлоргексидина в 8% и более не наблюдается увеличения сорбционных характеристик сорбентов, что объясняется тем, что при более высоких концентрациях хлоргексидина происходит кристаллизация мембраны, что приводит к потере её структурной целостности и катастрофической потере внутриклеточного вещества. Это является основой бактерицидного действия хлоргексидина, что приводит к преципитации или коагуляции бактериальной цитоплазмы с парадоксальным снижением оттока компонентов через мембрану. Этот процесс в конечном итоге ведёт к гибели клеток. Поэтому оптимальная концентрация хлоргексидина не должна превышать 7%, оптимальное содержание таннина в составе не должно превышать 6,6 г.

Исследование влияния импрегнирующих агентов на сорбционные характеристики углерод-кремниевого сорбента показало, что увеличение концентрации хлоргексидина и таннина в составе приводит к увеличению удельной поверхности и удельному объёму пор углерод-кремниевых сорбентов.

Согласно приведенным данным, можно утверждать, введение импрегнирующих агентов в состав углерод-кремниевых сорбентов, положительно сказывается на сорбционных характеристиках вследствие увеличения удельной поверхности импрегнированных сорбентов. Таким

образом, эти импрегнированные сорбенты можно использовать как материал фильтра для систем воздушной вентиляции закрытых общественных пространств, а также модифицировать работающие системы с фильтрами на основе карбонизованной рисовой шелухи, что значительно снизит потенциальные риски заражения.

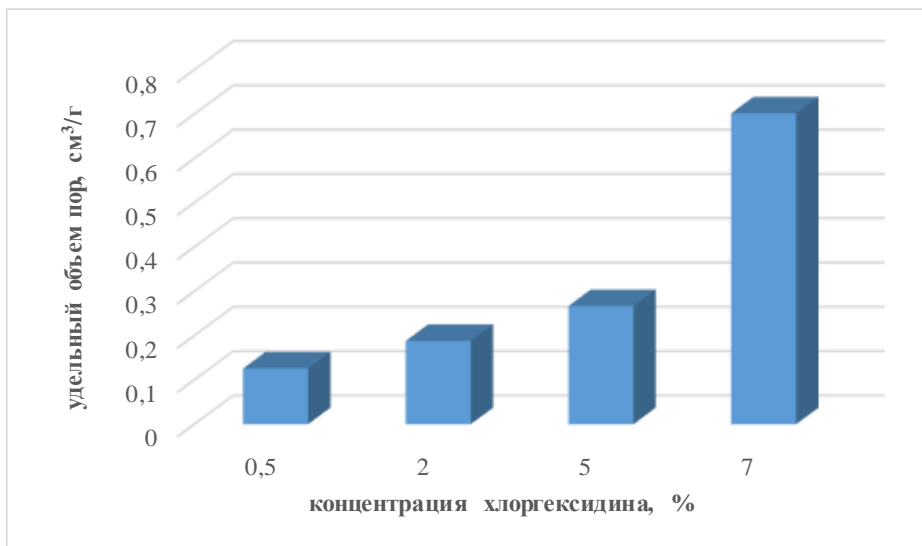


Рисунок 3 – Зависимость удельного объема пор сорбентов от концентраций хлоргексидина

4. Заключение

В качестве основного материала фильтра была выбрана карбонизованная рисовая шелуха, импрегнированная бактерицидами: таннин и хлоргексидин биглюконат. По данным элементного анализа исходной рисовой шелухи установлено, что наибольшее количество углерода в карбонизированном монолите содержится 86.57% атома и доля кремния составляет 1.75%. Были исследованы сорбционные свойства исходной рисовой шелухи. Установлено, что удельная поверхность после карбонизации увеличивается почти 3 раза: от 125.1-142.6 до 320.95-335.93 м²/г, а удельный объем пор после карбонизации увеличивается почти 2.2 раза: от 0.055-0,068 до 0.1256-0.1477 см³/г. Проведено измерение удельной поверхности, измерение размера пор сорбентов после импрегнации бактерицидами. Установлено, что импрегнирование углеродного сорбента приводит к росту удельной поверхности от 320 г/м² до 350 г/м², удельной объем пор от 0.1256 см³/г до 0.1399 см³/г. Было изучено влияние концентраций растворов бактерицидов (таннин и хлоргексидин биглюконат) на сорбционные характеристики сорбентов. Увеличение концентрации хлоргексидина и танина в составе приводит к увеличению удельной поверхности и удельному объему пор углерод-кремниевых сорбентов.

Финансирование: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан в рамках проекта АР19676747 «Разработка бактерицидных углерод-кремниевых фильтров для очистки воздуха».

Конфликт интересов: в работе отсутствует конфликт интересов между авторами.

ИМПРЕГНИРЛЕУШІ АГЕНТТІҢ КӨМІРТЕГІ-КРЕМНИЙ СОРБЕНТІНІҢ СОРБИЦИЯЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫНА ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

Д.А.Байсейтов^{1,3*}, М.И.Тулепов^{1,2}, К.К.Диханбаев^{1,2}, Ж.Б.Кудьярова^{1,2*},
А.Ж.Мутушев¹, М.А.Бийсенбаев¹

¹«Жалын» ғылыми өндірістік-техникалық орталығы, Алматы, Қазақстан

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

³Абай атындағы Қазақ Ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

*E-mail: dauren_b91@mail.ru

Түйіндеме: Кіріспе. Жабық қоғамдық кеңістіктерде ауа-тамшылы респираторлық патогендердің таралуын бақылау жұмыстары әсіресе COVID-19 пандемиясына байланысты өзекті болды. Бақылау әдістерінің бірі-патогендік микроорганизмдерді ауа ортасынан тиімді жою мақсатында жабық қоғамдық кеңістіктерде ауаны тазартатын желдету жүйелері үшін бактерицидтік сүзгілерді пайдалану. Бұл жұмыста жасалған импрегнирленген сорбенттер сүзгі материалы ретінде қолданылады. **Мақсаты.** Ауаны тазарту үшін бактерицидтік сүзгілердің негізі ретінде қолданылатын көміртегі-кремний сорбентінің сорбициялық сипаттамаларына импрегнирлеуші агенттің әсерін зерттеу. **Әдістеме.** Карбонизация жоғары меншікті беттік ауданы бар көміртекті сорбенттерді алуға мүмкіндік беретіні анықталды. Рентгендік дисперсиялық талдау нәтижесінде, карбонизделген күріш қауызының құрамында 86,57% көміртегі және 1,75% кремний бар екендігі анықталды. **Нәтижелер мен пікірталас.** Импрегнирленген көміртек-кремний сорбенттерінің меншікті беттік ауданын және кеуек мөлшерін өлшеу жүргізілді. Импрегнирлеуші агенттердің көміртегі-кремний сорбентінің сорбициялық сипаттамаларына әсерін зерттеу құрамындағы хлоргексидин мен таннин концентрациясының жоғарылауы сорбенттердің меншікті бетінің және кеуек көлемінің ұлғаюына әкелетінін көрсетті. **Қорытынды.** Көміртекті сорбентті импрегнациялау меншікті бетінің 320 г/м²-ден 350 г/м²-ге дейін, кеуектердің үлес көлемі 0.1256 см³/г-ден 0.1399 см³/г-ға дейін өсуіне әкелетіні анықталды.

Түйінді сөздер: сорбент, фильтр, ауа тазарту, хлоргексидин биглюконат, таннин, импрегнирлеуші агент, бактерицид, карбонизация, меншікті беті, күріш қауызы.

<i>Байсейтов Даурен Алмасович</i>	<i>PhD, аға оқытушы, бас ғылыми қызметкер</i>
<i>Тулепов Марат Изтлеуович</i>	<i>химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, жетекші ғылыми қызметкер</i>
<i>Диханбаев Кадыржан Кенжеевич</i>	<i>физико-математика ғылымдарының докторы, профессор, аға ғылыми қызметкер</i>
<i>Кудьярова Жанар Баймахановна</i>	<i>химия ғылымдарының кандидаты, аға оқытушы, аға ғылыми қызметкер</i>
<i>Мутушев Алибек Жумабекович</i>	<i>PhD, аға ғылыми қызметкер</i>
<i>Бийсенбаев Махмұт Ахметжанович</i>	<i>химия ғылымдарының кандидаты, жетекші ғылыми қызметкер</i>

Список литературы:

1. В.И.Сергиенко, Л.А. Земнухова, А.Г. Егоров, Е.Д.Шкорина, Н.С.Василюк. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи. *Российский химический журнал*, **2004**, No 3., 116-24.
<https://cyberleninka.ru/article/n/vozobnovlyaemye-istochniki-himicheskogo-syrya-kompleksnaya-pererabotka-othodov-proizvodstva-risa-i-grechihi/viewer>

2. Mansurov Z.A., Velasco L.F., Lodewyckx P., Doszhanov E.O., Azat S. Modified Carbon Sorbents Based on Walnut Shell for Sorption of Toxic Gases. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. **2022**, 95, 1383-1392. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10891-022-02607-7>.
3. Baiseitov D.A., Tulepov M.I., Sassykova L.R., Gabdrashova Sh.E., Essen G.A., Kudaybergenov K.K., Mansurov Z.A. Sorption capacity of the oil sorbents for removing of thin films of oil. *Bulgarian Chemical Communications*. **2017**, 49, P.335-338. http://bcc.bas.bg/BCC_Volumes/Volume_49_Number_2_2017/49-2-2017-3913-Baiseitov-335-338.pdf.
4. Rawaid Khan, Abdul Jabbar, Irshad Ahmad, Wajid Khan, Akhtar Naeem Khan, Jahangir Mirza. Reduction in environmental problems using rice-husk ash in concrete. *Construction and Building Materials*. **2012**, 30, 360-365. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.11.028>
5. Moayed Hossein, Aghel Babak, Abdullahi Mu'azu Mohammed, Nguyen Hoang, Safuan A Rashid, Ahmad. Applications of rice husk ash as green and sustainable biomass. *Journal of Cleaner Production*, **2019**, 237, 117851. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117851>
6. Нуралиев М.А., Баешов Б.Б., Досымбетова М.И., Аблайханова Н.Т., Павлюков А.Б. Биохимические и морфологические изменения в системе мочеиспускания на фоне применения биологически активной добавки «Фитосорб - Алтын жебе». *ҚР ҒҒА хабарлары = Изв. НАН РК. Сер. биологическая и медицинская*, **2017**, No 6., 59-64. <http://library.kz/en/electronic-library/the-scientific-journals-of-the-national-academy-of-sciences-of-the-republic-of-kazakhstan/119-journalsnark/2010-10-03-11-53-53/1931-izvestiya-nan-rk-seriya-biologicheskaya-i-meditsinskaya-2017-g-6.html>
7. Ibragimova Olga P., Omarova Anara, Bukenov Bauyrzhan, Zhakupbekova Aray, Baimatova Nassiba. Seasonal and spatial variation of volatile organic compounds in ambient air of Almaty city, Kazakhstan. *Atmosphere*. **2021**, 12, 1592. <https://doi.org/10.3390/ATMOS12121592>
8. Chiang YC, Chiang PC, Huang CP, et al. Effect of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon. *Carbon*. **2001**, 39, 523-534. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00161-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00161-5)
9. Shen Ye, Li Changwei, Dong Hongjun. Community Outbreak Investigation of SARS-CoV-2 Transmission among Bus Riders in Eastern China. *JAMA Internal Medicine*, **2020**, 180, 1665-1671. <https://doi.org/10.1001/jamainternmed.2020.5225>
10. Baldwin Andrew, Booth Brian. Biomedical applications of tannic acid. *Journal of Biomaterials Applications*. **2022**, 36, 1503-1523. <https://doi.org/10.1177/08853282211058099>

References

1. V.I.Sergienko, L.A. Zemnuhova, A.G. Egorov, E.D.Shkorina, N.S.Vassiliuk. Vozobnovlyaemye istochniki himicheskogo syria: kompleksnaya pererabotka othodov proizvodstva risa i grechihi. *Rossiskii himicheskii zhurnal*. **2004**, No 3., 116-24 (In Russ.). <https://cyberleninka.ru/article/n/vozobnovlyaemye-istochniki-himicheskogo-syria-kompleksnaya-pererabotka-othodov-proizvodstva-risa-i-grechihi/viewer>
2. Mansurov Z.A., Velasco L.F., Lodewyckx P., Doszhanov E.O., Azat S. Modified Carbon Sorbents Based on Walnut Shell for Sorption of Toxic Gases. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. **2022**, 95, 1383-1392. <https://doi.org/10.1007/s10891-022-02607-7>
3. Baiseitov D.A., Tulepov M.I., Sassykova L.R., Gabdrashova Sh.E., Essen G.A., Kudaybergenov K.K., Mansurov Z.A. Sorption capacity of the oil sorbents for removing of thin films of oil. *Bulgarian Chemical Communications*. **2017**, 49, P.335-338. http://bcc.bas.bg/BCC_Volumes/Volume_49_Number_2_2017/49-2-2017-3913-Baiseitov-335-338.pdf.
4. Rawaid Khan, Abdul Jabbar, Irshad Ahmad, Wajid Khan, Akhtar Naeem Khan, Jahangir Mirza. Reduction in environmental problems using rice-husk ash in concrete. *Construction and Building Materials*. **2012**, 30, 360-365. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.11.028>
5. Moayed Hossein, Aghel Babak, Abdullahi Mu'azu Mohammed, Nguyen Hoang, Safuan A Rashid, Ahmad. Applications of rice husk ash as green and sustainable biomass. *Journal of Cleaner Production*, **2019**, 237, 117851. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117851>
6. Nuraliev M.A., Baeshov B.B., Dossymbetova M.I., Ablaihanova N.T., Pavliukov A.B. Биохимические и морфологические изменения в системе мочеиспускания на фоне применения биологически активной добавки «Фитосорб»-Алтын жебе. *КР УГА хабарлары=Изв.НАН РК. Сер.биологическая и медицинская*. **2017**, No 6., 59-64 (In Russ.). <http://library.kz/en/electronic-library/the-scientific-journals-of-the-national-academy-of-sciences-of-the-republic-of-kazakhstan/119-journalsnark/2010-10-03-11-53-53/1931-izvestiya-nan-rk-seriya-biologicheskaya-i-meditsinskaya-2017-g-6.html>

journalsnanrk/2010-10-03-11-53-53/1931-izvestiya-nan-rk-seriya-biologicheskaya-i-meditinskaya-2017-g-6.html

7. Ibragimova Olga P., Omarova Anara, Bukenov Bauyrzhan, Zhakupbekova Aray, Baimatova Nassiba. Seasonal and spatial variation of volatile organic compounds in ambient air of Almaty city, Kazakhstan. *Atmosphere*. **2021**, 12, 1592. <https://doi.org/10.3390/ATMOS12121592>

8. Chiang YC, Chiang PC, Huang CP. et al. Effect of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon. *Carbon*. **2001**, 39, 523-534. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00161-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00161-5)

9. Shen Ye, Li Changwei, Dong Hongjun. Community Outbreak Investigation of SARS-CoV-2 Transmission among Bus Riders in Eastern China. *JAMA Internal Medicine*, **2020**, 180, 1665-1671. <https://doi.org/10.1001/jamainternmed.2020.5225>

10. Baldwin Andrew, Booth Brian. Biomedical applications of tannic acid. *Journal of Biomaterials Applications*. **2022**, 36, 1503-1523. <https://doi.org/10.1177/08853282211058099>

OPTIMIZATION OF PECTIN EXTRACTION FROM SUGAR BEET PULP USING MICROWAVE TREATMENT

A.K. Zharmagambetova¹, S.N. Akhmetova^{1,2*}, A.S. Auyezkhanova¹,
A.M. Kenzheyeva^{1,2}, G.I. Dzhardimalieva³

¹«D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry» JSC, Almaty, Kazakhstan

²Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan

³The Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS,
Chernogolovka, Russian

*E-mail: sn.akhmetova@mail.ru

Abstract: *Introduction.* Pectin is a natural heteropolysaccharide contained in plant cell walls and plant waste. In recent years, various alternative methods (enzymatic, microwave, ultrasonic) have been used to increase the yield of pectin, which can increase the efficiency of the process, pectin yield and improve quality. The principal advantages of using microwaves for the extraction of pectin from plant waste materials are the significant reduction in processing time, the higher yield of the natural polymer and the quality maintenance due to the more gentle processing conditions. *The purpose of the work* is to improve the method of pectin extraction from beet pulp using microwave treatment. Experiments were carried out to establish the optimal conditions of polysaccharide extraction. The pectin extraction was optimized by varying the microwave power, the pH of the medium, the processing time, the type of extracting agent (citric, malic, hydrochloric and acetic acids) and the ratio of beet pulp to extracting agent. A titrimetric method was used to determine the degree of esterification and the uronide component. *Results and discussion.* Extraction of pectin from sugar beet pulp includes the following main steps: polymer extraction by microwave treatment, pectin purification and drying. Among the studied parameters, the ratio of beet pulp to extracting agent and microwave processing time had a significant effect on the yield and properties of pectin. The highest yield of pectin (5.7%) was achieved at a heating power of 520 W, pH - 2.0, processing time of 30 minutes, using citric acid as the extraction agent and a beet pulp to extraction agent mass ratio of 15:1. IR spectra of the extracted pectin show the presence of characteristic bands typical of the pectin spectrum. *Conclusions.* Varying the parameters of pectin extraction from sugar beet pulp using microwave treatment allowed to increase the yield of pectin with desired characteristics. The perspective of using ecologically pure organic acids (citric and malic acids) as an extracting agent is shown.

Key words: pectin, polysaccharide, polymer, extraction, microwave processing, sugar beet pulp, extractant, uronide component, degree of esterification, yield of pectin.

Citation: Zharmagambetova A.K., Akhmetova S.N., Auyezkhanova A.S., Kenzheyeva A.M., Dzhardimalieva G.I. Optimization of pectin extraction from sugar beet pulp using microwave treatment. *Chem. J. Kaz.*, 2024, 3(87), 103-113. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-3.2710-1185.36>

<i>Zharmagambetova Alima Kainekeyevna</i>	<i>Professor, doctor of Chemical Sciences, Chief Researcher; E-mail: zhalima@mail.ru</i>
<i>Akhmetova Sandugash Nurbolkyz</i>	<i>Master of Science in chemistry, PhD, Junior Researcher; E-mail: sn.akhmetova@mail.ru</i>
<i>Auyezkhanova Assemgul Seitkhanovna</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Leading Researcher; E-mail: a.assemgul@mail.ru</i>
<i>Kenzheyeva Alima Muratovna</i>	<i>PhD, Leading Engineer; E-mail: fishka_jan@mail.ru</i>
<i>Dzhardimalieva Gulzhian Iskakovna</i>	<i>Professor, Doctor of Chemical Sciences, Head of Laboratory; E-mail: dzhardim@icp.ac.ru</i>

ОПТИМИЗАЦИЯ ЭКСТРАКЦИИ ПЕКТИНА ИЗ СВЕКЛОВОЧНОГО ЖОМА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКИ

А.К. Жармагамбетова¹, С.Н. Ахметова^{1,2}, А.С. Ауезханова¹,
А.М. Кенжеева^{1,2}, Г.И. Джардималиева³*

¹АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан

²Казахский Национальный педагогический университет им. Абая, Алматы, Казахстан

³Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, г.Черноголовка, Россия

*E-mail: sn.akhmetova@mail.ru

Резюме: *Введение.* Пектин – это природный сложный гетерополисахарид, который содержится в клеточных стенках растений и растительных отходах. В последние годы для увеличения выхода пектина применяются различные альтернативные методы (ферментативный, микроволновый, ультразвуковой), которые позволяют повысить эффективность процесса, увеличить выход и улучшить качество. К основным преимуществам применения микроволновой обработки для выделения пектина из растительного сырья относятся значительное сокращение времени процесса, увеличение выхода полимера и сохранение его качества благодаря более мягким условиям обработки. *Цель работы* – усовершенствование метода экстракции пектина из свекловичного жома с применением микроволновой обработки. Проведены эксперименты по установлению оптимальных условий экстракции полисахарида. Оптимизация процесса выделения пектина осуществлялась на основе варьирования следующих параметров: мощность микроволнового излучения, pH среды, время обработки, природа гидролизующего экстрагента (лимонная, яблочная, соляная и уксусная кислоты) и соотношение массы жома к экстрагенту. Для определения степени этерификации и уронидной составляющей использовался титриметрический метод. *Результаты и обсуждение.* Экстракция пектина из жома сахарной свеклы включает следующие основные этапы: экстракция полимера микроволновой обработкой, очистка пектина и сушка. Среди изученных параметров значительное влияние на выход и свойства пектина оказали соотношение исходного сырья и экстрагента и время микроволновой обработки. Наиболее высокий выход пектина (5.7%) был достигнут при мощности микроволновой обработки 520 Вт, pH – 2.0, времени обработки 30 минут, использовании лимонной кислоты в качестве экстрагента и соотношении массы свекловичного жома к экстрагенту 15:1. ИК-спектры экстрагированного пектина свидетельствуют о присутствии характерных полос, типичных для спектра пектина. *Выводы.* Варьирование параметров экстракции пектина из жома сахарной свеклы с применением микроволновой обработки позволило увеличить выход пектина с желеаемыми характеристиками. Показана перспективность применения в качестве экстрагирующего агента экологически чистых органических кислот (лимонная и яблочная кислоты).

Ключевые слова: пектин, полисахарид, полимер, экстракция, микроволновая обработка, жом сахарной свеклы, экстрагент, уронидная составляющая, степень этерификации, выход пектина.

<i>Жармагамбетова Алима Кайнекеевна</i>	<i>Профессор, доктор химических наук, главный научный сотрудник</i>
<i>Ахметова Сандугаиш Нурболловна</i>	<i>Магистр химических наук, PhD докторант, младший научный сотрудник</i>
<i>Ауезханова Асемгуль Сейтхановна</i>	<i>Кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник</i>
<i>Кенжеева Алима Муратовна</i>	<i>PhD докторант, ведущий инженер</i>
<i>Джардималиева Гульжиян Искаковна</i>	<i>Профессор, доктор химических наук, заведующий лабораторией</i>

1. Введение

Пектины – это природные полисахариды, содержащиеся в клеточных стенках растений и в большом количестве присутствующие в растительных отходах [1,2]. Их состав и структура сильно зависят от источника пектина, стадий и условий экстракции и др. [1]. В промышленных масштабах около 85% пектина извлекается из кожуры цитрусовых и выжимки яблок, которые характеризуются высоким содержанием пектина (18-30%) и являются доступными в виде сельскохозяйственных отходов [3]. В качестве альтернативных источников пектина считаются жом сахарной свеклы, головки семян подсолнечника, манго, бананы, грейпфрут и т.д. [4,5]. Пектин играет важную роль в поддержании структуры растительных клеток и имеет широкое применение в различных отраслях промышленности, особенно в пищевой и фармацевтической индустрии, благодаря своим желирующим и стабилизирующим свойствам [3].

Экстракция пектина из растительных источников с применением различных методов является важным этапом промышленного применения [6]. Этот процесс позволяет достичь необходимых характеристик, таких как степень желирования, вязкость и молекулярная масса, что важно для производства различных продуктов. Традиционные методы экстракции пектина включают обработку растительного сырья водными или кислотными растворами при повышенной температуре и давлении. Затем полученный раствор фильтруется для удаления остатков растительных клеток, а пектин осаждается путем добавления специальных осадителей, таких как спирт [7]. Недостатком данных методов выделения полисахарида являются потеря активных компонентов и качества продукта, его загрязнение остатками растворителей и добавок, вследствие этого могут потребоваться дополнительные затраты на очистку.

В связи с вышенаписанным, исследователи рассматривают новые способы выделения пектина, такие как ультразвуковая и микроволновая экстракция, ферментативный катализ, а также гибридная экстракция, включающая интеграцию двух или более методов, что, в свою очередь, позволяет увеличить выход пектина и улучшить его физико-химические свойства [8]. Одним из перспективных методов экстракции является применение микроволновой обработки [1,4]. Микроволновая обработка пектина включает использование электромагнитных волн высокой частоты,

которые способствуют быстрому разрушению клеточных стенок растений, что упрощает экстракцию пектина из растительного сырья. К преимуществам данного метода можно отнести высокую скорость обработки, эффективное использование энергии и сохранение качества пектина.

В предлагаемом исследовании представлены данные по экстракции пектина из свекловичного жома с применением микроволновой обработки и установлению оптимальных параметров процесса выделения (мощность микроволновой обработки, природа экстрагирующего агента, рН среды, длительность экстракции, соотношение массы жома сахарной свеклы и экстрагента).

2. Экспериментальная часть

Для получения пектина использовали жом сахарной свеклы (сорт Эйдер, Жамбылская область, с. Мынказан). Для микроволновой обработки использовали бытовую микроволновую печь марки Daewoo KOG-8465, Корея.

Экстракцию пектина из жома сахарной свеклы проводили следующим способом: жом, массой 3 грамма смешивали с раствором лимонной кислоты (150 мл) и обрабатывали в микроволновой печи в течение заданного времени (от 1 до 60 минут). Полученный экстракт пектина выделяли из предварительно нейтрализованного раствора (1% гидроксида натрия) с использованием прибора рН-150МИ, осаждая этанолом (90°C) и сушили при 24°C в течение суток. Затем полученный пектин размалывали с помощью измельчительной мельницы фирмы Stegler, модель LM-500.

Для определения степени этерификации и уронидной составляющей использовался титриметрический метод, основанный на определении количества свободных карбоксильных групп полигалактуроновой кислоты после омыления. Расчет степени этерификации и уронидной составляющей пектина проводили по методу, описанному в работе [9].

3. Результаты и обсуждение

Экстракция пектина из жома сахарной свеклы включает следующие основные этапы: экстракция пектина микроволновой обработкой, очистка пектина и сушка. Общая схема извлечения пектина из жома сахарной свеклы представлена на рисунке 1.



Рисунок 1 – Основные этапы извлечения пектина из жома сахарной свеклы

Выход пектина, степень этерификации и доля уронидной составляющей являются важными параметрами экстракции пектина. Степень этерификации (СЭ) обуславливает особые свойства (стабильность, вязкость, гелеобразование, прочность и т.д.), функциональные возможности пектина и сферы его использования [4]. Уронидная составляющая (УС) определяет состав пектинов и их сорбционную активность. Высокое значение УС указывает на высокие протекторные свойства пектинов [4].

С целью определения оптимальных параметров экстракции пектина было изучено влияние мощности микроволновой обработки свекловичного жома (520 Вт, 720 Вт и 900 Вт), концентрации лимонной кислоты (рН: 1.5; 1.8; 2.0; 2.5), времени экстракции (2, 15, 30, 60 минут), природы экстрагента (лимонная, уксусная, яблочная и соляная кислоты), соотношения массы жома и оптимального экстрагирующего агента на выход и характеристики пектина.

Результаты исследования по изменению мощности микроволновой обработки свекловичного жома показали, что наиболее высокий выход полисахарида (3.3%) достигается при мощности нагрева 520 Вт в течении 2 минут, при этом степень этерификации составила 64.3%. При повышении мощности до 900 Вт наблюдается значительное снижение выхода пектина до 1.8%. При увеличении мощности микроволн происходит деструкция пектина, что согласуется с литературными данными [10]. Следует отметить, что степень этерификации увеличивается при 725 Вт до 70.1% и при 900 Вт до 90.0%. Максимальное значение уронидной составляющей (42.1%) было получено при 520 Вт.

Как показано в таблице 1, изменение мощности микроволновой обработки значительно влияет на СЭ, которая увеличивается с 64% до 90%. При варьировании мощности микроволновой обработки доля уронидной составляющей варьирует в пределах 18.9-42.1%. Для сравнения был исследован свекловичный жом без микроволновой обработки. В этом случае выход пектина составил 2.8%, при степени этерификации и доли уронидной составляющей 71.8% и 29.7%, соответственно. Наибольший выход пектина (3.3%) и высокое значение уронидной составляющей (42.1%) достигается при мощности 520 Вт и продолжительности процесса 2 мин.

Таблица 1 – Влияние условий микроволновой обработки свекловичного жома на выход и свойства экстрагированного пектина

Мощность микроволновой обработки, Вт	Время микроволновой обработки, мин	Выход пектина, %	Степень этерификации, %	Доля уронидной составляющей, %
520	2	3.3	64.3	42.1
725		3.2	70.1	35.4
900		1.8	90.0	18.9
Без микроволновой обработки		2.8	71.8	29.7

Примечание: свекловичный жом – 3 г, гидролизующий экстрагент – лимонная кислота, рН – 2.0, время экстракции – 2 мин, мощность микроволновой обработки – 520 Вт, 725 Вт, 900 Вт.

Для выявления воздействия кислотности среды на выход пектина процесс экстракции проводили при значениях рН: 1.5; 1.8; 2.0; 2.5 (таблица 2). Как показали эксперименты, рН среда в незначительной степени оказывает влияние на экстракцию пектина и его характеристики. Благоприятной средой для экстракции пектина является рН 1.8 и 2.0. В свою очередь, при рН 2.5, видимо, имеет место более интенсивное разрушение полисахарида, вследствие чего были обнаружены лишь его следы.

Таблица 2 – Влияние рН среды на выход и свойства выделенного пектина

Мощность микроволновой обработки, Вт	рН	Выход пектина, %	Степень этерификации, %	Доля уронидной составляющей, %
520	1.5	2.6	63.6	54.3
	1.8	3.0	72.6	58.5
	2.0	3.3	64.3	42.1
	2.5	не выделился		

Примечание: свекловичный жом – 3 г, экстрагирующий агент – лимонная кислота, рН – 1.5; 1.8; 2.0; 2.5, мощность микроволновой обработки – 520 Вт, время экстракции – 2 мин.

В дальнейших исследованиях для определения природы оптимального экстрагирующего агента процесс экстракции проводили в лимонной, яблочной, соляной и уксусной кислотах. Наилучший выход (3.3%) полисахарида был получен при использовании лимонной кислоты, а экстрагированный пектин имел степень этерификации 64.3% (таблица 3). Высокая эффективность лимонной кислоты в сравнении с минеральными кислотами при идентичных условиях подтверждается в работах [11,12]. Меньшие выходы достигаются при применении яблочной и уксусной кислот: 3.0 и 2.0%, соответственно. Наименее эффективна в данном процессе уксусная кислота, выход пектина – 1.2%.

Таблица 3 – Влияние природы экстрагирующего агента на выход и характеристики пектина, выделенного из жома сахарной свеклы

Экстрагирующий агент	Выход пектина, %	Степень этерификации, %	Доля уронидной составляющей, %
Лимонная кислота	3.3	64.3	42.1
Яблочная кислота	3.0	61.8	36.2
Уксусная кислота	1.2	71.4	36.2
Соляная кислота	2.0	77.3	40.5

Примечание: свекловичный жом – 3 г, экстрагирующий агент – лимонная, яблочная, уксусная, соляная кислоты, мощность микроволновой обработки – 520 Вт, рН – 2.0, время экстракции – 2 мин.

При варьировании времени экстракции от 2 мин до 30 мин происходит увеличение выхода пектина. При 60 мин наблюдается снижение выхода

полисахарида. Увеличение выхода пектина до 4.1% достигнуто при проведении процесса в течении 30 минут. Более длительная обработка по-видимому, способствует деструкции молекул полимерной цепи, снижая выход пектина [13]. Вместе с тем при непродолжительной обработке (2 мин) образование целевого полисахарида снижается, вероятно, из-за незавершенности процесса гидролиза.

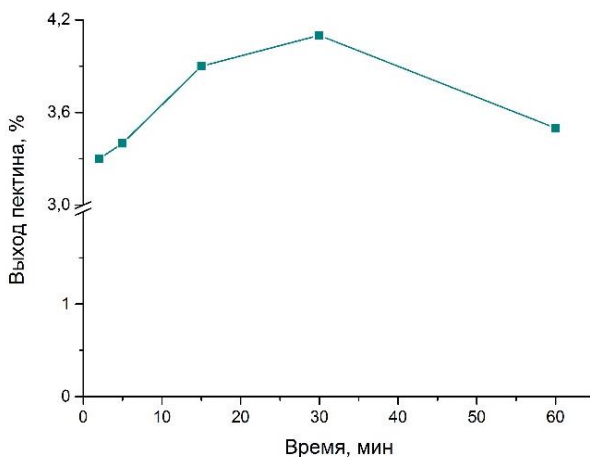


Рисунок 2 – Зависимость выхода пектина от времени микроволновой обработки жома

Определение оптимального количества вводимого экстрагента и массы исходного сырья (жома сахарной свеклы) проводили при следующих соотношениях массы жома и экстрагента: 3:1, 6:1, 10:1, 15:1, 20:1, 30:1. Максимальный выход пектина был достигнут при соотношении 15:1 (5.7%), минимальный - при соотношении 3:1 (3.3%), степень этерификации составляла, соответственно, 54.3% и 45.8% (таблица 4). Следует отметить, что при изменении соотношений массы жома и экстрагента было достигнуто увеличение доли уронидной составляющей с 79.8% до 89.6% (при 10:1).

Таблица 4 – Влияние соотношения массы жома сахарной свеклы и экстрагента (лимонной кислоты) на выход и свойства экстрагированного пектина

Соотношение, масса жома:экстрагента	Выход пектина, %	Степень этерификации, %	Доля уронидной составляющей, %
3:1	3.3	45.8	79.8
5:1	3.6	51.8	85.2
10:1	4.8	61.4	89.6
15:1	5.7	54.3	80.2
20:1	5.5	56.6	83.5
30:1	4.9	50.5	78.1

Примечание: Мощность микроволновой обработки – 520 Вт, pH – 2,0, время экстракции – 30 мин, экстрагирующий агент – лимонная кислота, соотношение массы жома и экстрагента – 3:1; 5:1; 10:1; 15:1; 20:1; 30:1.

Экстрагированный пектин был исследован методом ИК-спектроскопии (рисунок 3). ИК-спектры выделенного пектина содержат характерные полосы, типичные для спектра пектина [14]. Так, широкая полоса при 3433 см^{-1} демонстрирует валентные колебания гидроксильных групп, которые относятся к водородной связи. Полосы поглощения при 2937 см^{-1} и 2837 см^{-1} соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям -СН- групп. Кроме того, слабые сигналы типичных для полисахарида полос, появившиеся при 1619 и 1742 см^{-1} , обусловлены карбоксильными и эфирными карбонильными группами, соответственно [15]. Область $1200\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ типичны деформационным колебаниям С-Н и О-Н связей, а полосы в диапазоне $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям СН-ОН, С-О-С и С-С связей в пиранозных кольцах. Полосы в области $800\text{--}900\text{ см}^{-1}$ характерны для 1-4 типов гликозидной связи.

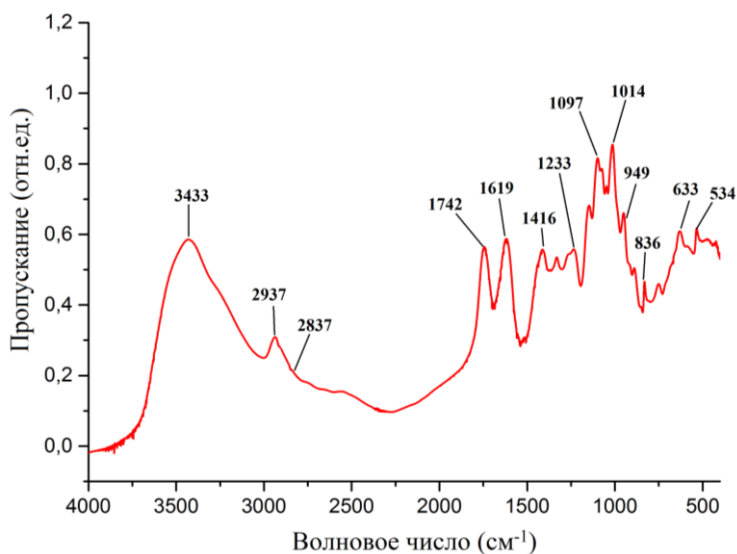


Рисунок 3 – ИК-спектроскопия экстрагированного пектина.

4. Заключение

Для экстракции пектина из жома сахарной свеклы был применен метод микроволновой обработки. Проведены эксперименты по оптимизации условий экстракции. Варьирование параметров экстракции пектина с применением микроволновой обработки позволило достичь увеличение выхода пектина с желаемыми характеристиками. Среди изученных параметров на выход и характеристики пектина значительно повлияли соотношение исходного сырья и экстрагента, а также длительность микроволновой обработки. Оптимальными условиями экстракции пектина являются: мощность микроволновой обработки – 520 Вт, рН – 2.0, время экстракции – 30 мин, соотношение массы свекловичного жома и экстрагента

15:1. Выход пектина составил 5.7%. Таким образом, результаты исследований показали, что метод микроволновой обработки обладает большим потенциалом для эффективного извлечения пектина из свежловичного жома.

Финансирование: Данная работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (Грант No AP19678287).

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ҚЫЗЫЛША СЫҒЫНДЫСЫНАН МИКРОТОЛҚЫНДЫ ӨНДЕУ АРҚЫЛЫ ПЕКТИНДІ АЛУ ПРОЦЕСІН ОҢТАЙЛАНДЫРУ

А.К. Жармагамбетова¹, С.Н. Ахметова^{1,2}, Ауезханова А.С.¹,
А.М. Кенжеева^{1,2}, Г.И. Джардималиева³*

¹«Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

²Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

³Химиялық физика және медициналық химия мәселелерінің Федералдық ғылыми орталығы РФА, Черногловка, Ресей

*E-mail: sn.akhmetova@mail.ru

Түйіндеме. *Kіріспе.* Пектин – өсімдік жасушаларының қабырғаларында және өсімдік қалдықтарында кездесетін табиғи гетерополисахарид. Соңғы жылдары пектиннің шығымдылығын арттыру үшін әртүрлі балама әдістер (ферментативті, микротолқынды, ультрадыбыстық) қолданылды, бұл процестің тиімділігін, пектиннің шығымдылығын арттыруға және сапасын жақсартуға мүмкіндік береді. Өсімдік қалдықтарынан пектинді алу үшін микротолқынды пештерді пайдаланудың негізгі артықшылықтары өңдеу уақытының айтарлықтай қысқаруы, табиғи полимердің жоғары шығымдылығы және өңдеудің неғұрлым жұмсақ жағдайларына байланысты сапаны сақтау болып табылады. *Жұмыстың мақсаты* – микротолқынды өңдеуді қолдана отырып, қант қызылшасының сығындысынан пектинді алу әдісін жетілдіру. Полисахаридтерді алудың оңтайлы жағдайларын анықтау бойынша тәжірибелер жүргізілді. Пектинді алу микротолқынды пештің қуатын, ортаның рН деңгейін, өңдеу уақытын, экстрагент түрін (лимон, алма, тұз және сірке қышқылдары) және қант қызылша сығындысының экстракция агентіне қатынасын өзгерту арқылы оңтайландырылды. Этерификация дәрежесін және уронид компонентін анықтау үшін титриметриялық әдіс қолданылды. *Нәтижелер мен пікірталас.* Қант қызылшасының сығындысынан пектинді алу келесі негізгі параметрлерді қамтиды: микротолқынды пеште полимерді алу, пектинді тазарту және кептіру. Зерттелген параметрлердің ішінде қант қызылша сығындысының экстрагентке қатынасы және микротолқынды пеште өңдеу уақыты пектиннің шығымдылығы мен қасиеттеріне айтарлықтай әсер етті. Пектиннің ең жоғары шығымы (5.7%), сәулелену қуаты 520 Вт, рН – 2.0, өңдеу уақыты 30 минут, экстракция агенті ретінде лимон қышқылын және қант қызылша сығындысы мен экстрагент массасының қатынасын 15:1 кезінде қол жеткізілді. Алынған пектиннің ИҚ спектрлері пектин спектріне тән сипаттамалық жолақтардың болуын көрсетеді. *Қорытындылар.* Микротолқынды өңдеуді қолдана отырып, қант қызылшасының сығындысынан пектинді алу параметрлерін өзгерту қажетті сипаттамалары бар пектиннің шығымдылығын арттыруға мүмкіндік берді. Экстрагент ретінде экологиялық таза органикалық қышқылдарды (лимон және алма қышқылдары) қолдану перспективасы көрсетілген.

Түйінді сөздер: пектин, полисахарид, полимер, экстракция, микротолқынды пеште өңдеу, қант қызылша сығындысы, экстрагент, уронидтік компонент үлесі, этерификация дәрежесі, пектин шығымы.

Жармагамбетова Алима Кайнекеевна	Профессор, химия ғылымдарының докторы, бас ғылыми қызметкер
Ахметова Сандуғаш Нурболовна	Химия ғылымдарының магистрі, PhD докторант, кіші ғылыми қызметкер
Әуезханова Әсемгуль Сейтханқызы	Химия ғылымдарының кандидаты, доцент, жетекші ғылыми қызметкер
Кенжеева Алима Мұратқызы	PhD докторант, жетекші инженер
Джардималиева Гульжиан Исаковна	Профессор, химия ғылымдарының докторы, металлполимерлер зертханасының меңгерушісі

References

1. Spinei M., Oroian M. Microwave-Assisted Extraction of Pectin from Grape Pomace. *Sci. Rep.*, **2022**, 12(1), 12722. DOI: [10.1038/s41598-022-16858-0](https://doi.org/10.1038/s41598-022-16858-0)
2. Picot-Allain M.C.N., Amiri-Rigi A., Abdoun-Ouallouche K., Aberkane L., Djefal-Kerrar A., Mahomoodally M.F., Emmambux M.N. Assessing the bioactivity, cytotoxicity, and rheological properties of pectin recovered from citrus peels. *Food Biosci.*, **2022**, Vol.46, 101550. DOI: [10.1016/j.fbio.2022.101550](https://doi.org/10.1016/j.fbio.2022.101550)
3. Akhmetova S., Zharmagambetova A., Talgatov E., Auyezkhanova A., Malgazhdarova M., Zhurinov M., Abilmagzhanov A., Jumekeyeva A., Kenzheyeva A. How the Chemical Properties of Polysaccharides Make It Possible to Design Various Types of Organic-Inorganic Composites for Catalytic Applications. *Mol.*, **2024**, Vol.29(13), 3214. DOI: [10.3390/molecules29133214](https://doi.org/10.3390/molecules29133214)
4. Tran N.T.K., Nguyen V.B., Tran T.V., Nguyen T.T.T. Microwave-assisted extraction of pectin from jackfruit rags: Optimization, physicochemical properties and antibacterial activities. *Food Chem.*, **2023**, Vol.418, 135807. DOI: [10.1016/j.foodchem.2023.135807](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.135807)
5. Hu W., Cheng H., Wu D., Chen J., Ye X., Chen S. Enhanced extraction assisted by pressure and ultrasound for targeting RG-I enriched pectin from citrus peel wastes: A mechanistic study. *Food Hydrocoll.*, **2022**, Vol.133, 107778. DOI: [10.1016/j.foodhyd.2022.107778](https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.107778)
6. Kumar S., Reddy A. R. L., Basumatary I., Nayak A., Dutta D., Konwar J., Purkayastha M. D., Mukherjee A. Recent progress in pectin extraction and their applications in developing films and coatings for sustainable food packaging: A review. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2023**, Vol.239, 124281. DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2023.124281](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124281)
7. Colodel C., Petkowicz C. L. O. Acid extraction and physicochemical characterization of pectin from cubiu (*Solanum sessiliflorum* D.) fruit peel. *Food Hydrocoll.*, **2019**, Vol.86, 193–200. DOI: [10.1016/j.foodhyd.2018.06.013](https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.06.013)
8. Peighambaroust S.H., Jafarzadeh-Moghaddam M., Pateiro M., Lorenzo José M., Domínguez R. Physicochemical, thermal and rheological properties of pectin extracted from sugar beet pulp using subcritical water extraction process. *Mol.*, **2021**, Vol.26(5), 1413. DOI: [10.3390/molecules26051413](https://doi.org/10.3390/molecules26051413)
9. Auyezkhanova A. S., Zharmagambetova A. K., Talgatov E., Akhmetova S. N., Kapysheva U. N. Synthesis and protective properties of pectin/montmorillonite composites against aspirin-induced enterocolitis. *Per. Tchë Quim.*, **2020**, 17(35), 897–907. DOI: [10.52571/PTQ.v17.n35.2020.74](https://doi.org/10.52571/PTQ.v17.n35.2020.74)
10. Sarah M., Hanum F., Rizkyand M. Hisham M.F. Microwave-assisted extraction of pectin from cocoa peel. *International Conference on Agriculture, Environment, and Food Security*. Medan, **2018**, Vol.122, 1–7. DOI: [10.1088/1755-1315/122/1/012079](https://doi.org/10.1088/1755-1315/122/1/012079)
11. Chan Siew-Yin, Choo Wee-Sim. Effect of extraction conditions on the yield and chemical properties of pectin from cocoa husks. *Food Chem.*, **2013**, Vol.141(4), 3752–3758. DOI: [10.1016/j.foodchem.2013.06.097](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.06.097)
12. Maneerat N., Tangsuphoom N., Nitithamyong A. Effect of extraction condition on properties of pectin from banana peels and its function as fat replacer in salad cream. *J. Food Sci. Technol.*, **2017**, Vol.54, 386–397. DOI: [10.1007/s13197-016-2475-6](https://doi.org/10.1007/s13197-016-2475-6)

13. Zheng X., Yin F., Liu Ch., Xu X. Effect of Process Parameters of Microwave Assisted Extraction (MAE) on Polysaccharides Yield from Pumpkin. *J. Northeast Agric. Univ.*, **2011**, Vol.18, 79–86. DOI: [10.1016/S1006-8104\(12\)60014-2](https://doi.org/10.1016/S1006-8104(12)60014-2)
14. Jandosov J., Alavijeh M., Sultakhan Sh., Baimenov A., Bernardo M., Sakipova Z., Azat S., Lyubchik S., Zhylybayeva N., Naurzbayeva G., Mansurov Z., Mikhalovsky S., Berillo D. Activated Carbon/Pectin Composite Enterosorbent for Human Protection from Intoxication with Xenobiotics Pb(II) and Sodium Diclofenac. *Mol.*, **2022**, Vol.27(7), 2296. DOI: [10.3390/molecules27072296](https://doi.org/10.3390/molecules27072296)
15. Umoren S. A., Obot I. B., Madhankumar A., Gasem Z. M. Performance evaluation of pectin as ecofriendly corrosion inhibitor for X60 pipeline steel in acid medium: Experimental and theoretical approaches. *Carbohydr. Polym.*, **2015**, Vol.124, 280–291. DOI: [10.1016/j.carbpol.2015.02.036](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.02.036)

OXIDATION OF 4-METHYLPYRIDINE ON V-Cr-O CATALYST

N.A. Buzayev^{1*}, K.A. Kadirbekov¹, D.K. Tolemisova², G.S. Basbayeva¹¹A.B. Bekturov Institute of Chemical Science, Almaty, Kazakhstan²Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan*E-mail: buzayev.n@gmail.com

Abstract. Isonicotinic acid derivatives are used in the development of new antibacterial agents, active ingredients in pesticides and herbicides. In addition, isonicotinic acid is a precursor for the synthesis of isoniazid, one of the most effective anti-TB drugs. Considering the importance of isoniazid in the treatment of tuberculosis, improving methods of synthesizing isonicotinic acid has a direct impact on the availability and cost of this life-saving drug. *The goal* of this work was to investigate the efficiency of V-Cr-O catalyst in the oxidation of 4-methylpyridine to produce isonicotinic acid, to study its composition and properties. *Research methods.* Methods of chemical analysis, scanning electron microscope (SEM), Raman spectroscopy were applied. *Results and Discussion.* In this work, the processes of isonicotinic acid synthesis by oxidation of 4-methylpyridine on the V-Cr-O catalyst were studied. Analysis of the obtained results showed that with an increase in the water feed, there is a general tendency towards a decrease in the conversion of 4-methylpyridine at all temperatures. For example, at a temperature 300°C, the degree of conversion drops from 91.72% at 1.79 g/h to 84.20% at 6.6 g/h. The yield of isonicotinic acid increases as the amount of water rises, reaching its peak at 47.46% with a temperature of 360°C and a water supply of 6.6 g/h. In contrast, the minimum yield is only 15.27% at 280°C with a water supply of 1.79 g/h. This highlights the positive correlation between water supply and yield, especially at higher temperatures.

Key words: isonicotinic acid, 4-methylpyridine, oxidation; vanadium catalyst, Pechini method.

<i>Buzayev Nurdaulet Amanzholuly</i>	<i>PhD student, e-mail: buzayev.n@gmail.com</i>
<i>Kadirbekov Kairat Adyrbekovich</i>	<i>Doctor of Chemical Sciences, Professor, e-mail: kkairati@mail.ru</i>
<i>Tolemisova Dinara Kashkynbaykyzy</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences, senior lecturer, e-mail: mailto:tolemisova@mail.ru</i>
<i>Basbayeva Gulsara Serikkyzy</i>	<i>PhD student, e-mail: basbayevag@gmail.com</i>

Citation: Buzayev N.A., Kadirbekov K.A., Tolemisova D.K., Basbayeva G.S. Oxidation of 4-methylpyridine on V-Cr-O catalyst. *Chem. J. Kaz.*, **2024**, 3(87), 114-123. DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-3.2710-1185.37>

1. Introduction

Over the years, water quality has deteriorated mainly due to anthropogenic. The oxidation of 4-methylpyridine (4-MP) is essential for producing isonicotinic acid, a precursor for various pharmaceuticals, including anti-tuberculosis drugs [1]. Vanadium oxide-based catalysts, especially those modified with chromium oxides, have shown promising activity and selectivity in this reaction [2-4]. The V-Cr-O catalytic system efficiently oxidizes 4-MP, leveraging the combined effects of vanadium and chromium oxides to enhance overall catalytic performance [5-7].

Research has shown that adding chromium to vanadium oxide catalysts improves the dispersion of active sites and increases the catalyst's thermal stability [8]. This modification results in a more robust catalytic system that maintains high activity over extended periods [9]. The unique properties of V-Cr-O catalysts, particularly their ability to selectively oxidize 4-MP to isonicotinic acid, make them highly suitable for industrial applications.

In this study, we will investigate the catalytic performance of V-Cr-O catalysts in the oxidation of 4-methylpyridine. We will explore how different reaction parameters, such as temperature and reactant concentration, affect the yield and selectivity of the desired product. To achieve this, we will conduct detailed catalytic tests and use techniques like Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), and thermal analysis (TG-DSC). This approach will help us gain a deeper understanding of the relationship between structure and catalytic activity.

2. Experimental part

The catalytic systems were synthesized using the Pechini method [10-13]. The V:Cr:CA ratio was maintained at 1:1:10 throughout the preparation process. All chemicals were of analytical grade and used as received without further purification. 10 mole of citric acid (CA) was dissolved in 100 ml of distilled water in a 500 ml beaker, with the mixture being stirred at 70°C until the citric acid was completely dissolved. Subsequently, 1 mole each of $\text{VOSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were added to the solution. After ensuring complete dissolution, 10 mole of ethylene glycol (EG) with CA:EG 1:1 ratio was introduced. The mixture was then heated to 90°C to evaporate excess moisture. The resulting resin was then dried at 120°C for a duration of 12 hours. The dried product was then subjected to heating at 400°C for 4 hours, followed by calcination at 800°C for 4 hours to obtain the final catalyst.

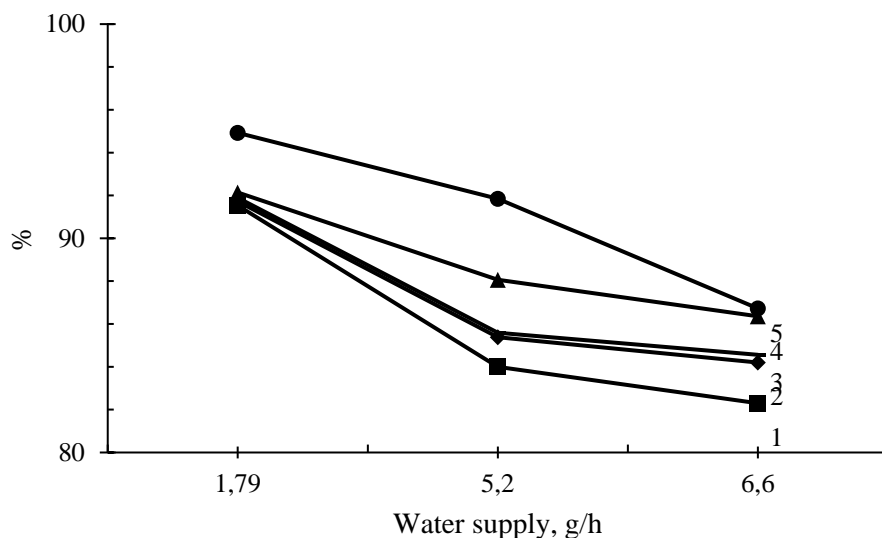
Products of the reaction were collected in airlift-type scrubbers irrigated with water. Chromatographic analysis of oxidation products of 4-methylpyridine was performed using the "Cvet-106" chromatograph. Isonicotinic acid was detected using a "pH-150MI" pH meter and titrated with KOH. The samples' structure was analyzed using a Raman spectrometer called Solver Spectrum (NT-MDT company). Images of the catalyst surface morphology were obtained using a

Quanta 3D 2001 scanning electron microscope. The thermal stability of the catalyst was analyzed using a Thermo gravimetric analyzer (TGA) SKZ1053.

3. Results and Discussion

The test results of individual V-Cr-O catalyst in the oxidation of 4-methylpyridine are shown in Figures 1 and 2.

The Fig. 1 shows how the amount of water affects the conversion rate of 4-methylpyridine at five different temperatures. Across all temperatures, the conversion rate decreases as the water supply increases, suggesting that more water reduces conversion efficiency. Interestingly, while all temperatures exhibit this decline, the higher temperatures tend to maintain slightly better conversion rates than the lower ones.



1 – 280°C, 2 – 300°C, 3 – 320°C, 4 – 340°C, 5 – 360°C.

Fig. 1. Effect of temperature and water supply rate on 4-methylpyridine conversion

For instance, at 340°C (4), the conversion starts at 92.86% with 1.79 g/h and only falls to 86.36% when the water supply increases to 6.6 g/h, showing a moderate decline. In contrast, at 280°C, the conversion rate drops more sharply, from about 91.53% at 1.79 g/h down to 82.30% at 6.6 g/h. This indicates that lower temperatures experience a more significant impact from increased water.

The Fig. 2 illustrates the relationship between the water supply and the yield of isonicotinic acid across five different temperatures. As the water consumption increases, there is a general trend of increasing yields for isonicotinic acid at all temperatures. At temperature 280°C, the yield remains relatively constant at about 15-20% regardless of the amount of water. At Temperatures 300°C and 320°C, the yield of isonicotinic acid increases slightly from 20.73% to 22.91% and

24.00% to 24.55% respectively, as the water supply increases from 1.79 g/h to 5.2 g/h. Then, the yield increases sharply to 36.55% and 39.81% respectively, as the water feed rate increases to 6.6 g/h. At 340°C, the yield of isonicotinic acid starts at 27.27% with a water feed rate of 1.79 g/h and goes up to 44.18% at 6.6 g/h. At 360°C, it begins at 28.91% and increases to over 47.46% with the same water feed rate.

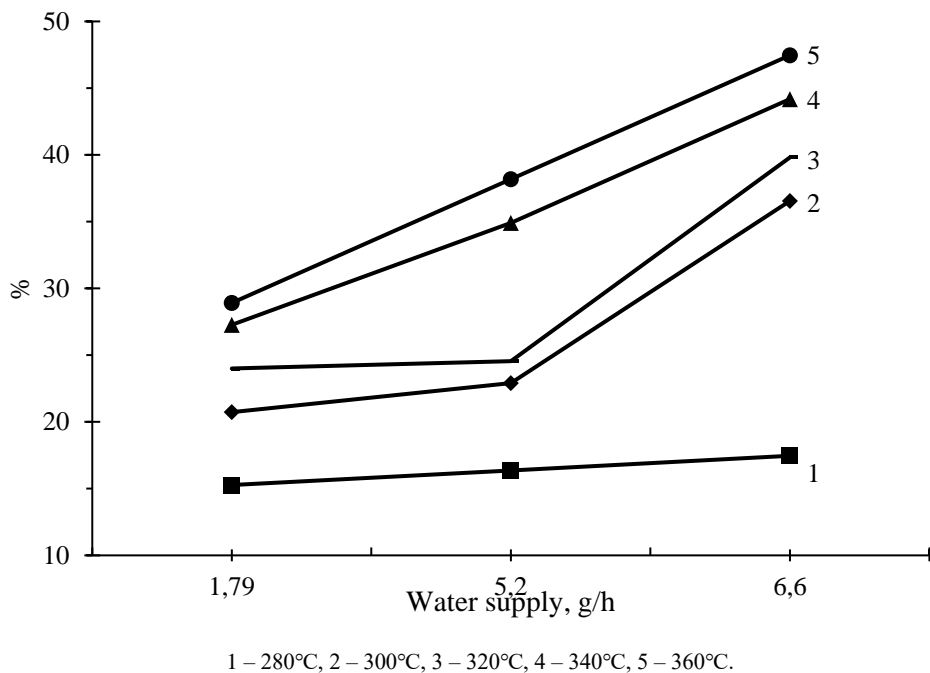


Fig. 2. Effect of temperature and water supply rate on isonicotinic acid yield

Raman spectroscopy analysis. A typical Raman spectrum of V-Cr-O catalyst confirms vanadium oxide presence in the catalyst framework with a strong peak observed near 1000 cm^{-1} [14,15], which correspond to the vibrational stretching modes of V=O bond. Other relatively weak peaks found between 800 cm^{-1} and 600 cm^{-1} which are attributed to the symmetric and asymmetric stretching vibrations of the Cr-O bonds [16], that affirm the presence of chromium oxides. These results were consistent with the observations of Weckhuysen and Wachs [17], who also reported such bands in the Raman spectra of supported chromium oxide, thus confirming that both vanadium and chromium oxides were successfully synthesized and integrated in V-Cr-O catalyst as expected.

Such considerations and the absence of more peaks indicate the high quality of the catalyst and almost absolute lack of by another phases or impurities, which stem from controlled synthetic procedures and appropriate distribution of the metal oxides within the catalytic matrix. Overall, the data obtained from the Raman spectra provides useful information concerning the molecular

configuration and composition of the V-Cr-O catalyst including the content of metal oxides of expected types and the vibrational modes associated with them.

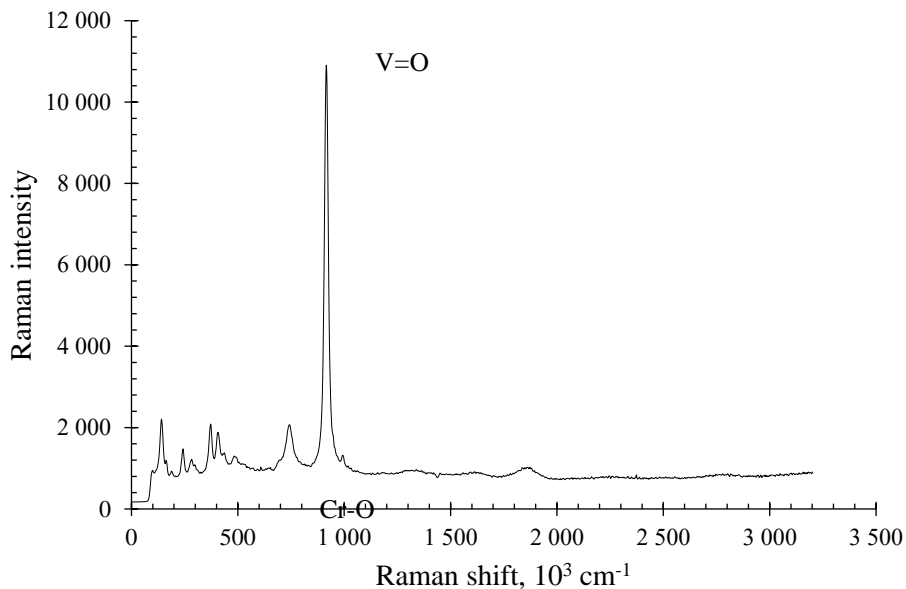


Fig. 3. Raman spectra of synthesized V-Cr-O catalyst

SEM analysis. To examine the morphology of the obtained V-Cr-O catalyst, scanning electron microscopy analysis was used. In Fig. 4, we can see sample particles with non-uniform sizes. The SEM images reveal particles with varying sizes and irregular shapes, showcasing a complex surface structure. Some particles appear flaky or layered, while others are more compact and dense. The particles range from approximately 200 nm to 500 nm.

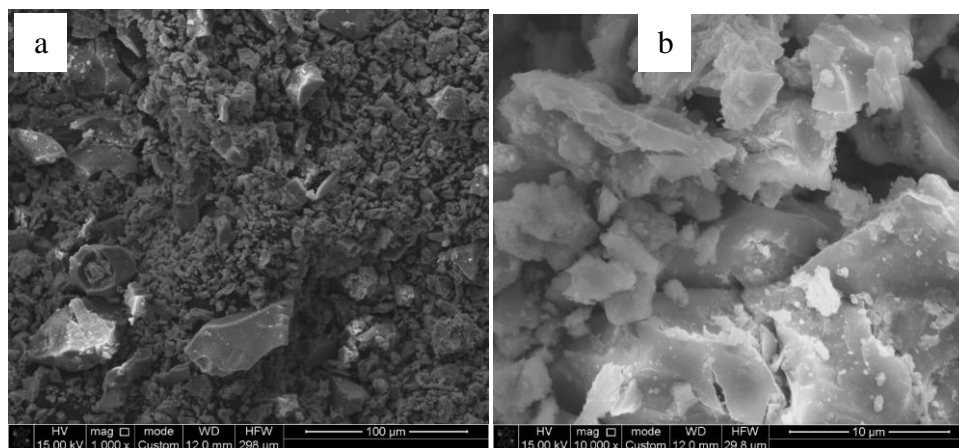


Fig. 4. SEM images of V-Cr-O catalyst: a – 1 000x, b – 10 000x

This variation in particle size and morphology suggests a heterogeneous sample, which could influence the catalyst's surface area and reactivity. The presence of both smooth and rough surfaces may indicate different phases or compositions within the sample. Notably, the absence of distinct shapes like spheres or needles indicates that the V-Cr-O catalyst particles are amorphous and lack a well-defined crystalline structure.

XRD analysis. XRD analysis of the V-Cr-O catalyst was performed, and the results are shown in the Fig. 5. The XRD patterns reveal several distinct peaks, indicating the crystalline nature of the sample. The diffraction peaks of the V-Cr-O catalyst closely match standard vanadium and chromium oxide peaks. Only 2 peaks were observed that correspond to chromium vanadate CrVO_4 (84-1740) and vanadium oxide V_2O_5 (77-2415). In the case of vanadium oxide, the peaks correspond to the orthorhombic phase. Similarly, the peaks for chromium oxide are indexed for rhombohedral phase.

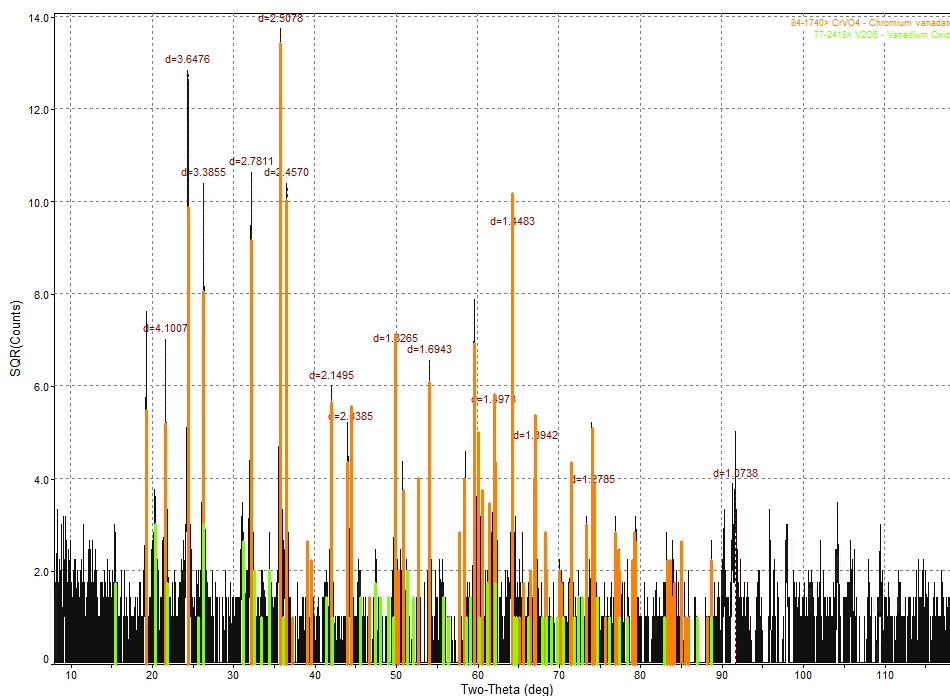


Fig. 5. XRD pattern of V-Cr-O catalyst

From the patterns, it is also noticed that V-Cr-O catalyst consists of been V_2O_5 as the dominant phase along with CrVO_4 phase as well. No extra peaks referred to some impurities were noticed thereby indicating the sample was pure since no other impurities were present. The shape of the peaks demonstrated the high crystallinity of the V-Cr-O catalyst.

TG-DTG analysis. The V-Cr-O catalyst was qualitatively characterized using thermal techniques, as presented in the Fig. 6. The experiments were done employing nitrogen as carrier gas. The TG-DTG curves indicate the thermal stability and thermal decomposition of the V-Cr-O catalyst. From the DTG curve it is seen quite a number of endothermic and exothermic effects:

Initial Mass Loss: From the TGA curves there is initial loss of mass up to approximately 10 minutes and results in mass reduction of about 10%. This initial loss is due to the removal of adsorbed water or other volatile components.

Major Decomposition Step: The mass loss is most pronounced between 10 and 20 minutes after which around 30% of the total mass is lost. This step has a sharp endothermic interfaced about 10 minutes promoting mass loss correlating with decomposition of V-Cr-O structural compounds.

Stabilization: The mass loss reaches an apparent plateau after 23 minutes, revealing that the major decomposition processes have been completed.

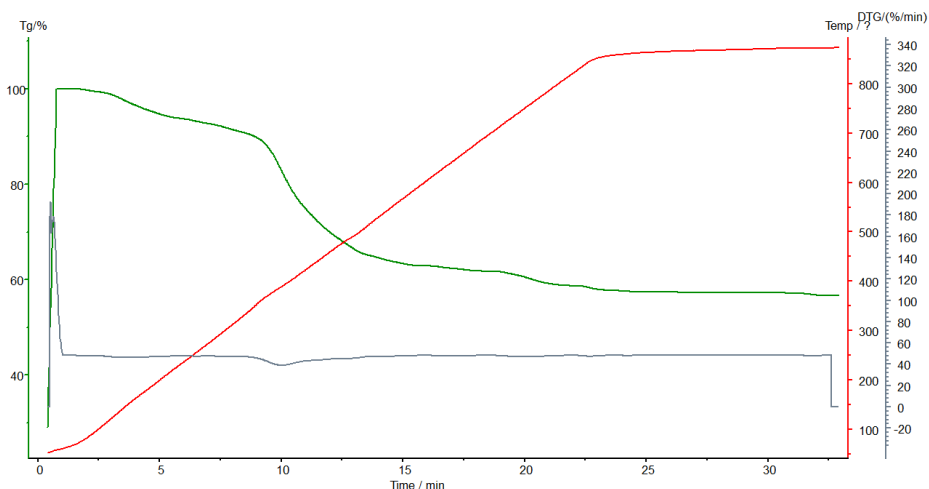


Fig. 5. TG-DTG curves of V-Cr-O catalyst

4. Conclusion.

The analysis shows that increasing water supply reduces the conversion efficiency of 4-methylpyridine at all temperatures. However, higher temperatures lessen this decline, with only a moderate drop at 340°C compared to a sharper decrease at 280°C. Higher water supply generally boosts the yield of isonicotinic acid, particularly at elevated temperatures. At 280°C, the yield stays steady at around 15-20%. However, it rises more noticeably at 300°C, 320°C, 340°C, and 360°C, reaching over 47.46% at 360°C with increased water. Raman spectroscopy confirms that the V-Cr-O catalyst was successfully synthesized, with vanadium and chromium oxides well integrated into the structure. The SEM analysis of the V-Cr-O catalyst shows that the sample is quite mixed, with particles ranging in size from about 200 nm to 500 nm and having different shapes and surface

textures. Interestingly, there aren't any clear shapes like spheres or needles, which suggests that the particles are amorphous and don't have a well-defined crystalline structure. The XRD analysis of the V-Cr-O catalyst shows that the sample is highly crystalline, mainly made up of vanadium oxide (V_2O_5) and chromium vanadate ($CrVO_4$). The absence of any extra peaks suggests the catalyst is very pure, with little to no impurities and unwanted phases. The TG-DTG analysis of the V-Cr-O catalyst shows that it has decent thermal stability. After about 23 minutes, the mass loss levels off, which means the remaining material is stable and won't degrade much further.

Funding: The work was carried out at the A.B. Bekurov Institute of Chemical Sciences under the program of targeted funding of scientific research for 2022-2024, implemented by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan, under project No. BR18574042 "Innovative methods of synthesis and technologies for obtaining functional inorganic and organic substances and materials from natural and technogenic raw materials"

Acknowledgements: The authors would like to express their gratitude to the "National Nanotechnological open-type Laboratory" for their support in obtaining SEM and Raman spectroscopy data. We also appreciate the assistance of the A.B. Bekurov Institute of Chemical Sciences in recording the TG-DTG and X-ray diffraction spectra.

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

4-МЕТИЛПИРИДИНДІ V-Cr-O КАТАЛИЗАТОРЫНДА ТОТЫҚТЫРУ

Н.А. Бузаяев^{1}, Қ.А. Қадырбеков¹, Д.Қ. Төлемісова¹, Г.С. Басбаева¹*

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

²*Алматы Технологиялық Университеті, Алматы, Қазақстан*

**E-mail: buzayev.n@gmail.com*

Түйіндеме. Изоникотин қышқылының туындылары жаңа бактерияға қарсы агенттер мен пестицидтер мен гербицидтердің белсенді ингредиенттерін жасауда қолданылады. Сонымен қатар, изоникотин қышқылы туберкулезге қарсы ең тиімді препараттардың бірі болып табылатын изониазид синтезінің прекурсоры болып табылады. Туберкулезді емдеуде изониазидтің маңыздылығын ескере отырып, изоникотин қышқылын синтездеу әдістерін жетілдіру осы өмірлік маңызды препараттың қолжетімділігі мен құнына тікелей әсер етеді. Жұмыстың мақсаты изоникотин қышқылын алу үшін 4-метилпиридинді тотығуда V-Cr-O катализаторының тиімділігін анықтау және оның құрамы мен қасиеттерін зерттеу. *Зерттеу әдістері.* Химиялық талдау әдістері, сканерлеуші электронды микроскоп (СЭМ) және Раман спектроскопиясы қолданылды. *Нәтижелер мен талқылаулар.* Бұл жұмыста 4-метилпиридиннің V-Cr-O катализаторында тотығуы арқылы изоникотин қышқылының синтезделу процестері зерттелді. Алынған нәтижелерді талдау сумен қамтамасыз етудің жоғарылауымен барлық температурада 4-метилпиридиннің конверсиясының төмендеуіне жалпы тенденция бар екенін көрсетті. Осылайша, 300°C температурада конверсия дәрежесі 1.79 г/сағ кезінде 91.72%-дан 6.6 г/сағ кезінде 84.20%-ға дейін төмендейді. Изоникотин қышқылының шығымы судың мөлшері артқан сайын артып, 360°C температурада және 6.6 г/сағ су беру кезінде 47.46% шыңға жетеді. Керісінше, ең төменгі өнімділік 280°C температурада тек 15.27% және сумен қамтамасыз ету 1.79 г/сағ. Бұл әсіресе жоғары температурада су беру мен шығым арасындағы оң корреляцияны көрсетеді.

Түйін сөздер: изоникотин қышқылы, 4-метилпиридин, тотығу; ванадий катализаторы, Печини әдісі.

<i>Бузаев Нурдаулет Аманжолулы</i>	<i>Докторант</i>
<i>Қадырбеков Қайрат Адырбекович</i>	<i>Химия ғылымдарының докторы, профессор</i>
<i>Төлемісова Динара Қашқынбайқызы</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты, аға оқытушы</i>
<i>Басбаева Гүлсара Серікқызы</i>	<i>Докторант</i>

ОКИСЛЕНИЕ 4-МЕТИЛПИРИДИНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ V-Cr-O

Н.А. Бузаев^{1}, К.А. Кадирбеков¹, Д.К. Толемисова², Г.С. Басбаева¹*

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

² *Алматинский Технологический университет, Алматы, Казахстан*

*E-mail: buzayev.n@gmail.com

Резюме. Производные изоникотиновой кислоты используются при разработке новых антибактериальных средств, действующих веществ в пестицидах и гербицидах. Кроме того, изоникотиновая кислота является предшественником для синтеза изониазида — одного из самых эффективных противотуберкулезных препаратов. Учитывая важность изониазида в лечении туберкулеза, совершенствование методов синтеза изоникотиновой кислоты напрямую влияет на доступность и стоимость этого жизненно важного препарата. Целью данной работы было исследование эффективности катализатора V-Cr-O в окислении 4-метилпиридина с получением изоникотиновой кислоты, изучение его состава и свойств. *Методы исследования.* Применялись методы химического анализа, сканирующий электронный микроскоп (СЭМ), Рамановская спектроскопия. *Результаты и обсуждение.* В данной работе изучены процессы синтеза изоникотиновой кислоты окислением 4-метилпиридина на катализаторе V-Cr-O. Анализ полученных результатов показал, что с увеличением подачи воды наблюдается общая тенденция к снижению конверсии 4-метилпиридина при всех температурах. Так, при температуре 300°C степень конверсии падает с 91.72% при 1.79 г/ч до 84.20% при 6.6 г/ч. Выход изоникотиновой кислоты увеличивается с ростом количества воды, достигая пика в 47.46% при температуре 360°C и подаче воды 6.6 г/ч. Напротив, минимальный выход составляет всего 15.27% при 280°C и подаче воды 1.79 г/ч. Это подчеркивает положительную корреляцию между подачей воды и выходом, особенно при более высоких температурах.

Ключевые слова: изоникотиновая кислота, 4-метилпиридин, окисление; ванадиевый катализатор, метод Печини.

<i>Бузаев Нурдаулет Аманжолулы</i>	<i>Докторант</i>
<i>Қадырбеков Қайрат Адырбекович</i>	<i>Доктор химических наук, профессор</i>
<i>Төлемісова Динара Қашқынбайқызы</i>	<i>Кандидат химических наук, ст. преподаватель</i>
<i>Басбаева Гүлсара Серікқызы</i>	<i>Докторант</i>

References

- Vorobyev P. B., Saurambaeva L. I., Mikhailovskaya T. P., Yugai O. K., Serebryanskaya A. P., Shlygina I. A. Vapor phase oxidation of β -picoline to nicotinic acid on V₂O₅ and modified vanadium oxide catalysts. *Russian J. of Applied Chem.*, **2014**, 87(7), 894-901. <https://doi.org/10.1134/S1070427214070076>
- Heinz D., Hoelderich W., Krill S., Bock W., Huthmachery K. V₂O₅/TiO₂ Catalysts for the Vapor-Phase Oxidation of β -Picoline: Influence of the TiO₂-Carrier. *J. Cat.*, **2000**, 192, 1-10. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2658>
- Mikhailovskaya T. P., Vorobyev P. B., Kurmakyzy R., Chukhno N. I. Partial oxidation of 2-methylpyridine on binary V-Ti-O and V-Al-O catalysts. *Chem. J. of Kazakhstan*, **2014**, 1, 167-174.
- Popova G. Y., Andrushkevich T. V., Chesalov Y. A., Ovchinnikova E. V. Mechanism of β -picoline oxidation to nicotinic acid on V-Ti-O catalyst as studied by in situ FTIR. *Reaction Kinetics and Cat. Letters*, **2006**, 87, 387-394. <https://doi.org/10.1007/s1144-006-0047-x>

5. Andrushkevich T. V., & Ovchinnikova E. V. Gas Phase Catalytic Oxidation of β -Picoline to Nicotinic Acid: Catalysts, Mechanism and Reaction Kinetics. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, **2012**, 54(3), 399-436. <https://doi.org/10.1080/01614940.2012.665670>
6. Mikhailovskaya T. P. Oxide vanadium-titanium catalyst for the partial oxidation of 4-methylpyridine to isonicotinic acid *Chem. J. of Kazakhstan*, **2011**, 1, 45-52.
7. Wang L., Zhang H. B., Hu R., Ge H. Q., Song Y. H., Yang G. Q., Li Y., Liu Z. T., Liu Z. W. Bridging the structural gap of supported vanadium oxides for oxidative dehydrogenation of propane with carbon dioxide. *EES Catalysis*, **2024**, 2, 123-134. <https://doi.org/10.1039/D4EY00094C>
8. Mikhailovskaya T. P., Vorobyev P. B., Kadirbekov K. A., & Kurmakyzy R. Catalytic activity of vanadium oxide catalysts modified by Ti, Sn, Zr oxides in the partial oxidation of 4-methylpyridine. *Chem. J. of Kazakhstan*, **2020**, (2), 67-74.
9. Vorobyev P., Mikhailovskaya T., Yugay O., Serebryanskaya A., Chukhno A., Imangazy N. Catalytic Oxidation of 4-Methylpyridine on Modified Vanadium Oxide Catalysts. *Iranian J. of Chem. & Chem. Engineering - International Eng. Edit.*, **2018**, 37(3), 81-89.
10. Lin J., Yu M., Lin C., Liu X. Multiform oxide optical materials via the versatile Pechini-type sol-gel process: synthesis and characteristics. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 5835-5845.
11. Pechini M.P. US Patent No. 3,330,697.
12. Lee H., Hong M., Bae S., Lee H., Park E., Kim K. A novel approach to preparing nano-size Co₃O₄-coated Ni powder by the Pechini method for MCFC cathodes. *J. of Mat. Chem.*, **2003**, 13(10), 2626-2632. <https://doi.org/10.1039/B303980C>
13. Lin J., Yu M., Lin C., Liu X. Multiform oxide optical materials via the versatile Pechini-type sol-gel process: synthesis and characteristics. *The J. of Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 5835-5845. <https://doi.org/10.1021/jp070062c>
14. Weckhuysen B. M., Wachs I. E. Raman spectroscopy of supported chromium oxide catalysts. Determination of chromium—oxygen bond distances and bond orders. *J. of the Chem. Society, Faraday Transactions*, **1996**, 92(11), 1969-1973. <https://doi.org/10.1039/FT9969201969>
15. Hardcastle F. D., Wachs I. E. Raman spectroscopy of chromium oxide supported on Al₂O₃, TiO₂ and SiO₂: a comparative study. *J. of Molecular Cat.*, **1988**, 46, 173-186. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(88\)85092-2](https://doi.org/10.1016/0304-5102(88)85092-2)
16. Chen C. L., Lin J. H. Effects of Alloying Elements and Mechanical Alloying on Characteristics of WVTaTiCr Refractory High-Entropy Alloys. *Mat.*, **2023**, 16(18), 6194. <https://doi.org/10.3390/ma16186194>
17. Method and process for synthesis of tulamycin and tulamycin phosphate. CNIPA Document No. 20369634. **2020-04-14**.

SYNTHESIS OF NEW FRAMEWORK PHOSPHONATES BY THE INTERACTION OF 2-ETHOXYVINYL DICHLOROPHOSPHONATE WITH 4-ETHYLRESORCINOL

A.V.Zalaltdinova¹, N.O.Appazov^{2,3*}, N.I.Akylbekov^{2,3}, R.A.Turmanov^{2,4}, M.I.Syzdykbayev²,
Y.M.Sadykova¹, A.S.Gazizov¹, A.R.Burilov¹

¹Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center,
Russian Academy of Sciences, Kazan, Russia

²Non-profit joint-stock company «Korkyt Ata Kyzylorda University», Kyzylorda, Kazakhstan

³“CNEC” LLP, Kyzylorda, Kazakhstan

⁴“DPS Kyzylorda” LLP, Kyzylorda, Kazakhstan

*E-mail: nurasar.82@korkyt.kz

Abstract: A simple, new and promising approach to obtaining previously unknown phosphorus-containing framework compounds by the developed original synthesis method is proposed. The proposed method is based on the condensation reaction of 2-ethoxyvinylphosphonic acid dichloride with resorcinol and its derivatives in toluene in the presence of trifluoroacetic acid. The article presents the results of a study of the reaction of 2-ethoxyvinyl dichlorophosphonate with 4-ethylresorcinol. It was found that this reaction results in the formation of a mixture of two regioisomers. The structure and construction of the obtained regioisomeric framework phosphonates were studied using ³¹P and ¹H NMR. The regioisomeric framework phosphonates obtained as a result of the reaction of vinylphosphonate with 4-ethylresorcinol were separated by acylation of the mixture with acetic anhydride, using as a medium and a reagent. One functionalized regioisomer was isolated as an individual product, which was white crystals with good solubility in acetone-water and DMSO mixtures. The structure and composition of the obtained regioisomer were confirmed by ¹H, ³¹P, ¹³C NMR, IR spectroscopy, mass spectrometry (MALDI) and elemental analysis. It was found that the reaction of 2-ethoxyvinyl dichlorophosphonate with 4-ethylresorcinol in the presence of an equimolar amount of trifluoroacetic acid in toluene resulted in the formation of a regioisomeric mixture of framework phosphonates in a 4:1 ratio. It was shown that acylation of this regioisomeric mixture with acetic anhydride allowed one of the regioisomers to be isolated individually.

Key words: framework phosphonates, 2-ethoxyvinylphosphonate, 4-ethylresorcinol, acylation, acetic anhydride, regioisomers.

Zalaltdinova Alena Vladimirovna

Candidate of chemical sciences;

E-mail: zalaltdinova.alena@iopc.ru

Appazov Nurbol Orynbasaruly

Candidate of chemical sciences, professor;

E-mail: nurasar.82@korkyt.kz

Akylbekov Nurgali Ikramovich

PhD, associate professor; E-mail: nurgali@korkyt.kz

Citation: Zalaltdinova A.V., Appazov N.O., Akylbekov N.I., Turmanov R.A., Syzdykbayev M.I., Sadykova Y.M., Gazizov A.S., Burilov A.R. Synthesis of new framework phosphonates by the interaction of 2-ethoxyvinyl dichlorophosphonate with 4-ethylresorcinol. *Chem. J. Kaz.*, **2024**, 3(87), 124-133. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-3.2710-1185.38>

<i>Turmanov Rakhymzhan Akhmethanovich</i>	<i>PhD; e-mail: turmanov_lab@korkyt.kz</i>
<i>Syzdykbayev Marat Izimhanovich</i>	<i>Candidate of chemical sciences; E-mail: marat.1980@mail.ru</i>
<i>Sadykova Yulia Mashutovna</i>	<i>Candidate of chemical sciences; E-mail: sadykova@iopc.ru</i>
<i>Gazizov Almir Sabirovich</i>	<i>Doctor of chemical sciences, professor; E-mail: agazizov@iopc.ru</i>
<i>Burilov Alexander Romanovich</i>	<i>Doctor of chemical sciences, professor; E-mail: burilov@iopc.ru</i>

СИНТЕЗ НОВЫХ КАРКАСНЫХ ФОСФОНАТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ 2-ЭТОКСИВИНИЛДИХЛОРОФОСФОНАТА С 4-ЭТИЛРЕЗОРЦИНОМ

А.В. Залатдинова¹, Н.О. Аппазов^{2,3}, Н.И. Акылбеков^{2,3}, Р.А. Турманов^{2,4}, М.И. Сыздыкбаев², Ю.М. Садыкова¹, А.С. Газизов¹, А.Р. Бурилов¹*

¹Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова, Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия

²НАО «Кызылординский университет имени Коркыт Ата», Кызылорда, Казахстан

³ТОО «СНЕС», Кызылорда, Казахстан

⁴ТОО «DPS Кызылорда», Кызылорда, Казахстан

*E-mail: nurasar.82@korkyt.kz

Резюме. Предлагается простой, новый и перспективный подход получения неизвестных ранее фосфорсодержащих каркасных соединений разработанным оригинальным методом синтеза. Предложенный метод основывается на реакции конденсации дихлорангидрида 2-этоксивинилфосфоновой кислоты с резорцином и его производными в толуоле присутствии трифторуксусной кислоты. В статье приведены результаты исследования реакции 2-этоксивинилдихлорфосфоната с 4-этилрезорцином. Найдено, что в результате проведения данной реакции происходит образование смеси двух региоизомеров. Структура и строение полученных региоизомерных каркасных фосфонатов изучены с помощью ЯМР ³¹P и ¹H. Региоизомерные каркасные фосфонаты, полученные в результате реакции винилфосфоната с 4-этилрезорцином разделены в результате ацилирования смеси уксусным ангидридом, с использованием в качестве среды и реагента. Выделены в индивидуальном виде один функционализированный региоизомер представляющий собой кристаллы белого цвета, имеющие хорошую растворимость в смеси ацетон-вода и ДМСО. Строение и состав полученного региоизомера подтверждены методами ЯМР ¹H-, ³¹P-, ¹³C-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (MALDI) и элементного анализа. Найдено, что реакция 2-этоксивинилдихлорфосфоната с 4-этилрезорцином в присутствии эквимольного количества трифторуксусной кислоты в толуоле приводит к образованию региоизомерной смеси каркасных фосфонатов в соотношении 4:1. Показано, что ацилирование этой региоизомерной смеси уксусным ангидридом позволяет выделить один из региоизомеров в индивидуальном виде.

Ключевые слова: каркасные фосфонаты, 2-этоксивинилфосфонат, 4-этилрезорцин, ацилирование, уксусный ангидрид, региоизомеры.

<i>Залатдинова Алена Владимировна</i>	<i>кандидат химических наук</i>
<i>Аппазов Нурбол Орынбасарулы</i>	<i>кандидат химических наук, профессор</i>
<i>Акылбеков Нурғали Икрамович</i>	<i>PhD, ассоциированный профессор</i>
<i>Турманов Рахымжан Ахметханович</i>	<i>PhD</i>
<i>Сыздыкбаев Марат Изимханович</i>	<i>кандидат химических наук</i>
<i>Садыкова Юлия Масхутовна</i>	<i>кандидат химических наук</i>

*Газизов Альмир Сабирович**доктор химических наук, профессор*

*Бурилов Александр Романович**доктор химических наук, профессор*

1. Введение

Одно из быстро прогрессирующих направлений органической химии посвящено трехмерным, пространственно организованным структурам, на которые возлагаются большие надежды, связанные с решением ряда проблем современной цивилизации на уровне высоких технологий – создание новых, эффективных, селективных гетерогенных, гомогенных катализаторов при помощи которых возможно создание энергосберегающих технологий и решение проблем «зеленой» химии [1-3]. Перспективными структурами в фундаментальном и прикладном аспектах являются фосфорорганические соединения каркасного строения с эндоциклическими связями фосфор-углерод [4]. Среди библиотеки фосфорсодержащих каркасных соединений, которые нашли применение в качестве лигандов в металлокомплексах в различных гомогенных каталитических процессах, лекарственных средств, являются производные 7-фосфа-1,3,5-триазаадамантана, а его аренрутениевые комплексы (РАРТА-С, РАРТА-В) обладают противоопухолевыми свойствами [5].

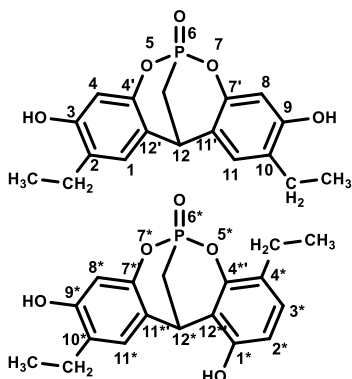
Простым, новым и перспективным подходом к получению неизвестных ранее фосфорсодержащих каркасных соединений, является оригинальный метод синтеза, разработанный исследователями лаборатории элементоорганического синтеза им А.Н. Пудовика ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН. Предложенный метод основывается на реакции конденсации дихлорангидрида 2-этоксивинилфосфоновой кислоты с резорцином и его производными в толуоле присутствии трифторуксусной кислоты, взятой в эквимольном количестве. Последующее развитие данного направления способствовало получению широкого ряда новых каркасных фосфонатов на основе разнообразных фенолов, таких как гидрохинон, 2-метил-3-метоксифенол, 2-нафтол, 2,7-нафталиндиол, 4-хлоррезорцин, 4-бромрезорцин и 2,3,5-триметилфенол и т.д. [6–10]. Ранее нами было показано, что взаимодействие 2-этоксивинилдихлорфосфоната с 4-метилрезорцином приводит к образованию смеси региоизомерных каркасных фосфонатов, разделить которую удалось в результате ее этилирования уксусным ангидридом [11].

В развитии этих исследований представляло интерес выяснить, каким образом скажется на синтетическом результате реакции замена метильной группы в 4 положении ароматического кольца атома резорцина на этильную группу.

2. Экспериментальная часть

Спектры ЯМР записаны на импульсивных спектрометрах ЯМР высокого разрешения Bruker Avance-400 (^1H , 399.93 МГц; ^{13}C , 100.57 МГц; ^{31}P , 161.90 МГц), Bruker Avance-500 (^1H , 500.13 МГц; ^{13}C , 125.76 МГц; ^{31}P , 202.46 МГц) и Bruker Avance-600 (^1H , 600.13 МГц; ^{13}C , 150.92 МГц; ^{31}P , 242.94 МГц) в d_6 -ДМСО, (45°C) или CDCl_3 (25°C). Химические сдвиги сигналов (^1H и ^{13}C) измерялись относительно остаточных сигналов растворителей d_6 -ДМСО или CDCl_3 , шкала δ относительно ТМС с использованием в качестве внутреннего стандарта сигналов остаточных протонов или ядер углерода ДМСО или CHCl_3 . Химический сдвиг сигнала фосфора (^{31}P) измерялся относительно сигнала внешнего стандарта H_3PO_4 . ИК спектры записаны на Фурье-спектрометре Vector-22 фирмы Bruker в интервале 400-4000 cm^{-1} . Образцы исследовались в таблетках с KBr. Масс-спектры матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (MALDI) получены на масс-спектрометре UltraFlex III TOF/TOF фирмы Bruker Daltonics. Измерения проводились в режиме положительной моды (фиксируются положительно заряженные ионы) в диапазоне $m/z = 100$ –5000. Лазер Nd: YAG, $\lambda = 355$ нм. Использовалась пластиковая и металлическая мишень. В качестве матриц применяли 2,5-дигидроксibenзойную кислоту (ДНВ) и *para*-нитроанилин (*p*-NA). Элементный анализ соединений выполнен на высокотемпературном двухреакторном C,H,N-анализаторе фирмы «Carlo-Erba» марки EA 1108. Содержание галогенов определяли по методу Шенигера. Количественный анализ фосфора в полученных соединениях проводили пиролизом в токе кислорода. Данные РСА получены на автоматическом дифрактометре Bruker Quest [графитовый монохроматор, $l(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, w -сканирование], $2\theta < 63.6^\circ$, $R_{\text{int}} = 0.129$. Было измерено 17532 отражений, из них 17505 независимых, число наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$ равно 11617, окончательные значения факторов расходимости R 0.0542, $wR2$ 0.1575, $\text{GOF} = 0.83$, число определяемых параметров 633.

2,10-Диэтил-3,9-дигидрокси-12H-6,12-метанодинбензо[d,g][1,3,2]диоксафосфоцин 6-оксид (3), 4,10-диэтил-1,9-дигидрокси-12H-6,12-метанодинбензо[d,g][1,3,2]диоксафосфоцин 6-оксид (4). К кипящему раствору 0.44 г (3.2 ммоль) 4-этилбензол-1,3-диола и 0.18 г (1.6 ммоль) трифторуксусной кислоты в 25 мл толуола прикапали 0.3 г (1.6 ммоль) 2-этоксивинилдихлорфосфоната в 5 мл толуола. Реакционную смесь кипятили 14 ч. Выпавший осадок отфильтровали и промыли водой, после перекристаллизовали из изопропилового спирта и высушили в вакууме до постоянной массы. Получили 0.41 г (74.5%) смеси соединений.

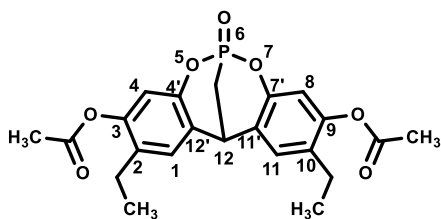


Выход 0.41 г (74.5%), порошок светло-желтого цвета, т.пл. >300 °С. Спектр ЯМР ^{31}P (242,94 МГц, d_6 -ДМСО, δ , м.д.): 13.9, 14.3. Спектр ЯМР ^1H (399.93 МГц, d_6 -ДМСО, δ , м.д, $J/\text{Гц}$): 1.07 (м, 12H, CH_3), 2.42 (м, 8H, $-\text{CH}_2-$), 2.57 (дд, 4H, $^2J_{\text{PH}}=16.5$, $^3J_{\text{HH}}=3.6$, CH_2P), 4.52 (дт, 1H, $^2J_{\text{PH}}=35.8$, $^3J_{\text{HH}}=3.5$, PCH_2CH), 5.06 (м, 1H, PCH_2CH), 6.41 (с, 2H, H-4,8), 6.43 (с, 1H, H-8*), 6.50 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$, H-3*), 6.93 (д, 1H, $^3J_{\text{HH}}=7.6$, H-2*), 7.14 (с, 2H, H-1,11), 7.18 (с, 1H, H-11*), 8.98 (с, 2H, OH), 9.56 (с, 2H, OH). ИК-спектр (в таблетках с KBr, $\nu/\text{см}^{-1}$): 1279 (P=O), 1426 (CH_2), 1618 ($\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$), 2871, 2932, 2972 (CH_3), 3384 (OH).

2,10-Диэтил-6-оксидо-12H-6,12-метанодинбензо[d,g][1,3,2]диоксафосфоцин-3,9-диил диацетат (5). К смеси 0.35 г (1.0 ммоль) структурных изомеров прилили 10 мл уксусного ангидрида. Реакционную смесь нагревали 24 ч при температуре 100 °С. Реакционную смесь упарили в вакууме водоструйного насоса. Образовавшийся белый осадок промыли диэтиловым эфиром, отфильтровали и высушили в вакууме до постоянной массы.

2,10-Диэтил-6-оксидо-12H-6,12-

Выход 0.29 г (67%), порошок белого цвета, т.пл. >300 °С. Спектр ЯМР ^{31}P (242.94 МГц, d_6 -ДМСО, δ , м.д.): 15.1. Спектр ЯМР ^1H (600.13 МГц, d_6 -ДМСО, δ , м.д, $J/\text{Гц}$): 1.10 (т, 6H, CH_3), 2.27 (с, 6H, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$), 2.41 (дт, 4H, $^2J_{\text{HH}}=13.9$, $^3J_{\text{HH}}=7.0$, $-\text{CH}_2-$), 2.80 (дд, 2H, $^2J_{\text{PH}}=16.4$, $^3J_{\text{HH}}=3.5$, CH_2P), 4.84 (д, 1H, $^3J_{\text{PH}}=35.5$, PCH_2CH), 6.86 (с, 2H, H-1,11), 7.52 (с, 2H, H-4,8). Спектр ЯМР ^{13}C (150.92 МГц, d_6 -ДМСО, δ , м.д, $J/\text{Гц}$): 14.6 (с, CH_3), 19.6 (д, $^1J_{\text{CP}}=109.9$, CH_2P), 21.0 (с, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$), 22.4 (с, $-\text{CH}_2-$), 113.3 (д, $^3J_{\text{CP}}=7.9$, C-4,8), 126.0 (д, $^3J_{\text{CP}}=11.1$, C-4',7'), 129.4 (с, C-2,10), 132.2 (с, C-1,11), 148.6 (с, C-3,9), 148.9 (д, $^2J_{\text{CP}}=7.0$, C-11',12'), 169.4 (с, C=O). ИК-спектр (в таблетках с KBr, $\nu/\text{см}^{-1}$): 1212 (P=O), 1465 (CH_2) 1618



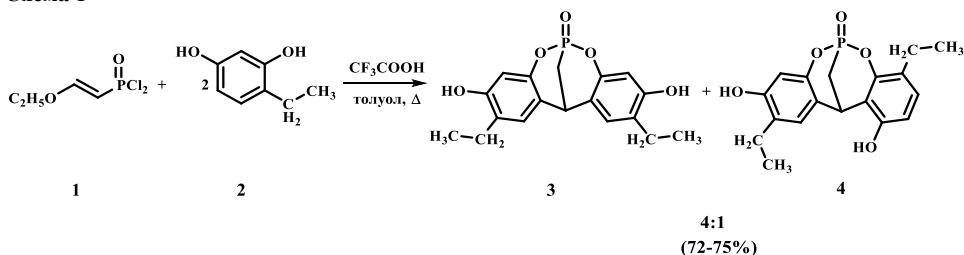
128

($C=C_{Ar}$), 1754 ($C=O$), 2938, 2973 (CH_3). Найдено (%): С 61.32, Н 5.33, Р 7.11. $C_{20}H_{19}O_7P$. Вычислено С 61.40, Н 5.39, Р 7.20. Масс-спектр (MALDI-TOF, m/z): 431 $[M+H]^+$, 453 $[M+Na]^+$, 861 $[2M+H]^+$.

3. Результаты и обсуждение.

Приводятся результаты исследования реакции 2-этоксивинилдихлорфосфоната **1** с 4-этилрезорцином **2** (схема 1). Найдено, что в результате проведения данной реакции происходит образование смеси двух региоизомеров **3** и **4** (схема 1). Важно отметить, что региоизомер **4** имеет несимметричное строение: арильные фрагменты ориентированы несимметрично относительно фосфорильной группы.

Схема 1

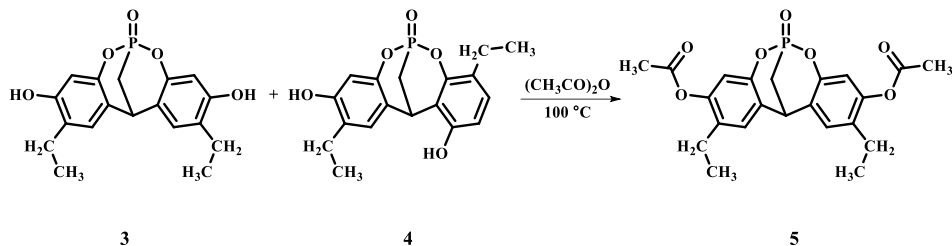


В спектре ЯМР ^{31}P смеси каркасных фосфонатов **3** и **4** присутствуют два сигнала в области 13–14 м.д. В спектре ЯМР 1H региоизомерных каркасных фосфонатов **3** и **4** присутствуют сигналы протонов метильных групп 1.04-1.10 м.д. и протоны метиленовых групп 2.39-2.47 м.д. в виде мультиплетов. Сигналы протонов метиленовых групп у атома фосфора, испытывающих спин-спиновое взаимодействие, проявляются дублетом дублетов 2.57 м.д. ($^3J_{PH}$ 3.6 Гц, $^2J_{PH}$ 16.5 Гц). Протоны метиновых групп проявляются в спектре в виде дублета триплетов 4.52 м.д. ($^2J_{PH}$ =35.8 Гц, $^3J_{HH}$ =3.5 Гц) и в виде мультиплета 5.06 м.д. Атомы протонов ароматического кольца (6.41 м.д.), (6.43 м.д.), (7.14 м.д.), (7.18 м.д.) проявляются в виде синглетов, а также в виде двух дублетов (6.50 м.д., $^3J_{HH}$ =7.6 Гц), (6.93 м.д., $^3J_{HH}$ =7.6 Гц). В виде двух синглетов при 9.56 и 9.58 м.д. проявляются сигналы протонов гидроксильных групп.

Региоизомерные каркасные фосфонаты **3** и **4**, полученные в результате реакции винилфосфоната **1** с 4-этилрезорцином **2**, удалось разделить в результате ацилирования этой смеси уксусным ангидридом, с использованием последнего в качестве среды и реагента. Таким образом, нами был выделен в индивидуальном виде один функционализированный региоизомер **5**, имеющий симметричное строение (схема 2). Функционализированный региоизомер **5** представляет собой кристаллы белого цвета, имеющие хорошую растворимость в смеси ацетон-вода и ДМСО. Строение и состав полученного региоизомера **5** подтверждены с

привлечением методов ЯМР ^1H -, ^{31}P -, ^{13}C -, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (MALDI) и элементного анализа.

Схема 2



Спектр ЯМР ^{31}P для соединения **5** содержит один сигнал в области 15 м.д. В спектре ЯМР ^1H региоизомера **5** наблюдаются сигналы протонов метильной группы, которые проявляются в виде триплета 1.10 м.д. и в виде синглета 2.27 м.д., метиленовой группы – в виде дублета триплетов 2.41 м.д. Протоны метиленовой группы у атома фосфора проявляются в виде дублета дублетов 2.80 м.д. ($^3J_{\text{PH}} 3.5$ Гц, $^2J_{\text{PH}} 16.4$ Гц). Сигналы метинового протона проявляется в спектре в виде дублета в области 4.84 м.д. ($^3J_{\text{PH}} 35.5$ Гц), протоны ароматической системы, представлены в виде двух синглетов 6.86 м.д. и 7.52 м.д.

В спектре ЯМР ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ региоизомера **5** сигналы атомов углерода метильных групп наблюдаются в виде синглетов при 14.6 м.д. и 22.4 м.д. соответственно. Атомы углерода, испытывающие спин-спиновое взаимодействие с ядром фосфора, проявляются в виде дублетов ($\delta_{\text{C}} 19.6$ м.д., $^1J_{\text{CP}}=109.9$ Гц), ($\delta_{\text{C}} 113.3$ м.д., $^3J_{\text{CP}}=7.9$ Гц), ($\delta_{\text{C}} 126.0$ м.д., $^3J_{\text{CP}}=11.1$ Гц) и ($\delta_{\text{C}} 148.9$ м.д., $^2J_{\text{CP}}=7.0$). Сигналы атомов углерода метиленовых групп (22.4 м.д.) и атомов углерода ароматического ядра (129.4 м.д.), (132.2 м.д.), (148.6 м.д.) проявляются в виде синглетов. Сигнал карбонильного атома углерода (168.7 м.д.) находится в слабом поле и проявляется в виде синглета.

В масс-спектре MALDI-TOF функционализированного региоизомера **5** присутствуют пики молекулярных ионов 431 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 453 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 861 $[2\text{M}+\text{H}]^+$. В ИК спектре полученного функционализированного региоизомера **5** присутствует полоса поглощения при 1756 см^{-1} соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы.

Окончательная структура соединения **5** подтверждена методом рентгеноструктурного анализа. Соединение **5** в кристалле симметрично и находится на плоскости зеркального отражения (Рисунок 1). Атом кислорода O2 разупорядочен по двум положениям. Длины связей фосфор-кислород составляют $1.450(4)\text{Å}$ с атомом O1 и $1.543(9)\text{Å}$ и $1.543(9)\text{Å}$ с разупорядоченными частями атома O2 соответственно. Этильный заместитель также разупорядочен по двум положениям, разворачиваясь либо внутрь молекулы, либо из нее. Угол между плоскостями бициклических фрагментов составляет 69.54° .

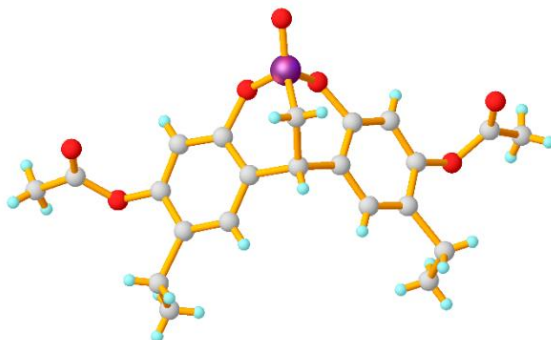


Рисунок 1 – Молекулярная структура соединения 5 в кристалле.

Кристаллическая упаковка образована за счет $\text{C}\cdots\text{O}$, связывающих молекулы в бесконечные ленты, и $\text{C}\cdots\pi$ взаимодействиями, связывающих ленты между собой (Рисунок 2). Кристаллы соединения 13: моноклинные, пространственная группа $P2_1/m$. Параметры элементарной ячейки: $a=5.6721(4)\text{\AA}$, $b=27.055(2)\text{\AA}$, $c=6.5563(4)\text{\AA}$, $\beta=97.091(2)^\circ$, $V=998.44(12)\text{\AA}^3$.

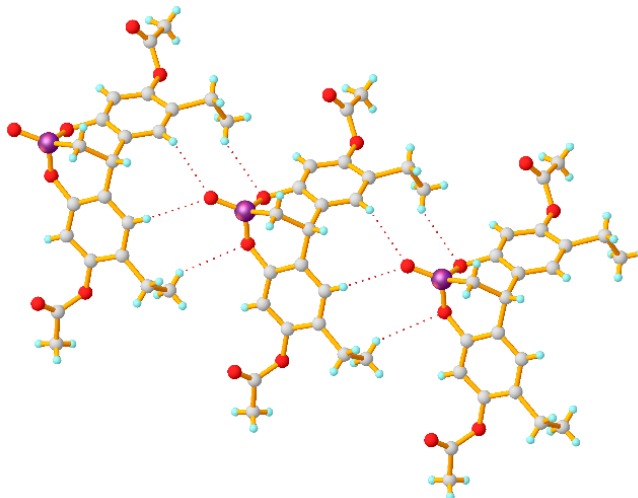


Рисунок 2 – Упаковка молекул в кристалле соединения 5.

4. Заключение

Таким образом, найдено, что реакция 2-этоксивинилдихлорфосфоната с 4-этилрезорцином в присутствии эквимолярного количества трифторуксусной кислоты в толуоле приводит к образованию региоизомерной смеси каркасных фосфонатов в соотношении 4:1. Показано, что ацилирование этой региоизомерной смеси уксусным ангидридом позволяет выделить один из региоизомеров имеющий симметричное строение в индивидуальном виде представляющий собой кристаллы белого цвета. Функционализированный региоизомер имеет хорошую

растворимость в смеси ацетон-вода и ДМСО. Структура и состав полученного региоизомера подтверждены методами ЯМР ^1H -, ^{31}P -, ^{13}C -, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (MALDI) и элементного анализа.

Благодарность. Авторы благодарят Коллективный спектро-аналитический Центр изучения строения, состава и свойств веществ и материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра "Казанского научного центра РАН" за техническую поддержку проведенных исследований.

Финансирование. Исследование профинансировано Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (Грант No. AP19677249). Данные PCA соединения получены в лаборатории Дифракционных методов исследования Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук в рамках финансирования за счет государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

Конфликт интересов: Конфликт интересов между авторами отсутствует.

2-ЭТОКСИВИНИЛДИХЛОРОСФОНАТТЫҢ 4-ЭТИЛРЕЗОРЦИНМЕН ӘРЕКЕТТЕСУІ АРҚЫЛЫ ЖАҢА КАРКАСТЫ ФОСФОНАТТАРДЫҢ СИНТЕЗІ

А.В.Залалтдинова¹, Н.О.Аппазов^{2,3}, Н.И.Ақылбеков^{2,3}, Р.А.Тұрманов^{2,4},
М.И.Сыдықбаев², Ю.М.Садыкова¹, А.С.Газизов¹, А.Р.Бурилов¹*

¹А.Е.Арбузов атындағы Органикалық және физикалық химия институты, «Ресей Ғылым академиясының Қазан ғылыми орталығы» Федералдық ғылыми орталығы, Қазан қ., Ресей

²«Қорқыт Ата атындағы Қызылорда университеті» КЕАҚ, Қызылорда, Қазақстан

³«СНЕС» ЖШС, Қызылорда, Қазақстан

⁴«DPS Қызылорда» ЖШС, Қызылорда, Қазақстан

*E-mail: nurasar.82@korkyt.kz

Түйіндеме. Белгісіз құрамында фосфоры бар қаңқалық қосылыстарды алудың қарапайым, жаңа және перспективті тәсілі әзірленген ерекше синтез әдісін қолдану ұсынылған. Ұсынылған әдіс 2-этоксивинилфосфон қышқылы дихлоридінің резорцинмен және оның толуолдағы туындыларымен үшфторсірке қышқылының қатысуымен конденсациялану реакциясына негізделген. Мақалада 2-этоксивинилдихлорфосфонаттың 4-этилрезорцинолмен реакциясын зерттеу нәтижелері берілген. Бұл реакция нәтижесінде екі региоизомер қоспасы түзілетіні анықталды. Алынған региоизомерлік қарқасты фосфонаттардың құрылымы мен құрамы ^{31}P және ^1H ЯМР көмегімен зерттелді. Винилфосфонаттың 4-этилрезорцинолмен әрекеттесуі нәтижесінде алынған региоизомерлі қарқасты фосфонаттар қоспасы сірке ангидридін орта және реагент ретінде пайдалана отырып ацилдеу арқылы бөлінді. Ацетон-су және ДМСО қоспасында жақсы ерігіштігі бар ақ кристалдар болып табылатын бір функционалданған региоизомер жеке түрінде алынды. Алынған региоизомердің құрылысы мен құрамы ЯМР ^1H -, ^{31}P -, ^{13}C -, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия (MALDI) және элементтік талдау арқылы расталды. Толуолдағы трифторсірке қышқылының эквимолярлы мөлшерінің қатысуымен 2-этоксивинилдихлорфосфонаттың 4-этилрезорцинмен әрекеттесуі 4:1 қатынасындағы қарқасты фосфонаттардың региоизомерлік қоспасының түзілуіне әкелетіні анықталды. Бұл региоизомерлі қоспаның сірке ангидридмен ацилденуі региоизомерлердің біреуін жеке түрінде бөліп алуға мүмкіндік беретіні көрсетілді.

Түйін сөздер: қарқасты фосфонаттар, 2-этоксивинилфосфонат, 4-этилрезорцинол, ацилдену, сірке ангидрид, региоизомерлер.

<i>Залалтдинова Алена Владимировна</i>	<i>химия ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Аппазов Нурбол Орынбасарұлы</i>	<i>химия ғылымдарының кандидаты, профессор</i>
<i>Акылбеков Нурғали Икрамович</i>	<i>PhD, қауымдастырылған профессор</i>
<i>Турманов Рахымжан Ахметханович</i>	<i>PhD</i>
<i>Сыздықбаев Марат Изимханович</i>	<i>химия ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Садыкова Юлия Масхутовна</i>	<i>химия ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Газизов Альмир Сабирович</i>	<i>химия ғылымдарының докторы, профессор</i>
<i>Бурилов Александр Романович</i>	<i>химия ғылымдарының докторы, профессор</i>

References

- Natarajan, N., Brenner, E., Sémeril, D., Matt, D., & Harrowfield, J. The Use of Resorcinarene Cavitands in Metal-Based Catalysis [Review]. *Eur. J. Org. Chem.*, **2017**, 6100-6113. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201700725>.
- Li, Z., Chen, Y., Zheng, C., Yin, Y., Wang, L., & Sun, X. Highly enantioselective aldol reactions catalyzed by reusable upper rim-functionalized calix[4]arene-based *<i>L</i>-proline organocatalyst in aqueous conditions [Article]. *Tetrahedron*, **2017**, *73*, 78-85. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2016.11.052>.*
- Klimochkin, Y., Shiryaev, V., & Leonova, M. Antiviral properties of cage compounds. New prospects [Review]. *Russ. Chem. Bull.*, **2015**, *64*, 1473-1496.
- Babouri, R., Traore, L., Bekro, Y., Matveeva, V., Sadykova, Y., Voronina, J.,...Piratt, J. Golden Face of Phosphine: Cascade Reaction to Bridgehead Methanophosphocines by Intramolecular Double Hydroarylation [Article]. *Org. Lett.*, **2019**, *21*, 45-49. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b03474>.
- Süss-Fink, G. Arene ruthenium complexes as anticancer agents [Review]. *Dalton transactions*, **2010**, *39*, 1673-1688. <https://doi.org/10.1039/b916860p>.
- Sadykova, Y., Knyazeva, I., Burilov, A., Pudovik, M., Dobrynin, A., Litvinov, I., & Sinyashin, O. An Unusual Reaction of 2-Ethoxyethylphosphonic Dichloride with Resorcinol and Its Derivatives: Synthesis of Bicyclic Phosphonates with Endocyclic P-C Bond. *Heteroat. Chem*, **2011**, *22*, 1-4. <https://doi.org/10.1002/hc.20646>.
- Sadykova, Y., Dalmatova, N., Voronina, Y., Burilov, A., Pudovik, M., & Sinyashin, O. Formation of phosphorus-containing cage structures in the reaction of 2-ethoxyvinylphosphonic acid dichloroanhydride with resorcinol and its derivatives [Article]. *Heteroat. Chem*, **2012**, *23*, 340-344. <https://doi.org/10.1002/hc.21022>.
- Sadykova, Y., Dalmatova, N., Nagimova, M., Voronina, Y., Burilov, A., Pudovik, M., & Sinyashin, O. Novel Naphthol-Based Bicyclic Phosphonates [Article]. *Heteroat. Chem*, **2014**, *25*, 55-59. <https://doi.org/10.1002/hc.21135>.
- Sadykova, Y., Voronina, Y., Burilov, A., & Pudovik, M. New Bicyclic Phosphonates with Benzyl Fragments [Article]. *Russ. J. Gen. Chem.*, **2018**, *88*, 140-142. <https://doi.org/10.1134/S1070363218010243>.
- Sadykova, Y., Dalmatova, N., Voronina, Y., Burilov, A., Pudovik, M., Mitrasov, Y., & Sinyashin, O. Modification of Bicyclic Phosphonates Based on Resorcinols and Its Derivatives via the Mannich Reaction [Article]. *Heteroat. Chem*, **2015**, *26*, 224-230. <https://doi.org/10.1002/hc.21252>.
- Sadykova, Y., Zalaltdinova, A., Trofimova, L., Burilov, A., & Pudovik, M. Reactions of 4-methyl- and 4,6-dimethylresorcinols with (2-ethoxyvinyl)phosphonic dichloride - synthesis of new regioisomeric cage phosphonates [Article]. *Chem. Heterocycl. Compd.*, **2019**, *55*, 1135-1138. <https://doi.org/10.1007/s10593-019-02591-6>

INVESTIGATION OF RARE AND RARE-EARTH ELEMENTS LEACHING PROCESSES FROM THE WEATHERING CRUST ORES OF THE KUNDYBAY DEPOSIT

*R.R. Tokpayev**, *T.N. Khavaza*, *Z.T. Ibraimov*, *E.B. Tassemem*,
B.B. Zhaksybay, *A.R. Ishkenov*, *M.K. Naurzybaev*

*Center of physical-chemical methods of research and analysis of al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Republic of Kazakhstan*

**E-mail: ibraimov.zair@mail.ru*

Abstract. *Introduction.* The weathering crust ore of the Kundybay deposit is a hard-enriched ore that contains such minerals as chertite, bastnesite, kaolinite, etc., which are embedded in the matrix structure of other silicate rocks. These minerals contain rare earth (RE) and rare earth elements (REE). The multi-component structure and dense packing of minerals in the aluminosilicate matrix of the ore make it difficult to be blocking out. Determination of the optimal ore blocking method in order to extract RE and REE is an urgent task for today. The purpose of this work is to develop an effective method of leaching RE, REE and "white soot" from the weathering crust ores of the Kundybay deposit. *Methods.* Processing with soluble ammonium, magnesium and aluminium salts will allow estimation of the state of RE and REE in the ore. The indicator of RE and REE blocking out during leaching with sodium hydroxide is the transfer of silica into solution, due to which RE and REE form their own hydroxides, which can be subsequently transferred into solution by acid treatment. Acid leaching with sodium pyrosulfite, hydrofluoric acid and sulfuric acid will allow the RE and REE to be immediately transferred into solution. *Results and Discussion.* The main characteristics of the Kundybay deposit weathering crust ore were determined, such as: silica content, moisture content, base metals, RE and REE. *Conclusion.* The degree of extraction of RE and REE by soluble salts of ammonium, magnesium and aluminium did not exceed 2%, which indicates the existence of RE and REE in the form of their own minerals. Leaching with sodium hydroxide showed low recovery of silica, with RE and REE remaining in a difficult-to-recover form. Leaching with a mixture of sodium pyrosulfite, hydrofluoric and sulfuric acids is a promising method for RE and REE recovery due to the complex effect of the components of this mixture.

Key words: weathering crust, leaching, sulfuric acid, hydrochloric acid, sodium hydroxide, silicon dioxide, rare and rare-earth metals.

Rustam Rishatovich Tokpayev

*PhD, Acting Associate Professor, Leading Scientific
Researcher, Acting Director of CPCMRA of al-Farabi
KazNU; E-mail: rustamtokpaev@mail.ru*

Tamina Narimanovna Khavaza

*PhD Candidate, Scientific Researcher;
E-mail: k.tamina@mail.ru*

Zair Tairovich Ibraimov

*PhD Candidate, Scientific Researcher; E-mail:
ibraimov.zair@mail.ru*

Citation: R.R. Tokpayev, T.N. Khavaza, Z.T. Ibraimov. Investigation of rare and rare-earth elements leaching processes from the weathering crust ores of the Kundybay deposit. *Chem. J. Kaz.*, 2024, 3(87), 134-144. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-3.2710-1185.39>

<i>Erasyl Bekbolatuly Tassemen</i>	<i>2nd course Master's student; E-mail: tassemenyerassyl@gmail.com</i>
<i>Bagashar Bakhytuly Zhaksybay</i>	<i>2nd course Master's student; E-mail: bagazhaksybay@gmail.com</i>
<i>Anvar Rahimovich Ishkenov</i>	<i>Candidate of chemical sciences, Leading Scientific Researcher; E-mail: en.ishkenov@gmail.com</i>
<i>Mikhail Kasymovich Nauryzbayev</i>	<i>Doctor of technical sciences., Professor, Chief Scientific Researcher; E-mail: nauryzbaev@cfhma.kz</i>

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ РУД КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КУНДЫБАЙ

Р.Р.Токпаев, Т.Н. Хаваза, З.Т. Ибраимов, Е.Б. Тасемен, Б.Б. Жақсыбай,
А.Р. Ишкенов, М.К. Наурызбаев*

*Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ имени аль-Фараби,
Алматы, Казахстан
E-mail: ibraimov.zair@mail.ru

Резюме. *Введение.* Руда коры выветривания месторождения Кундыбай является труднообогатимой рудой, в составе которой присутствуют такие минералы, как черчит, бастнезит, каолинит и др., которые вкраплены в матричную структуру других силикатных пород. Эти минералы содержат редкие (РЭ) и редкоземельные элементы (РЗЭ). Многокомпонентная структура и плотная упаковка минералов в алюмосиликатной матрице руды делают ее труднодоступной. Определение оптимального метода вскрытия данной руды с целью извлечения РЭ и РЗЭ является актуальной задачей на сегодняшний день. *Целью настоящей работы* является разработка эффективного метода выщелачивания РЭ, РЗЭ и «белой сажи» из руд коры выветривания месторождения Кундыбай. *Методы.* Обработка с растворимыми солями аммония, магния и алюминия позволит оценить состояние РЭ и РЗЭ в руде. Кислотное выщелачивание с пиросульфитом натрия, плавиковой и серной кислотами позволит сразу перевести РЭ и РЗЭ в раствор. *Результаты и обсуждение.* Определены основные характеристики руды коры выветривания месторождения Кундыбай, такие как: содержание кремнезёма, влаги, основных металлов, РЭ и РЗЭ. *Заключение.* Степень извлечения РЭ и РЗЭ растворимыми солями аммония, магния и алюминия не превысило 2%, что свидетельствует о существовании РЭ и РЗЭ в виде собственных минералов. Выщелачивание смесью, состоящей из пиросульфита натрия, плавиковой и серной кислот является многообещающим способом извлечения РЭ и РЗЭ благодаря комплексному воздействию компонентов данной смеси.

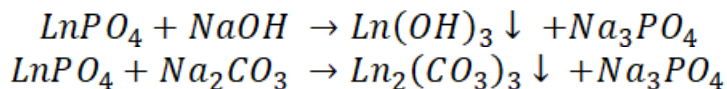
Ключевые слова: кора выветривания, выщелачивание, серная кислота, соляная кислота, гидроксид натрия, диоксид кремния, редкие и редкоземельные металлы.

<i>Рустам Ришатович Токпаев</i>	<i>PhD, ВНС, и.о. директора ЦФХМА КазНУ им. аль-Фараби</i>
<i>Тамина Наримановна Хаваза</i>	<i>постдокторант, НС</i>
<i>Заир Таирович Ибраимов</i>	<i>постдокторант, НС</i>
<i>Ерасыл Бекболатулы Тасемен</i>	<i>магистрант 2 курса</i>
<i>Бағашар Бахытулы Жақсыбай</i>	<i>магистрант 2 курса</i>
<i>Анвар Рахимович Ишкенов</i>	<i>кандидат химических наук, ВНС</i>
<i>Михаил Касымович Наурызбаев</i>	<i>доктор технических наук, профессор, ГНС</i>

1. Введение

Месторождение Кундыбай является одним из главных месторождений редких (РЭ) и редкоземельных элементов (РЗЭ) в Казахстане и Центральной Азии. Руда коры выветривания месторождения Кундыбай представляет собой сложную минералогическую структуру, которая состоит из таких минералов, как: кварц, черчит, бастнезит, каолинит, и др. [1] Содержание РЗЭ в данной руде довольно низкое (не более 0.04% масс.). Исследования подтверждают, что РЭ и РЗЭ могут быть вкраплены в матричную структуру глинистых руд [2]. В связи с этим, применяемые в металлургии методы обогащения (флотация, магнитное обогащение и др.) являются крайне малоэффективными [3]. Так, например, содержание РЗЭ в обогащенной ионно-сорбционным методом руде составило 70.4 %, а гравитационным – 32.4 % [4]. В случае, когда РЗЭ находятся в адсорбционно-связанном состоянии, их можно извлечь путем обработки руды растворами солей щелочных, щелочноземельных металлов, аммония, алюминия и др. Извлечение основано на обменном механизме, при котором ионы металлов замещают ионы РЗЭ в глинистой структуре руды. Так, например, авторы в работе [5] при обработке смесью $MgSO_4/CaCl_2$ извлечение РЗЭ составило 95%. Традиционные методы вскрытия РЭ и РЗЭ в рудах схожего по их количественному содержанию с рудой коры выветривания месторождения Кундыбай достигают 80-90% степени извлечения [6-13].

Также имеется альтернативный метод извлечения РЗЭ, при котором концентрат руды месторождения Кундыбай подвергается обработке смесью $NaOH$ и Na_2CO_3 . Этот метод предполагает, что $NaOH$ при воздействии на руду разрушает структуру силикатов, формируя растворимый Na_2SiO_3 . После разрушения структуры силикатов, $NaOH$ и Na_2CO_3 взаимодействуют с фосфатами РЗЭ, образуя их нерастворимые гидроксиды и карбонаты. Для извлечения РЗЭ из кека использовались неорганические кислоты. Данная технология позволяет извлекать РЗЭ на 90-97% [9]. Химические реакции в этом процессе можно представить следующими уравнениями:



Также в работе [10] описан метод спекания бокситовых остатков с $NaOH$ при температуре 950 °С с получением металлов и шлака из спека, который позволяет извлечь большинство РЗЭ дальнейшей обработкой шлака неорганическими кислотами. Степень извлечения РЗЭ и титана из прокаленного шлака с HCl составила более 90%.

Основным параметром, характеризующим эффективность метода обработки руды с $NaOH$, является степень извлечения кремния, так как раствор $NaOH$ переводит SiO_2 в силикатную форму, тогда как минералы РЗЭ переходят в более легковскрываемую форму – гидроксиды РЗЭ.

В настоящий момент недостаточно данных по переработке руды коры выветривания месторождения Кундыбай. Вышеприведенные работы относятся либо к концентрату РЗЭ месторождения Кундыбай, либо к рудам, схожим по составу. Целью исследования является разработка эффективного метода извлечения редких и редкоземельных металлов из бедной руды коры выветривания месторождения Кундыбай.

2. Экспериментальная часть

В настоящей работе использованы следующие материалы: пиросульфит натрия, 98.9% (ГОСТ 11683-76), серная кислота 96.3% (ГОСТ 2184-77), соляная кислота 36% (ГОСТ 3118-77), плавиковая кислота 45% (ГОСТ 10484-78), гидроксид натрия 99% (ГОСТ 4328-77), карбонат натрия 99,8% (ГОСТ 83-79).

Объектом исследования является руда коры выветривания месторождения Кундыбай. Фракционный состав руды определили с помощью ситового анализа (ГОСТ 24598-81). Влажность руды определена согласно методу, указанному в ГОСТ 12764-73.

Для определения содержания SiO_2 использован метод спекания с Na_2CO_3 с последующей обработкой спека HCl . Условия спекания: 40 минут при температуре 800 °С.

Для определения содержания РЭ, РЗЭ и основных металлов в исходной руде, использованы два метода выщелачивания: автоклавное (АВ) и в простых (ПВ) условиях. При АВ использована смесь кислот: HCl , HNO_3 и HF . Условия АВ: $T = 110^\circ\text{C}$, время 30 минут (+10 минут для нагревания и охлаждения). При ПВ использована смесь концентрированных кислот HCl , H_2SO_4 , и HNO_3 , с последующей обработкой HF для удаления кремния. Содержание металлов определено с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) (Shimadzu AA-6200) и масс-спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) (ICP-MS Agilent 7500 Series).

С целью проверки гипотезы о состоянии РЗЭ и РЭ в руде месторождения Кундыбай проведена обработка растворимыми солями $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, MgSO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Условия проведения процесса: продолжительность процесса 1 ч, концентрации солей 2%, комнатная температура, соотношение Ж:Т=10, скорость перемешивания 180 об/мин, рН=4.

Для разработки эффективного метода извлечения РЭ и РЗЭ был изучен процесс выщелачивания со смесями неорганических кислот и солей. Проведено кислотное выщелачивание со следующими реагентами: H_2SO_4 50 г/л, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 20 г/л и HF 3 г/л; HCl 100 г/л; H_2SO_4 100 г/л. Условия выщелачивания: комнатная температура, скорость перемешивания – 240 об/мин, продолжительность – 2 часа. Полученные продуктивные растворы проанализированы на содержание РЗЭ и РЭ методом ИСП-МС, а содержание SiO_2 определено спектрофотометрическим методом. Опыты по

выщелачиванию проведены в термостойких химических стаканах объемом 100 мл на электромагнитной мешалке с подогревом IKA RCT basic.

3. Результаты и обсуждение

Согласно результатам ситового анализа, представленных в таблице 1 частицы руды в основном представлены фракциями от 0.8 до 1 мм (17.4%) и от 0.071 до 0.1 мм (20.5%), что относится к среднекрупному и тонкозернистому помолу. Содержание влаги составило $1.17 \pm 0.01\%$. Макроэлементами в руде Кундыбайского месторождения являются цинк, железо, магний и калий, содержание которых превышает более 1000 ppm (таблица 2). Суммарное содержание РЭ $\sim 0.3\%$, тогда как РЗЭ $\sim 0.04\%$, что согласуется с данными, приведенными в работе [6]. Максимальное содержание РЭ и РЗЭ (в ppm): титан 2380.9 ± 7.0 , ванадий 108.3 ± 0.2 , иттрий 52.2 ± 0.1 , лантан 55.2 ± 0.2 , церий 116.2 ± 0.5 , неодим 61.2 ± 0.2 (Таблицы 3, 4). Данный тип руды по содержанию РЭ и РЗЭ относится к бедным. Высокое содержание SiO_2 ($61.31 \pm 0.22\%$) и алюминия ($6.1 \pm 0.02\%$) подтверждает, что месторождение Кундыбай представлено преимущественно глинистыми (алюмосиликатными) рудами.

Таблица 1 – Ситовой анализ руды месторождения Кундыбай

№ сита	Размер фракции, мм	Масса фракции, г	Содержание фракции, %	Размер фракции, мм	Масса фракции, г	Содержание фракции, %
1	-0.04	28.5	2.1	+0.5-0.7	28.4	2.1
2	+0.04-0.063	26.3	1.9	+0.7-0.8	129.5	9.4
3	+0.063-0.071	21.6	1.6	+0.8-1	239.1	17.4
4	+0.071-0.1	282.5	20.5	+1-2	60.7	4.4
5	+0.1-0.25	109.2	7.9	+2-3	45.3	3.3
6	+0.25-0.315	83.2	6.0	+3-5	46.5	3.4
7	+0.315-0.4	135.6	9.8	+5	11.8	0.9
8	+0.4-0.5	128.4	9.3			

Таблица 2 – Содержание основных металлов в руде Кундыбайского месторождения методом ААС

№ п/п	Содержание Me, ppm						
	Zn	Cu	Au	Ag	Fe	Cd	Pb
1	2841.2 \pm 7.1	202.2 \pm 10.6	33.1 \pm 1.2	210.3 \pm 5	2352.6 \pm 5.7	9.1 \pm 0.1	7.2 \pm 0.3
2	149.2 \pm 0.4	61.3 \pm 0.4	36.4 \pm 0.6	39.3 \pm 0.7	2097.4 \pm 4.6	5.1 \pm 0.1	40.1 \pm 0.4
	Ca	Mg	K	Na	Co	Ni	Mn
1	12.6 \pm 0.1	1426.3 \pm 5.1	2054.5 \pm 6.2	430.1 \pm 7.2	35.5 \pm 1.2	92.1 \pm 2.5	471.2 \pm 2.1
2	8.1 \pm 0.2	1852.1 \pm 30.3	1873.1 \pm 2.2	490.2 \pm 3.1	29.1 \pm 0.3	118.1 \pm 0.6	640.4 \pm 10.3

Таблица 3 – Содержание алюминия, РЭ и РЗЭ в руде Кундыбайского месторождения методом ИСП-МС

№ п/п	Содержание Me, ppm				
	Al	Sc	Ti	V	Ga
1	61404.7±159.3	22.9±0.1	2380.9±7.0	108.3±0.2	34.6±0.1
2	44737.3±156.2	14.8±0.5	2077.2±5.7	89.5±0.2	17.6±0.1
	Y	Zr	Nb	Mo	Ru/ Rh
1	52.2±0.1	23.1±0.01	7.0±0.02	1.3±0.006	н/о
2	44.1±0.1	24.1±0.04	7.6±0.01	0.8±0.003	н/о
	In	La	Ce	Pr	Nd
1	0.7±0.001	55.2±0.2	116.2±0.5	16.1±0.05	61.2±0.2
2	1.0±0.01	47.9±0.1	108.1±0.3	14.4±0.02	52.6±0.1
	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
1	10.1±0.1	4.3±0.01	7.6±0.04	2.5±0.01	8.5±0.04
2	11.3±0.02	3.6±0.005	9.1±0.02	2.0±0.003	8.5±0.02
	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	2.8±0.01	4.6±0.02	2.0±0.003	4.3±0.01	2.2±0.002
2	2.3±0.004	5.0±0.01	1.3±0.002	4.5±0.01	1.4±0.002
	Hf	Ta	W	Re	Ir
1	0.1±0.002	0.6±0.003	52.9±2.4	3.5±0.1	н/о
2	0.7±0.001	0.9±0.003	25.8±0.2	н/о	н/о

Таблица 4 – Суммарное содержание РЭ и РЗЭ в руде Кундыбайского месторождения методом ИСП-МС

№ п/п	Суммарное содержание Me, ppm	
	РЭ	РЗЭ
1	2612.9	372.7
2	2245.3	331.0

**Примечание. 1 - автоклавное выщелачивание, 2- выщелачивание в простых условиях в таблицах 2,3 и 4*

Таблица 5 – Суммарная степень извлечения РЭ и РЗЭ из руды коры выветривания месторождения Кундыбай при выщелачивании с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Mg SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

№ пп	Наименование компонента	Суммарная степень извлечения, %	
		РЗЭ	РЭ
1	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(2.2\pm 0.09) \cdot 10^{-4}$	$(7.0\pm 0.2) \cdot 10^{-4}$
2	MgSO_4	-	$(6.8\pm 0.1) \cdot 10^{-4}$
3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1.2±0.004	$(1.0\pm 0.01) \cdot 10^{-3}$

Исходя из результатов, полученных при выщелачивании растворами солей (Таблица 5), суммарная степень извлечения не превышает $1 \cdot 10^{-4}\%$.

Можно сделать вывод, что РЗЭ и РЭ не находятся в адсорбционно-связанном состоянии, а наоборот образуют свои собственные минералы.

Выщелачивающая смесь, состоящая из H_2SO_4 50 г/л, $Na_2S_2O_5$ 20 г/л и HF 3 г/л, показала обнадеживающие результаты (Таблица 6). Выбор компонентов выщелачивающей смеси обоснован природой соединений, входящий в ее состав. Так, H_2SO_4 служит основным агентом для разрушения алюминатов и фосфатов [14], $Na_2S_2O_5$ в кислой среде образует активные центры со свободными электронными парами, выступающими в роли доноров электронов [15], тогда как ионы РЭ и РЗЭ, будучи в ионном виде являются акцепторами образуют устойчивые соединения с $S_2O_5^{2-}$, HF служит агентом для разрушения силикатной структуры руды [16]. Можно отметить, что данной выщелачивающей смесью извлекаются преимущественно РЗЭ тяжелой группы (Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm), тогда как легкая группа (Y, La, Ce, Pr, Nd) извлекаются не более чем на 64,4%.

Таблица 6 – Степень извлечения РЭ и РЗЭ при выщелачивании с H_2SO_4 50 г/л, $Na_2S_2O_5$ 20 г/л и HF 3 г/л

№ п/п	Металл	Степень извлечения, %	Металл	Степень извлечения, %	Металл	Степень извлечения, %
1	Al	35.2±1.2	Ru/ Rh	н/о	Tb	91.2±1.1
2	Sc	19.3±0.9	Y	28.02±1.0	Dy	34.2±2.5
3	Ti	14.2±0.5	La	35.9±1.6	Ho	90.9±0.6
4	V	24.0±1.0	Ce	35.2±1.6	Er/Eu	н/о
5	Ga	14.4±0.4	Pr	48.6±1.4	Tm	92.7±0.5
6	Zr	4.3±0.3	Nd	34.01±1.0	Ta/Hf	н/о
7	Nb/In	н/о	Sm	61.7±1.8	W	н/о
8	Mo	14.8±0.4	Gd	64.4±2.3	Re	н/о

Выщелачивающий агент – H_2SO_4 100 г/л показал относительно высокие результаты по сравнению с предыдущим составом, но при этом степень извлечения РЭ в три раза меньше (Таблица 7). Такая природа поведения может быть объяснена образованием малорастворимых двойных сульфатов РЭ и РЗЭ.

Выщелачивающий агент – HCl 100 г/л, показал соизмеримые результаты по сравнению с вышеприведенными составами, однако такая высокая концентрация способствует интенсивному развитию коррозионных процессов технологического оборудования (Таблица 8).

Таблица 7 – Степень извлечения РЭ и РЗЭ при выщелачивании H_2SO_4 100 г/л

№ п/п	Металл	Степень извлечения, %	Металл	Степень извлечения, %	Металл	Степень извлечения, %
1	Al	8.7±0.7	Ru/ Rh	н/о	Tb	84.8±1.3
2	Sc	н/о	Y	37.8±0.5	Dy	47.0±2.8
3	Ti	3.8±0.6	La	44.2±1.8	Ho	91.1±2.3
4	V	10.8±1.1	Ce	39.8±1.6	Er/Eu	н/о
5	Ga	7.1±0.5	Pr	68.1±1.2	Tm	н/о
6	Zr	3.0±0.3	Nd	43.6±2.1	Ta/Hf	н/о
7	Nb/In	н/о	Sm	73.0±2.1	W	н/о
8	Mo	22.6±2.2	Gd	76±1.3	Re	н/о

Таблица 8 – Степень извлечения РЭ и РЗЭ при выщелачивании HCl 100 г/л

№ п/п	Металл	Степень извлечения, %	Металл	Степень извлечения, %	Металл	Степень извлечения, %
1	Al	7.5±0.7	Ru/ Rh	н/о	Tb	94.7±0.7
2	Sc	10.7±0.3	Y	34.3±0.7	Dy	48.5±0.4
3	Ti	5.1±0.1	La	45.2±0.7	Ho	98.3±0.9
4	V	14.8±0.5	Ce	33.8±0.1	Er/Eu	н/о
5	Ga	25.9±0.4	Pr	58.2±0.2	Tm	н/о
6	Zr	0.9±0.1	Nd	37.9±0.9	Ta/Hf	н/о
7	Nb/In	н/о	Sm	95.7±0.7	W	н/о
8	Mo	15.7±0.4	Gd	97.1±0.6	Re	н/о

Таблица 9 – Суммарное извлечение РЭ и РЗЭ

№	Выщелачивающий агент	Суммарное извлечение РЭ, %	Суммарное извлечение РЗЭ, %
1	$H_2SO_4 + Na_2S_2O_5 + HF$	14.2±0.5	35.4±1.3
2	HCl, 100 г/л	5.5±0.1	37.9±0.4
3	H_2SO_4 , 100 г/л	4.2±0.6	42.1±1.1

Как видно по результатам таблицы 9, РЭ извлекаются преимущественно выщелачивающей смесью №1, тогда как РЗЭ - №3. Более того, степень извлечения РЗЭ выщелачивающей смесью №3 на 15.9 % больше, чем выщелачивающей смесью №1. Результаты настоящего исследования подтверждают, что выщелачивающая смесь № 1 является приемлемой, но требует дальнейшей оптимизации условий выщелачивания (длительность процесса, соотношение Ж:Т и др.) В работе [17] авторы оптимизировали процесс выщелачивания РЗЭ осадочной руды раствором

H₂SO₄. Установлено, что суммарная степень извлечения РЗЭ не превысила 30%, тогда как предварительный обжиг руды привел повышение степени извлечения до 81.37%.

4. Заключение

Несмотря на то, что кора выветривания месторождения Кундыбай содержит в себе каолин, в структуре которого располагаются атомы РЗЭ, что относит руды данного типа к ионно-адсорбционным глинам, и позволяет извлекать ионы РЗЭ растворами солей, обработка руды растворами (NH₄)₂SO₄, MgSO₄ и Al₂(SO₄)₃ показало крайне низкое суммарное извлечение, не превышающего 2%, что свидетельствует о существовании РЗЭ и РЭ в виде собственных минералов.

На основе проведенных исследований можно сделать вывод о том, что выщелачивающая смесь следующего состава: H₂SO₄ 50 г/л, Na₂S₂O₅ 20 г/л, HF 3 г/л является наиболее оптимальной для вскрытия руды коры выветривания месторождения Кундыбай. Суммарное извлечение РЭ составило 14.2±0.5%, РЗЭ – 42.1±1.1%.

Финансирование: Настоящая работа выполнена в Центре физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби по программе целевого финансирования научных исследований на 2022–2024 гг., осуществляемого Комитетом науки МНВО РК, по программе BR18574219 «Разработка экологически безопасных технологий получения инновационной продукции из природного и техногенного сырья Казахстана».

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

ҚҰНДЫБАЙ КЕН ОРНЫНЫҢ МҮЖІЛУ ҚЫРТЫСЫНЫҢ КЕНДЕРІНЕН СІРЕК ЖӘНЕ СІРЕК ЖЕР ЭЛЕМЕНТТЕРІН ШАЙМАЛАУ ҮДЕРІСТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Р.Р.Токпаев, Т.Н. Хаваза, З.Т. Ибраимов, Е.Б. Тасемен, Б.Б. Жақсыбай, А.Р. Ишкенов, М.К. Наурызбаев*

¹*Эл-Фараби атындағы ҚазҰУ физика-химиялық зерттеу және талдау әдістері орталығы, Алматы, Қазақстан*

**E-mail: ibraimov.zair@mail.ru*

Түйіндемe. *Кіріспе.* Құндыбай кен орнының мүжілу қыртысының кені байытылғыштығы қиын, құрамында басқа силикатты жыныстарының матрицалық құрылымына қиылысқан черчит, бастнезит, каолинит және т.б. минералдар бар кен болып табылады. Бұл минералдарда сирек (СЭ) және сирек жер элементтері (СЖЭ) бар. Кеннің алюмосиликат матрицасындағы минералдардың көп компонентті құрылымы мен тығыз қаптамасы оны ашуды қиындатады. СЭ және СЖЭ алу мақсатында осы кенді ашудың оңтайлы әдісін анықтау бүгінгі таңда өзекті міндет болып табылады. Бұл жұмыстың мақсаты Құндыбай кен орнының мүжілу қыртысының кендерінен СЭ, СЖЭ және "ақ күйені" шаймалаудың тиімді әдісін әзірлеу болып табылады. *Әдістері.* Натрий гидроксидімен шаймалау кезінде СЭ және СЖЭ ашудың индикаторы кремний диоксидінің ерітіндіге ауысуы болып табылады, соның арқасында СЭ және СЖЭ өздерінің гидроксидтерін түзеді, оларды кейіннен қышқылдармен өңдеу арқылы ерітіндіге ауыстыруға болады. Натрий пиросульфитімен, фторлы және күкірт қышқылдарымен қышқылды шаймалау СЭ мен СЖЭ бірден ерітіндіге айналдыруға мүмкіндік береді. *Нәтижелер және талқылау.* Құндыбай кен орнының мүжілу қыртысының кенінің негізгі сипаттамалары анықталды, мысалы: кремний диоксиді, ылғал, негізгі металдар, СЭ және СЖЭ. *Қорытынды.* Натрий гидроксидімен шаймалау кремний

диоксидінің төмен шығарылуын көрсетті, онда СЭ және СЖЭ ашылуы қиын күйде қалады. Натрий пиросульфитінен, фторлы және күкірт қышқылдарынан тұратын қоспамен шаймалау осы қоспаның құрамдас бөліктерінің кешенді әсерінің арқасында СЭ және СЖЭ алудың перспективті тәсілі болып табылады.

Түйін сөздер: мүжілу қыртысы, сілтілеу, күкірт қышқылы, тұз қышқылы, натрий гидроксиді, кремний диоксиді, сирек және сирек жер металдары.

<i>Рустам Ришатович Токпаев</i>	<i>PhD, ЖФҚ, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ ФХЗТӘО директорының м. а.</i>
<i>Тамина Наримановна Хаваза</i>	<i>постдокторант, ФҚ</i>
<i>Заир Таирович Ибраимов</i>	<i>постдокторант, ФҚ</i>
<i>Ерасыл Бекболатұлы Тасемен</i>	<i>2 курс магистранты</i>
<i>Бағашар Бахытулы Жақсыбай</i>	<i>2 курс магистранты</i>
<i>Анвар Рахимович Ишкенов</i>	<i>химия ғылымдарының кандидаты, ЖФҚ</i>
<i>Михаил Касымович Наурызбаев</i>	<i>техника ғылымдарының докторы, профессор, БФҚ</i>

References:

- Dzhafarov N.N., Dzhafarov F.N. Mineral resources of Djetygarinskiy ore district (Kostanay Zauralye). *Almaty: Aleem*, **2002**, 249 p. (In Russian).
- Lavrinenko A.A., Kunilova I.V., Golberg G.Y., Lusinyan O.G., Kravchenko V.N. Problems of complex processing of ash and slag wastes from coal combustion. Proceedings of the International Conference "Innovative processes of complex processing of natural and technogenic mineral raw materials". *Apatity*, **2020**, 367 p. (In Russian).
- Kozlov V.A., Nurzhanova S.B., Zhanabaj Zh.D., Alimzhanova A.M., Portnov V.S., Tursunbaeva A.K., Dalabaev D.B. Study of ore preparation process for extraction of valuable components. *Geological and Mineralogical Sciences*, **2012**, No.3, 261-264. (In Russian).
- Cherepanov A. A., Berdnikov N. V. Redkozemel'nye jelementy v porodah i rudah Ingilijskogo rudnogo uzla (Habarovskij kraj). *Bulletin of the North-East Scientific Center, FEB RAS*, **2020**, No.3, 8-35. (In Russian).
- Zhenxiao W., Yu C., Yang W., Yuan X., Zhuoling L., Xiaoliang L., Hongfei C. Review of rare earth element (REE) adsorption on and desorption from clay minerals: Application to formation and mining of ion-adsorption REE deposits. *Ore Geol. Rev.*, **2023**, No.157, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105446>.
- Bochevskaya, Y. G., Abisheva, Z. S., Karshigina, Z. B., Sargelova, E. A., Kvyatkovskaya, M. N., Akchulakova, S. T. Effect of the Temperature Conditions of Sulfation Process on Extraction of Rare-Earth Metals from Refractory Ore. *Metallurgist*, **2018**, No.3, 574-586. <https://doi.org/10.1007/s11015-018-0695-x>.
- Chanturija V.A. Nauchnoe obosnovanie i razrabotka innovacionnyh processov izvlechenija cirkonija i RZJe pri glubokoj i kompleksnoj pererabotke jevdialitovogo koncentrata. *J. Min. Inst.*, **2022**, 505-516. (In Russian).
- Baigenzhenov O.S., Yulussov S.B., Khabiyev A.T., Sydykanov M.M., Akbarov M.S. Investigation of the leaching process of rare-earth metals from the black shale ores of greater karatau. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a* [Complex Use of Mineral Resources]. **2019**. No. 3 (310). Page: 76–80. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.31>
- Patent RU 2104940. Sposob izvlechenija redkozemel'nyh jelementov iz rudnogo koncentrata kory vyvetrivanija mestorozhdenija "kundybaj". Bulgakbaev M.A., Val'kov A.V., Nevorotin V.K., Nijazov A.R., **1998**. <https://www.freepatent.ru/patents/2104940> (Status as of February 12, 2023.).
- Borra, C. R., Blanpain, B., Pontikes, Y., Binnemans, K., & Van Gerven, T. Recovery of Rare Earths and Major Metals from Bauxite Residue (Red Mud) by Alkali Roasting, Smelting, and Leaching. *J. Sustain. Met.*, **2016**. No.3, 393–404. <https://doi.org/10.1007/s40831-016-0103-3>.
- Tarek A. W-A. New Trends of Leaching of Silicate and sulfide Minerals. *IJRDET*. **2019**, No. 8, 1-14. <https://doi.org/10.3390/min11101069>.

12. Tokpayev R.R., Khavaza T.N., Ibraimov Z.T., Kishibayev K.K., Atchabarova A.A., Abdimomyn S.K., Abduakhytova D.A., Nauryzbayev M.K. Phosphogypsum conversion under conditions of SC-CO₂. *J CO2 UTIL.*, **2022**, No. 63, 102-120. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102120>.

13. Tokpayev R.R., Khavaza T.N., Ibraimov Z.T., Atchabarova A.A., Kishibayev K.K., Nauryzbayev M.K. Study of cerium and neodymium leaching from Kazakhstan phosphogypsum. *Int. J. Biol. Chem.*, **2021**, No. 2, 93. <https://doi.org/10.26577/ijbch.2021.v14.i2.013>.

14. Sargelova E.A., Bochevskaya E.G., Karshigina Z.B., Abisheva Z.S. Influence of sulphatization temperature on the decomposition of high-silicon ore containing rare-earth metals *Transactions of the Kola Science Centre of RAS*, **2017**, 155-161. (In Russian).

15. Aidosov A.A., Aidosov G.A., Aidosov N.G. Analysis of sulfur concrete production and use of sulfur in road construction. *Vestnik KazNRTU*, **2011**, No.4, 39-44. (In Russian).

16. Krasikov S.A., Chumarev V.M., Sviridova M.N., Udoeva L.Ju., Timofeev M.V., Safonov A.V., Fedorov V.D., Arzhatkina O.A. Effect of phase composition on sulfuric acid leaching of tantalum-containing alloys. *Zhurnal prikladnoj himii [J. Appl. Chem.]*, **2004**, No.2, 201-205. (In Russian).

17. Shanshan Y., Xianquan A., Lijuan L., Xingyu M., Yu G. Recovery of rare earth elements from sedimentary rare earth ore via sulfuric acid roasting and water leaching. *J. Rare Earths*, **2024**. (Available online 13 June 2024). <https://doi.org/10.1016/j.jre.2024.06.006>.

EXTRACTION AND CONCENTRATION OF RHENIUM FROM NITRATE-CONTAINING RHENIUM DESORBATE

E.V. Zlobina ¹, Zh.Zh. Bekishev ^{1*}, A.G. Ismailova ¹,
Kh.S. Tassibekov ², Z.A. Iskakov ³, B.Zh. Toksanbayev ³,
A.T. Kumarbekova ³, A.S. Fomenko ³

¹ Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

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

³ 'Institute of High Technologies' LLP, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: zhenis.bekishev@gmail.com

Abstract. *Introduction.* Extraction technology plays a key role in the industrial production of rhenium, accounting for more than 70% of the world's production of this element. In aqueous and alkaline solutions, rhenium is present in the form of the anion ReO_4^- , which necessitates the use of anion exchange extractants based on tertiary amines. Despite the widespread application and many years of research on rhenium extraction with amines, the obtained data remain contradictory. The extraction of rhenium from aqueous solutions by an amine extractant occurs through an anion exchange mechanism with the formation of the complex TAAHReO_4 . To increase the solubility of amine salts in the organic phase, high-molecular-weight aliphatic alcohols, such as decyl alcohol, are added, which act as modifiers of the organic phase without extracting rhenium themselves. *The aim of this work* is to investigate the extraction of rhenium with trialkylamine from a model solution that simulates the composition of nitrate desorbate obtained from the processing of uranium ores. Specifically, various factors affecting the extraction and re-extraction of rhenium are studied to determine the optimal parameters of these processes. The study uses trialkylamine as the extractant and decyl alcohol as the modifying additive. *The results* of the study show that the optimal parameters for rhenium extraction are: an extractant concentration of TAA:DA:kerosene=40:5:55 (% by volume), an organic to aqueous phase ratio of $V_{\text{org/aq}} = 1:5$, an extraction time of 5 minutes, and a rhenium extraction rate of up to 75%. Similar results were obtained with an extractant concentration of TAA:DA:kerosene = 30:10:60 and an extraction time of 5 minutes, where the rhenium extraction rate was about 74%. The re-extraction of rhenium is most efficiently carried out using an ammonia solution with a concentration of 114 g/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and a phase contact time of 10 minutes, with a re-extraction rate of 85.5%. Similar results were obtained with the addition of 174 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, where the rhenium re-extraction rate was 82%.

Keywords: rhenium, extraction, model solution, anion exchange extractant, modifier, rhenium-containing desorbate

Citation: Zlobina E.V., Bekishev Zh.Zh., Ismailova A.G., Tassibekov Kh.S., Iskakov Z.A., Toksanbayev B.Zh., Kumarbekova A.T., Fomenko A.S. Extraction and concentration of rhenium from nitrate-containing rhenium desorbate. *Chem. J. Kaz.*, **2024**, 3(87), 145-156. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-3.2710-1185.40>

<i>Zlobina Elena Viktorovna</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences; E-mail: elena.zlobina@kaznu.kz</i>
<i>Bekishev Zhenis Zhumakhanovich</i>	<i>Master of Technical Sciences; E-mail: zhenis.bekishev@gmail.com</i>
<i>Ismailova Akmaral Gazizovna</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences; E-mail: akmaral.ismailova@kaznu.kz</i>
<i>Tassibekov Khaidar Suleimenovich</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences; E-mail: kh.tassibekov@ihn.kz</i>
<i>Iskakov Zaken Alisherovich</i>	<i>Master of Chemical Sciences; E-mail: z.Iskakov@iht.kazatomprom.kz</i>
<i>Toksanbayev Bolatbek Zhakypbekovich</i>	<i>PhD of Technical Sciences; E-mail: b.toksanbaev@iht.kazatomprom.kz</i>
<i>Kumarbekova Almira Tursbekovna</i>	<i>Engineer of Metallurgy; E-mail: a.t.kumarbekova@iht.kazatomprom.kz</i>
<i>Fomenko Artyom Sergeevich</i>	<i>Master of Technical Sciences; E-mail: a.s.fomenko@iht.kazatomprom.kz</i>

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РЕНИЯ ИЗ НИТРАТНОГО РЕНИЙСОДЕРЖАЩЕГО ДЕСОРБАТА

Е.В. Злобина¹, Ж.Ж. Бекишев^{1}, А.Г. Исмаилова¹, Х.С. Тасибеков², З.А. Искаков³,
Б.Ж. Токсанбаев³, А.Т. Кумарбекова³, А.С. Фоменко³*

¹КазНУ имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

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

³ТОО «Институт высоких технологий», Алматы, Казахстан

*E-mail: zhenis.bekishev@gmail.com

Резюме. *Введение.* Экстракционная технология занимает ключевую роль в промышленном производстве рения, обеспечивая более 70% мирового производства этого элемента. В водных и щелочных растворах рений присутствует в форме аниона ReO_4^- , что обуславливает использование анионообменных экстрагентов на основе третичных аминов. Несмотря на широкое применение и многолетние исследования экстракции рения аминами, полученные данные остаются противоречивыми. Экстракция рения из водных растворов аминным экстрагентом протекает по анионообменному механизму с образованием комплекса ТААНReO_4 . Для увеличения растворимости солей аминов в органическую фазу добавляют высокомолекулярные алифатические спирты, такие как дециловый спирт, которые играют роль модификаторов органической фазы, не экстрагируя рений. *Целью данной работы* является исследование экстракционного извлечения рения триалкиламином из модельного раствора, имитирующего состав нитратного десорбата, получаемого при десорбции рения с ионообменных смол уранового производства. В частности, исследуются различные факторы, влияющие на экстракцию и реэкстракцию рения, для определения оптимальных параметров этих процессов. В исследовании используется триалкиламин в качестве экстрагента и дециловый спирт как модифицирующая добавка. *В результате исследования* установлено, что оптимальные параметры экстракции рения составляют: концентрация экстрагента ТАА:ДС:керосин = 40:5:55 (% об.), соотношение органической и водной фаз $V_{\text{орг}}/V_{\text{водн}} = 1:5$, время экстракции 5 минут, степень извлечения рения достигает 75%. Аналогичные результаты были получены при концентрации экстрагента ТАА:ДС:керосин = 30:10:60 и времени экстракции 5 минут, где степень извлечения рения составила около 74%. Реэкстракция рения наиболее эффективно протекает при использовании раствора аммиака с концентрацией 114 г/л $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и временем контакта фаз 10 минут, степень реэкстракции составляет 85.5%. Сходные результаты были получены при добавлении 174 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, где степень реэкстракции рения составила 82%.

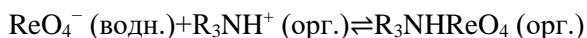
Ключевые слова: рений, экстракция, модельный раствор, анионообменный экстрагент, модификатор, рений содержащий десорбат.

<i>Злобина Елена Викторовна</i>	<i>Кандидат химических наук</i>
<i>Бекишев Женис Жумаханович</i>	<i>Магистр технических наук</i>
<i>Исмаилова Акмарал Газизовна</i>	<i>Кандидат химических наук</i>
<i>Тасибеков Хайдар Сулейменович</i>	<i>Кандидат химических наук</i>
<i>Искаков Закен Алишерович</i>	<i>Магистр химических наук</i>
<i>Токсанбаев Болатбек Жакыпбекович</i>	<i>PhD технических наук</i>
<i>Кумарбекова Альмира Турбековна</i>	<i>Инженер-металлург</i>
<i>Фоменко Артём Сергеевич</i>	<i>Магистр технических наук</i>

1. Введение

Экстракционная технология играет доминирующую роль в промышленном производстве рения, обеспечивая более 70% мирового производства первичного рения, что связано с применением жидкостной экстракции [1, 2]. В водных растворах различной кислотности, а также в щелочных растворах рений присутствует в форме аниона ReO_4^- , что делает анионообменные экстрагенты на основе третичных аминов наиболее подходящими для его извлечения [3]. Несмотря на многолетние исследования и широкое применение третичных аминов на практике, данные по их эффективности в экстракции рения противоречивы [4].

Основной экстракционный механизм заключается во взаимодействии перрената рения с триалкиламином (ТАА), который в органической фазе присутствует в протонированной форме $[\text{R}_3\text{NH}]^+$. Этот процесс можно описать следующим уравнением:



Экстракция рения из водных растворов минеральных кислот растворами аминов происходит по анионообменному механизму с образованием комплекса ТААНReO_4 в органической фазе [5]. Амины в молекулярной форме хорошо растворяются в различных органических растворителях, включая керосин, часто используемый в экстракционных процессах [6]. Такая анионообменная реакция приводит к образованию комплекса $[\text{R}_3\text{NH}]\text{ReO}_4$ в органической фазе, что способствует высокому уровню извлечения рения из водных растворов. Однако ключевым фактором для успешной экстракции является добавление децилового спирта (ДС), который действует как модификатор органической фазы. Высокомолекулярный алифатический спирт улучшает растворимость образующегося комплекса в органической фазе и предотвращает образование третьей фазы — это важно для стабильности системы. Однако соли аминов, образующиеся при контакте с минеральными кислотами, имеют ограниченную растворимость в большинстве органических растворителей, что требует добавления высокомолекулярных

алифатических спиртов, таких как дециловый спирт, для повышения растворимости [7]. Эти спирты служат модификаторами органической фазы и сами практически не экстрагируют рений [8]. Тем не менее, их взаимодействие с аминами снижает концентрацию экстракционного реагента, что может негативно сказаться на извлечении рения. Поэтому концентрация спиртов в составе экстрагента должна быть минимально допустимой, чтобы избежать образования третьей фазы [9].

Известно, что извлечение ReO_4^- в органическую фазу уменьшается в ряду кислот: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$ [10]. В литературе также упоминается применение трибутилфосфата (ТБФ) в качестве модификатора, предотвращающего выделение солей аминов и не снижающего коэффициент распределения рения, в отличие от спиртов [11]. Повышение концентрации триалкиламина в органической фазе и увеличение времени контакта фаз напрямую влияют на эффективность экстракции рения. Это связано с тем, что большее количество ТАА создает больше активных центров для связывания перренат-ионов, что увеличивает общую емкость экстрагента. Кроме того, увеличение соотношения органической и водной фаз ($V_{\text{орг}}/V_{\text{водн}}$) также улучшает экстракционный процесс, позволяя захватывать большее количество ионов рения.

Такой механизм, подкрепленный оптимальными условиями экстракции, как концентрация экстрагента и добавление модификаторов, обуславливает повышение степени извлечения целевого вещества и успешную переработку ренийсодержащих растворов.

Из органической фазы рений легко реэкстрагируется растворами аммиака. Присутствие в аммиачном реэкстракте сульфатов аммония может способствовать осаждению кристаллов перрената аммония благодаря высаливающему эффекту, что особенно важно при экстракции рения из бедных растворов с концентрацией менее 200-500 мг/л [12].

Целью настоящей работы является исследование экстракционного извлечения рения триалкиламином из модельного раствора, имитирующего состав нитратного десорбата, получаемого при десорбции рения с ионообменных смол уранового производства, а также изучение различных факторов, влияющих на этот процесс, и определение оптимальных параметров экстракции и реэкстракции рения [13].

2. Экспериментальная часть

2.1 Реактивы, оборудование, методика эксперимента

В качестве экстракционного реагента применяли триалкиламин (ТАА), в качестве модифицирующей добавки – дециловый спирт (ДС, деканол-1), в качестве разбавителя – авиационный керосин. Некоторые свойства использованных реагентов приведены в таблице 1.

Таблица 1- Физико-химические свойства экстрагентов и разбавителя

Название вещества	Формула	Молярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³
Триалкиламин (ТАА)	R ₃ N (R: C ₇ -C ₉)	354	0.81
Дециловый спирт (ДС)	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₂ OH	158.3	0.83
Керосин	C _n H _{2n+2} (C ₉ -C ₁₆)		0.81

Растворы экстрагентов готовили следующим образом: с помощью пипет-дозаторов отбирали аликвотные части ТАА, ДС и керосина, полученную смесь перемешивали. Методика эксперимента по жидкостной экстракции состояла в следующем. В круглую плоскодонную колбу с высоким горлом добавляли рассчитанные количества ТАА, ДС, керосина, далее добавляли аликвотную часть 25,0 мл модельного раствора. Экстракцию проводили, встряхивая колбы вручную в течение 5 минут. По окончании экстракции водную и органическую фазы разделяли с помощью делительной воронки. Анализировали только водную фазу. Аналогичным образом проводили реэкстракцию рения: в колбу помещали аликвотную часть ренийсодержащего экстракта, добавляли равную аликвотную часть водного раствора реэкстрагента, органическую и водную фазы перемешивали вручную в течение 10 минут. После расслаивания фазы разделяли с помощью делительной воронки. Анализировали только водную фазу. Содержание рения в растворах после экстракции и реэкстракции определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на масс-спектрометре Agilent 7500a. Для получения градуировочных характеристик методом ИСП-МС применяли стандартный раствор для ИСП-МС - Multi-Element Calibration Standard – 4 с содержанием рения 10 мг/л (производство High-Purity Standards, США), из которого готовили градуировочные растворы.

Концентрацию рения в органической фазе после экстракции определяли по разности его концентраций в водной фазе до и после экстракции. Коэффициент распределения рения (D) рассчитывали по формуле (1), степень извлечения (R, %) рения рассчитывали по формуле (2), степень реэкстракции (R_{rex}, %) по формуле (3).

$$D = \frac{C(Re)_{орг}}{C(Re)_{водн}}$$

$$R = \frac{D \cdot 100}{D + \frac{V_{водн}}{V_{орг}}}$$

$$R_{rex} = \frac{C(Re)_{\text{водн}} \cdot V_{\text{водн}} / V_{\text{орг}}}{C(Re)_{\text{орг}}} \cdot 100$$

где, $C(Re)_{\text{водн}}$ – концентрация рения в водной фазе после экстракции, М;
 $C(Re)_{\text{орг}}$ – концентрация рения в органической фазе после экстракции,
 М;

$V_{\text{водн}}/V_{\text{орг}}$ – отношение водной части к органической части.

2.2 Приготовление модельного раствора

В работе был приготовлен модельный раствор, имитирующий состав нитратного ренийсодержащего десорбата, получаемого десорбцией с сильноосновной макропористой ионообменной смолы.

Для приготовления модельного раствора использовали следующие реактивы:

- перренат аммония NH_4ReO_4 ,
- нитрат аммония NH_4NO_3 , техн.,
- серная кислота (1:1) $\rho = 1,35 \text{ г/см}^3$,
- хлорид железа $FeCl_3$,
- хлорид натрия $NaCl$.

Содержание рения и железа в модельном растворе контролировали методом ИСП-МС.

Содержание серной кислоты определяли гравиметрическим методом с хлоридом бария.

Концентрацию нитрата аммония определяли потенциометрически с помощью нитрат-селективного электрода.

Концентрацию хлорид-ионов определяли титрованием хлоридом ртути. Составы рениевого десорбата и приготовленного модельного раствора приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Состав растворов рениевого десорбата и модельного раствора

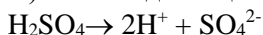
	Re, мг/дм ³	Fe, мг/дм ³	NH_4NO_3 , г/дм ³	H_2SO_4 , г/дм ³	Cl, г/дм ³
Состав усреднённого рениевого десорбата*	50±2	0.30±0.05	250±2	20±1	0.20±0.05
Состав модельного раствора	48	0.57	254	20.8	

*на основании отчёта ТОО «ИВТ».

2.3 Исследование экстракции рения из модельного раствора

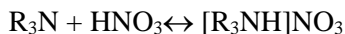
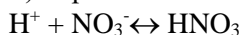
Исходя из состава модельного раствора, в котором присутствует значительное количество нитрата аммония, можно предположить протекание процессов, описываемых следующими уравнениями.

А) Полная диссоциация серной кислоты и нитрата аммония:

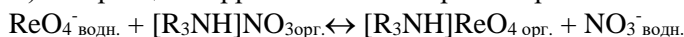




Б) образование нитрата триалкиламина:



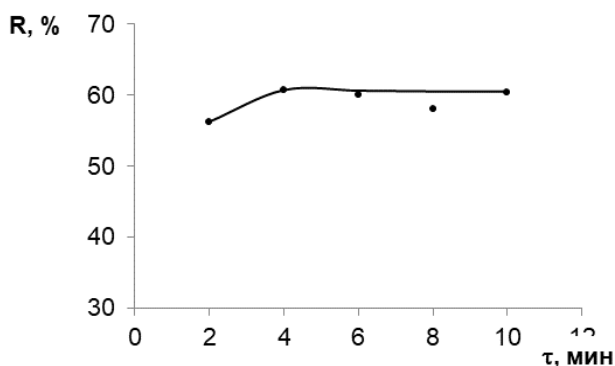
В) экстракция перренат-ионов нитратом триалкиламина:



На эффективность процессов экстракции рения ТАА будет влиять состав экстрагента и соотношение объёмов органической и водной фазы.

2.3.1 Влияние времени контакта фаз на извлечение рения

Исследование влияния времени контакта фаз на извлечение рения из модельного раствора проводили при варьировании времени в интервале 2 – 10 минут, в качестве экстрагента использовали смесь состава (% об.): ТАА:ДС:керосин = 30:10:60, соотношение О:В=1:10. Зависимость степени извлечения рения от времени контакта водной и органической фаз приведена на рисунке 1.



$t = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, О:В = 1:10, ТАА:ДС:керосин = 30:10:60, $C(\text{Re}) = 48 \text{ мг/дм}^3$

Рисунок 1 – Влияние времени контакта фаз на экстракцию рения

Как следует из приведённых данных, равновесие в системе устанавливается в течение 4 минут. Дальнейшее увеличение времени экстракции не влияет на степень извлечения рения. Все последующие эксперименты по экстракции рения проводили при времени контакта фаз 5 минут.

2.3.2 Влияние концентраций триалкиламина и децилового спирта на извлечение рения

Исследовано влияние соотношения концентраций ТАА и ДС в экстрагенте на извлечение рения. В первой серии экспериментов экстракцию рения из модельного раствора проводили, изменяя

концентрацию ТАА, при этом концентрация децилового спирта оставалась постоянной и составляла 10 % об. Экстракцию проводили в течение 5 минут, соотношение органической и водной фаз составляло 1:10 и 1:5. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Экстракция рения из модельного раствора при варьировании концентрации ТАА в составе экстрагента
 $t = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 5\text{ мин}$; $C(\text{Re}) = 48\text{ мг/л}$

Соотношение ТАА:ДС:керосин, % об.	О:В	D	R, %	О:В	D	R, %
10 : 10 : 80	1 : 10	8.33	45.5	1 : 5	3.83	43.4
30 : 10 : 60		14.46	59.1		13.37	73.6
40 : 10 : 50		18.2	64.5		11.19	69.1

Как следует из данных, приведённых в Таблице 3, увеличение степени извлечения рения происходит при увеличении концентрации ТАА в составе экстрагента, а также при увеличении соотношения органической и водной фаз. Максимальной степени извлечения $\sim 74\%$ удаётся достичь при использовании экстрагента состава (% об): ТАА:ДС:керосин = 30:10:60 и соотношении О:В = 1:5. Концентрация ТАА 10 % является недостаточной, даже половину рения не удаётся извлечь в органическую фазу.

Во второй серии экспериментов экстракцию рения из модельного раствора проводили, изменяя концентрацию ТАА, при этом уменьшили концентрацию децилового спирта до 5 % об. Экстракцию проводили также при соотношении органической и водной фаз 1:10 и 1:5. Полученные результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Экстракция рения из модельного раствора при варьировании концентрации ТАА в составе экстрагента
 $t = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 5\text{ мин}$; $C(\text{Re}) = 48\text{ мг/л}$

Соотношение ТАА:ДС:керосин,% об.	О:В	D	R, %	О:В	D	R, %
30 : 5 : 65	1 : 10	11.09	52.6	1 : 5	9.63	65.8
40 : 5 : 55		24.6	71.0		14.95	75.0

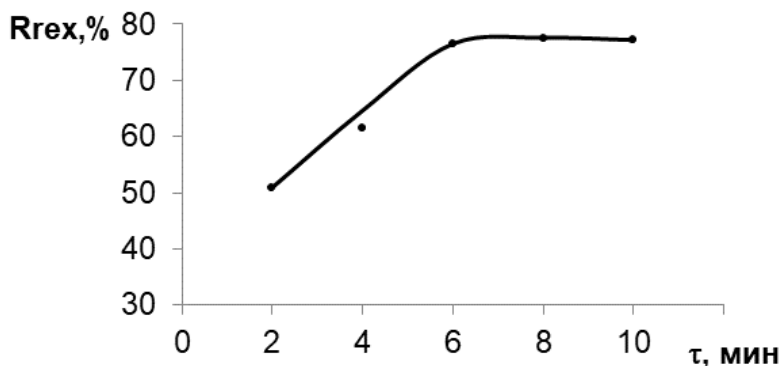
Как следует из данных, приведённых в Таблице 4, уменьшение концентрации децилового спирта в составе экстрагента привело к увеличению степени извлечения рения только в случае использования экстрагента с содержанием ТАА 40 %. Следует также отметить, что значительного увеличения степени извлечения рения даже в этом случае достичь не удалось.

2.4 Исследование реэкстракции рения

В качестве реэкстрагента рения из экстрактов на основе ТАА применяются растворы аммиака, а также смеси аммиака с солями аммония.

2.4.1 Влияние времени контакта фаз на реэкстракцию рения

Исследование влияния времени контакта фаз на реэкстракцию рения проводили из экстракта состава ТАА:ДС:керосин(Re) = 30:10:60(Re) при варьировании времени в интервале 2 – 10 минут, в качестве реэкстрагента использовали раствор состава 114 г/лNH₃·H₂O + 200 г/л (NH₄)₂SO₄. Зависимость степени реэкстракции рения от времени контакта органической и водной фаз приведена на рисунке 2.



t = 22 °С, О:В = 1:1, экстракт – ТАА:ДС:керосин(Re) = 30:10:60, C(Re)_{орг.ф.} = 263 мг/л; реэкстрагент – 114 г/лNH₃·H₂O + 200 г/л (NH₄)₂SO₄

Рисунок 2 – Влияние времени контакта фаз на реэкстракцию рения.

Как следует из приведённых данных, равновесие в системе устанавливается в течение 6-7 минут. Дальнейшее увеличение времени экстракции не влияет на степень реэкстракции рения. Все последующие эксперименты по реэкстракции рения проводили при времени контакта фаз 10 минут.

2.4.2 Влияние концентрации сульфата аммония на реэкстракцию рения

Проведено исследование влияния концентрации сульфата аммония в реэкстрагенте на степень реэкстракции рения из экстракта состава (% об.) ТАА:ДС:керосин:Re = 30:10:60:Re. Основу реэкстрагента составлял раствор аммиака 114 г/л (или 12 %), в который вводили сульфат аммония. Концентрацию сульфата аммония варьировали в интервале 61,5 г/л – 256 г/л. Полученные данные приведены в таблице 4.

Таблица 5 – Результаты исследования реэкстракции рения экстракт: ТАА:ДС:керосин:Re = 30:10:60:Re, $C(\text{Re})_{\text{орг.ф.}} = 263$ мг/л; О:В = 1:1; $\tau = 10$ мин

Состав реэкстрагирующего раствора			Степень реэкстракции R_{rex} , %
$C(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, г/л	$C((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$		
		г/л	%
114	-	-	85.5
	61.5	6	79.1
	106.5	10	79.5
	174.1	16	82.1
	200	18	77.0
	223.3	20	76.5
	256	22.5	76.5

Как следует из приведённых данных, лучших результатов реэкстракции рения удаётся достичь при использовании в качестве реэкстрагента раствора аммиака с концентрацией 114 г/л – степень реэкстракции рения составляет 85.5 %. Введение в состав реэкстракта сульфата аммония приводит к незначительному снижению степени реэкстракции. Зависимость $R_{\text{rex}}(\text{Re})$ от концентрации сульфата аммония проходит через максимум. Максимальная степень реэкстракции рения 82.1 % достигается при использовании реэкстрагента состава 114 г/л $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 174$ г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

3. Выводы

1. Исследована экстракция рения из модельного раствора, имитирующего состав нитратного десорбата, получающегося при переработке урановых руд, в зависимости от концентрации экстракционного реагента (триалкиламин) и модифицирующей добавки (дециловый спирт) в составе экстрагента; времени экстракции, соотношения органической и водной фаз.

2. Оптимальные параметры экстракции: состав экстрагента (% об.): ТАА:ДС:керосин = 40:5:55; соотношение $V_{\text{орг.}} : V_{\text{водн.}} = 1 : 5$; время экстракции 5 минут, степень извлечения рения 75 %.

3. Схожие результаты получены при следующих условиях: состав экстрагента (% об.): ТАА:ДС:керосин = 30:10:60; соотношение $V_{\text{орг.}} : V_{\text{водн.}} = 1 : 5$; время экстракции 5 минут, степень извлечения рения ~74 %.

4. Исследована реэкстракция рения в зависимости от времени контакта фаз и состава реэкстрагента. Установлены оптимальные параметры процессов реэкстракции: состав реэкстрагента: 114 г/л (12.5 %) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; время реэкстракции 10 мин; соотношение $V_{\text{орг.}} : V_{\text{водн.}} = 1 : 1$, степень реэкстракции 85,5 %.

5. Схожие результаты получены при следующих условиях: реэкстрагента: 114 г/л (12.5 %) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 174$ г/л (16 %) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; время реэкстракции 10 мин; соотношение $V_{\text{орг.}} : V_{\text{водн.}} = 1 : 1$, степень реэкстракции 82 %.

Финансирование: работа выполнена по проекту «Разработка технологии попутного извлечения редких элементов (на примере рения) из технологических растворов добычных предприятий АО «НАК «Казатомпром» в рамках программы целевого финансирования научных исследований на 2023-2025 годы, реализуемой Комитетом науки МНВО РК, по программе BR18574219 «Разработка экологически безопасных технологий получения инновационной продукции из природного и техногенного сырья Казахстана».

Конфликт интересов: конфликт интересов между авторами отсутствует

НИТРАТТЫ РЕНИЙ ҚҰРАМДЫ ДЕСОРБАТТАН РЕНИЙДІ ЭКСТРАКЦИЯЛЫҚ АЛУ ЖӘНЕ КОНЦЕНТРАЦИЯЛАУ

*Е.В. Злобина*¹, *Ж.Ж. Бекишев*^{1*}, *А.Г. Исмаилова*¹, *Х.С. Тасибеков*², *З.А. Искаков*³, *Б.Ж. Токсанбаев*³, *А.Т. Кумарбекова*³, *А.С. Фоменко*³

¹ *Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан*

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

³ *«Жоғары технологиялар институты» ЖШС, Алматы қ., Қазақстан*

* E-mail: zhenis.bekishev@gmail.com

Түйіндемe. *Кіріспе.* Экстракциялық технология өнеркәсіптік рений өндіруде негізгі рөл атқарады, бұл элементтің әлемдік өндірісінің 70% -дан астамын қамтамасыз етеді. Рений сулы және сілтілі ерітінділерде ReO_4^- анионы түрінде болады, бұл үшінші ретті аминдер негізіндегі анион алмастырушы экстрагенттерді пайдалануды талап етеді. Ренийді аминдермен экстракциялау бойынша кеңінен қолданылуы мен көпжылдық зерттеулерге қарамастан, алынған деректер қайшылықты болып қалуда. Ренийдің сулы ерітінділерден аминді экстрагентпен экстракциясы TAANReO_4 кешенінің түзілуімен анион алмастырушы механизм бойынша жүреді. Амин тұздарының органикалық фазада ерігіштігін арттыру үшін, органикалық фазаның модификаторлары рөлін атқаратын, бірақ ренийді экстракцияламайтын, децил спирті сияқты жоғары молекулалық алифатикалық спирттер қосылады. Осы жұмыстың мақсаты - уран өндіруде ион алмастырушы шайырлардан ренийді десорбциялау кезінде алынған нитрат десорбатының құрамын имитациялайтын модельді ерітіндіден триалкиламинмен ренийді экстракциялық алуын зерттеу. Атап айтқанда, ренийді экстракциялау және қайта экстракциялау процестерінің оңтайлы параметрлерін анықтау үшін әртүрлі факторлар зерттеледі. Зерттеуде экстрагент ретінде триалкиламин және модификатор қоспа ретінде децил спирті қолданылады. Зерттеу нәтижесінде ренийді экстракциялаудың оңтайлы параметрлері: экстрагент концентрациясы ТAA:ДC:керосин = 40:5:55 (%), органикалық және сулы фазалардың арақатынасы $V_{\text{орг/су}} = 1:5$, экстракция уақыты 5 минут, ренийді алу дәрежесі 75%-ға жетеді деп анықталды. Ұқсас нәтижелер экстрагент концентрациясы ТAA:ДC:керосин = 30:10:60 және экстракция уақыты 5 минут болған кезде алынды, мұнда ренийді алу дәрежесі шамамен 74% құрады. Ренийдің қайта экстракциясы ең тиімді түрде 114 г/л $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ концентрациясы бар аммиак ерітіндісін пайдалану және фазалармен 10 минуттық байланысу уақытымен жүзеге асырылады, қайта экстракция дәрежесі 85.5%-ды құрайды. Ұқсас нәтижелер 174 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ қосылған кезде алынды, мұнда ренийдің қайта экстракциясы дәрежесі 82% құрады.

Түйінді сөздер: рений, экстракция, модельді ерітінді, анион алмасу экстрагенті, модификатор, рений құрамды десорбат

<i>Злобина Елена Викторовна</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Бекишев Жеңіс Жұмаханұлы</i>	<i>Техника ғылымдарының магистрі</i>
<i>Исмаилова Ақмарал Ғазизқызы</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Тасибеков Хайдар Сүлейменұлы</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Искаков Эзкен Әлішерұлы</i>	<i>Химия ғылымдарының магистрі</i>
<i>Токсанбаев Болатбек Жақыпбекұлы</i>	<i>Техника ғылымдарының PhD</i>
<i>Қумарбекова Альмира Турсбековна</i>	<i>Инженер-металлург</i>
<i>Фоменко Артём Сергеевич</i>	<i>Техника ғылымдарының магистрі</i>

References

1. F. A. Berdikulova and A. T. Ikhlasova. "Study of the process of rhenium extraction from lead slime," *Complex Use Min. Resour.*, **2020**, No. 3 (314), 22–27. <https://doi.org/10.1007/s11015-022-01413-z>
2. C. D. Anderson, P. R. Taylor, and C. G. Anderson. "Extractive metallurgy of rhenium: a review," *Miner. Metall. Process.*, **2013**, Vol. 30 (1), pp. 59–73. <https://doi.org/10.1007/s11015-021-01524-x>
3. T. Helbig et al. "Oxidative leaching of a sulfidic flue dust of former copper shale processing with focus on rhenium," *Minerals Engineering*, **2018**, Vol. 128, pp. 168–178. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.08.014>
4. J. Mizera et al. "New extraction chromatographic material for rhenium separation," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2006**, Vol. 269, pp. 251–257. <https://doi.org/10.1007/s10967-006-0370-8>
5. K. L.-S. et al. "Hydrometallurgical Technology for Producing Rhenium(VII) and Cobalt(II) from Waste," *MDPI*, **2024**. <https://doi.org/10.3390/met14101456>
6. T. Helbig, S. Gilbricht, F. Lehmann, et al. "Oxidative leaching of a sulfidic flue dust of former copper shale processing with focus on rhenium," *Minerals Engineering*, **2018**, Vol. 128, pp. 168–178. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.08.014>
7. L. Karagiozov, C. Vasilev. "Separation of molybdenum and rhenium by extraction with mixtures of triethylamine and aliquat 336 followed by selective stripping," *Hydrometallurgy*, **1979**, Vol. 4, pp. 51–55. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)82249-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)82249-2)
8. T. L. Zhou, X. Zhong, R. J. Ma, et al. "The amide type extractant A101 and its application to the separation of niobium and tantalum, and molybdenum and rhenium," *Hydrometallurgy*, **1982**, Vol. 8, pp. 379–388. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(82\)90064-1](https://doi.org/10.1016/0304-386X(82)90064-1)
9. S. Q. Yu, J. Y. Chen. "Mechanism of synergistic extraction of rhenium(VII) by primary amines and neutral phosphorus esters," *Hydrometallurgy*, **1985**, Vol. 14, pp. 115–126. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(85\)90063-4](https://doi.org/10.1016/0304-386X(85)90063-4)
10. R. Goddard, J.B. "Recovery of rhenium from uranium in-situ leach liquor," *Society of Mining Engineers Transactions of AIME*, Vol. 274, pp. **1996–2000**. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.08.014>
11. M.I. El Guindy "Processing of spent platinum-rhenium catalyst for rhenium recovery," *JOM Proceedings*, **1997**, pp. 89–97. <https://doi.org/10.1007/s11015-021-01524-x>
12. K. A. Morgan "Process for recovering rhenium," US Patent Application, No. 2,414,965, 1947. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b00857>
13. Valentine A. Chanturiya, Tamara N. Matveeva, et al. "Substantiation of New Reagent Compositions for the Effective Extraction of Rhenium in the Processing of Complex Molybdenum Ores," *Minerals*, **2023**, Vol. 13(3), 372. <https://doi.org/10.3390/min13030372>

CO-PROCESSING OF COTTON SOAPSTOCK, COAL DUST AND POLYMER WASTE BY PYROLYSIS METHOD

Ye.A. Aubakirov¹, Zh.Kh. Tashmukhambetova^{1*}, Ye.I. Imanbayev², N.D. Nurtazina¹, B.Zh. Kenzheev¹

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²RSE on PVC "Institute of Combustion Problems", Almaty, Kazakhstan

*E-mail: zheneta@mail.ru

Abstract: *Introduction.* The work is aimed at solving the problems of rational consumption of secondary raw materials on the basis of carbon-containing waste of industries, saturation of the market with additional products and protection of the environment from the toxic effects of waste. *Aim of work:* the study of the co-pyrolysis process of gossypol resin (GR) from cotton soapstock of "Shymkentmay" JSC, coal dust (CD) of Kulan deposit and plastics waste (PW) in N₂ medium. *The methodology of work* included the establishment of optimal modes of the process, determination of yield, composition and properties of pyrolysis products. Analysis of pyrolysis products by IR spectroscopy, XRD, chromatomass spectrometry. Study of the component composition of liquid pyrolysis products by the method of extraction separation in Soxhlet apparatus into oils, asphaltenes and resins. Assessment of perspective of co-pyrolytic processing of carbon-containing wastes from different industries for industrial development. *Results and discussion.* The optimum temperature of GR pyrolysis (T=450 °C) was established, at which the yield of liquid product was on average 33.01 wt.%, gas yield – 60.33 wt.%, yield of solid residue – 6.65 wt.%. The co-pyrolysis of GR and CD at 1:1 ratio and T=500 °C in N₂ atmosphere was investigated for the first time. A high yield of liquid product – 47.34 wt.%, low gas formation – 2.31 wt.% and a large amount of solid residue – 50.34 wt.% were observed, which is apparently due to the formation of coal semicoke and coke. The process of co-pyrolysis of GR, CD with D=90 μm and PW (PE:HPPP – 1:1) at the ratio of 1:1:1 and temperatures of 500 °C-700 °C in N₂ atmosphere was investigated for the first time. It is shown that the main contribution to the formation of liquid products in the given temperature regimes is made by GR and PW. *Conclusion.* Co-processing of carbon-containing wastes was found to be of interest and practical importance, both in terms of obtaining marketable products and maintaining a safe ecology.

Key words: gossypol resin, soap stock, biomass, coal dust, polymer waste, pyrolysis, destruction, hydrocarbons, catalysis, pyrolysis products

Citation: Aubakirov Ye.A., Tashmukhambetova Zh.Kh., Imanbayev Ye.I., Nurtazina N.D., Kenzheev B.Zh. Co-processing of cotton soapstock, coal dust and polymer waste by pyrolysis method. *Chem. J. Kaz.*, 2024, 3(87), 157-166. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-3.2710-1185.41>

<i>Aubakirov Yermek Aytkazynovich</i>	<i>Doctor of Chemical Sciences, Professor; E-mail: miral64@mail.ru</i>
<i>Tashmukhambetova Zheneta Khalilovna</i>	<i>Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor; E-mail: zheneta@mail.ru</i>
<i>Imanbayev Yerzhan Imanbayevich</i>	<i>PhD, Associate Professor; E-mail: erzhan.imanbayev@mail.ru</i>
<i>Nurtazina Nargiza Dosmurzayevna</i>	<i>Master of Science, PhD student; E-mail: nurtazina.nn@gmail.com</i>
<i>Kenzheev Beibit Zhakhangirkhozhaevich</i>	<i>PhD student; E-mail: beko99999@mail.ru</i>

СОВМЕСТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ХЛОПКОВОГО СОАПСТОКА, УГОЛЬНОЙ ПЫЛИ И ОТХОДОВ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА

Е.А. Аубакиров¹, Ж.Х. Ташмухамбетова^{1}, Е.И. Иманбаев², Н.Д. Нуртазина¹, Б.Ж. Кенжеев¹*

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²РГП на ПВХ «Институт проблем горения», Алматы, Казахстан

*E-mail: zheneta@mail.ru

Резюме: Введение. Работа направлена на решение задач рационального потребления вторичных сырьевых ресурсов на основе углеродсодержащих отходов производств, насыщение рынка дополнительной продукцией и защиту экологии от токсичного воздействия отходов. Цель работы: изучение процесса совместного пиролиза госсиполовой смолы (ГС) из хлопкового соапстока АО «Шымкентмай», угольной пыли (УП) Куланского месторождения и отходов пластмасс (ОП) в среде N₂. Методология работы включала установление оптимальных режимов проведения процесса, определение выхода, состава и свойств продуктов пиролиза. Анализ продуктов пиролиза методами ИК-спектроскопии, РФА, хроматомасс-спектрометрии. Исследование компонентного состава жидких продуктов пиролиза методом экстракционного разделения в аппарате Сокслета на масла, асфальтены и смолы. Оценка перспективности совместной пиролитической переработки углеродсодержащих отходов различных производств для промышленного освоения. Результаты и обсуждение. Установлена оптимальная температура пиролиза ГС (T=450 °C), при которой выход жидкого продукта составил в среднем 33.01 масс. %, выход газа – 60.33 масс.%, выход твердого остатка – 6.65 масс.%. Впервые исследован процесс совместного пиролиза ГС и УП при соотношении 1:1 и T=500 °C в атмосфере N₂. При этом наблюдался высокий выход жидкого продукта – 47.34 масс. %, низкое газообразование – 2.31 масс.% и большое количество твердого остатка – 50.34 масс. %, что обусловлено, по-видимому, образованием угольного полукокса и кокса. Впервые исследован процесс совместного пиролиза ГС, УП с D=90 мкм и ОП (ПЭ:ППВД – 1:1) при соотношении 1:1:1 и температурах 500 °C-700 °C в атмосфере N₂. Показано, что основной вклад в образование жидких продуктов в заданных режимах температур вносят ГС и ОП. Заключение. Установлено, что совместная переработка углеродсодержащих отходов представляет интерес и имеет практически важную направленность, как в плане получения товарных продуктов, так и в плане поддержания безопасной экологии.

Ключевые слова: госсиполовая смола, соапсток, биомасса, угольная пыль, отходы полимеров, пиролиз, деструкция, углеводороды, катализ, продукты пиролиза

<i>Аубакиров Ермек Айтказынович</i>	<i>доктор химических наук, профессор</i>
<i>Ташмухамбетова Женета Халиловна</i>	<i>кандидат химических наук, доцент</i>
<i>Иманбаев Ержан Иманбаевич</i>	<i>PhD, ассоциированный профессор</i>
<i>Нуртазина Нургиза Досмурзаевна</i>	<i>магистр естественных наук, PhD докторант</i>
<i>Кенжеев Бейбит Жахангирхожаевич</i>	<i>PhD докторант</i>

1. Введение

Целью эксперимента было изучение процесса совместного пиролиза госсиполовой смолы (ГС) из хлопкового соапстока АО «Шымкентмай», угольной пыли (УП) Куланского месторождения и отходов пластмасс (ОП) в среде N_2 . В задачи исследования входило: исследование процесса совместного пиролиза и установление оптимальных режимов проведения процесса, определение выхода, состава и свойств продуктов пиролиза; оценка перспективности совместной пиролитической переработки отходов различных производств для промышленного освоения.

ГС из соапстоков растительных масел представляет собой распространенный возобновляемый источник энергии, обладающий высокой теплотворной способностью и характеризующийся образованием безуглеродных выбросов [1]. В работе [2] было изучено влияние температуры пиролиза соапстока растительного масла (Цзянси, Китай) при температурах 500 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C и 750 °C на выход продуктов. Продукты пиролиза соапстока содержали алканы C_3 - C_4 , алкены и небольшое количество CO_2 . Показано, что в условиях высоких температур соли жирных кислот претерпевают декарбоксилирование, расщепление, изомеризацию и другие превращения и легко образуют газовые молекулы. [3]. В результате быстрого пиролиза соапстока при 500 °C был получен жидкий продукт, содержащий алканы, циклоалканы, алкены, циклоалкены, ароматические углеводороды и кислородсодержащие соединения (спирты, альдегиды, кислоты и сложные эфиры). Показано, что ненасыщенные жирные кислоты имеют тенденцию приводить к разрыву связи C–C с образованием диена с последующей реакцией Дильса-Альдера с другими алкенами с образованием циклоалкенов, циклоалканов и ароматических соединений посредством гидрирования и дегидрирования, соответственно. Установлено, что выход жидких продуктов достигает 90 % при температуре 900 °C [4]. В последние годы, наряду с пиролизом угля, большое внимание уделяется пиролизу биомассы, что особенно важно при переходе на возобновляемое сырье путем совместной переработки биомассы с углем. Совместный пиролиз позволяет за счет водорода, выделяющегося из биомассы, стабилизировать крупные радикалы, образующиеся из угля, что приводит к улучшению качества продуктов [5]. Показано, что при совместном пиролизе торрефицированной (обработанной мягким пиролизом) биомассы и угля выделяется больше смол, меньше угля, CH_4 и C_2H_4 , также снижается выход CO и H_2 по сравнению с необработанной биомассой [6]. В ряде работ был исследован совместный пиролиз биомассы и угля вместе с другими видами сырья, такими как отходы пластмасс и автошин. Было выявлено, что совместный пиролиз скорлупы арахиса и полипропилена является эффективным методом переработки пластиковых отходов и снижает энергопотребление [7]. Также исследованы характеристики сопиролиза биомассы из рисовой соломы, опилок,

микрористаллической целлюлозы, лигнина и битуминозного угля при 900 °С при скоростях нагрева 10, 15, 20, 25 и 30 °С/мин [8].

2. Экспериментальная часть

Пиролиз исследуемого сырья проводили в автоматизированной терморегулируемой печи пиролиза с горизонтальным реактором со стальной лодочкой длиной 19.5 см и шириной 1.7 см, в которую загружали 14 г исходного сырья. Температуру в реакторе поддерживали в заданном интервале при помощи змеевиков-холодильников. На входе в реактор с помощью реометра регулировали подачу азота из баллона в интервале значений скоростей 8-9 мл/мин. На выходе из реактора через систему конденсации, состоящую из обратного холодильника, приемника и стеклянных ловушек, охлаждаемых при помощи льда, собирали жидкий продукт, а образующийся газ направляли в газометр [9].

Компонентный состав жидкого продукта на содержание асфальтенов определяли «холодным» методом Гольде. Концентрацию смол в полученных мальтенах определяли адсорбционным методом на активированном силикагеле (АСК) в экстракторе Сокслета путем последовательного вымывания масел в н-гексане и смол в этанол-бензольной смеси (1:1).

ИК-спектры образцов снимали на ИК-Фурье спектрометре Spectrum 65 FT-IR (Perkin Elmer, США) со спектральным диапазоном: 8300-350 см⁻¹.

Хроматомасс-спектрометрию газа осуществляли на хроматографе Хромос ГХ-1000 (Россия). Разделение С₁-С₅ газов проводили на колонке длиной 7 м, диаметром 3 мм с неподвижной фазой ТЭГМ на сферохроме. Процесс проводили в изотермическом режиме при 40 °С. Скорость пропускания газа-носителя гелия (He) составляла 150 мл/мин.

Рентгенофлуоресцентный анализ образцов проводили на спектрометре «Фокус-М2» (Россия).

3. Результаты и обсуждение

Как известно из литературных источников ГС подвергается дистилляции уже при T=220-230 °С, что обусловлено наличием в ее составе полифенолов, жирных кислот, углеводородов, азот- и фосфорсодержащих соединений, а также продуктов превращения госсиполовой смолы. В ГС содержится до 4 % воды, однако разделить эмульсию невозможно, вследствие ее особой устойчивости. Исследован пиролиз ГС при варьировании температуры процесса от 450 до 550 °С в атмосфере N₂. Осуществлен расчет материального баланса процесса по каждому эксперименту. В таблице 1 приведены средние значения выхода продуктов пиролиза ГС для 3-х опытов при различных температурах.

Таблица 1 – Средние значения выхода продуктов пиролиза ГС при разных температурах

T, °C	№ опыта	Жидкий продукт, масс.%	Газ, масс.%	Твердый остаток, масс.%
450	1-3	33.01	60.33	6.65±0.01
500	1-3	19.69	64.00	16.24±0.01
550	1-3	16.23	75.74	8.02±0.01

Для пиролиза ГС оптимальной является $T=450$ °C. С ростом температуры пиролиза до 550 °C наблюдается снижение выхода жидкого продукта, а также существенное снижение выхода твердого остатка, что может быть объяснено достижением полноты расщепления компонентов ГС до газов пиролиза.

Проведен фотографический анализ поверхности исследуемых образцов исходной ГС и жидких продуктов ее пиролиза при разных температурах и увеличении 200 μm (рисунок 1).

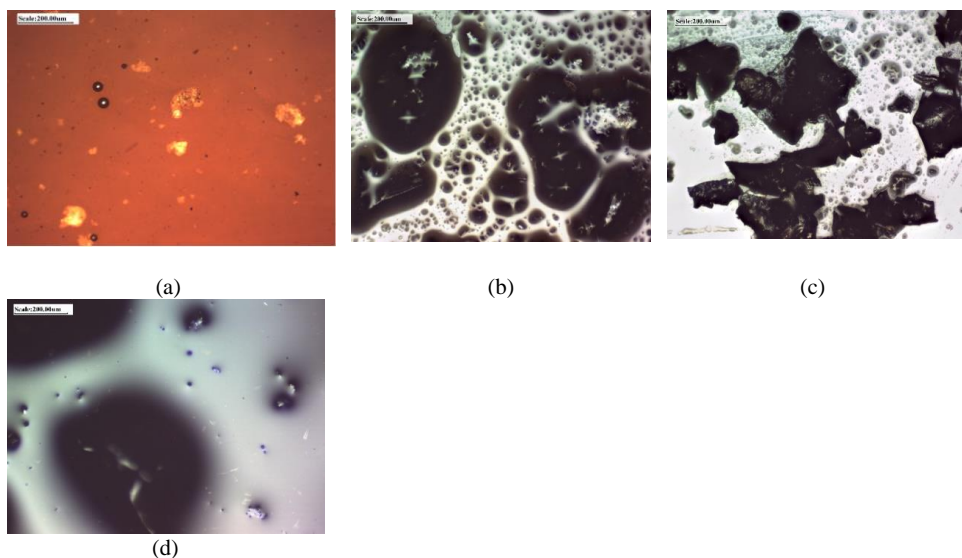


Рисунок 1 – Фотоэлектронные снимки поверхности исходной ГС - (а), жидкого продукта пиролиза ГС: при $T=450$ °C (b), при $T=500$ °C (c), при $T=550$ °C (d) при увеличении 200 μm

ГС представляла достаточно однородную по консистенции вязкую эмульсию со светлыми включениями приблизительно овальной формы (рисунок 1а). При температурах пиролиза ГС 450 °C, 500 °C и 550 °C наблюдалось существенное изменение поверхности жидкого продукта (рисунки 1b, 1c, 1d). При $T=450$ °C образовалась смолообразная масса с белыми пенообразными включениями. С ростом до 500 °C степень пенообразования снизилась. Уже при 550 °C пена отсутствовала и наблюдалась достаточно неоднородная жидкая смолообразная масса.

Проведен хроматографический анализ газов пиролиза ГС при $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере N_2 . В газах пиролиза присутствуют $\text{C}_1\text{-C}_5$ парафины, $\text{C}_2\text{-C}_4$ олефины и изо-пентан. Также в газе пиролиза присутствуют CO и CO_2 .

Исследован пиролиз сырья на основе ГС и УП с $D=90\text{ мкм}$ при соотношении 1:1 при $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере N_2 (таблица 2). При совместном присутствии ГС и УП – (1:1) наблюдается высокий выход жидкого продукта преимущественно за счет установленного нами вклада ГС; большое количество твердого остатка, что можно объяснить значительным коксообразованием, обусловленным присутствием УП.

Таблица 2 – Средний выход продуктов пиролиза смеси ГС-УП (1:1) при $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в среде N_2

T, $^{\circ}\text{C}$	№ опыта	Жидкий продукт, масс.%	Газ, масс.%	Твердый остаток, масс.%
500	1-3	47.34	2.31	50.34±0.01

Исследовано влияние сырья на основе ГС, УП и ОП при соотношении 1:1:1 на выход продуктов пиролиза при $T=500, 600$ и $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, соответственно, в атмосфере N_2 (таблица 3).

Таблица 3 – Средний выход продуктов пиролиза смеси ГС-УП-ОП - (1:1:1) при разных температурах в среде N_2

T, $^{\circ}\text{C}$	№ опыта	Жидкий продукт, масс.%	Газ, масс.%	Твердый остаток, масс.%
500	1-3	22.73	36.70	40.56±0.01
600	1-3	26.55	34.74	38.70±0.01
700	1-4	22.39	40.18	37.42±0.01

При пиролизе смеси ГС-УП-ОП основной вклад в образование жидкого продукта вносят ГС и ОП, которые при более низких температурах пиролиза расщепляются до бензинов и дизтоплив. С повышением температуры до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ вклад в образование жидких продуктов и смол преимущественно может вносить УП и ОП, нежели ГС. ГС при высокой температуре преимущественно образует газы пиролиза. Вклад в образование тяжелого остатка с повышением температуры пиролиза преимущественно вносит УП. Как известно, при высокой температуре пиролиза $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше ОП (ПЭ и ПП) полностью расщепляются до газов и жидких продуктов пиролиза. Твердые отходы пиролиза ГС представлены в незначительных количествах, чем выше $T\text{ }^{\circ}\text{C}$ пиролиза, тем выше степень расщепления ГС. Таким образом, в тяжелом остатке преимущественно содержится полукоксы пиролиза УП, как и было ранее нами установлено.

Согласно хроматографическому анализу в газах пиролиза смеси ГС-УП-ОП $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ в среде N_2 установлено присутствие $\text{C}_1\text{-C}_5$ парафинов, $\text{C}_2\text{-C}_4$ олефинов, изо-пентана. В газе пиролиза обнаружены H_2 и O_2 .

ИК спектры пропускания исходной ГС показали наличие колебаний: $\nu=3015.08$ ($-\text{CH}_2$ в фенолах), $\nu=2925.96$ и $\nu=2854.29$ ($-\text{CH}$ и $-\text{CH}_2$ в жирных кислотах), $\nu=1710.03$ и $\nu=1615.74$ ($\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$ в жирных кислотах), $\delta=1454.89$ ($-\text{OH}$ деформационные и $-\text{CH}_2$ - веерные и маятниковые в фенолах), $\nu=1377.59$, 1364.00 , 1287.00 , 1233.00 ($-\text{OH}$ в фенолах), $\nu=1160.00$ ($\text{C}-\text{C}$ сл. в алканах, симм. SO_2 в сульфонах).

При $T=500-600$ °C в ИК спектрах твердого остатка смеси ГС-УП-ОП наблюдаются идентичные колебания как при $T=700$ °C (таблица 4). Наблюдаются характерные колебания, соответствующие функциональным группам производных жирных кислот, производных фенола, а также угольного полукокса, что соответствовало некоторым данным литературы.

Таблица 4 – Сравнительные данные ИК спектров пропускания твердого остатка пиролиза смеси ГС-УП-ОП при $T=500$ °C, 600 °C, 700 °C в среде N_2

Колебания	λ , cm^{-1}
$-\text{CH}_2$ валентные колебания в фенолах; $\text{Ar}-\text{OH}$ в фенолах и гидропероксидах и $>\text{NH}$ в аминах, валентные колебания амидной группы NH_2	$\nu=3435.79$; 3436.43 ; 3436.55
$-\text{CH}$ валентные колебания в олеиновой и линолевой кислотах	$\nu=2925.20$; 2976.32 ; 2933.53
$-\text{CH}_2$ валентные колебания в олеиновой и линолевой кислотах	$\nu=2855.25$
$\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$ валентные колебания в олеиновой и линолевой кислотах	$\nu=1635.63$; 1635.03
$\text{C}=\text{C}$ в ядре с полярным заместителем и $\text{C}=\text{O}$ в хинонах с водородным мостиком	$\nu=1635.63$
$-\text{OH}$ деформационные колебания, $-\text{CH}_2$ - веерные и маятниковые колебания в фенолах	$\nu=1563.41$
$-\text{OH}$ деформационные колебания, $-\text{CH}_2$ - веерные и маятниковые колебания в фенолах	$\delta=1426.74$; 1466.00 ; 1430.03
Ароматические, $\text{C}-\text{H}$ колебания	$\nu=881.05$; 877.13 ; 873.22

Согласно данным РФА образцов твердого остатка пиролиза ГС, УП с $D=90$ мкм, ГС-УП (1:1) при $T=500$ °C, в среде азота в твердых образцах пиролиза УП отсутствуют такие элементы как Cr и Ni , в отличие от ГС. В образце пиролиза ГС отсутствует Ti . Все образцы обогащены преимущественно Fe .

4. Заключение

Таким образом впервые предпринята попытка совместного пиролиза отходов на основе ГС из soapстока производства хлопкового масла (АО Шымкентмай), УП Куланского месторождения с $D=90$ мкм и ОП на основе

ПЭ и ПП (1:1). Подобраны исходные соотношения компонентов сырья. Установлен оптимальный температурный режим проведения процессов при скорости подачи N₂ 8-9 мл/мин; выходы и составы продуктов пиролиза. Проведен анализ продуктов методами хроматомасс-спектрометрии, ИКС, РФА и экстракционного разделения с целью установления фракционного состава жидкого продукта. Установлено, что газы пиролиза исследуемых смесей отходов представляют ценные источники углеводородов состава: C₁-C₅ парафины, C₂-C₄ олефины, изо-пентан. При совместном использовании ГС, УП и ОП с ростом температуры до 700 °С основной вклад в газообразование, по-видимому, вносят ГС и ОП, и незначительное количество УП. Твердый остаток преимущественно представлен коксом и полукоксом – продуктами термодеструкции УП. В жидких продуктах пиролиза обнаружены масла, смолистые вещества и твердый остаток. Очевиден синергетический эффект, так как вследствие деструкции полифенолов и жирных кислот ГС образуется H₂, который стабилизирует углеводородные радикалы деструкции УП и ОП, в результате этого образуются олефины, ароматические углеводороды и смолистые вещества. Так, в жидком продукте пиролиза ГС при 500 °С установлено содержание 24.6 масс. % масел, 73.3 масс. % смолы, 9.1 масс. % твердого остатка, а в ГС-УП – 25.0 масс. % масел, 72.5 масс. % смолы, 2.1 масс. % твердого остатка, соответственно. Для сравнения в продуктах пиролиза ГС-УП-ОП с ростом температуры до 700 °С установлено содержание 64.0 масс. % масел, 23.8 масс. % смолы, 12.2 масс. % твердого остатка. Методом РФА твердого остатка пиролиза установлено присутствие металлов, которые могут проявлять в ходе процесса каталитические свойства и изменять направления превращения продуктов пиролиза.

Таким образом, было установлено, что наиболее подходящими являются более высокие температуры (600-700 °С), что важно для совместной пиролитической переработки исследуемых и других твердодобытовых отходов.

Финансирование: Исследование выполнено при поддержке Комитета науки МНВО РК по Гранту BR18574207 «Разработка технологии утилизации твердодобытовых и органических отходов путем комплексной их переработки для решения региональных экологических проблем».

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что между ними нет конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ПИРОЛИЗ ӘДІСІМЕН МАҚТА САБЫНЫН, КӨМІР ШАҢЫН ЖӘНЕ ПОЛИМЕР ҚАЛДЫҚТАРЫН БІРГЕ ӨНДЕУ

Е.А. Әубәкіров¹, Ж.Х. Ташимұхамбетова^{1}, Е.И. Иманбаев², Н.Д. Нуртазина¹, Б.Ж. Кенжеев¹*

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

²ШЖҚ РМК «Жану проблемалары институты», Алматы, Қазақстан

*E-mail: zheneta@mail.ru

Түйіндемe: *Kіріспе.* Жұмыс көміртегі бар өнеркәсіптік қалдықтар негізіндегі қайталама шикізатты ұтымды тұтыну мәселелерін шешуге, нарықты қосымша өнімдермен қанықтыруға және қоршаған ортаны қалдықтардың улы әсерінен қорғауға бағытталған. *Жұмыстың мақсаты:* «Шымкентмай» АҚ мақта сабын қорынан, Құлан кен орнының көмір шаңынан (КШ) және пластмасса қалдықтарынан (ПҚ) N₂ ортада госсиполды шайырдың (ГШ) бірлескен пиролизі процесін зерттеу. *Жұмыстың әдістемесі.* Процестің оңтайлы режимдерін белгілеуді, пиролиз өнімдерінің шығымын, құрамын және қасиеттерін анықтауды қамтиды. ИҚ-спектроскопия, РФА, хроматомасс-спектрометрия көмегімен пиролиз өнімдерін талдау. Сокслет аппаратында майларға, асфальтендерге және шайырларға экстракциялық бөлу арқылы сұйық пиролиз өнімдерінің құрамдас құрамын зерттеу. Өнеркәсіпті дамыту үшін әртүрлі өндірістердің көміртегі бар қалдықтарын бірлесіп пиролизикалық өңдеу перспективаларын бағалау. *Нәтижелер мен нiкiрталас.* ГШ пиролизі үшін оңтайлы температура белгіленді (T=450 °C), бұл кезде сұйық өнімнің шығымы орташа есеппен 33.01 мас. % құрады, газ шығымы – 60.33 мас.%, қатты қалдық шығымы – 6.65 мас.%. ГШ және КШ бірлескен пиролиз процесі алғаш рет N₂ атмосферасында 1:1 және T=500 °C қатынасында зерттелді. Бұл ретте сұйық өнімнің жоғары шығымдылығы байқалды – 47.34 мас. %, аз газ түзілуі – 2.31 мас.% және қатты қалдықтың көп мөлшері – 50.34 мас. %, бұл көмір жартылай кокс пен кокстың түзілуімен түсіндіріледі. Алғаш рет 500-700 °C температурасында, N₂ атмосферасында, 1:1:1 қатынасында ГШ, D=90 мкм КШ және ПҚ (ПЭ:ППЖҚ – 1:1) бірлескен пиролиз процесі зерттелді. Берілген температуралық режимдерде сұйық өнімдердің түзілуіне негізгі үлесті ГШ және ПҚ қосатыны көрсетілген. *Қорытынды.* Құрамында көміртегі бар қалдықтарды бірлесіп өңдеу қызығушылық тудыратыны және тауарлық өнім алу тұрғысынан да, қауіпсіз қоршаған ортаны сақтау тұрғысынан да іс жүзінде маңызды бағытқа ие екендігі анықталды.

Түйінді сөздер: госсипол шайыры, сабын қоры, биомасса, көмір шаңы, полимер қалдықтары, пиролиз, деструкция, көмірсутектер, катализ, пиролиз өнімдері

<i>Әубәкіров Ермек Айтқазынович</i>	<i>Химия ғылымдарының докторы, профессор</i>
<i>Таймұхамбетова Жeнeтa Хaлilовнa</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты, доцент</i>
<i>Иманбаев Ержан Иманбаевич</i>	<i>PhD, қауымдастырылған профессор</i>
<i>Нуртазина Наргиза Досмураевна</i>	<i>Жаратылыстану ғылымдарының магистрі, PhD докторант</i>
<i>Кенжеев Бейбит Жахангирхожаевич</i>	<i>PhD докторант</i>

Список литературы

1. Wang J., Zhong Z., Zhang B., Ding K., Xue Z., Deng A., Ruan R. Upgraded bio-oil production via catalytic fast co-pyrolysis of waste cooking oil and tea residual. *Waste Management*, **2017**, *60*, 357-362. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.09.008>
2. Wang Y., Ke L., Peng Y., Yang Q., Du Zh., Dai L., Zhou N., Liu Y., Fu G., Ruan R., Xia D., Jiang L. Characteristics of the catalytic fast pyrolysis of vegetable oil soapstock for hydrocarbon-rich fuel. *Energy Conversion and Management*, **2020**, *213*, 112860. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112860>
3. Adebajo A.O, Dalai A.K, Bakhshi N.N. Production of diesel-like fuel and other valueadded chemicals from pyrolysis of animal fat. *Energy Fuels*, **2005**, *19(4)*, 1735–1741. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef040091b>
4. Beims R., Botton V., Ender L., Scharf D.R, Simionatto E.L, Meier H.F. Effect of degree of triglyceride unsaturation on aromatics content in bio-oil. *Fuel*, **2018**; *217*, 175–184. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.Fuel.2017.12.109>
5. Zhang J., Zhang K., Huang J., Feng, Chen T., Wu J. Synergistic effect and volatile emission characteristics during co-combustion of biomass and low-rank coal. *Energy*, **2024**, *289(7830)*, 130015. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.Energy.2023.130015>

6. Faisal M., Ramli M., Nasir A.F. A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2014**, 39(C), 555-574. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.Rser.2014.07.073>
7. Gouws S.M., Carrier M., Bunt J.R., Neomagus H.W.J.P. Co-pyrolysis of coal and raw/torrefied biomass: A review on chemistry, kinetics and implementation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2021**, 135, 110189. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.Rser.2020.110189>
8. Huang Z., Wu J., Yang T., Wang Z., Yang L., Li G. Synergistic Effects and Kinetic Analysis in Co-Pyrolysis of Peanut Shells and Polypropylene. *Foods*, **2024**. DOI: <https://doi.org/10.3390/foods13081191>
9. Aubakirov Y., Tashmukhambetova Zh., Imanbayev Y., Nurtazina N., Kenzheyev B., Toshtay K. Comprehensive Investigation of Pyrolysis Products from Coal Dust in Southern Kazakhstan: An Experimental Study. *ES Mater. Manuf.*, **2024**, 24, 1123. DOI: <https://dx.doi.org/10.30919/esmm1123>

References

1. Wang J., Zhong Z., Zhang B., Ding K., Xue Z., Deng A., Ruan R. Upgraded bio-oil production via catalytic fast co-pyrolysis of waste cooking oil and tea residual. *Waste Management*, **2017**, 60, 357-362. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.09.008>
2. Wang Y., Ke L., Peng Y., Yang Q., Du Zh., Dai L., Zhou N., Liu Y., Fu G., Ruan R., Xia D., Jiang L. Characteristics of the catalytic fast pyrolysis of vegetable oil soapstock for hydrocarbon-rich fuel. *Energy Conversion and Management*, **2020**; 213, 112860. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112860>
3. Adebajo A.O., Dalai A.K., Bakhshi N.N. Production of diesel-like fuel and other value-added chemicals from pyrolysis of animal fat. *Energy Fuels*, **2005**, 19(4), 1735-1741. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef040091b>
4. Beims R., Botton V., Ender L., Scharf D.R., Simionatto E.L., Meier H.F. Effect of degree of triglyceride unsaturation on aromatics content in bio-oil. *Fuel*, **2018**; 217, 175-184. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.Fuel.2017.12.109>
5. Zhang J., Zhang K., Huang J., Feng, Chen T., Wu J. Synergistic effect and volatile emission characteristics during co-combustion of biomass and low-rank coal. *Energy*, **2024**, 289(7830), 130015. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.Energy.2023.130015>
6. Faisal M., Ramli M., Nasir A.F. A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2014**, 39(C), 555-574. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.Rser.2014.07.073>
7. Gouws S.M., Carrier M., Bunt J.R., Neomagus H.W.J.P. Co-pyrolysis of coal and raw/torrefied biomass: A review on chemistry, kinetics and implementation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2021**, 135, 110189. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.Rser.2020.110189>
8. Huang Z., Wu J., Yang T., Wang Z., Yang L., Li G. Synergistic Effects and Kinetic Analysis in Co-Pyrolysis of Peanut Shells and Polypropylene. *Foods*, **2024**. DOI: <https://doi.org/10.3390/foods13081191>
9. Aubakirov Y., Tashmukhambetova Zh., Imanbayev Y., Nurtazina N., Kenzheyev B., Toshtay K. Comprehensive Investigation of Pyrolysis Products from Coal Dust in Southern Kazakhstan: An Experimental Study. *ES Mater. Manuf.*, **2024**, 24, 1123. DOI: <https://dx.doi.org/10.30919/esmm1123>

IMPROVEMENT OF METHODS FOR DECOMPOSING MOLYBDENUM IN INDUSTRIAL PRODUCTS

D.R. Rashit, A.G. Ismailova, T.M. Kossova, D.Zh.Tolbay*

Kazakh National University named after al-Farabi, Almaty, Kazakhstan

**E-mail: rashit.dilyara@gmail.com*

Abstract. *Introduction.* The study of methods for extracting molybdenum into solutions from industrial ores and concentrates is an important task in the mining and metallurgical industry. Molybdenum (Mo) is used in the production of steel, alloys, electrode materials, and catalysts. *The purpose* of this work is to increase the efficiency of decomposition of molybdenum-containing materials, reduce production and processing costs, and minimize environmental impact. The tasks include the development of new chemical and metallurgical processes for processing various ores and concentrates, involving their decomposition and the extraction of molybdenum into a solution. *Methodology.* The study used microwave autoclave decomposition methods and chemical decomposition (acidic and fusion). The composition of the solution was determined using the atomic absorption method. The novelty of the research lies in the use of isolated microwave autoclave decomposition, which combines high efficiency and environmental safety. *Results and discussion.* The study compared the results obtained by the method of acidic decomposition and fusion in an open system with those from microwave autoclave decomposition in a closed system. Each method has its own advantages and disadvantages. The results of acidic and autoclave decompositions were similar to each other, while the results of fusion showed increased metal contents. The values of decomposition methods for standard copper and molybdenum concentrates showed results of 0.1-2.4%, respectively. The values of acidic (0.8%; 0.98%) and autoclave (0.9%; 1.04%) decompositions for samples from Chirchik and Stepnogorsk concentrates yielded similar results. *Conclusion.* The results of the decomposition methods of the materials do not differ significantly from each other from a production or industrial point of view. The analysis results can be applied in practice or used as reference values for scientific research.

Keywords: Molybdenum, industrial ores, concentrates, microwave autoclave decomposition, acid decomposition, smelting, atomic absorption spectroscopy, chemical decomposition, biological decomposition, X-ray fluorescence spectrophotometer.

Rashit Dilyara Rashitovna

Master, doctoral student;

E-mail: rashit.dilyara@gmail.com

Ismailova Akmaral Gazizovna

Candidate of Chemical Sciences;

E-mail: Akmaral.Ismailova@kaznu.edu.kz

Kossova Tomiris Mukanovna

bachelor's student;

E-mail: tomiriskossova@gmail.com

Tolbay Dinmukhamed Zhambululy

Master; E-mail: dtolbay@mail.ru

Citation: Rashit D.R., Ismailova A.G., Kossova T.M., Tolbay D.Zh. Improvement of methods for decomposing molybdenum in industrial products. *Chem. J. Kaz.*, 2024, 3(87), 167-176. (In Kaz.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2024-3.2710-1185.42>

**ӨНЕРКӘСІП ӨНІМДЕРІ ҚҰРАМЫНДАҒЫ МОЛИБДЕНДІ ЫДЫРАТУ
ӘДІСТЕРІН ЖЕТІЛДІРУ***Д.Р. Рашиит*, А.Г. Исмаилова, Т.М. Косова, Д.Ж. Толбай**Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан***E-mail: rashit.dilyara@gmail.com*

Түйіндемe. *Кіріспе.* Өнеркәсіптік кендер мен концентраттардағы молибденді ерітіндіге ауыстыру әдістерін зерттеу тау-кен және металлургия өнеркәсібінде маңызды міндет болып табылады. Молибден (Mo) болат, қорытпалар, электрод материалдары және катализаторлар өндірісінде қолданылады. *Жұмыс мақсаты:* Құрамында молибден бар объектілердің ыдырату тиімділігін арттыру, оны өндіру және өңдеу шығындарын азайту және қоршаған ортаға әсерін азайту. Міндеттерге әртүрлі кендер мен концентраттарды ыдырату арқылы өңдеп молибденді ерітіндіге ауыстырып алу үшін жаңа химиялық және металлургиялық процестерді әзірлеу кіреді. *Әдістер.* Зерттеуде микротолқынды автоклавты ыдырату, химиялық ыдырату (қышқылдық және балқыту) әдістері қолданылды. Ерітінді құрамы атомды-абсорбциялық әдіспен анықталды. Зерттеу жаңалығы жоғары тиімділік пен экологиялық қауіпсіздікті біріктіретін жабық жүйелі микротолқынды автоклавты ыдыратуды қолдану болып табылады. *Нәтижелер және талқылау.* Зерттеу нәтижесінде ашық жүйедегі қышқылдық және балқыту әдісі, жабық жүйеде микротолқынды-автоклавты ыдырату арқылы алынған мәндері салыстырылды. Әр әдістің кемшілігі мен артықшылығы бар. Қышқылдық ыдырату мен автоклавты ыдырату әдістерінің нәтижелері бір-біріне жақын, ал балқытып ыдыратудың нәтижелері шамадан тыс мәнді көрсетті. Стандартты мыс, молибден концентраттары үшін ыдырату әдістерінің мәндері 0.1-2.4% нәтижелер көрсетті. Чирчик және Степногорск концентраттарының үлгілері үшін қышқылдық (0.8%; 0.98%) және автоклавты (0.9%; 1.04%) ыдырату мәндері жақын нәтиже берді. *Тұжырым.* Объектілерді ыдырату әдістерінің нәтижелері өндірістік немесе өнеркәсіптік тұрғыдан алатын болсақ бір-бірінен айырмашылығы аз. Талдау нәтижелерін практикаға енгізуге болады немесе кейбір ғылыми зерттеулер үшін анықтамалық мән ретінде қолдануға болады.

Кілт сөздер: Молибден, өнеркәсіптік кендер, концентраттар, микротолқынды автоклавты ыдырату, қышқылдық ыдырату, балқыту, атомды-абсорбциялық спектроскопия, химиялық ыдырату, биологиялық ыдырату, рентгенфлуоресцентті спектрофотометр.

<i>Рашиит Диляра Рашиитовна</i>	<i>магистр, докторант</i>
<i>Исмаилова Акмарал Газизовна</i>	<i>химия ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Косова Томирус Муқановна</i>	<i>бакалавриат студенті</i>
<i>Толбай Дінмұхамед Жамбылұлы</i>	<i>магистр</i>

1. Кіріспе

Өнеркәсіптік кендер мен концентраттар құрамындағы молибденді ыдыратудың тиімді әдістерін зерттеу және анықтау бірнеше себептерге байланысты қазіргі тау-кен және металлургия өнеркәсібіндегі өзекті мәселе:

- Мо болат пен қорытпаларды, электрод материалдарын және катализаторларды өндіруде, өнеркәсіпте қолданылатын маңызды стратегиялық металл болып табылады. Молибденқұрамдас қосылыстардың ыдырау тиімділігін арттыру оны өндіру мен өңдеу шығындарын азайтуға мүмкіндік береді;

- ыдырау әдістерін жетілдіру: құрамында Мо бар кендерді өңдеу процестерімен байланысты қалдықтарды азайту арқылы қоршаған ортаға әсерді азайтуға көмектеседі;

- заманауи технологиялар жаңа химиялық және металлургиялық процестерді әзірлеуді қамтитын әртүрлі кендер мен концентраттардан молибденді алудың тиімдірек және экологиялық қауіпсіз әдістерін талап етеді;

- кендерді өндіру тереңдігінің артуымен және олардың физика-химиялық сипаттамаларының өзгеруімен өндіру процестерінің тұрақтылығы мен тиімділігін қамтамасыз ету үшін ыдырау әдістерін үнемі жетілдіру қажет.

Осылайша, өнеркәсіптік кендер мен концентраттардағы молибденнің ыдырауының оңтайлы әдістерін зерттеу және анықтау экономикалық және экологиялық тұрғыдан ғана емес, сонымен қатар технологияны жетілдіру және тау-кен өнеркәсібінің тұрақты дамуын қамтамасыз ету үшін де қажет.

Соңғы он жылда Мо аналитикалық химиясы айтарлықтай өзгерді. Мысалы, талдау объектілерінің барынша әртүрлілігі байқалды, физикалық әдістердің маңыздылығы артты, сонымен қатар тест-әдістер үлкен мәнге ие болды. Әртүрлі табиғат объектілеріндегі молибденді анықтау кезіндегі үлгі дайындауда сорбциялық және экстракциялық концентрлеу және бөлу операциялары маңызды болып қалады.

Жоғарыда аталған әдістермен бөліп алып, анықтау үшін ең алдымен молибденді концентрат, руда құрамынан ерітіндіге ауыстыру қажет. Анализденетін материалдардың үлгілерін ерітіндіге ауыстыру әдістері алуан түрлі: автоклавты-содалы балқыту, қышқыл-сілті ерітінділерімен еріту, содамен пісіру, электртермиялық.

Соңғы декададағы ыдырату әдістері екі бағытқа бөлінген: биологиялық және химиялық. Биологиялық әдістің басты артықшылығы экологияға зияндылығы төмен. Әдіс кемшіліктері: молибденді биологиялық ыдырату, микроағзалар мен молибденнің арасындағы әрекеттесу түрі туралы базалық ақпарат жоқтығы және төмен шығым [1,2,5,6]. Химиялық әдістің артықшылықтары - қалдықтар құрамынан ауыр металдарды, концентрат құрамынан молибденді ыдыратуда кеңінен қолданылады, көбірек зерттелген, эффективтілігі жоғары. Кемшілігі - биологиялық әдіспен салыстырғанда қоршаған ортаға зияны көбірек. Сондықтан өңдеу өнімдерінің қалдықтарын утилизациялау, қайта өңдеу тәсілдерін терең ойластыруды қажет етеді. Химиялық ыдырату әдісінің өз артықшылығы мен кемшілігі бар. Құрамында Мо бар табиғи және минералды кендерді ыдыратудың жолдары: қышқылдық ыдырату, балқытып ыдырату, микротолқынды сәулелендіріп ыдырату [3,4,7,8,9,10]. Мо-нің тотыққан түрі бар кендер HNO_3 , HCl -да оңай ыдырайды. Сонымен қатар молибденнің сульфидті минералдары азот қышқылы немесе патша сұйығында ыдырайды. Егер кеннің құрамында $\text{V}_i < 0.1\%$ және $\text{Fe} < 5\%$ болса қышқылдық ыдыратуды қолданады. V_i пен Fe мөлшері жоғары болғанда сілтілермен балқытып ыдырату немесе мырыш оксиді мен сусыз натрий карбонаты қоспасымен күйдіру қажет. Қышқылдық ыдырату өнеркәсіпте кеңінен қолданылады, дегенмен ыдырату барысында концентрлі қышқылдар

қолданылатын болғандықтан қауіпті және экономикалық жағынан тиімсіз. Ал балқытып ыдырату тез орындалғанмен, сілтісіздендіру барысында бөгде элементтермен бірге анықталатын элемент қосарланып бөлінуі мүмкін. Микротолқынды автоклавты ыдырату орындалу жағынан уақытты анағұрлым үнемдейді, алайда анықтауды орындау үшін кез-келген зерттеушіге қолжетімді емес. Сондықтан, көрсетілген әдістерді салыстыра отырып тәжірибе жүргізу маңызды.

2. Зерттеу әдістері

Талдау объектісі ретінде табиғи және өнеркәсіптік материалдар алынды: Мыс концентратының стандартты үлгісі, молибден концентратының стандартты үлгісі, Қырғыз ЦСМ (Чирчик) құрамында молибдені бар кені және Степногорск таукен химия комбинатының молибденді концентраты.

Қышқылдық ыдырату жолы: алдымен органикалық қосылыстарды жою үшін кен мен концентрат 400°C -та 40 минут қыздырылды. Ұнтақталған кен үлгісінің 0.5-1 г сумен дымқылдатады, 5-10 мл концентрлі HNO_3 қосып, бір сағатқа қалдырады (бір түнге қалдыруға болады). Сосын үш есе көп көлемді концентрлі HCl қосады, қайнағанша қыздырады, 5-10 мин қайнатады, кішкене суытып, 20 мл H_2SO_4 (1:1) қосып, буланғанша қыздырады. Ерітіндіні суытып, аздаған су қосып, қайтадан азот қышқылы толығымен жойылғанша буландырады. Егер кеннің құрамында молибденит болса, ол ыдырағанда көбінесе бетіне шығып, бірте-бірте көтерілетін қара-қоңыр қабат құрады. Егерде кен жеткіліксіз ұнтақталса, қиын ерітін қара жылтыр нүктелерді байқауға болады. Ыдырауды жылдамдату үшін, молибденнің жұқа қабықшасын 1-2 мл спиртпен шаюға болады. Суығаннан кейін, сульфатты қалдыққа 30-40 мл су қосып, күкірт қышқылды тұздарға айналдыру үшін, қайнағанша қыздырады. Егер үлгінің құрамында мыс болса, 0.2-0.3 г металдық алюминий бөлшектерін салып, ерітінді түссізденгенше қайнатады.

Балқытып ыдырату жолы. Кеннің 0.5-1 г өлшендісін NaOH -тың 6-8 еселенген мөлшерімен тигельде балқытады. Көп мөлшердегі темір және сульфидтер қатысында сілтіге 0.5 г натрий тотығын қосуға болады. Натрийдің бір тотығымен балқытуға да болады, бірақ мұнда көбінесе тигельдер бұзылады. Егер органикалық заттар мөлшері жоғары болса, онда сілтілермен, әсіресе натрий асқын тотығымен балқыту қарқынды өтеді. Көпіршіктену аяқталғаннан кейін қоспаны қызыл күйдіру температурасында 5 минут қыздырады. Суығаннан кейін балқыманы сумен сілтісіздендіреді. Егер балқыту натрий асқын тотығымен жүргізілмесе, онда Mo VI валентті күйге дейін толық тотықтыру үшін шайманы қалдықпен бірге 2-3 мл 3 % сутек пероксидімен қайнатады, себебі молибденнің төменгі валентті қосылыстары сілтілерде нашар ериді.

Микротолқынды пештерде автоклавты ыдырату арқылы ерітіндіге ауыстыру. 50 мг үлгі өлшендісін ыдырату ыдысына салып, 2 г H_3BO_3 -пен

араластырып, 5 мл концентрлі HF және HCl қосады. Ыдысты герметикалық жауып, микротолқынды жүйеге орналастырады. Бастапқы ыдысқа температура мен қысым көрсеткіштерін қосады. Ыдыратуды 200°C температурада 20 минут бойы жүргізеді. 10 минут сайын температуран қойып отырады. Ыдырату аяқталған соң, автоклавты ашып ішіндегісін 50 мл-лік пластикалық пробиркаға өткізеді де, автоклавтың өзін 30°C температурада суытады. Ерітіндіні белгісіне дейін дистилденген сумен жеткізіп, араластырады.

3. Зерттеу нәтижелері мен талқылануы

Анализденетін объектілерді ыдыратудың оптималды әдістерін таңдау үшін алдын – ала олардың құрамы анықталынды. Ең алдымен кен мен молибденді концентраттардың жартылай сандық спектралды анализі жүргізілді. Құрылымдық талдау әл-Фараби атындағы физика-химиялық зерттеу лабораториясында рентгенфлуоресцентті «Фокус – М2» спектрофотометрінде орындалды. Талдау нәтижелерінде үлгілердің аты келесідей таңбаланды: 1 - Мыс концентратының стандартты үлгісі; 2 - Молибденді концентратының стандартты үлгісі; 3 - Молибден концентраты (Чирчик); 4 - Молибден концентраты (Степногорск). Анықтау нәтижелері кесте 1 - де берілген.

Кесте 1 - Молибденді және мысты кендер мен концентраттардың спектралды талдау нәтижелері

Үлгі	Элемент	1		2		3	
		C, %	I	C, %	I	C, %	I
1	Fe	6.39	308.52	6.71	309.37	6.74	315.90
	Cu	68.97	1883.84	73.06	1871.16	73.80	1899.19
	Pb	4.88	22.80	5.28	22.93	4.38	19.08
	Zn	1.79	75.57	1.52	65.52	1.15	56.66
	Mn	0.02	0.60	0.02	0.52	0.050	1.60
2	Fe	6.38	45.39	10.91	110.40	9.89	88.75
	Zn	0.20	1.43	1.24	10.22	0.30	2.45
	Cu	2.30	17.48	3.20	31.38	2.16	19.50
	Mn	0.08	0.37	0.08	0.73	0.09	0.63
3	Fe	13.33	170.27	13.22	167.87	14.07	183.01
	Zn	0.10	1.10	0.05	0.54	0.09	1.01
	Cu	0.58	7.56	0.53	6.79	0.80	10.21
	Mn	0.10	1.24	0.07	0.96	0.09	1.06
	Pb	13.68	60.01	16.87	71.09	16.31	69.84
4	Fe	33.01	853.85	28.03	812.36	31.82	791.34
	Zn	0.03	2.00	0.02	1.95	0.01	1.55
	Cu	37.68	545.62	31.27	539.76	36.99	521.31
	Mn	0.06	1.24	0.05	1.15	0.02	0.43
	Pb	0.51	1.08	0.00	0.00	0.45	0.93

Құрылымдық талдау арқылы зерттелетін объектінің жартылай сандық құрамы анықталады, әрі қарай талдауды жүргізу үшін концентраттар мен кендерді классикалық және физика-химиялық әдістермен анықтаймыз.

Кесте 2 - Молибденді және мысты кендер мен концентраттардың қышқылдық ыдыратудан кейінгі атомды-абсорбциялық талдау нәтижелері

Үлгі	Mo, мкг/мл	Fe, мкг/мл	Zn, мкг/мл	Cu, мкг/мл	Mn, мкг/мл	Ni, мкг/мл	Pb, мкг/мл
Сұйытылмаған үлгіні талдау нәтижелері							
1	0.9562	46.4938	36.4393	283.4100	0.6068	0.3466	2.9656
2	468.0410	37.4857	2.5282	5.7676	1.1235	0.2914	1.9827
3	176.7860	16.9153	0.5366	1.0770	0.2194	0.3435	1.8083
4	333.2170	85.4760	8.0203	261.8370	2.0296	0.7687	1.9250
10 есе сұйытылған үлгіні талдау нәтижелері							
1	2.2897	-	-	-	-	-	-
2	259.2340	13.8236	0.6678	-	-	-	-
3	43.4563	-	0.2396	1.1111	0.3262	0.2997	1.6545
4	115.6080	47.4860	1.7586	60.8076	-	-	-

Кесте 2 нәтижесі бойынша сұйылту басқа элементтердің әсер ету мөлшерін азайтып, анықталу нәтижесіне кедергі келтіретінін бақылауға мүмкіндік берді. Мыс концентратының стандартты үлгісі құрамындағы Fe, Zn, Cu, Mn, Ni, Pb мөлшерін азайту Mo анықталуын жақсартты. Басқа үш үлгімен салыстырғанда молибденнің 10 есе сұйылтудан кейінгі 1 – үлгі құрамындағы мөлшері айтарлықтай жоғары нәтиже көрсетті.

Кесте 3 - Молибденді және мысты кендер мен концентраттардың балқытып ыдыратудан кейінгі атомды-абсорбциялық талдау нәтижелері

Үлгі	Mo, мкг/мл	Fe, мкг/мл	Zn, мкг/мл	Cu, мкг/мл	Mn, мкг/мл	Ni, мкг/мл	Pb, мкг/мл
Сұйытылмаған үлгіні талдау нәтижелері							
1	99.8012	0.1910	0.1904	0.0059	0.0938	-	0.1334
2	73.2411	0.0946	0.0338	0.0040	0.0447	0.0008	-
3	116.2190	-	-	-	0.0084	-	-
4	0.1628	0.2368	0.8918	0.4450	0.6426	-	0.0235
5 есе сұйытылған үлгіні талдау нәтижелері							
1	100.5560	0.5535	0.0694	0.0932	0.3526	0.1574	0.3850
2	14.7795	0.1074	0.0343	0.0029	0.0902	-	-
3	31.2585	-	0.0090	-	0.2088	0.0022	-
4	3.3653	0.0700	0.5257	0.2142	1.2012	0.0155	-

Кесте 3 көрініп тұрғандай зерттеу нәтижелерінің мәндері жоғары, ол балқыту процесінде бөгде реакциялардың орындалуына байланысты.

Микротолқынды пеште автоклавты ыдыратудан кейінгі кендер мен концентраттардың нәтижелері кесте 6 берілген.

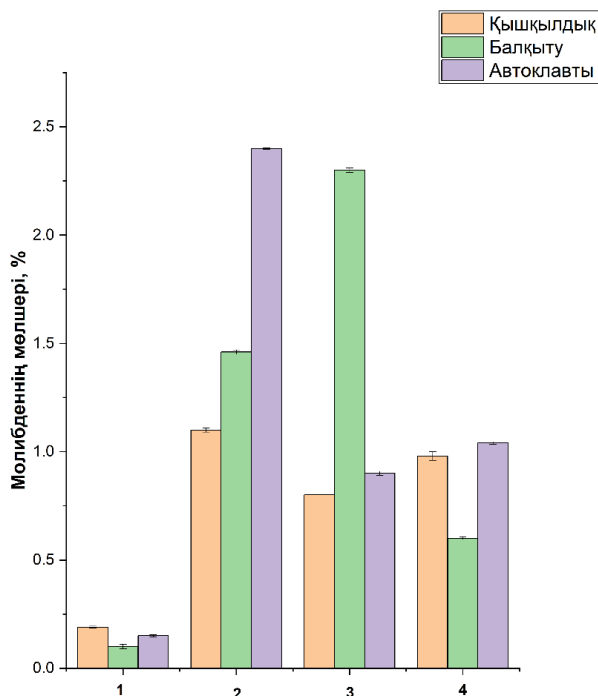
Кесте 4 - Микротолқынды пеште автоклавты ыдыратудан кейінгі кендер мен концентраттардың атомды-абсорбциялық талдау нәтижелері

Үлгі	Үлгідегі молибден мөлшері, мкг/мл
1	1.2595
2	192.5950
3	70.1219
4	83.1328

Құрамында Мо бар кендер мен концентраттардың үш түрлі ыдырату арқылы атомды - абсорбциялық талдау нәтижелері кесте 5 келтірілген.

Кесте 5 - Құрамында молибден бар кендер мен концентраттардың үш түрлі ыдырату арқылы атомды- абсорбциялық талдау нәтижелері.

Үлгі	Қышқылдық ыдыратудан кейінгі молибден мөлшері, %	Балқытып ыдыратудан кейінгі молибден мөлшері, %	Микротолқынды автоклавты ыдыратудан кейінгі молибден мөлшері, %
1	0.19	0.1	0.15
2	1.1	1.46	2.40
3	0.8	2.3	0.90
4	0.98	0.6	1.04



Сурет 1 - Құрамында молибден бар кендер мен концентраттарды үш түрлі ыдыратудың спектралды талдау нәтижелері

Стандартты мыс концентраты үлгісі және молибденнің стандартты үлгісі үшін ыдырату әдістері шамалас мәндер берді. Чирчик және Степногорск үлгілері үшін қышқылдық және автоклавты ыдырату мәндері жуық болды.

4. Қорытынды

- Ыдырау әдістерінің тиімділігі:

1. Микротолқынды-автоклавты ыдырату молибденді алуға қатысты концентраттардың барлық түрлері үшін ең жоғары тиімділікті көрсетті. Әдістің артықшылығы - реагенттердің үнемді пайдаланылуында, процестің жабық жүйеде орындалуында. Кемшілігі - ыдырату процесі үшін жоғары қысым мен жоғары температура қолданылады.

2. Қышқылдық ыдырату ашық жүйеде орындалады. Қолданылатын реагенттердің мөлшері көп, дегенмен өнеркәсіптік жағдайда қолдану ыңғайлы.

3. Балқытып ыдырату да жақсы нәтиже көрсетті. Бірақ процесте еріткіштің бірнеше есе артық мөлшері алынады, жоғарғы температурада бөгде реакциялар орындалады.

- Әртүрлі концентраттардағы молибден мөлшерінің өзгергіштігі:

4. Концентраттардың әртүрлі үлгілеріндегі Мо мөлшерінің стандартты ауытқулары микротолқынды-автоклавты ыдырату кезінде ең аз болды, бұл әдіс нәтижелерінің тұрақтылығын көрсетеді.

- Концентрат түріне байланысты ыдырату әдісін таңдау:

5. Стандартты мыс концентраты үшін қышқылдық, балқытып ыдырату, автоклавты ыдырату бойынша 0.19%; 0.1%; 0.15% молибден концентраттары сәйкесінше 1.10%; 1.46%; 2.40% мәндері алынды.

6. Чирчик және Степногорск концентраттарының үлгілері үшін қышқылдық (0.8%; 0.98%) және автоклавты (0.9%; 1.04%) ыдырату мәндері жақын, ал балқытып ыдырату үшін 2.3%, 0.6% нәтижелерін берді.

Сонымен, алынған деректер зерттелетін концентрат түріне байланысты ыдырату әдістерінің нәтижелеріндегі айырмашылықтарды көрсетті және әрі қарай талдау мен өнеркәсіптік қолдану үшін оңтайлы әдісті таңдау маңыздылығын дәлелдейді.

Қаржыландыру: Жұмыс Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университетінде 2023 жылғы 03 тамыздағы № 277/23-25 келісім-шарт шеңберінде № AP19679864 "Технологиялық ерітінділерден молибден мен вольфрамды ионалмастырғыш шайырлармен фракциялық сорбциялық бөлу технологиясы" жобасы бойынша орындалды.

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

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ РАЗЛОЖЕНИЯ МОЛИБДЕНА В ПРОМЫШЛЕННЫХ РУДАХ И КОНЦЕНТРАТАХ

Д.Р. Рашиит*, А.Г. Исмаилова, Т.М. Косова, Д.Ж. Толбай

Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

*E-mail: rashit.dilyara@gmail.com

Резюме. *Введение.* Изучение методов перевода молибдена в растворы из промышленных руд и концентратов является важной задачей в горнодобывающей и металлургической промышленности. Молибден (Mo) используется в производстве стали, сплавов, электродных материалов и катализаторов. *Цель работы:* повышение эффективности разложения молибденосодержащих объектов, сокращение затрат на их производство и переработку, а также снижение воздействия на окружающую среду. В задачи входит разработка новых химических и металлургических процессов для переработки различных руд и концентратов, включающих их разложение и перевод молибдена в раствор. *Методология.* В исследовании использовались методы микроволнового автоклавного разложения, химическое разложение (кислотного и сплавления). Состав раствора определяли атомно-абсорбционным методом. Новизна исследования заключается в использовании изолированного микроволнового автоклавного разложения, сочетающего высокую эффективность и экологическую безопасность. *Результаты и обсуждение.* В результате исследования сравнивались результаты, полученные методом кислотного разложения и сплавления в открытой системе, разложением микроволнового автоклава в закрытой системе. У каждого метода есть свои недостатки и преимущества. Результаты кислотного и автоклавного разложений близки друг к другу, в то время как результаты сплавления показали повышенные содержания металла. Значения методов разложения для стандартных медных и молибденовых концентратов показали результаты 0.1-2.4% соответственно. Значения кислотного (0.8%; 0.98%) и автоклавного (0.9%; 1.04%) разложений для образцов Чирчикского и Степногорского концентратов дали близкие результаты. *Заключение.* Результаты методов разложения объектов мало чем отличаются друг от друга с производственной или промышленной точки зрения. Результаты анализа можно применить на практике или использовать в качестве справочных значений для научных исследований.

Ключевые слова: молибден, промышленные руды, концентраты, микроволновое-автоклавное разложение, кислотное разложение, разложение сплавлением, атомно-абсорбционная спектроскопия, химическое разложение, биологическое разложение, рентгенофлуоресцентный спектрофотометр.

<i>Рашиит Диляра Рашиитовна</i>	<i>магистр, докторант</i>
<i>Исмаилова Акмарал Газизовна</i>	<i>кандидат химических наук</i>
<i>Косова Томирис Муқановна</i>	<i>бакалавр</i>
<i>Толбай Дінмұхамед Жамбылұлы</i>	<i>магистр</i>

Әдебиеттер тізімі

- Rivera-Santillán R.E., Patricio-Ramírez F., López-López F.A., Molybdenite Bioleaching by Thermophilic Bacteria in a RELVA-ARBP Bioreactor, *Adv. Mater. Res.* **2013**, 825, 418–422. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.825.418>
- Sani S.A., Haris A.M., A microbial technology approach using bioleaching for low grade metals extraction - a review, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* **2022**, 1103, 012019. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1103/1/012019>
- Barakan S., Aghazadeh V., Bidari E., Soleymani M., Faridazad M., Comprehensive Electrochemical-Chemical Study of Copper Reduction from Molybdenum Concentrate Using Mixed HCl, FeCl₃, CuCl₂, and CaCl₂ Leaching Medium, *Mining, Metall. Explor.* **2023**, 40, 141–159. <https://doi.org/10.1007/s42461-022-00708-8>
- Vyas S., Ting Y.P., Sequential biological process for molybdenum extraction from hydrodesulphurization spent catalyst, *Chemosphere.* **2016**, 160, 7–12.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.060>

5. Beolchini F., Fonti V., Rocchetti L., Saraceni G., Pietrangeli B., Dell'Anno A., Chemical and biological strategies for the mobilisation of metals/semi-metals in contaminated dredged sediments: experimental analysis and environmental impact assessment, *Chem. Ecol.* **2013**, 29, 415–426. <https://doi.org/10.1080/02757540.2013.776547>

6. Pathak A., Rana M.S., Al-Sheeha H., Navvmani R., Al-Enezi H.M., Al-Sairafi S., Mishra J., Feasibility of bioleaching integrated with a chemical oxidation process for improved leaching of valuable metals from refinery spent hydroprocessing catalyst, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2022**, 29, 34288–34301. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-18680-7>

7. Chung K.W., Yoon H.S., Kim C.J., Jeon H.-S. Selective Leaching of Molybdenum from Bulk Concentrate by Electro-Oxidation. *Metals.* **2021**, 11, 1904. <https://doi.org/10.3390/met11121904>

8. Liu Zx., Yin Zl., Chen Yg. et al. Leaching kinetics of molybdenum from Ni-Mo ore in sulfuric acid solution with sodium peroxodisulfate as oxidant. *J. Cent. South Univ.* **2015**, 22, 874–879. <https://doi.org/10.1007/s11771-015-2596-5>

9. Barakan S., Aghazadeh V., Bidari E. et al. Comprehensive Electrochemical-Chemical Study of Copper Reduction from Molybdenum Concentrate Using Mixed HCl, FeCl₃, CuCl₂, and CaCl₂ Leaching Medium. *Mining, Metallurgy & Exploration.* **2023**, 40, 141–159. <https://doi.org/10.1007/s42461-022-00708-8>

10. Xie K., Wang H., & Wang S., Direct leaching of molybdenum and lead from lean wulfenite raw ore. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* **2019**, 29(12), 2638–2645. doi:10.1016/s1003-6326(19)65170-8

References

1. Rivera-Santillán R.E., Patricio-Ramírez F., López-López F.A., Molybdenite Bioleaching by Thermophilic Bacteria in a RELVA-ARBP Bioreactor, *Adv. Mater. Res.* **2013**, 825, 418–422. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.825.418>

2. Sani S.A., Haris A.M., A microbial technology approach using bioleaching for low grade metals extraction - a review, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* **2022**, 1103, 012019. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1103/1/012019>

3. Barakan S., Aghazadeh V., Bidari E., Soleymani M., Faridazad M., Comprehensive Electrochemical-Chemical Study of Copper Reduction from Molybdenum Concentrate Using Mixed HCl, FeCl₃, CuCl₂, and CaCl₂ Leaching Medium, *Mining, Metall. Explor.* **2023**, 40, 141–159. <https://doi.org/10.1007/s42461-022-00708-8>

4. Vyas S., Ting Y.P., Sequential biological process for molybdenum extraction from hydrosulphurization spent catalyst, *Chemosphere.* **2016**, 160, 7–12. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.060>

5. Beolchini F., Fonti V., Rocchetti L., Saraceni G., Pietrangeli B., Dell'Anno A., Chemical and biological strategies for the mobilisation of metals/semi-metals in contaminated dredged sediments: experimental analysis and environmental impact assessment, *Chem. Ecol.* **2013**, 29, 415–426. <https://doi.org/10.1080/02757540.2013.776547>

6. Pathak A., Rana M.S., Al-Sheeha H., Navvmani R., Al-Enezi H.M., Al-Sairafi S., Mishra J., Feasibility of bioleaching integrated with a chemical oxidation process for improved leaching of valuable metals from refinery spent hydroprocessing catalyst, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2022**, 29, 34288–34301. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-18680-7>

7. Chung K.W., Yoon H.S., Kim C.J., Jeon H.-S. Selective Leaching of Molybdenum from Bulk Concentrate by Electro-Oxidation. *Metals.* **2021**, 11, 1904. <https://doi.org/10.3390/met11121904>

8. Liu Zx., Yin Zl., Chen Yg. et al. Leaching kinetics of molybdenum from Ni-Mo ore in sulfuric acid solution with sodium peroxodisulfate as oxidant. *J. Cent. South Univ.* **2015**, 22, 874–879. <https://doi.org/10.1007/s11771-015-2596-5>

9. Barakan S., Aghazadeh V., Bidari E. et al. Comprehensive Electrochemical-Chemical Study of Copper Reduction from Molybdenum Concentrate Using Mixed HCl, FeCl₃, CuCl₂, and CaCl₂ Leaching Medium. *Mining, Metallurgy & Exploration.* **2023**, 40, 141–159. <https://doi.org/10.1007/s42461-022-00708-8>

10. Xie K., Wang H., & Wang S., Direct leaching of molybdenum and lead from lean wulfenite raw ore. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* **2019** 29(12), 2638–2645. doi:10.1016/s1003-6326(19)65170-8

МАЗМҰНЫ

<i>А.Е. Малмакова, В.К. Ю., Т.Қ. Исакова</i> Морфолин фрагментті жаңа биспидиннің физика-химиялық және биологиялық қасиеттерін зерттеу.....	5
<i>Г. Кусаинова, Н. Сейтқалиева, М. Жүрсімбаева, Ж. Тоқтарбай, М.Н. Мохамед-Ибрагим, Қ. Әбдиев</i> Өндірістік ағын суларды тазартуға арналған флокулянт ретінде қолдануға болатын [(3-метакрилоиламино)пропил]үшметиламмоний хлориді негіздегі сополимерлер.....	14
<i>Г.Ш. Сұлтанбаева, Р.А. Қайынбаева, Р.М. Чернякова, У.Ж. Жүсіпбеков, Г.О. Бугубаева, Е.Ә.Түсіпқалиев</i> Оймаша тұзының негізіндегі композиттық құрамдар.....	24
<i>Т.К.Джумадилов, А.М.Байшибеков, Д.Е.Фишер</i> Өртүрлі қатынастардағы полиакрил қышқылы:поли-4-винил-пиридин ионалмастырғыш шайырларын қолдану арқылы рений иондарының сорбциясының тиімділігін зерттеу.....	36
<i>С. Ұсманов, Г.Т. Омарова, А.Б. Ибрагимов, Х.С. Усманов, В.Х. Кучаров, У.М. Тойпасова, Е.А. Түсіпқалиев, Е.Н. Рамазанова, А.А. Еспенбетов, Н.Н. Есеркеева</i> Мақта тұқымын дәрілеу үшін метилендимочевина және параминобензой қышқылы негізінде белсенді затты алу және оның физикалық-химиялық қасиеттерін зерттеу.....	45
<i>А. Сергазы, А.Б. Қалдыбаева, А.Е. Малмакова, В.К. Ю.</i> N-бензилпиперидин-4-он туындыларының синтезі (Шолу).....	56
<i>Н.К. Ахметов, Н.С. Чинибаева, А.Б. Узакова, Ж.Р. Қожагулова</i> Химиялық элементтер атомдарының электрон қабатын толтырудың баламалы түсіндірмесі	78
<i>Д.А.Байсейітов, М.И.Түлепов, К.К.Диханбаев, Ж.Б.Қудьярова, А.Ж.Мутушев, М.А.Бийсенбаев</i> Импрегнирлеуші агенттің көміртегі-кремний сорбентінің сорбциялық сипаттамаларына әсерін зерттеу.....	92
<i>А.К. Жармағамбетова, С.Н. Ахметова, Ауезханова А.С., А.М. Кенжеева, Г.И. Джардималиева</i> Қызылша сығындысынан микротолқынды өңдеу арқылы пектинді алу процесін оңтайландыру..	103
<i>Н.А. Бузаев, Қ.А. Қадырбеков, Д.Қ. Төлемісова, Г.С. Басбаева</i> 4-метилпиридинді V-Cr-O катализаторында тотықтыру	114
<i>А.В.Залалтдинова, Н.О.Аппазов, Н.И.Ақылбеков, Р.А.Тұрманов, М.И.Сыздықбаев, Ю.М.Садықова, А.С.Газизов, А.Р.Бурилов</i> 2-этоксивинилдихлорфосфонаттың 4-этилрезорцинмен әрекеттесуі арқылы жаңа каркасты фосфонаттардың синтезі.....	124
<i>Р.Р.Токпаев, Т.Н. Хаваза, З.Т. Ибраимов, Е.Б. Тасемен, Б.Б. Жақсыбай, А.Р. Ишкенов, М.К. Наурызбаев</i> Құндыбай кен орнының мүжілу қыртысының кендерінен сирек және сирек жер элементтерін шаймалау үдерістерін зерттеу.....	134
<i>Е.В. Злобина, Ж.Ж. Бекишев, А.Г. Исмаилова, Х.С. Тасибеков, З.А. Исаков, Б.Ж. Токсанбаев, А.Т. Кумарбекова, А.С. Фоменко</i> Нитратты рений құрамды десорбаттан ренийді экстракциялық алу және концентрациялау	145
<i>Е.А. Әубәкіров, Ж.Х. Ташмұхамбетова, Е.И. Иманбаев, Н.Д. Нуртазина, Б.Ж. Кенжеев</i> Пиролиз әдісімен мақта сабынын, көмір шаңын және полимер қалдықтарын бірге өңдеу.....	157
<i>Д.Р. Рашит, А.Г. Исмаилова, Т.М. Косова, Д.Ж. Толбай</i> Өнеркәсіп өнімдері құрамындағы молибденді ыдырату әдістерін жетілдіру	167

СОДЕРЖАНИЕ

<i>А.Е. Малмакова, В.К. Ю., Т.К. Искакова</i> Изучение физико-химических и биологических свойств нового биспидаина с морфолиновым фрагментом	5
<i>Г. Кусаинова, Н. Сейткалиева, М. Журсумбаева, Ж. Токтарбай, М.Н. Мохаммад-Ибрагим, К. Абдиев</i> Сополимер на основе [(3-метакрилоиламино)- пропил]триметиламмонийхлорида как флокулянт для очистки промышленных сточных вод	14
<i>Г.Ш. Султанбаева, Р.А. Кайынбаева, Р.М. Чернякова, У.Ж.Джусипбеков, Г.О. Бугубаева, Е.А.Тусупкалиев</i> Композиционные составы на основе соли Оймаша	24
<i>Т.К. Джумадиллов, А.М. Байшибеков, Д.Е.Фишер</i> Исследование эффективности сорбции ионов рения с использованием ионообменных смол полиакриловой кислоты:поли-4-винилпиридин в различных соотношениях	36
<i>С. Усманов, Г.Т. Омарова, А.Б. Ибрагимов, Х.С. Усманов, Б.Х. Кучаров, У.М. Тойпасова, Е.А. Тусупкалиев, Э.Н. Рамазанова, А.А. Еспенбетов, Н.Н. Есеркеева</i> Получение действующего вещества для протравливания семян хлопчатника на основе метилендимочевины и парааминобензойной кислоты и изучение его физико-химических характеристик	45
<i>А.А. Сергазы, А.Б. Қалдыбаева, А.Е. Малмакова, Ю. В.К.</i> Синтез производных N-бензилпиперидин-4-она (Обзор)	56
<i>Н.К. Ахметов, Н.С. Чинибаева, А.Б. Узакова, Ж.Р. Кожажулова</i> Альтернативное объяснение заполнения электронных слоев атомами химических элементов.....	78
<i>Д.А.Байсейитов, М.И.Тулепов, К.К.Диханбаев, Ж.Б.Кудьярова, А.Ж.Мутушев, М.А.Бийсенбаев</i> Исследование влияние импрегнирующего агента на сорбционные характеристики углерод-кремниевое сорбента	92
<i>А.К.Жармагамбетова, С.Н.Ахметова, А.С. Ауезханова, А.М.Кенжеева, Г.И.Джардималиева</i> Оптимизация экстракции пектина из свекловичного жома с использованием микроволновой обработки	103
<i>Н.А. Бузаев, К.А. Кадирбеков, Д.К. Толемисова, Г.С. Басбаева</i> Окисление 4-метилпиридина на катализаторе V-Cr-O	114
<i>А.В. Зилатдинова, Н.О. Аппазов, Н.И. Акылбеков, Р.А. Турманов, М.И. Създыкбаев, Ю.М. Садыкова, А.С. Газизов, А.Р. Бурилов</i> Синтез новых каркасных фосфонатов взаимодействием 2-этоксивинилдихлорфосфоната с 4-этилрезорцином	124
<i>Р.Р.Токпаев, Т.Н. Хаваза, З.Т. Ибраимов, Е.Б. Тасемен, Б.Б. Жақсыбай, А.Р. Ишкенов, М.К. Наурызбаев</i> Исследование процессов выщелачивания редких и редкоземельных элементов из руд коры выветривания месторождения Кундыбай	134
<i>Е.В. Злобина, Ж.Ж. Бекшиев, А.Г. Исмаилова, Х.С. Тасибеков, З.А. Искаков, Б.Ж. Токсанбаев, А.Т. Кумарбекова, А.С. Фоменко</i> Экстракционное извлечение и концентрирование рения из нитратного ренийсодержащего десорбата	145
<i>Е.А. Аубакиров, Ж.Х. Ташмухамбетова, Е.И. Иманбаев, Н.Д. Нуртазина, Б.Ж. Кенжеев</i> Совместная переработка хлопкового мыла, угольной пыли и отходов полимеров методом пиролиза	157
<i>Д.Р. Рашит, А.Г. Исмаилова, Т.М. Косова, Д.Ж. Толбай</i> Усовершенствование методов разложения молибдена в промышленных рудах и концентратах	167

CONTENTS

<i>A.E. Malmakova, V.K. Yu, T.K. Iskakova</i> Study of the physicochemical and biological properties of a new bispidine with a morpholine fragment	5
<i>G. Kussainova, N. Seitkaliyeva, M. Zhursumbayeva, Zh. Toktarbay, M.N. Mohamad-Ibrahim, K. Abdiyev</i> Copolymer based on [(3-methacryloylamino)propyl] trimethylammonium chloride as a flocculant for industrial water treatment	14
<i>G.Sh. Sultanbayeva, R.A. Kaiynbayeva, R.M. Chernyakova, U.Zh. Jussipbekov, G.O. Bugubaeva, E.A. Tusupkaliyev</i> Composites based on Oymash salt	24
<i>T.K. Jumadilov, A. Baishibekov, D.E. Fischer</i> Investigation of the efficiency of rhenium ion sorption using ion-exchange resins polyacrylic acid: poly-4-vinylpyridine in various ratios	36
<i>S. Usmanov, G.T. Omarova, A.B. Ibragimov, H.S. Usmanov, B.Kh. Kucharov, U.M. Toipasova, E.A. Tussupkaliyev, E.N. Ramazanova, A.A. Espenbetov, N.N. Yesserkeyeva</i> Obtaining an active ingredient for cotton seed treatment based on methylenediurea and para-aminobenzoic acid and studying its physicochemical characteristics	45
<i>A.A. Sergazy, A.B. Kaldybayeva, A.E. Malmakova, V.K. Yu.</i> Synthesis of N-benzylpiperidine-4-on derivatives (Review)	56
<i>N.K. Axmetov, N.S. Chinibayeva, A.B. Uzakova, Zh.R. Kozhagulova</i> Alternative explanation of filling the electronic layers of atoms of chemical elements	78
<i>D.A. Baiseitov, M.I. Tulepov, K.K. Dikhanbayev, Zh.B. Kudyarova, A.Zh. Mutushev, M.A. Biisenbayev</i> Investigation of the effect of an impregnating agent on the sorption characteristics of a carbon-silicon sorbent	92
<i>A.K. Zharmagambetova, S.N. Akhmetova, A.S. Auyezkhanova, A.M. Kenzheyeva, G.I. Dzhardimalieva</i> Optimization of pectin extraction from sugar beet pulp using microwave treatment	103
<i>N.A. Buzayev, K.A. Kadirbekov, D.K. Tolemisova, G.S. Basbayeva</i> Oxidation of 4-methylpyridine on V-Cr-O catalyst	114
<i>A.V. Zalaltdinova, N.O. Appazov, N.I. Akylbekov, R.A. Turmanov, M.I. Syzdykbayev, Y.M. Sadykova, A.S. Gazizov, A.R. Burirov</i> Synthesis of new framework phosphonates by the interaction of 2-ethoxyvinyl dichlorophosphonate with 4-ethylresorcinol	124
<i>R.R. Tokpayev, T.N. Khavaza, Z.T. Ibraimov, E.B. Tassemen, B.B. Zhaksybay, A.R. Ishkenov, M.K. Nauryzbaev</i> Investigation of rare and rare-earth elements leaching processes from the weathering crust ores of the Kundybay deposit	134
<i>E.V. Zlobina, Zh.Zh. Bekishev, A.G. Ismailova, Kh.S. Tassibekov, Z.A. Iskakov, B.Zh. Toksanbayev, A.T. Kumarbekova, A.S. Fomenko</i> Extraction and concentration of rhenium from nitrate-containing rhenium desorbate	145
<i>Ye.A. Aubakirov, Zh.Kh. Tashmukhambetova, Ye.I. Imanbayev, N.D. Nurtazina, B.Zh. Kenzheev</i> Co-processing of cotton soapstock, coal dust and polymer waste by pyrolysis method	157
<i>D.R. Rashit, A.G. Ismailova, T.M. Kossova, D.Zh. Tolbay</i> Improvement of methods for decomposing molybdenum in industrial products	167

Правила оформления статей в журнале
«ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА»

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Журнал «Химический журнал Казахстана» (ISSN 1813-1107, eISSN 2710-1185) выпускается ордена Трудового Красного Знамени АО «Институтом химических наук им. А.Б. Бектурова» 4 раза в год и публикует работы по широкому кругу фундаментальных, прикладных и инновационных исследований в области химии и химической технологии.

Языки публикации: казахский, русский, английский. Журнал индексируется Казахстанской библиометрической системой и включен в Перечень изданий, рекомендуемых Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан для публикации основных результатов научной деятельности.

Издание имеет следующие рубрики:

1. Обзорные статьи до 20 печатных страниц
2. Оригинальные статьи (до 8–10 печатных страниц)
3. Краткие сообщения (до 4–5 печатных страниц)

2. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ СТАТЕЙ

Редакция принимает статьи от казахстанских и зарубежных авторов. В целях популяризации Журнала, редакционной коллегией приветствуется прием статей на английском языке.

Для регистрации и публикации статьи материал статьи представляется в редакцию через систему электронной подачи статьи на сайте Журнала (<https://www.chemjournal.kz/>) в комплекте со следующими документами:

1. Электронная версия статьи в форматах Word и PDF со встроенными в текст таблицами, схемами, рисунками (файл должен быть назван по фамилии первого автора на английском языке).

2. Сопроводительное письмо, адресованное в Редакцию Химического журнала Казахстана от организации, в которой данное исследование выполнено, с утверждением, что материал рукописи нигде не публиковался, не находится на рассмотрении для опубликования в других журналах и в материалах статьи отсутствуют секретные данные. В сопроводительном письме указываются сведения об авторе для корреспонденции: Фамилия, имя и отчество автора, служебный адрес с указанием почтового индекса, адрес электронной почты, телефон и ORCID.

3. Все статьи, опубликованные в Химическом журнале Казахстана (ISSN 1813-1107, eISSN 2710-1185) публикуются в открытом доступе. Чтобы обеспечить свободный доступ читателям и покрыть расходы на экспертную оценку, редактирование, поддержание сайта журнала, долгосрочное архивирование и ведение журнала, взимается плата за обработку статьи. Правила оплаты за опубликование принятой к печати статьи находятся в отдельном документе на сайте Журнала «Оплата за опубликование».

4. Статье присваивается регистрационный номер, который сообщается авторам в течение недели после получения указанного перечня документов; на этот номер необходимо ссылаться при переписке.

5. Принятым к печати статьям присваивается цифровой идентификатор (DigitalObjectIdentifier – DOI).

6. Учитывая невозможность проводить статьи на казахском языке через систему антиплагиат, будут учитываться формулировки рецензентов и решение издательской коллегии.

7. Статьи должны быть оформлены согласно шаблону, который можно скачать в разделе «Отправка материалов» на сайте Химического Журнала Казахстана.

3. СТРУКТУРА ПУБЛИКАЦИЙ

3.1. В начале **обзоров, оригинальных статей и кратких сообщений** на первой строке указывается номер по Универсальной десятичной классификации (УДК или UDC), соответствующий заявленной теме. Дается прописными буквами в верхнем левом углу. Также на первой строке справа прописными буквами полужирным шрифтом № 14 указывается название журнала **ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА (ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ, CHEMICAL JOURNAL OF KAZAKHSTAN)**, год, номер.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Резюме только одно – в начале текста.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Пример методики: *3-(2-Amino-6-methylpyridino)-3-carbonyl-3,4-dihydrocoumarin (12)*. To the alcoholic solution of 2.18 g (0.01 mol) of 3-carbethoxycoumarin, 1.08 g (0.01 mol) of 2-amino-6-methylpyridine was added with stirring. The mixture was boiled for 10 h. The solution was cooled, the precipitate was filtered. Then it was washed with cold EtOH. After the drying and recrystallization of the residue from i-PrOH yield of the product **12** was 2.05 g (63%), mp 226–228 °C, Rf 0.82 (1/2, EtOAc/hexane as eluent). Calculated, %: C 68.56; H 4.32; N 9.99 for C₁₆H₁₂N₂O₃. Found, %: C 68.41; H 4.22; N 9.83. *Spectral data*.

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

3.11. В разделе **Результаты и обсуждение**, который является наиболее важным, следует обсудить и объяснить полученные в работе **результаты**, проанализировать особенности синтеза, продемонстрировать и указать возможные ограничения. Провести сравнение полученных результатов с опубликованными ранее. Все новые соединения должны быть полностью охарактеризованы соответствующими спектральными и другими физико-химическими данными. В тексте обобщаются и разъясняются только те спектральные данные, которые используются для подтверждения структуры полученных соединений. Перечисление одних и тех же данных в тексте, таблицах и на рисунках не допускается. Для новых методов синтеза желательно обсудить механизм реакции. Для обобщения данных необходимо использовать понятные рисунки и таблицы. Представленные данные должны поддаваться интерпретации.

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

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

3.12. Затем рекомендуется сформулировать **заключение**, в котором указать основные достижения, представленные в статье, и основной вывод, содержащий ответ на вопрос, поставленный во вводной части статьи, а также возможность использования материала статьи в фундаментальных или прикладных исследованиях.

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

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

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

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

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

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

Информация об авторах:

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

Нургалиева Гульзипа Орынтаевна – доктор химических наук, АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан, e-mail: n_gulzipa@mail.ru, 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 Кенесбекқызы - химия ғылымдарының кандидаты, жетекші ғылыми қызметкер, "Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты" АҚ,

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

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

3.19. В конце статьи после списка литературы *дополнительно* приводится перевод **Резюме** на казахский (**Түйіндеме**) и на английский языки (**Abstract**). Слово **Резюме (Abstract, Түйіндеме)** дается по центру. На следующей строке с выравниванием по левому краю прописными буквами полужирным шрифтом № 12 приводится название статьи. Через строку без абзацного отступа курсивом, полужирным шрифтом № 11 даются инициалы и фамилии авторов.

На следующей строке без абзацного отступа курсивом, строчными буквами, шрифтом № 11 приводятся места работы авторов с надстрочными индексами (после фамилии и перед названием организации), указывающие на место работы авторов. Затем через строку с абзацного отступа с выравниванием текста по ширине идет текст резюме, набранный строчным шрифтом № 12.

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

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

3.21. Все страницы рукописи следует пронумеровать.

4. ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ РУКОПИСЕЙ

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

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

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

Для изображения структурных формул химических соединений необходимо использовать редактор химических формул **ChemDrawUltra**. Все надписи на схемах приводятся на английском языке. В схеме необходимо указывать все условия реакций: над стрелкой – реагенты, катализаторы, растворители, под

стрелкой – температура, время, выход. Если условия реакций сильно загружают схему, их можно перенести в конец схемы, расшифровывая буквенными индексами, например, i : 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 абзацного отступа в одну строку с ее номером через тире без точки после названия. Графы в таблице должны иметь краткие заголовки, отражающие параметры, численные значения которых приведены в таблице; они пишутся в именительном падеже единственного числа с прописной буквы и через запятую сопровождаются соответствующими единицами измерения (в сокращенной форме). Рисунки или структурные формулы в графах таблиц не допускаются. Пропуски в графах при отсутствии данных обозначают тремя точками, при отсутствии явления – знаком «тире». Примечания к таблицам индексируются арабскими цифрами и помещаются в границах таблицы под материалом таблицы. Слово «Примечание» следует печатать с прописной буквы с абзаца. Если примечание одно, то после слова «Примечание» ставится тире и примечание печатается с прописной буквы. Несколько примечаний нумеруют по порядку арабскими цифрами без проставления точки и печатают с абзаца. В таблицах используют тот же шрифт, что и в тексте статьи; допускается уменьшенный (не менее № 10 шрифт TimesNewRoman).

4.5. При выборе единиц измерения рекомендуется придерживаться системы СИ: г, мг, м, см, мкм (микрометр, микрон); нм (нанометр, миллимикрон); пм (пикометр); Э (ангстрем); с (секунда); мин, ч (час), Гц (герц); МГц (мегагерц); Э (эрстед); Гс (гаусс); В (вольт); эВ (электронвольт); А (ампер); Ом, Па (паскаль); МПа (мегапаскаль); гПа (гектопаскаль); Дж (джоуль); К (кельвин), $^\circ\text{C}$ (градус Цельсия); Д (Дебай).

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

Используются следующие сокращения: т.кип. и т.пл. (точки кипения и плавления) – перед цифрами; конц. (концентрированный перед формулой соединения); М – молекулярная масса); моль, кал, ккал, н. (нормальный), М. (молярный); концентрация растворов обозначается (г/см³, г/л, моль/л).

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

В *брутто-формулах* элементы располагаются в следующем порядке: С, Н и далее согласно латинскому алфавиту. Формулы молекулярных соединений и ониевых солей даются через точку (например, С₅Н₅Н.НCl). Пример записи констант и данных элементного анализа: т.кип. 78°C (100 мм рт. ст.), т.пл. 50°C (EtOH), d₄²⁰0.9809, n²⁰1.5256; Найдено, %: С 59.06; Н 7.05; I 21.00; N 8.01. С_aН_bI_cN_dO_e. Вычислено, %: С 59.02; Н 7.01; I 21.20; N 8.22.

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

Примеры записи: ИК спектр (тонкий слой), ν, см⁻¹: 1650 (C=N), 3200–3440 (O–H). УФ спектр (EtOH), λ_{max}, нм (lgε): 242 (4.55), 380 (4.22).

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C. Должны быть указаны рабочая частота прибора, использованный стандарт и растворитель. Протоны в составе сложных групп, к которым относится сигнал, следует подчеркнуть снизу – 3.17–3.55 (4H, м, N(CH₂CH₃)₂); для положения заместителей использовать обозначения 3-CH₃; для обозначения положения атомов – C-3, N-4 и т.д. Если какой-нибудь сигнал в спектре описывается как дублет, триплет или дублет дублетов и т.п. (а не синглет или мультиплет), необходимо привести соответствующие КССВ. Если проведены дополнительные исследования для установления строения или пространственных взаимодействий атомов, должны быть указаны использованные двумерные методы. В описании спектров ЯМР ¹³C отнесение конкретного сигнала к конкретному атому углерода приводится только тогда, когда определение проведено на основе двумерных экспериментов.

Примеры записи:

Спектр ЯМР¹H (400 МГц, CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 0.97 (3H, т, J= 7.0, CH₃); 3.91 (2H, к, J= 7.0, COOCH₂); 4.46 (2H, д, J= 6.1, NCH₂); 7.10–7.55 (6H, м, H-6,7,8, NHCH₂C₆H₅); 7.80 (1H, с, HAr); 7.97 (1H, с, H-5'); 8.13 (1H, д, д, J= 8.2, J= 2.3, H-5); 11.13 (1H, с, NH).

Спектр ЯМР¹³C (100 МГц, DMSO-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 36.3 (CH₂CH₃); 48.5 (C-5); 62.3 (CH₂CH₃); 123.0(CAr); 125.8 (д, ²J_{CF} = 26.1, C-3',5' Ar); 128.9 (CPh); 134.4 (C-5a); 168.3 (C=O).

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

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

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

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

Пример записи данных масс-спектра высокого разрешения:

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

Вычислено, m/z : 282.1828.

4.6. **Данные рентгеноструктурного исследования** следует предоставлять в виде рисунка молекулы с пронумерованными атомами, например, С(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 8.596.5–2005. *Metodika vypolneniia izmerenii. Izmerenie raskhoda I kolichestva zhidkosti I gazov s pomoshch'iu standartnykh suzhaiushchikh ustroystv* [State Standard 8.586.5 – 2005. Method of measurement. Measurement of flow rate and volume of liquids and gases by means of orifice devices]. Moscow, Standartinform Publ., **2007**. 10 p.

или

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

Описание патента:

Patent RU 228590. *Sposob orientirovaniia po krenu letatel'nogo apparata s opticheskoi golovkoi samonavedeniia* [The way to orient on the roll of aircraft with optical homing head], Palkin M.V., Ivanov N.M., Gusev B.B., Petrov R.H., **2006**.

4.9. Пример англоязычного блока для представления статьи, написанной на языке, отличном от английского:

Abstract

DETERMINATION OF THE HAZARD CLASS OF OIL-CONTAMINATED AND NEUTRALIZED SOIL

Zhusipbekov U.Zh.¹, Nurgaliyeva G.O.^{1}, Baiakhmetova Z.K.¹, Aizvert L.G.²*

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

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

E-mail: n_gulzipa@mail.ru

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

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

References

1. Evdokimova G.A., Gershenkop A.Sh., Mozgova N.P., Myazin V.A., Fokina N.V. Soils and waste water purification from oil products using combined methods under the North conditions. *J. Environ. Sci.*, **2012**, 47, No. 12, 1733–1738, <https://doi.org/10.1080/10934529.2012.689188>
2. Badrul I. Petroleum sludge, its treatment and disposal: a review. *Int. J. Chem. Sci.*, **2015**, 13, No. 4, 1584–1602. <https://www.tsijournals.com/articles/petroleum-sludge-its-treatment-and-disposal-a-review.pdf> (accessed on 2 April 2021).
3. Krzhizh L., Reznik D. Technology of cleaning the geological environment from oil pollution. *Jekologija proizvodstva*, **2007**, No. 10, 54. (in Russ.). https://www.ripublication.com/ijaer18/ijaer13n7_44.pdf (accessed on 2 April 2021).

4. Nocentini M., Pinelli D., Fava F. Bioremediation of soil contaminated by hydrocarbon mixtures: the residual concentration problem. *Chemosphere*, **2000**, No. 41, 1115–1123, [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00057-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00057-6)
5. Cerqueira V.S., Peralba M.C.R., Camargo F.A.O., Bento F.M. Comparison of bioremediation strategies for soil impacted with petrochemical oily sludge. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2014**, 95, 338–345, <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.08.015>
54. Zemnuhova L.A., Shkorina E.D., Filippova I.A. The study of the sorption properties of rice husk and buckwheat in relation to petroleum products. *Himija rastitel'nogo syr'ja*, **2005**, No. 2, 51–(in Russ.). <http://journal.asu.ru/cw/article/view/1659> (accessed on 2 April 2021).
8. Mokrousova M.A., Glushankova I.S. Remediation of drill cuttings and oil-contaminated soils using humic preparations. *Transport. Transportnye Sooruzhenija. Jekologija*, **2015**, No. 2, 57–72. (in Russ.). <https://www.dissercat.com/content/razrabotka-nauchnykh-osnov-primeneniya-guminovykh-veshchestv-dlya-likvidatsii-posledstvii> (accessed on 2 April 2021).
9. Teas Ch., Kalligeros S., Zankos F., Stournas S. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spill clean up. *Desalination*, **2001**, No. 140, 259–264. <http://www.desline.com/proceedings/140.shtml> (accessed on 2 April 2021).
10. Ivanov A.A., Judina N.V., Mal'ceva E. V., Matis E.Ja. Investigation of the biostimulating and detoxifying properties of humic acids of different origin under conditions of oil-contaminated soil. *Himija rastitel'nogo syr'ja*, **2007**, No. 1, 99–103. (in Russ.). <http://journal.asu.ru/cw/issue/view/6> (accessed on 2 April 2021).
11. Dzhusipbekov U.Zh., Nurgalieva G.O., Kuttumbetov M.A., Zhumasil E., Dujsenbaj D., Sulejmenova O.Ja. Pilot-industrial tests of the processing of oil-contaminated soil. *Chem. J. Kazakhstan*, **2015**, No. 3, 234–240. <http://www.chemjournal.kz/images/pdf/2019/01/2019-1-2.pdf> (accessed on 2 April 2021).
12. Patent RU 2486166. *Sposob obezvrezhivaniya neftezagrjaznennyh gruntov, sposob obezvrezhivaniya otrabotannyh burovyyh shlamov* [The method of disposal of oil-contaminated soils, the method of disposal of waste drill cuttings]. Kumi V.V., **2013**. <http://www.freepatent.ru/patents/2491266> (accessed on 2 April 2021).
13. Kozlova, E.N., Stepanov, A.L. & Lysak, L.V. The influence of bacterial-humus preparations on the biological activity of soils polluted with oil products and heavy metals. *Eurasian Soil Sc.*, **2015**, 48, 400–409. <https://doi.org/10.1134/S1064229315020052>.

Ғылыми жарияланымның этикасы

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

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

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

Редакция мен рецензент қарауға жіберілген жарияланбаған материалдардың құпиялығына 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)) (<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 25.09.2024г.
Формат 70x100 ¹/₁₆. 12.44 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