

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 (71)

ИЮЛЬ – СЕНТЯБРЬ 2020 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2020



Журналдың негізін қалаушы және бас редакторы – Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының академигі, ғылым және техника саласындағы Мемлекеттік сыйлықтың лауреаты, ғылымға еңбек сіңірген қайраткер, Қазақстан Республикасының еңбек сіңірген өнертапқышы, химия ғылымдарының докторы, профессор, Еңбек Қызыл Ту орденді Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институтының Бас директоры **ЕДІЛ ЕРГОЖАҰЛЫ ЕРГОЖИН**

Основатель и главный редактор Журнала – академик Национальной академии наук Республики Казахстан, лауреат Государственной премии в области науки и техники, Заслуженный деятель науки, Заслуженный изобретатель Республики Казахстан, доктор химических наук, профессор, Генеральный директор ордена Трудового Красного Знамени Института химических наук имени А.Б. Бектурова **ЕДИЛ ЕРГОЖАЕВИЧ ЕРГОЖИН**

The founder and Editor-in-Chief of the Journal is the Academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Laureate of the State prize in science and technics, Honored scientist, Honored inventor of the Republic of Kazakhstan, Doctor of Chemical Sciences, Professor, General Director of A.B. Bekturov Institute of chemical sciences awarded by the Order of Red Banner of Labor **EDIL ERGOZHAEVICH ERGOZHIN**

Журналдың негізін қалаушы және бас редакторы
Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының академигі
ЕДІЛ ЕРҒОЖАҰЛЫ ЕРҒОЖИН

Редакция алқасы:

Ө.Ж. Жүсіпбеков – Еңбек Қызыл Ту орденді Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты Бас директорының бірінші орынбасары, ҚР ҰҒА корреспондент-мүшесі, бас редактордың орынбасары

Б.Н. Абсадыков – Еңбек Қызыл Ту орденді Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты Бас директорының орынбасары, ҚР ҰҒА корреспондент-мүшесі, бас редактордың орынбасары

Жауапты хатшы:

А.Е. Малмакова – Еңбек Қызыл Ту орденді Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институтының бас ғылыми хатшысы, PhD докторы

Редакция кеңесінің мүшелері:

А.Р. Хохлов – Ресей ғылым академиясының (РФА) вице-президенті, РФА академигі; **М.П. Егоров** – РФА Н.Д. Зелинский атындағы Органикалық химия институтының директоры, РФА академигі; **В.С. Солдатов** – Беларусь Ұлттық ғылым академиясының академигі; **Е.Ф. Панарин** – РФА корреспондент-мүшесі; **М.Ж. Жұрынов** – «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» республикалық қоғамдық бірлестігінің президенті («ҚР ҰҒА» РҚБ), ҚР ҰҒА академигі; **И.К. Бейсембетов** – Қ.И. Сәтпаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университетінің ректоры, ҚР ҰҒА академигі; **Қ.Ж. Пірәлиев** – ҚР ҰҒА академигі; **Д.Х. Халиков** – Тәжікстан Республикасы Ғылым академиясының академигі; **М.А. Аскарлов** – Өзбекстан Республикасы Ғылым академиясының академигі; **Э.Б. Зейналов** – Әзірбайжан Ұлттық ғылым академиясының корреспондент-мүшесі; **Брахим Елоуди** – Де Ла Рошель университетінің профессоры (Франция Республикасы); **В.М. Дембицкий** – РФА Н.Д. Зелинский атындағы Органикалық химия институты, Ресей жаратылыстану ғылымдары академиясының академигі, химия ғылымдарының докторы, профессор; **Х. Темель** – Дикле университеті Табиғи және қолданбалы ғылымдары жоғары мектебінің директоры және фармация факультетінің деканы, профессор (Түркия Республикасы); **Б.С. Закиров** – Өзбекстан Республикасы Ғылым академиясының Жалпы және бейорганикалық химия институтының директоры, химия ғылымдарының докторы, профессор (Өзбекстан Республикасы); **Г.А. Мун** – химия ғылымдарының докторы, профессор (Қазақстан Республикасы); **К.Б. Ержанов** – химия ғылымдарының докторы, профессор (Қазақстан Республикасы); **Д.С. Бержанов** – техника ғылымдарының докторы, профессор (Қазақстан Республикасы); **Б.Т. Өтелбаев** – химия ғылымдарының докторы, профессор (Қазақстан Республикасы); **С.У. Усманов** – техника ғылымдарының докторы, профессор (Қазақстан Республикасы)

«Қазақстанның химия журналы» Қазақстан Республикасының Мәдениет, ақпарат және қоғамдық келісім министрлігінде (2003 жылғы 25-маусымдағы № 3995-Ж бұқаралық ақпарат құралдарын тіркеу туралы куәлік), Париждегі ISSN халықаралық орталығында (2005 жылғы 6-тамыздағы нөмірі ISSN 1813-1107) тіркелген және Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған (2013 жылғы 15-наурызындағы № 532 бұйрық) ғылыми жұмыстардың негізгі нәтижелерін басып шығару үшін жарияланымдар тізіміне енгізілген.

Редакцияның мекен-жайы:

050010 (A26F3Y1), Қазақстан Республикасы, Алматы қаласы, Ш. Уалиханов көшесі, 106.

Еңбек Қызыл Ту орденді Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты,

Факс: 8-727-291-24-64. E-mail: ics_rk@mail.ru

Основатель и главный редактор Журнала
академик Национальной академии наук Республики Казахстан
ЕДИЛ ЕРГОЖАЕВИЧ ЕРГОЖИН

Редакционная коллегия:

У.Ж. Джусипбеков – Первый Заместитель Генерального директора ордена Трудового Красного Знамени Института химических наук имени А.Б. Бектурова, член-корреспондент НАН РК, заместитель главного редактора

Б.Н. Абсадыков – Заместитель Генерального директора ордена Трудового Красного Знамени Института химических наук имени А.Б. Бектурова, член-корреспондент НАН РК, заместитель главного редактора

Ответственный секретарь:

А.Е. Малмакова – Главный ученый секретарь ордена Трудового Красного Знамени Института химических наук имени А.Б. Бектурова, доктор PhD

Члены редколлегии:

А.Р. Хохлов – Вице-президент Российской академии наук (РАН), академик РАН; **М.П. Егоров** – Директор Института органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, академик РАН; **В.С. Солдатов** – академик Национальной академии наук Беларуси; **Е.Ф. Панарин** – член-корреспондент РАН; **М.Ж. Журинов** – Президент Республиканского общественного объединения «Национальная академия наук Республики Казахстан» (РОО «НАН РК»), академик НАН РК; **И.К. Бейсембетов** – Ректор Казахского национального исследовательского технического университета имени К.И. Сатпаева, академик НАН РК; **К.Д. Пралиев** – академик НАН РК; **Д.Х. Халиков** – академик Академии наук Республики Таджикистан; **М.А. Аскарлов** – академик Академии наук Республики Узбекистан; **Э.Б. Зейналов** – член-корреспондент Национальной академии наук Азербайджана; **Брахим Елоуди** – профессор Университета Де Ла Рошеля (Французская Республика); **В.М. Дембицкий** – Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, академик Российской академии естественных наук, доктор химических наук, профессор; **Х. Темель** – Директор Высшей школы естественных и прикладных наук университета Дикле и декан фармацевтического факультета, профессор (Турецкая Республика); **Б.С. Закиров** – Директор Института общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, доктор химических наук, профессор (Республика Узбекистан); **Г.А. Мун** – доктор химических наук, профессор (Республика Казахстан); **К.Б. Ержанов** – доктор химических наук, профессор (Республика Казахстан); **Д.С. Бержанов** – доктор технических наук, профессор (Республика Казахстан); **Б.Т. Утельбаев** – доктор химических наук, профессор (Республика Казахстан); **С.У. Усманов** – доктор технических наук, профессор (Республика Казахстан)

«Химический журнал Казахстана» зарегистрирован Министерством культуры, информации и общественного согласия Республики Казахстан (свидетельство о постановке на учет средств массовой информации № 3995-Ж от 25 июня 2003 г.), Международным центром ISSN в Париже (регистрационный номер ISSN 1813-1107 от 6 августа 2005 г.) и включен в Перечень изданий для публикации основных результатов научной деятельности, рекомендованный Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК (приказ № 532 от 15 марта 2013 г.).

Адрес редакции:

050010 (A26F3Y1), Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106,
Ордена Трудового Красного Знамени Институт химических наук имени А.Б. Бектурова,
Факс: 8-727-291-24-64. E-mail: ics_rk@mail.ru

© АО «Институт химических наук
им. А. Б. Бектурова», 2020

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

The Founder and Editor-in-Chief of the Journal
Academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan
EDIL ERGOZHAEVICH ERGOZHIN

Editorial team:

U.Zh. Dzhusipbekov – First Deputy General Director of A.B. Bekturov Institute of chemical sciences awarded by the Order of Red Banner of Labor, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Deputy of Editor-in-Chief

B.N. Absadykov – Deputy General Director of A.B. Bekturov Institute of chemical sciences awarded by the Order of Red Banner of Labor, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Deputy of Editor-in-Chief

Executive Secretary:

A.E. Malmakova – Chief Scientific Secretary of A.B. Bekturov Institute of chemical sciences awarded by the Order of Red Banner of Labor, PhD

Members of the editorial board:

A.R. Khokhlov – Vice-President of the Russian Academy of Sciences (RAS), Academician of RAS; **M.P. Egorov** – Director of Zelinsky Institute of Organic Chemistry of RAS, Academician of RAS; **V.S. Soldatov** – Academician of the National Academy of Sciences of Belarus; **E.F. Panarin** – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences; **M.Zh. Zhurinov** – President of the Republican Public Association «National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan» (RPA «NAS RK»), Academician of NAS RK; **I.K. Beisembetov** – Rector of the Kazakh National Research Technical University after K.I. Satpayev, Academician of NAS RK; **K.D. Praliyev** – Academician of NAS RK; **D.Kh. Khalikov** – Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan; **M.A. Askarov** – Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan; **E.B. Zeynalov** – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Azerbaijan; **Brahim Elouadi** – Professor of University De La Rochelle (French Republic); **V.M. Dembitsky** – Zelinsky Institute of Organic Chemistry of RAS, Academician of the Russian Academy of Natural Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Professor; **H. Temel** – Director of Dicle University Graduate School of Natural and Applied Sciences and Dean of Pharmacy Faculty, Professor (Republic of Turkey); **B.S. Zakirov** – Director of Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Doctor of Chemical Sciences, Professor (Republic of Uzbekistan); **G.A. Mun** – Doctor of Chemical Sciences, Professor (Republic of Kazakhstan); **K.B. Erzhanov** – Doctor of Chemical Sciences, Professor (Republic of Kazakhstan); **D.S. Berzhanov** – Doctor of Technical Sciences, Professor (Republic of Kazakhstan); **B.T. Utelbaev** – Doctor of Chemical Sciences, Professor (Republic of Kazakhstan); **S.U. Usmanov** – Doctor of Technical Sciences, Professor (Republic of Kazakhstan)

«**Chemical Journal of Kazakhstan**» was registered by the Ministry of Culture, Information and Public Consent of the Republic of Kazakhstan (certificate on registration of mass media No. 3995-Ж dated June 25, 2003), ISSN International Center in Paris (registration number ISSN 1813-1107 from 6 August 2005) and included in the List of Publications for publication of the main results of scientific activity, recommended by the Committee for Control in Education and Science of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Order No. 532 of March 15, 2013).

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. E-mail: ics_rk@mail.ru

СВЕТЛОЙ ПАМЯТИ ВЕЛИКОГО УЧЕНОГО



9 июля 2020 года на 79 году жизни скоропостижно ушел из жизни выдающийся ученый, академик НАН РК, лауреат Государственной премии Республики Казахстан в области науки и техники, Заслуженный деятель науки, Заслуженный изобретатель РК, доктор химических наук, профессор, генеральный директор ордена Трудового Красного Знамени АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова» Ергожин Едил Ергожаевич.

Жизнь Едила Ергожаевича – яркий пример благородного служения своему народу, верности избранному делу. Выдающийся учёный, обладающий безусловным авторитетом в научном сообществе и один из крупнейших специалистов в области полимеров, также хорошо известен как талантливый педагог и прекрасный руководитель. С именем Едила Ергожаевича связано появление новых, перспективных направлений научной мысли, направленных на всестороннее изучение и анализ современных химических процессов. Под руководством Едила Ергожаевича подготовлены высококвалифицированные специалисты, работающие во многих отраслях производства, занимающиеся научно-педагогической деятельностью, среди которых известные ученые – доктора и кандидаты наук, а также действительные члены Национальной академии наук Республики Казахстан.

Вся его трудовая деятельность крупного ученого и общественного деятеля – ярчайший пример служения благороднейшему делу – научному и

преподавательскому труду, вечному и мудрому, как сама жизнь. Еще будучи студентом Казахского государственного университета имени С.М. Кирова будущий академик Едил Ергожин отличался недюженной склонностью к научной деятельности, а его студенческий доклад – «Макропористые окислительно-восстановительные смолы» – был награжден Дипломом первой степени Министерства высшего и среднего специального образования СССР. Именно в Институте химических наук Академии наук КазССР Едил Ергожаевич прошел славный и тернистый путь от младшего научного сотрудника до известного всему миру академика Ергожина. Вклад Едила Ергожаевича в развитие интеллектуального и духовного потенциала республики поистине неocenim. Он является автором полутора тысяч научных статей, сотен авторских свидетельств и патентов СССР и РК, множества монографий, учебников и учебных пособий. Едил Ергожаевич – человек активной жизненной позиции, неиссякаемой энергии и творческого поиска, внесший значительный вклад в развитие отечественной науки, системы образования, обучения и воспитания молодежи. Достаточно отметить, что в 33 года он становится доктором химических наук, в 42 года член-корреспондентом, а в 48 лет – академиком Академии наук Казахской ССР.

Среди множества научных заслуг и признаний академика Ергожина достаточно отметить его работу, связанную с разработкой и внедрением в народное хозяйство электродиализных установок, за которую ему присуждена Государственная премия КазССР в области науки и техники.

О незаурядном организаторском таланте Едила Ергожаевича говорит тот факт, что, будучи вице-министром образования и науки РК, он руководил рабочей группой по разработке проектов Закона РК «О науке», Концепции научной и научно-технической политики РК и Государственной программы «Наука» – основополагающих документов развития науки в Казахстане.

Коллективу Института выпала большая честь работать под руководством Едила Ергожаевича.

Талантливый ученый, человек огромного обаяния, беззаветно преданный науке, великолепный организатор и педагог, Едил Ергожаевич неустанно направлял, планировал и контролировал работу коллектива Института. Круг его интересов был очень широк, и это были не только научные интересы. Он был прекрасным лектором, и, можно сказать, был неподражаемым рассказчиком. Мы, коллеги, всегда отмечали его как человека исключительного не только в научной области, но и очень заботливого по отношению к своему коллективу, к каждому сотруднику. Его творческой энергии хватало на все. Он был замечательным организатором работ, умело распределяющим ресурсы и вдохновляющим сотрудников на трудовые достижения. Жизнелюбие Едила Ергожаевича всегда заражало, а тонкий юмор и доброжелательность создавали в Институте особую притягательную ауру. Он всегда видел в человеке лучшее и опирался в общении именно на эти качества характера.

Не по годам данная свыше мудрость Едила Ергожаевича, и его большой опыт работы снискали ему огромное уважение среди сотрудников Института. Он всегда работал только по совести и справедливости и был профессиональным, порядочным, честным человеком с высоким чувством патриотизма. Работать с ним было всегда очень легко – это был настоящий отец и наставник. Он учил не только работать, но и общаться с людьми. В работе с молодыми кадрами всегда делал акценты на воспитание и был для всех Учителем.

Его выводы и указания были конкретными и четкими. Он с доверием относился к сотрудникам и ценил труд каждого из них. Едил Ергожаевич никогда не выделял людей ни по расовым, ни по религиозным, либо другим признакам, ко всем относился одинаково справедливо. Он – очень чуткий человек, который в трудные моменты всегда поддерживал и помогал людям.

Едил Ергожаевич всегда поражал, в первую очередь, оперативностью и умением конструктивно решать практически любые вопросы: будь-то научные, организационные, бытовые или иные проблемы – все решалось быстро, без каких-либо задержек. Именно благодаря его неумной энергии и поддержке сотрудники Института смогли реализоваться в научной сфере, заслужив высокие степени кандидатов и докторов химических наук.

Всем нам нужно поучиться у него почтению и уважению, с какими он всегда относился к своим Учителям. Коллег всегда поражала феноменальная память и начитанность Едила Ергожаевича. В неофициальной дружеской обстановке коллектив Института становился свидетелем в его исполнении прекрасных песен, стихов и занимательных историй из жизни известных людей, а его организаторские и деловые качества отличного администратора помогли всем сотрудникам преодолеть тяжелые времена перестройки и достойно сохранить лицо Института. За это Едилу Ергожаевичу от всего коллектива мы говорим огромное человеческое **СПАСИБО!**

Дмитрий Писарев говорил: «Кто раз любил науку, тот любит ее всю жизнь и никогда не расстанется с ней добровольно». Так, и Едил Ергожаевич, полюбив на заре студенческих лет науку, не расставался с нею никогда. Он научил всех нас не бояться трудностей и всегда добиваться поставленных целей. Едил Ергожаевич – Человек дела, Великий Ученый и Организатор. Он добился колоссального успеха и достиг известности, так как следовал своему **ПРИЗВАНИЮ!**

Мишель Монтень писал: «Наука – дело очень нелегкое. Наука пригодна лишь для сильных умов». Природа щедро одарила Едила Ергожаевича талантом, который он в полной мере воплотил в жизнь. Его замечательные качества: умение ладить с людьми, решать многочисленные проблемы, чутко улавливать жизненные перемены, воспринимать новое и претворять это новое в жизнь – снискали заслуженное уважение коллектива Института, который всегда гордился Едилом Ергожаевичем. В его лице все сотрудники ощущали особую надежность и защиту, уверенно двигались вперед, несмотря

на различные трудности и препятствия. Он сделал все возможное для этого и в этом его неоспоримая заслуга!

Многогранность Едила Ергожаевича всегда удивляла. Нельзя не упомянуть о таких его качествах, как тонком ценителе искусства и мира прекрасного. Он – великий патриот своей Родины и родного края, который высоко чтит память предков. В 2015 году им был построен новый мавзолей его предку Ескельды би, а 6 декабря состоялось торжественное его открытие. Едил Ергожаевич всегда помнил и любил свое родное село Екпенды, родную школу и всех своих односельчан, за что они всегда благодарны. Он бескорыстно подавал руку помощи любому, тем самым, выполняя главную миссию человека – сеять добро.

В лице Едила Ергожаевича, как в фокусе, отразились все те яркие черты славного сына своего народа, такие как душевная доброта, огромное трудолюбие, абсолютная честность, высокая порядочность.

Великий ученый, много сил, ума, души и сердца отдавший формированию научных кадров, талантливый педагог, всю жизнь передававший свои знания и умения ученикам и коллегам, прекрасный организатор, делившийся бесценным опытом ради прекрасного будущего своей страны, – именно таким останется в наших сердцах светлый образ Едила Ергожаевича!

*Коллектив ордена Трудового Красного Знамени
АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова»*

Е. Е. ЕРГОЖИН¹, **Т. К. ЧАЛОВ¹**, **Т. В. КОВРИГИНА¹**,
Б. Е. БЕГЕНОВА², **Е. А. МЕЛЬНИКОВ¹**

¹АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан,
²Северо-Казахстанский государственный университет им. М. Козыбаева,
Петропавловск, Республика Казахстан

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АНИОНИТА НА ОСНОВЕ АНИЛИНА, ЭПИХЛОРГИДРИНА И ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ СТРОНЦИЯ (II)

Аннотация. Синтезирован полифункциональный анионообменник на основе анилина, эпихлоргидрина и полиэтиленполиамиона. Методами ИК-спектроскопии, элементного и термогравиметрического анализов изучены состав, структура и термическая стойкость. Исследован процесс извлечения ионов стронция методом классической полярографии и найдены зависимости сорбции ионов стронция (II) в статическом режиме в зависимости от кислотности растворов, концентрации ионов металлов и продолжительности контакта ионита с раствором SrCl₂. Установлено, что полученный ионообменник обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам стронция. Научная новизна исследования состоит в том, что впервые была изучена сорбционная зависимость по отношению к ионам Sr²⁺ синтезированным ионитом. Практическая значимость данной работы заключается в разработке анионообменника с повышенной извлекающей способностью, которые могут успешно решить проблемы очистки технологических стоков цветной металлургии от ионов стронция (II).

Ключевые слова: сорбция, стронций, сорбционная емкость, анионообменник, извлечение.

С развитием ядерной энергетики и родственных ей отраслей промышленности, загрязнение объектов окружающей среды радиоактивными ионами металлов становится серьезной экологической проблемой, которая несет в себе угрозу здоровью людей, поскольку долгоживущие радионуклиды имеют тенденцию к накоплению, легко переносятся на большие расстояния и нередко включаются в биологический круговорот веществ [1]. В связи с этим особенно актуальна задача по разработке эффективных сорбирующих материалов, имеющих простой и дешевый метод получения, а также обладающих высокой емкостью и селективностью по отношению к извлекаемым катионам и надежно удерживающих выделенные из загрязненных растворов радионуклиды в виде удобном для длительного хранения, переработки или захоронения [2].

Стронций является одним из основных загрязнителей радиоактивных сточных вод и широко распространен в ядерном топливе, медицинских и промышленных радиоактивных отходах [3, 4]. Хорошо известно, что стронций обладает длительным периодом полураспада, высокой растворимостью

и высокой биодоступностью. Попав в организм с загрязненной пищей, стронций будет откладываться в костях и костном мозге, что может вызвать рак близлежащих тканей и лейкемию. Поэтому систематические и эффективные методы устранения особенно актуальны для обеспечения устойчивого развития человека и охраны окружающей среды [3–6].

Сорбция является наиболее эффективным подходом в обработке сточных вод, содержащих тяжелые металлы, благодаря низкой стоимости, высокой эффективности и легко регенерируемым сорбентам [7].

В литературе имеется значительное количество публикаций, посвященных изучению особенностей разделения, выделения стронция и очистки его от примесей с помощью анионитов различной структуры [3, 8–10]. Так, авторами [8] установлено, что максимальная сорбционная емкость (*СЕ*) полимерных комплексообразующих сорбентов различной структуры по отношению к ионам стронция составляет 50 мг·г⁻¹ при рН раствора от 2.2 до 7.0. В связи с этим, определенный интерес представляет исследование сорбции ионов стронция на полученных нами анионитах, имеющих высокую *СЕ* и содержащих в своей структуре активные группы.

Цель настоящей работы – изучение физико-химических и сорбционных свойств по отношению к ионам стронция (II) полифункциональными анионитами на основе эпоксидных производных ароматических аминов и полиэтиленimina.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами из анилина (А) и эпихлоргидрина (ЭХГ) синтезирован эпоксиамин, конденсацией которого с полиэтиленполиамином (ПЭПА) был получен полифункциональный анионит А–ЭХГ–ПЭПА[11].

Сначала из А и ЭХГ в присутствии едкого натра при температуре 50°C в течение 6 ч синтезировали глицидиловое производное амина (эпоксиамин). Затем проводили его поликонденсацию с ПЭПА в растворе диметилформамида (ДМФА) при разных массовых соотношениях, температуре 60–65°C и продолжительности 5–6 ч, после чего реакционную массу отверждали при температуре 100°C в течение 16–24 ч.

Состав и химическую структуру анионита исследовали методами ИК-спектроскопии на приборе ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700 (Thermo Electron Corporation, США) и элементного анализа на анализаторе CHN628 (LECO, США).

Как видно из рисунка 1, в ИК-спектре анионита А–ЭХГ–ПЭПА отсутствуют характеристические полосы (см⁻¹) эпоксидных групп (810–920, 1250, 3000–3010) и появляются полосы деформационных колебаний N–H (1599–1600) и валентных колебаний C–N (1020–1220) связей аминогрупп, что свидетельствует о химическом взаимодействии диглицидилового производного А с ПЭИ. Частота при 3500 характеризует появление гидроксильных групп. Поглощение в области 1502–1504, обусловленное валентными

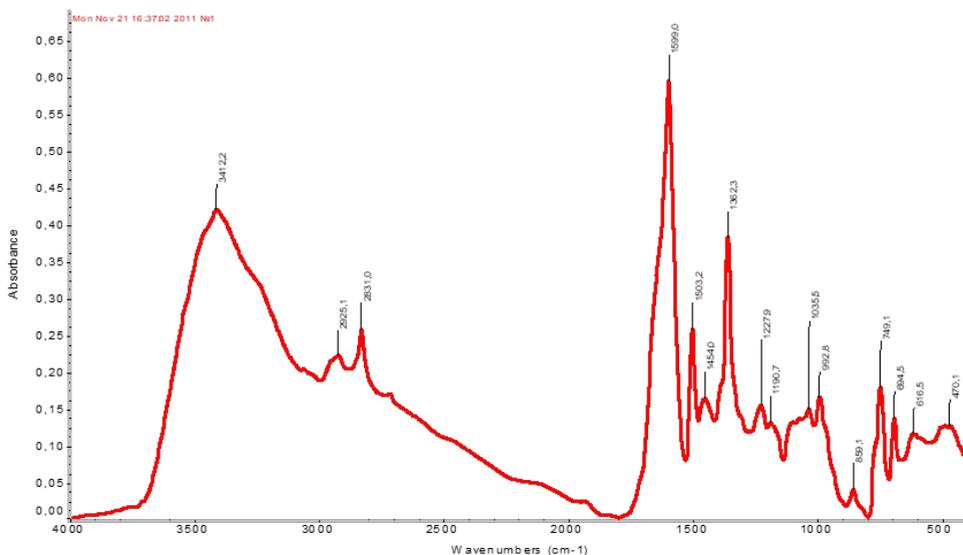
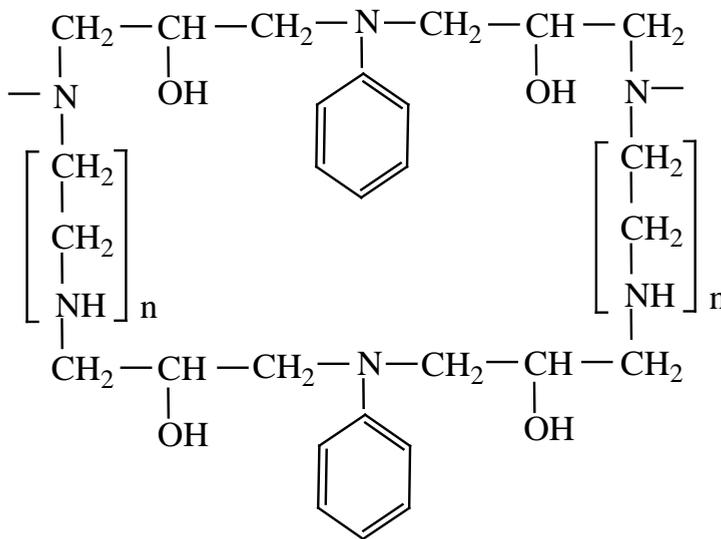


Рисунок 1 – ИК-спектр анионита А-ЭХГ-ПЭПА

колебаниями бензольного кольца, подтверждает наличие ароматических фрагментов в структуре анионита [12].

Элементный состав анионита (найденно / рассчитано), % для А-ЭХГ-ПЭПА: С – 74.23 / 73.84; Н – 16.32 / 16.48; N – 5.76 / 5.50; O – 3.69 / 4.18.

На основании химических и спектральных анализов структуру синтезированных полимеров можно представить следующим образом:



А-ЭХГ-ПЭПА

Морфология и химическая структура полимерной матрицы, а также строение поверхности данного анионита аналогично аниониту, изученному ранее и показанному в работе [13].

Термостойкость анионита в ОН-форме изучали методом термогравиметрического анализа (*TGA*). Дериватограмму снимали на термогравиметрическом анализаторе TGA/DSC1 (Mettler Toledo, Швейцария) на воздухе в интервале температур 20–600°C со скоростью нагрева 10°C/мин.

Для определения статической обменной емкости (*COE*) анионита по 0.1н раствору HCl навеску анионита в ОН-форме в количестве 1 г в пересчете на сухое вещество, взвешенную с точностью до 0.0002 г, заливали 100 мл 0.1 н титрованного раствора соляной кислоты в плоскодонной колбе емкостью 250 мл, плотно закрывали пробкой. После установления равновесия (24 ч) 25 мл фильтрата оттитровывали 0.1 н раствором гидроксида натрия в присутствии трех капель индикатора метилового красного до перехода розовой окраски в желтую. Концентрацию функциональных групп в фазе полимера, соответствующую *COE* (мг-экв·г⁻¹) ионита, рассчитывали по формуле:

$$COE = (100 - 4V) / 10 P,$$

где *V* – объем точно 0.1н раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование (мл); *P* – навеска ионита в пересчете на сухое вещество (г).

Для определения объема, занимаемого единицей массы сухого ионита после набухания в водной среде, навеску около 10 г помещали в цилиндр, заливали 70 мл воды. Цилиндр плотно закрывали пробкой, встряхивали до полного смачивания нижних слоев ионита и оставляли на 12 ч в горизонтальном положении. Затем цилиндр возвращали в вертикальное положение, добавляли воду до 100 мл и уплотняли до постоянного объема постукиванием дна цилиндра о деревянную поверхность. После уплотнения измеряли объем, занимаемый ионитом. Удельный объем ионита в набухшем состоянии (*V_{уд}*, мл·г⁻¹) вычисляли по формуле:

$$V_{уд} = V / G,$$

где *V* – объем набухшего ионита, мл; *G* – навеска сухого ионита, г.

Для определения химической устойчивости ионита по отношению к растворам кислот и щелочей брали две навески ионита по 0.1 г каждая, в пересчете на сухое вещество, помещали в круглодонные колбы с обратным холодильником емкостью 250 мл. Одну навеску заливали 100 мл 5 н раствора серной кислоты, другую – 100 мл 5 н раствора гидроксида натрия. Содержимое колб выдерживали в течение 30 мин на кипящей водяной бане. Затем смесь охлаждали на воздухе до комнатной температуры и отделяли ионит фильтрованием. При необходимости анионит переводили в гидроксильную форму. Иониты отмывали дистиллированной водой и определяли их *COE*.

Химическую стойкость (*ХС*, %) ионитов определяли отношением полученной обменной емкости к исходной:

$$XC = COE / COE_0 * 100,$$

где COE_0 и COE – статическая обменная емкость ионитов до и после обработки кислотой или щелочью.

Для определения XC ионита по отношению к растворам окислителей брали навеску ионита (1 г) заливали 100 мл 10% раствора пероксида водорода, выдерживали при комнатной температуре 48 ч при периодическом перемешивании. Ионит отделяли фильтрованием, переводили в гидроксильную форму, отмывали дистиллированной водой и определяли COE . Стойкость ионита вычисляли по предыдущей формуле.

Сорбцию ионов стронция (II) анионитом А–ЭХГ–ПЭПА в ОН-форме изучали в статических условиях при соотношении сорбент : раствор, равном 1 : 400, комнатной температуре 20 ± 2 °С, варьируя концентрацию ионов стронция в растворах $SrCl_2$ от 0.184 до 2.015 г·л⁻¹ и изменяя их кислотность добавлением 5 н раствора HCl в пределах pH от 1.0 до 6.3. Для измерений pH использовали pH–метр pH-150 МИ с погрешностью измерений $\pm 0,05$ ед. pH. Продолжительность контакта сорбентов с растворами составляла от 0.5 ч до 7 сут. Для приготовления модельных растворов использовали соль $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ квалификации «х.ч.».

CE рассчитывали по разности исходной и равновесной концентраций растворов, которые определяли методом классической полярографии на фоне 0.5 М LiCl по волне восстановления Sr^{2+} ($E_{1/2} = -2.03$ В). Полярограммы снимали на универсальном полярографе ПУ-1 с погрешностью измерений $\pm 0.5\%$ в термостатированной ячейке при температуре 25 ± 0.5 °С, используя ртутный капаяющий электрод. Кислород из анализируемых растворов удаляли путем продувания аргона в течение 5 мин. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод. Были выбраны режимы сорбционных экспериментов (соотношение «сорбент–раствор», концентрация и pH стронций содержащих модельных растворов и время контакта), близкие к промышленным.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для практического применения ионитов необходимо изучение их физико-химических свойств, а также сорбции ионов металлов в зависимости от условий процесса. С целью определения оптимальных параметров сорбции исследовано влияние концентрации и pH растворов $SrCl_2$, а также продолжительности их контакта с ионитами на извлечение ионов стронция (II).

В таблице 1 приведены основные физико-химические характеристики синтезированного анионита, которые определяли по методикам [14, 15].

К ионообменникам, предназначенным для длительной эксплуатации при повышенных температурах, предъявляются жесткие требования к их термостойкости [16]. Термостабильность является важной характеристикой полимерных материалов, позволяющей судить о протекании в них при повышенных температурах деструктивных процессов, приводящих к ухудшению

Таблица 1 – Основные физико-химические свойства синтезированных анионитов

Аниониты на основе	СОЕнС1, мг-экв·г ⁻¹	V _{уд} , мл·г ⁻¹	Химическая устойчивость в растворах, %		
			5 н H ₂ SO ₄	5 н NaOH	10% H ₂ O ₂
А-ЭХГ-ПЭПА	3,03	4,2	89,9	91,4	70,0

эксплуатационных свойств и загрязнению окружающей среды. Процессы деструкции ионитов в сухом состоянии позволяют в значительной мере оценить термическую стабильность матрицы и ионогенных групп и определить начальные температуры деструкции этих элементов структуры.

Дериватограмма анионита А-ЭХГ-ПЭПА представлена на рисунке 2.

a)

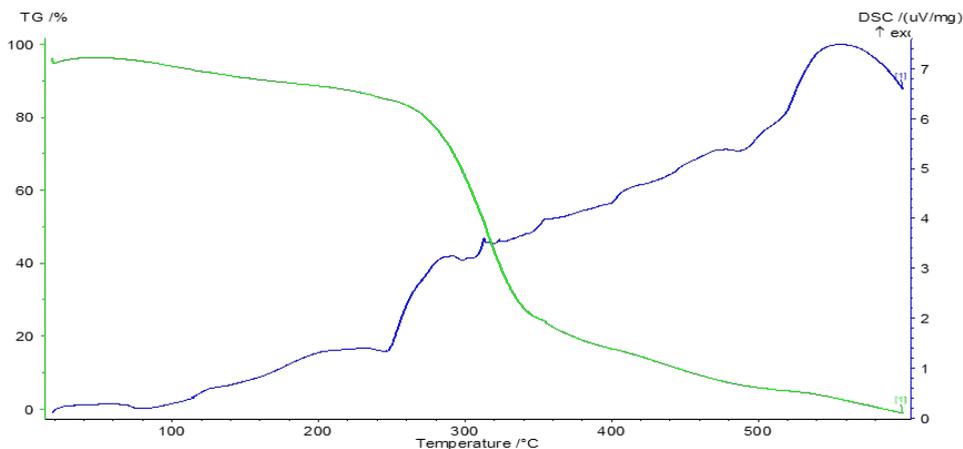


Рисунок 2 – Термогравиметрический анализ анионита на основе А-ЭХГ-ПЭПА.

T – температура (°C), DSC – зависимость теплоемкости (Дж·10³·мг⁻¹),
 TG – потеря массы (%)

Использование TGA дает возможность определить потерю массы ионита в процессе термодеструкции. Результаты TGA анионита на основе эпоксидного производного анилина и полиэтиленполиамина приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Потеря массы анионитов А-ЭХГ-ПЭПА при различной температуре

T , °C	Потеря массы, %
100	5
200	12
300	35
350	77
400	82

Из кривых *TGA* (рисунок 2) видно, что начальная температура их деструкции, после которой начинается резкое уменьшение массы, составляет 260°C . Этой температуре на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии соответствует появление экзотермических максимумов, наличие которых, вероятно, обусловлено выделением тепла при дальнейшем структурировании ионитов, после чего происходит деструкция полимерной матрицы. При этом потеря массы составляет 8%. В сравнении промышленный сорбент ЭДЭ-10п при нагревании до $100\text{--}200^{\circ}\text{C}$ теряет более 20% своей массы [17].

Установлено, что данный анионообменник характеризуется довольно высокой термостойкостью. Структура полимерной матрицы оказывает существенное влияние на термостабильность анионита.

Как видно из рисунка 3, где представлена изотерма сорбции ионов Sr^{2+} , СЕ анионита возрастает с повышением содержания ионов стронция в растворах. Подъем кривой при малой равновесной концентрации свидетельствует о том, что данный анионит извлекает ионы стронция (II) с достаточной полнотой. При этом степень извлечения достигает порядка 83%, а СЕ анионита составляет $281.6 \text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}$.

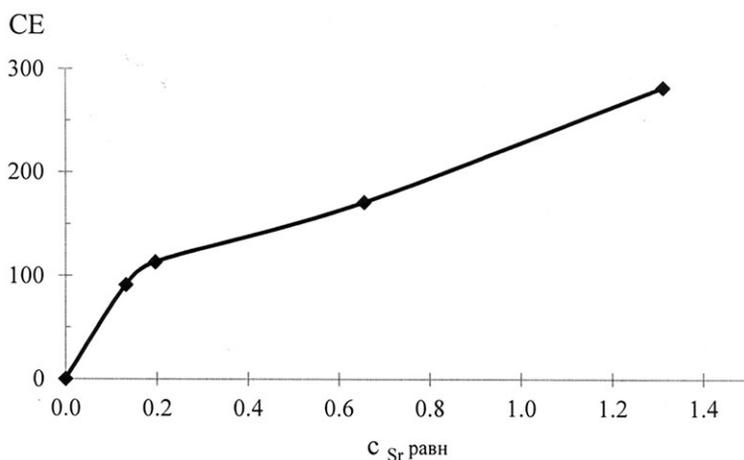


Рисунок 3 – Изотерма сорбции ионов Sr^{2+} анионитом А-ЭХГ-ПЭПА. Продолжительность контакта 7 сут, $\text{pH} = 1.0$. $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация. СЕ – сорбционная емкость ($\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$), $C_{\text{Sr равн}}$ – равновесная концентрация ($\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$)

Одним из важнейших факторов при извлечении ионов металлов из раствора является значение кислотности среды, влияющее как на форму, в которой находится в растворе исследуемый ион, так и на состояние ионогенных групп [11]. Из рисунка 4, где представлена кривая, описывающая зависимость сорбционной емкости анионита по ионам стронция от кислотности растворов SrCl_2 , видно, что оптимальным значением pH для их извлечения является 1.0. В этих условиях происходит максимальное поглощение ионов стронция (II).

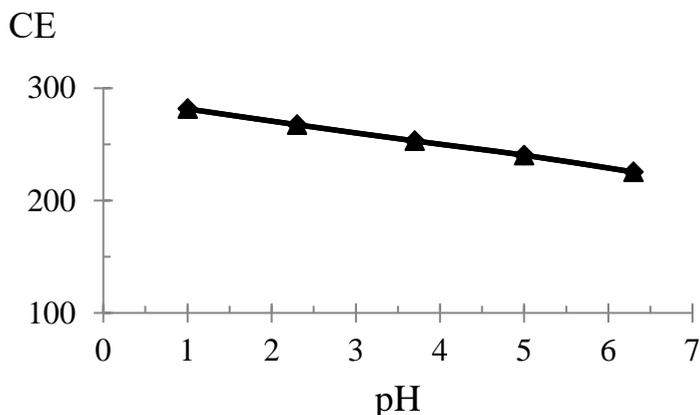


Рисунок 4 – Зависимость сорбции ионов Sr^{2+} анионом А–ЭХГ–ПЭПА от кислотности раствора SrCl_2 . $c_{\text{Sr}} = 2,015 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, время контакта 7 сут.

Из данных рисунка 4 также следует, что поглощающая способность ионитов в значительной мере определяется ионным состоянием стронция в растворе. Диапазон кислотности среды, соответствующий максимальной CE , обусловлен, с одной стороны, соотношением энергии взаимодействия катионов металла и водорода с активными центрами полимера, а с другой стороны – значениями pH среды, определяющими начало образования осадков гидроксидов и основных солей металлов. Дальнейшее понижение кислотности раствора приводит к выпадению осадка гидроксида стронция. Указанные факты свидетельствуют о необходимости предварительного доведения кислотности очищаемой воды до определённого значения pH .

На рисунке 5 представлены изотерма сорбции ионов стронция (II) анионом А–ЭХГ–ПЭПА в зависимости от времени его контакта с раствором

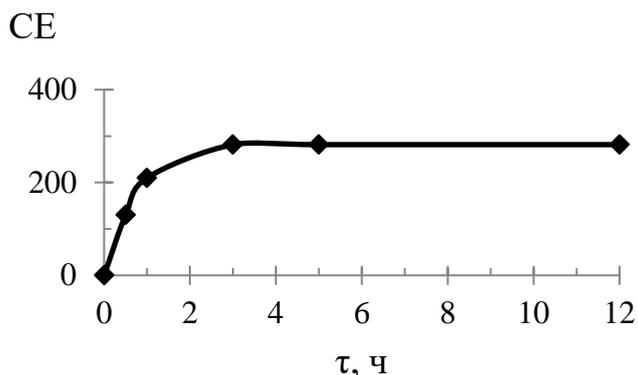


Рисунок 5 – Зависимость сорбции ионов стронция (II) анионом А–ЭХГ–ПЭПА от продолжительности его контакта с раствором SrCl_2 ($c_{\text{Sr}} = 2,015 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, $\text{pH} = 1,0$)

SrCl₂. Равновесное состояние между ионитами и раствором, содержащим 2.015 г·л⁻¹ стронция и имеющим рН 1.0, наступает для анионита А-ЭХГ-ПЭПА – через 3 ч и значение *CE* достигает 281.6 мг·г⁻¹.

Авторами [8] установлено, что полимерные комплексообразующие сорбенты различной структуры, содержащие ионообменные группы –CH₂–NH–, более полно извлекают ионы Sr²⁺ в кислых средах. Сорбент, которым авторы [18] извлекали ионы стронция, показывает максимальные значения 40.6 мг·г⁻¹. На основании экспериментальных данных установлено, что наиболее перспективными для практического использования являются сорбенты, обладающие наилучшими кинетическими характеристиками и максимальной *CE*, которая составляет 3.5–50.0 мг·г⁻¹, т.е. в 5.6 раз меньше, чем у синтезированного нами ионообменника, обладающего наибольшими кинетическими свойствами.

Таким образом, изучены основные физико-химические и термические свойства полученного сорбента и установлены его состав и структура. Исследована сорбционная способность синтезированного анионита на основе эпоксидного производного анилина и полиэтиленполиамина по отношению к ионам стронция (II). Установлено, что он обладает высоким сродством по отношению к ионам Sr²⁺ при их извлечении из индивидуальных модельных растворов SrCl₂. Найдено, что кислотность среды в интервале рН = 1.0 – 6.3 оказывает влияние на сорбцию ионов стронция (II). Максимальное значение сорбции наблюдается при рН = 1.0. Полученный анионит А-ЭХГ-ПЭПА обладает высокими кинетическими свойствами. Полное химическое равновесие наступает через 3 ч.

Работа выполнена по гранту Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан № AP05131439 на тему «Синтез и модификация наноструктурных ионообменных мембран и создание на их основе инновационных систем водоподготовки».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Полякова У.В., Масленникова Т.П., Синельщикова О.Ю. Сорбция ионов стронция на калий-титанатных наноматериалах, полученных в гидротермальных условиях // Труды XVI Молодежной научной конференции ИХС РАН «3D печать керамических композитов для конструкций, работающих в условиях экстремальных нагрузжений». – 2017. – С. 45-47.
- [2] Китикова Н.В., Иванец А.И., Шашкова И.Л., Радкевич А.В., Шемет Л.В., Зарубо А.М. Фосфатные сорбенты на основе доломита для извлечения радионуклидов кобальта и стронция из модельных растворов морской воды // Труды Кольского научного центра РАН. – 2018. – Т. 9, № 2-1. – С. 279-285. <https://doi.org/10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.279-285>
- [3] Ahmadpour A., Zabihi M., Tahmasbi M., Rohani Bastami T. Effect of adsorbents and chemical treatments on the removal of strontium from aqueous solutions // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Vol. 182. Iss. 1-3. – P. 552-556. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.067>
- [4] Zuo R., Meng-L., Guan X., Wang J., Yang J., Lin Y. Removal of strontium from aqueous solutions by acrylamide-modified attapulgite // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2019. – Vol. 319. – P. 1207-1217. <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06414-y>
- [5] Wang H., Wang X.J., Ma J.X., Xia P., Zhao J.F. Removal of cadmium(II) from aqueous solution: a comparative study of raw attapulgite clay and a reusable waste-struvite/attapulgite obtained

from nutrient-rich wastewater // *Journal of Hazardous Materials*. – 2017. – Vol. 329. – P. 66-76. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.01.025>

[6] Zhao Y., Shao Z.Y., Chen C.L., Hu J., Chen H.L. Effect of environmental conditions on the adsorption behavior of Sr(II) by Na-rectorite // *Applied Clay Science*. – 2014. – Vol. 87. – P. 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.11.021>

[7] Baccar R., Bouzid J., Feki M., Montiel A. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 162. – P. 1522-1529. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.041>

[8] Anikin V.Y., Tarasova O.V., Basargin N.N., Rozovskii Y.G. Strontium (II) sorption by complexing polymeric sorbents with various structures // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2009. – Vol. 54, № 9. – P. 1507-1511. <https://doi.org/10.1134/S0036023609090289>

[9] Bhosle S.M., Ponrathnam S, Tambe S.S., Chavan N.N. Adsorption of strontium (II) metal ions using phosphonate-functionalized polymer // *Bulletin of Materials Science*. – 2016. – Vol. 39. – P. 1541-1556. <https://doi.org/10.1007/s12034-016-1295-7>

[10] Mayordomo N., Alonso U., Missana T. Effects of γ -alumina nanoparticles on strontium sorption in smectite: Additive model approach // *Applied Geochemistry*. – 2019. – Vol. 100. – P. 121-130. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.11.012>

[11] Ergozhin E.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V., Melnikov Ye.A., Nikitina A.I. Performance of anion exchangers based on aniline, epichlorohydrin, and polyamines in sorption of molybdenum (VI) ions // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2017. – Vol. 90, № 5. – P. 769-774. <https://doi.org/10.1134/S1070427217050172>

[12] Böcker J. Spektroskopie: Instrumentelle Analytik mit Atom- und Molekülspektrometrie. – Vogel, 1997.

[13] Ergozhin E.E., Chalov T. K., Kovrigina T.V., Serikbaeva K.T., Nikitina A.I. Recovery of perchlorate ions with a macrocellular anion exchanger based on epoxidized monoethanolamine vinyl ether, allyl glycidyl ether, and polyethyleneimine // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2013. – Vol. 86, № 10. – P. 1545-1548. <https://doi.org/10.1134/S1070427213100121>

[14] Naushad M, Al-Othman Z.A. A Book on Ion Exchange, Adsorption and Solvent Extraction. – Nova, 2013. – 350 p.

[15] Тулупов П.Е. Стойкость ионообменных материалов. – М.: Химия, 1984. – 232 с.

[16] Manas Chanda. *Plastics Technology Handbook*. – CRC Press, 2017. – 1709 p.

[17] Мельников Е.А., Хакимболатова К.Х., Никитина А.И., Ергожин Е.Е., Чалов Т.К. Исследование термической устойчивости ионообменных материалов на основе эпоксиаминов // *Сб. материалов «Школа научно-технического творчества и концептуального проектирования»*. – 2012. – С. 61-63.

[18] Zhang L., Wei J., Zhao X., Li F., Jiang F., Zhang M. Strontium (II) adsorption on Sb (III)/Sb₂O₅ // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – Vol. 267. – P. 245-252. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.124>

REFERENCES

[1] Polyakova U.V., Maslennikova T.P., Sinel'shchikova O.Yu. Sorbciya ionov stronciya na kalij-titanatnyh nanomaterialah, poluchennyh v gidrotermal'nyh usloviyah // *Trudy XVI Molodezhnoj nauchnoj konferencii IHS RAN «3D pechat' keramicheskikh kompozitov dlya konstrukcij, rabotayushchih v usloviyah ekstremal'nyh nagruzenij»*. 2017. P. 45-47.

[2] Kitikova N.V., Ivanec A.I., SHashkova I.L., Radkevich A.V., SHemet L.V., Zarubo A.M. Fosfatnye sorbenty na osnove dolomita dlya izvlecheniya radionuklidov kobal'ta i stronciya iz model'nyh rastvorov morskoy vody // *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN*. 2018. Vol. 9, № 2-1. P. 279-285. <https://doi.org/10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.279-285>

[3] Ahmadpour A., Zabihi M., Tahmasbi M., Rohani Bastami T. Effect of adsorbents and chemical treatments on the removal of strontium from aqueous solutions // *Journal of Hazardous Materials*. 2010. Vol. 182. Iss. 1-3. P. 552-556. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.067>

- [4] Zuo R., Meng L., Guan X., Wang J., Yang J., Lin Y. Removal of strontium from aqueous solutions by acrylamide-modified attapulgite // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2019. Vol. 319. P. 1207-1217. <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06414-y>
- [5] Wang H., Wang X.J., Ma J.X., Xia P., Zhao J.F. Removal of cadmium(II) from aqueous solution: a comparative study of raw attapulgite clay and a reusable waste-struvite/attapulgite obtained from nutrient-rich wastewater // *Journal of Hazardous Materials*. 2017. Vol. 329. P. 66-76. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.01.025>
- [6] Zhao Y., Shao Z.Y., Chen C.L., Hu J., Chen H.L. Effect of environmental conditions on the adsorption behavior of Sr(II) by Na-rectorite // *Applied Clay Science*. 2014. Vol. 87. P. 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.11.021>
- [7] Baccar R., Bouzid J., Feki M., Montiel A. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 162. P. 1522-1529. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.041>
- [8] Anikin V.Y., Tarasova O.V., Basargin N.N., Rozovskii Y.G. Strontium (II) sorption by complexing polymeric sorbents with various structures // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2009. Vol. 54, № 9. P. 1507-1511. <https://doi.org/10.1134/S0036023609090289>
- [9] Bhosle S.M., Ponrathnam S, Tambe S.S., Chavan N.N. Adsorption of strontium (II) metal ions using phosphonate-functionalized polymer // *Bulletin of Materials Science*. 2016. Vol. 39. P. 1541-1556. <https://doi.org/10.1007/s12034-016-1295-7>
- [10] Mayordomo N., Alonso U., Missana T. Effects of γ -alumina nanoparticles on strontium sorption in smectite: Additive model approach // *Applied Geochemistry*. 2019. Vol. 100. P. 121-130. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.11.012>
- [11] Ergozhin E.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V., Melnikov Ye.A., Nikitina A.I. Performance of anion exchangers based on aniline, epichlorohydrin, and polyamines in sorption of molybdenum (VI) ions // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2017. Vol. 90, № 5. P. 769-774. <https://doi.org/10.1134/S1070427217050172>
- [12] Böcker J. *Spektroskopie: Instrumentelle Analytik mit Atom- und Molekülspektrometrie*. Vogel, 1997.
- [13] Ergozhin E.E., Chalov T. K., Kovrigina T.V., Serikbaeva K.T., Nikitina A.I. Recovery of perchlorate ions with a macrocellular anion exchanger based on epoxidized monoethanolamine vinyl ether, allyl glycidyl ether, and polyethyleneimine // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2013. Vol. 86, № 10. P. 1545-1548. <https://doi.org/10.1134/S1070427213100121>
- [14] Naushad M, Al-Othman Z.A. *A Book on Ion Exchange, Adsorption and Solvent Extraction*. Nova, 2013. 350 p.
- [15] Tulupov P.E. *Stojkost' ionoobmennyykh materialov*. M.: Himiya. 1984. 232 p.
- [16] Manas Chanda. *Plastics Technology Handbook*. CRC Press, 2017. 1709 p.
- [17] Melnikov E.A., Khakimbatova K.Kh., Nikitina A.I., Ergozhin E.E., Chalov T.K. Issledovanie termicheskoy ustojchivosti ionoobmennyykh materialov na osnove epoksiaminov // *Sb. materialov «Shkola nauchno-tehnicheskogo tvorchestva i konceptual'nogo proektirovaniya»*. 2012. P. 61-63.
- [18] Zhang L., Wei J., Zhao X., Li F., Jiang F., Zhang M. Strontium (II) adsorption on Sb (III)/Sb₂O₅ // *Chemical Engineering Journal*. 2015. Vol. 267. P. 245-252. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.124>

Резюме

Е. Е. Ерғожин, Т. К. Чалов, Т. В. Ковригина, Б. Е. Бегенова, Е. А. Мельников

СТРОНЦИЙ (II) ИОНДАРЫНА ҚАТЫСТЫ АНИЛИН, ЭПИХЛОРИДРИН ЖӘНЕ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИН НЕГІЗІНДЕГІ АНИОНИТТІҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ СОРБЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Анилин, эпихлоридрин және полиэтиленполиамин негізінде полифункционалды анион алмастырғыш синтезделді. ИК-спектроскопия, элементтік және термогравиметриялық талдау әдістерімен құрамы, құрылымы және термиялық төзімділігі зерттелді. Классикалық полярография әдісімен стронций иондарын алу процесі зерттелді және ерітінділердің қышқылдығына, металл иондарының концентрациясына және иониттің SrCl_2 ерітіндісімен байланысу ұзақтығына байланысты статикалық режимде стронций (II) иондарының сорбциясына тәуелділіктер табылды. Алынған ион алмастырғыштың стронций иондарына қатысты жоғары сорбциялық қасиеттері бар екендігі анықталды. Зерттеудің ғылыми жаңалығы Sr^{2+} синтезделген ионит иондарына сорбциялық тәуелділік алғаш рет зерттелді. Бұл жұмыстың практикалық маңыздылығы түсті металлургияның технологиялық ағындыларын стронций (II) иондарынан тазарту проблемаларын табысты шеше алатын жоғары алу қабілеті бар анион алмастырғышты әзірлеуде жатыр.

Түйін сөздер: сорбция, стронций, сорбция сыйымдылығы, анион алмастырғыш, экстракция.

Summary

Е. Е. Ergozhin, T. K. Chalov, T. V. Kovrigina, B. Ye. Begenova, Ye. A. Melnikov

PHYSICO-CHEMICAL AND SORPTION PROPERTIES OF ANIONITE BASED ON ANILINE, EPICHLOROHYDRIN AND POLYETHYLENE POLYAMINE IN RELATION TO STRONTIUM (II) IONS

A multifunctional anion exchanger based on aniline, epichlorohydrin and polyethylene polyamine was synthesized. The composition, structure, and thermal stability were studied using IR spectroscopy, elemental analysis, and thermogravimetric analysis. The process of extracting strontium ions by classical polarography was studied and the dependence of the sorption of strontium (II) ions in static mode was found depending on the acidity of solutions, the concentration of metal ions and the duration of contact of the ionite with the SrCl_2 solution. It was found that the resulting ion exchanger has high sorption properties in relation to strontium ions. The scientific novelty of the study is that the sorption dependence on Sr^{2+} ions synthesized by ionite was studied for the first time. The practical significance of this work is to develop an anion exchanger with increased recovery capacity, which can successfully solve the problems of cleaning process effluents of non-ferrous metallurgy from strontium (II) ions.

Keywords: sorption, strontium, sorption capacity, anion exchange, extraction.

К. М. КАЛМУРАТОВА, Е. Е. ЕРГОЖИН, Т. К. ЧАЛОВ, К. А. САДЫКОВ

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

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ (II) ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМИ КАТИОНИТАМИ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА

Аннотация. Методом атомной адсорбции изучена сорбция ионов Cu^{2+} из растворов CuSO_4 новым хелатообразующим катионитом, синтезированным на основе глицидилметакрилата, метилметакрилата и оксиэтилендифосфоновой кислоты.

Ключевые слова: хелатообразующие сорбенты, катионит, сорбция, ионный обмен, фосфорсодержащие иониты.

Проблема создания новых высокоэффективных сорбентов для очистки сточных вод и извлечения ионов тяжелых металлов в гидрометаллургии, медицине, пищевой промышленности, водоподготовке, для сорбции и концентрирования изотопов, а также для решения проблем нефтяных разливов на поверхности воды. Комплексное использование природных и энергосберегающих ресурсов и охрана окружающей среды в Республике Казахстан остается актуальной [1].

Экологическая проблема загрязнения водоемов из-за сброса сточных вод большинства предприятий особенно актуальна в топливно-энергетическом комплексе, нефтяной, химической, металлургической и пищевой отраслях промышленности [2].

В различных сточных водах количество металлов колеблется в широких пределах. Медь относится к числу нормируемых минеральных компонентов, присутствие ее в природных, сточных, водопроводных и котловых водах регламентируется на уровне ПДК. Для меди ПДК в питьевой воде составляет 1,0 мг/г [3]. В то же время в кислых стоках заводов обработки цветных металлов содержится 60–120 мг/л, в сточных водах гальванических цехов – 80–100 г/л меди [4]. Поскольку одним из методов добычи меди из медных, медно-цинковых, медно-никелевых и медно-кобальтовых руд является выщелачивание разбавленным 1-5 % -ным водным раствором серной кислоты, то существует также проблема выделения ионов меди из сернокислых растворов и рудничных вод с ее малым содержанием, для решения которой перспективны методы ионного обмена и сорбции [5]. Применение полимерных сорбентов для извлечения ионов меди из сточных вод гидрометаллургического производства позволит не только избежать больших потерь ценного металла, но и предотвратить экологические последствия от его попадания в окружающую среду. Поэтому получение ионитов с высокими сорбционными и кинетическими свойствами для извлечения ионов Cu^{2+} имеет важное научное и практическое значение.

Цель работы – исследование сорбции ионов Cu^{2+} из растворов CuSO_4 новым хелатообразующим катионитом на основе глицидилметакрилата (ГМА), метилметакрилата (ММА) и оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хелатообразующий катионит получали сополимеризацией ГМА и ММА методом радикальной полимеризации в растворе диметилформаида (ДМФА) в присутствии инициатора пероксида бензоила (ПБ). На второй стадии проводили фосфорилирование полученного продукта 25%-ной оксиэтилендифосфоновой кислотой при 80°C в течение 4 ч. и при массовом соотношении сополимер:оксиэтилендифосфоновая кислота равном 1,0:3,0.

Сорбционную емкость (СЕ) определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. В колбу помещали навеску катионита 0,05 г, взвешенную с точностью до 0,0002, затем вносили 20 мл раствора соли соответствующего металла. После определенного времени образцы отфильтровали, сорбционную емкость (СЕ, мг-экв/г) катионитов по отношению к ионам металлов определяли по формуле:

$$A_p = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для создания перспективных и высокопроизводительных ионнообменных процессов необходимо детальное изучение равновесных и кинетических свойств ионитов. Изотерма сорбции ионов Cu^{2+} из растворов CuSO_4 хелатообразующим катионитом ГМА-ММА-ОЭДФ (рисунок 1) показывает, что увеличение концентрации ионов меди способствует возрастанию сорбционной емкости (СЕ). Максимальное ее значение составляет 41,07 мг/г при извлечении ионов Cu^{2+} из растворов, содержащих 103 мг/л меди.

Известно, что селективные ионообменники хорошо сорбируют ионы тяжелых и переходных металлов [6], которые зависят от pH среды, с изменением которой ионы металлов в растворах могут находиться в разных ионных состояниях.

С уменьшением кислотности раствора с 1,2 до 5,9 сорбционная емкость катионита ГМА-ММА-ОЭДФ, содержащего 103 мг/л ионов меди из раствора CuSO_4 , увеличивается сорбционная емкость катионита с 32,15 до 40,21 мг/г. Максимальная сорбционная способность наблюдается при $\text{pH}=4,3$ (СЕ=40,21 мг/г). Это означает что катионит хорошо сорбирует в слабокислотной среде.

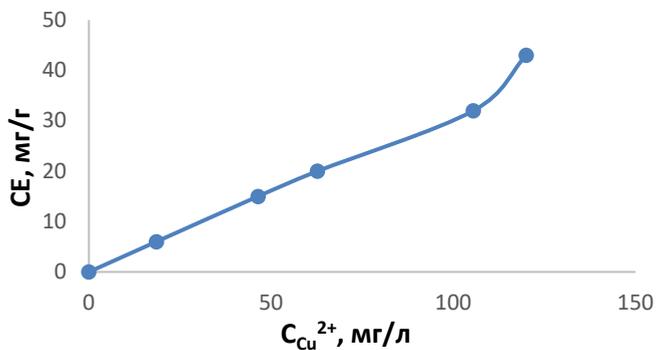


Рисунок 1 – Изотерма сорбции ионов Cu^{2+} из сульфатных растворов хелатообразующим катионитом ГМА-ММА-ОЭДФ (продолжительность контакта 7 сут)

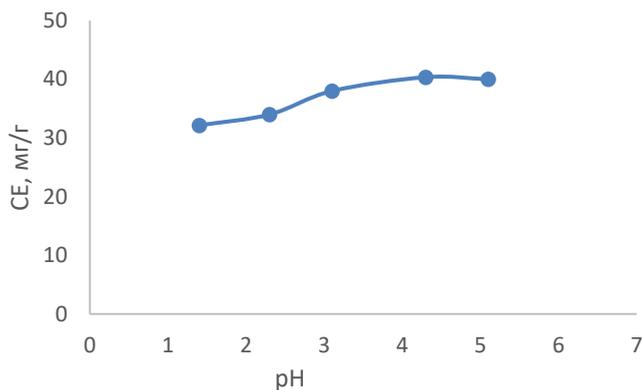


Рисунок 2 – Зависимость сорбционной емкости хелатообразующего катионита ГМА-ММА-ОЭДФ по ионам Cu^{2+} от pH среды ($C_{Cu^{2+}}=103 \text{ мг/л}$, продолжительность контакта 7 сут)

Изучение кинетики ионного обмена позволяет выбирать оптимальные условия ведения процесса и контролировать его. Из рисунка 3 видно, что по ионам меди равновесное состояние между раствором $CuSO_4$, содержащим 103 мг/л, имеющим $pH=3,7$, катионитом ГМА-ММА-ОЭДФ устанавливается за 1 ч ($CE=40,36 \text{ мг/г}$).

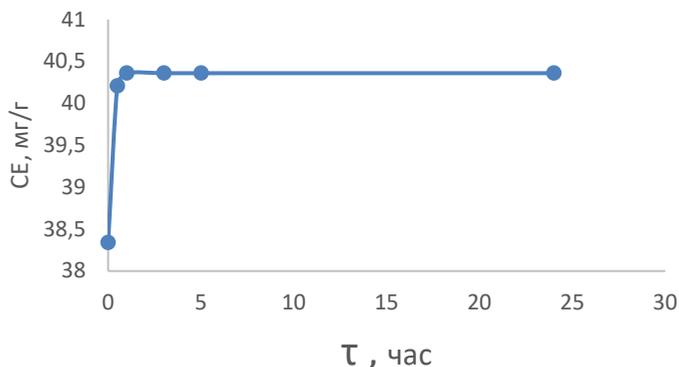


Рисунок 3 – Зависимость сорбционной емкости хелатообразующего катионита ГМА-ММА-ОЭДФ по ионам Cu^{2+} от продолжительности контакта ($C_{\text{Cu}^{2+}} = \text{мг/л}$, $\text{pH} = 3,7$)

Таким образом, можно сделать выводы, что новый хелатообразующий катионит ГМА-ММА-ОЭДФ является наиболее перспективным для сорбции ионов меди (II), проявляющий хорошую поглощающую способность. Синтезированные новые хелатообразующие катиониты могут быть использованы в цветной и черной металлургии, а также для очистки промышленных стоков в гидрометаллургических производствах.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М. Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров. – А.: ЭВЕРО, 2004. – 271 с.
- [2] Домрачева В.А., Шийров Г. Адсорбционное извлечение ионов тяжелых металлов углеродными сорбентами в статических условиях // Цветные металлы. – 2013. – № 1. – С. 43-47.
- [3] Земскова Л.А., Шевелева И.В., Войт А.В., Емелина Т.Б., Глущенко В.Ю. Сорбция и электросорбция Cu (II) модифицированными углеродными сорбентами // Цветные металлы. – 2007. – № 2. – С. 57-60.
- [4] Ергожин Е.Е., Никитина А.И., Бектенов Н.А., Кабулова Г.К. Сорбция ионов Cu^{2+} сульфокатионитами на основе растительного сырья и глицидилметакрилата // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. – 2011. – № 3(387). – С. 14-16.
- [5] Ергожин Е.Е., Никитина А.И., Кабулова Г.К., Бектенов Н.А., Калиева Б.К. Новые фитосорбенты на основе глицидилметакрилата для извлечения ионов меди (II) // Хим. Журн. Казахстана. – 2011. – № 1. – С. 74-77.
- [6] Inamuddin Mohammad Luqman. Ion Exchange Technology I Theory and Materials. – Springer Science+Business Media B.V. – 2012. – 550 p.

Резюме

К. М. Калмуратова, [Е. Е. Ергожин], Е. Е. Ергожин, Т. К. Чалов, К. А. Садыков

ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТ СОПОЛИМЕРЛЕРІ НЕГІЗІНДЕ ХЕЛАТ ТҮЗГІШ
КАТИОНИТТЕРМЕН МЫС (II) ИОНДАРЫН СІЦІРІП АЛУ

Атомдық адсорбция әдісі арқылы глицидилметакрилат, метилметакрилат және оксиэтилендифосфон қышқылы негізінде синтезделген жаңа хелаттүзгіш катиониттің CuSO_4 ерітіндісінен Cu^{2+} иондарының сорбциясы зерттелді.

Түйін сөздер: хелаттүзуші сорбенттер, катионит, сорбция, ион алмасу, фосфор-құрамды иониттер.

Summary

К. М. Kalmuratova, [E. E. Ergozhin], T. K. Chalov, K. A. Sadykov

EXTRACTION OF COPPER (II) IONS BY CHELATE-FORMING
CATIONITES BASED ON GLYCIDYLMETACRYLATE COPOLIMERS

Sorption of Cu^{2+} ions from CuSO_4 solutions by a new chelating cation exchanger synthesized based on glycidyl methacrylate, methyl methacrylate and hydroxyethylene diphosphonic acid was studied by atomic adsorption.

Key words: chelating sorbents, cation exchanger, sorption, ion exchange, phosphorus-containing ion exchangers.

УДК 546.185+620.193.15

*Р. А. КАЙЫНБАЕВА, Г. Ш. СУЛТАНБАЕВА,
А. А. АГАТАЕВА, Р. М. ЧЕРНЯКОВА,
У. Ж. ДЖУСИПБЕКОВ, А. К. ШАКИРОВА*

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

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ АКТИВНОСТИ ЖИДКОСТЕЙ ГЛУШЕНИЯ

Аннотация. Исследована коррозионная активность жидкостей глушения, приготовленных на водопроводной воде и технической соли месторождения Оймаша, по отношению к стали марки Ст3 гравиметрическим методом. Представлены результаты исследований по созданию ингибирующих композиций на базе доступных неорганических реагентов, способных существенно снизить скорость коррозии металла в водных средах с содержанием 9 % соли месторождения Оймаша. Показано влияние концентрации фосфат натрия, борной кислоты, ингибирующих композиций на его основе на коррозионных процессах. Выявлено, что увеличение концентрации добавляемых солей повышает плотность растворов и незначительно снижает коррозию стали. Установлено, что введение добавок борной кислоты в ингибирующую композицию повышает антикоррозионные свойства жидкостей глушения.

Ключевые слова: техническая соль месторождения Оймаша, жидкость глушения, коррозия, фосфат натрия, борная кислота, ингибирующая композиция

Введение. В нефтепромысловых регионах Казахстана каждая эксплуатационная скважина, как известно, не реже одного раза в год подвергается глушению, направленному на прекращение притока поступления пластового флюида к устью скважины. Глушение является наиболее массовым видом воздействия на скважины, который представляет собой комплекс мероприятий по выбору, приготовлению и закачке в скважину специальных жидкостей глушения (ЖГ), обеспечивающих безопасное и безаварийное проведение профилактических работ. При этом основное негативное влияние на призабойную зону продуктивного пласта оказывают применяемые технологические операции, проводимые в скважинах.

В процессах добычи нефти применяются различные реагенты – полимеры, ПАВ, бактерициды, деэмульгаторы, ингибиторы коррозии, парафино- и солеотложения [1-3]. Причём, однажды, попав в эту систему, химический реагент вступает в различные химические реакции, подвергается адсорбции и десорбции на нефтепромысловом оборудовании и горных породах, взаимодействует с пластовыми и закачиваемыми жидкостями, повышая риск возникновения осложнений, тесно связанных с отложением солей и коррозией оборудования.

В настоящее время наиболее широкое применение нашли жидкости для глушения на водной основе, представляющие собой растворы минеральных солей (NaCl, CaCl₂, MgCl₂, CaBr₂ и др.) в смеси с техническими и пластовыми

водами. Жидкости глушения на основе хлористого натрия являются одними из широко производимых промышленностью растворов и готовятся на основе наиболее дешевого, доступного, хорошо растворяющегося в воде хлористого натрия (NaCl). Среди них наибольшее распространение получил доступный и недорогой реагент из раствора солей хлористого натрия, так называемый «Галит».

Очень часто основой задавочной жидкости служит раствор хлористого кальция (CaCl₂). В работе [4] авторами разработана жидкость глушения скважин месторождений Западной Сибири на основе водного раствора смеси хлорида и нитрата кальция Ca(NO₃)₂. Жидкость с плотностью 1600 кг/м³ кристаллизуется при (-8) – (-16) °С, а с плотностью 1450 кг/м₃ – ниже минус 50 °С.

Известна [5] технология глушения скважин, включающая последовательную закачку в скважину гелеобразного вязкоупругого состава на основе сшитого водного раствора полимера акрилового ряда и продавочной жидкости.

Описанный в патенте [6] способ глушения скважин включает блокировку интервала перфорации путем замены скважинной жидкости блокирующей и расположенной над ней продавочной плотностью, меньшей плотности блокирующей жидкости.

Предложен способ глушения [7] скважины водным раствором неорганических солей с предварительной закачкой блокирующей жидкости – мицеллярного раствора.

Наряду с растворами NaCl и CaCl₂ жидкостями глушения для закачивания и ремонта скважин служат растворы KCl, Na₂SO₄, Na₂CO₃, K₃PO₄, NaHCO₃, CaBr₂, K₂CO₃ и их смеси [8-11].

Одним из важных требований к свойствам жидкости глушения является низкое коррозионное воздействие на скважинное оборудование растворов. Согласно [12,13] скорость коррозии стали марки Ст3 не должна превышать 0,1-0,12 мм в год. Для увеличения продолжительности работы скважин применяют ингибиторы коррозии, которые обеспечивают эффективную защиту нефтегазопромыслового оборудования.

Из приведенного литературного обзора следует, что потребность в технологических жидкостях, способствующих сохранению и восстановлению коллекторских свойств пласта и обладающих защитными свойствами для оборудования остается всегда. В настоящее время ведутся работы по поиску эффективных технологий для получения жидкости глушения, обладающих высокой плотностью и низким коррозионным действием.

В связи с необходимостью прогнозирования поведения ингибиторов при их взаимодействии с жидкостью глушения и для обеспечения эффективной защиты внутрискважинного оборудования химическими реагентами различного назначения, необходимы лабораторные исследования по подбору ингибиторов [14].

В настоящей работе представлены результаты исследований влияния на коррозию стали доступных неорганических реагентов, добавляемых в жидкости глушения, приготовленных на основе технического хлоридной соли (NaCl) месторождения Оймаша.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

О коррозионной стойкости стали в исследуемых растворах судили по изменению массы образцов во времени, по которой рассчитывали скорость коррозии согласно методике [13]. В качестве образцов использовали стальные пластинки марки Ст3 размерами 28x48x1 мм. Поверхность образца обезжиривали водной суспензией натронной извести и промывали в проточной воде. После высушивания образцы взвешивали с точностью $\pm 0,1$ мг. Продолжительность испытания составляло 5-7 сут. Все исследования проводили при комнатной температуре. После коррозионных испытаний поверхность образцов очищали от продуктов коррозии моющим раствором, промывали проточной водой, высушивали и взвешивали.

Известно, что добавка соли хлорида натрия (NaCl) в пределах 5-10 % к воде для приготовления различных жидкостей глушения приводит к ингибированию глини, поэтому жидкость глушения была приготовлена растворением от 1 до 9 г технической соли месторождения Оймаша при естественной влажности в 100 см³ водопроводной воды.

Для выбора рабочих концентраций добавляемой технической соли при приготовлении жидкостей глушения, исследована зависимость скорости коррозии стали от концентрации технической соли месторождения Оймаша. Полученные данные представлены в таблице.

Результаты лабораторных гравиметрических испытаний по определению коррозионной агрессивности технической соли ТОО «Оймаша» в водопроводной воде.
Продолжительность испытания 6 сут.

№ опыта	С, NaCl, %	Масса образцов, г			потеря массы $\Delta m_{кор}$, г	Р, г/см ³	V коррозии, г/см ² -сут	V коррозии, мм/год	Z, %
		m ₀ , до опыта	m _{отл} , после опыта	m ₁ , после снятия отложений					
1	1%	6,3119	6,3401	6,2599	0,052	1,006	0,305	0,338	–
2	3%	6,4155	6,4452	6,3718	0,0437	1,018	0,256	0,284	15,89
3	5%	6,6035	6,6402	6,5441	0,059	1,031	0,346	0,384	–
4	7%	6,6071	6,6472	6,5687	0,0384	1,042	0,225	0,249	26,01
5	9%	7,1468	7,1807	7,1126	0,0342	1,055	0,201	0,223	34,10
6	Контроль, водопроводная вода	6,9063	6,9203	6,9582	0,0519	1,00	0,305	0,338	–

Из анализа полученных результатов следует, что в водопроводной воде с увеличением концентрации хлорида натрия от 1 до 9 % наблюдается снижение скорости коррозии стали марки Ст3, при этом повышается плотность раствора жидкостей глушения. Исходя из полученных результатов, в качестве рабочей концентрации NaCl, при которой проводили дальнейшие испытания, выбрана концентрация 9 % с наибольшей плотностью раствора $\rho = 1,055 \text{ г/см}^3$ и скоростью коррозии $V_{\text{корр}} = 0,223 \text{ мм/год}$.

Фосфаты находят широкое применение в качестве замедлителей коррозии стали в воде и рассолах. При добавке в природную воду гексаметафосфата натрия происходит реагирование с ионами кальция и магния с образованием малорастворимых соединений типа $\text{Me}[\text{Me}(\text{PO}_4)_6]$. Соединения гексаметафосфата сорбируются коррозионными отложениями, уплотняются и становятся менее проницаемы для раствора, что приводит к постепенному замедлению процесса коррозии. В связи с этим проведена работа по изучению влияния добавки фосфата натрия (Na_3PO_4) в раствор жидкости глушения на снижение коррозионных процессов.

Из полученных результатов следует, что добавка фосфата натрия к жидкости глушения, приготовленной на основе технической соли Оймаша, приводит к снижению коррозии стали с 0,266 до 0,224 мм/год (рисунок 1, кривая 1), по сравнению со скоростью коррозии стали без добавок ингибитора (рисунок 1, кривая 2). Однако скорость образования коррозионных отложений на поверхности металла повышается с увеличением концентрации фосфата натрия от 20 до 100 мг/л в жидкости глушения (рисунок 1, кривая 3). Степень защитного эффекта металла очень низкая и при концентрации 80 мг/л Na_3PO_4 составляет всего 11,87 %, плотность растворов повышается также незначительно (до $1,031 \text{ г/см}^3$).

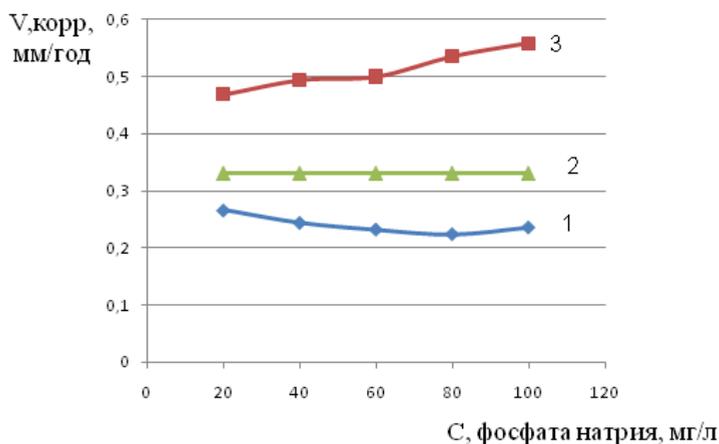


Рисунок 1 – Зависимость скорости коррозии стали (1) с добавкой, скорости коррозии стали без добавок (2) и скорости образования коррозионных отложений (3) от концентрации фосфата натрия в водной среде с содержанием 9 % NaCl

Соединения бора, такие как бораты, бороглюконаты и др., также являются ингибиторами коррозии металлов в водных средах, и проявляют бактерицидные свойства, защитное действие которых обусловлено адсорбцией и образованием плохо растворимых комплексов на поверхности металла, зависящих от концентрации ингибиторов, pH среды и присутствия в растворе других ионов. Поэтому изучено влияние концентрации добавок борной кислоты H_3BO_3 на раствор жидкости глушения. Из результатов следует (рисунок 2), что добавка борной кислоты к раствору жидкости глушения отрицательно влияет на скорость коррозии стали.

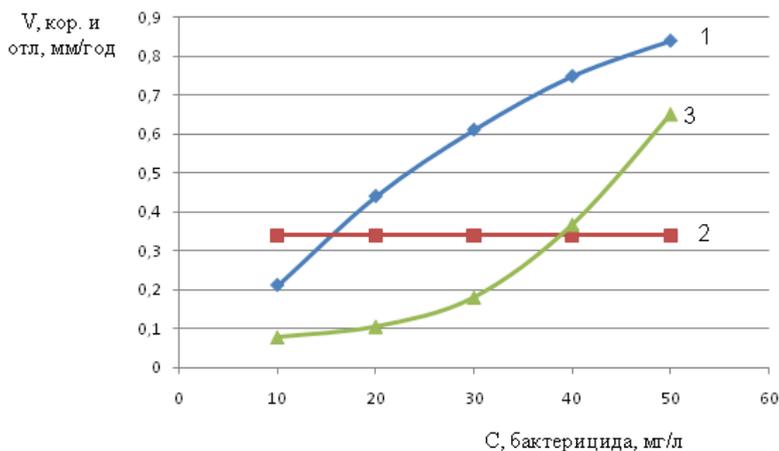


Рисунок 2 – Зависимость скорости коррозии стали (1) и скорости образования коррозионных отложений (2) от концентрации борной кислоты в водной среде

Увеличение концентрации борной кислоты от 10 до 50 мг/л приводит к повышению коррозии с 0,211 до 0,840 мм/год. Наибольшее снижение скорости коррозии (0,211-0,440 мм/год) наблюдается в интервале низких концентраций (10-30 мг/л) борной кислоты. При этом в интервале концентрации борной кислоты от 0,079 до 0,650 мм/год также повышается скорость коррозионных отложений сформировавшихся на поверхности стали.

При добавке к жидкости глушения на основе технической соли Оймаша смеси фосфата натрия и борной кислоты, взятых при соотношении реагентов 1:1, происходит повышение защитного действие фосфата натрия во всем исследованном диапазоне концентраций (рисунок 3). При добавке к жидкости глушения водных растворов указанной смеси происходит незначительное повышение плотности полученных растворов с 1,054 до 1,065 г/см³. Но по сравнению с контрольным опытом (рисунок 3, кривая 1) в интервале концентрации композиции 20-100 мг/л скорость коррозии стали снижается (рисунок 3, кривая 2) и наибольшее её снижение наблюдается в ингибирующий композиции при концентрации 100 мг/л ($V_{кор}$ – 0,117 мм/год). При этом степень защитного действия составляет всего 32,4 %. Скорость образования

коррозионных отложений (рисунок 3, кривая 3) по сравнению с контрольным опытом (рисунок 3, кривая 4) понижается и наибольшее снижение образовавшихся отложений отмечено при C равной 40 мг/л и среда характеризуется как средне агрессивная.

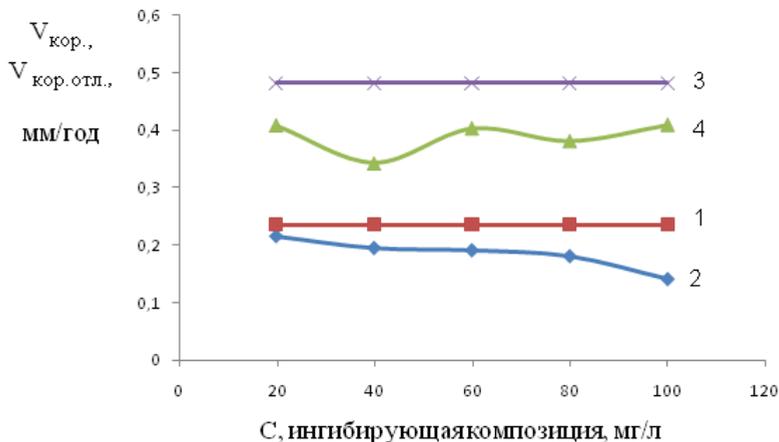


Рисунок 3 – Зависимость скорости коррозии стали (1) и скорости образования коррозионных отложений (2) от концентрации смесей фосфата натрия и борной кислоты:

- 1 – контроль без добавок, 2 – при добавке смесей фосфата и борной кислоты,
3 – скорость коррозионных отложений без добавок смесей,
4 – скорость коррозионных отложений с добавками смесей

Таким образом, опыты показали, что применение реагентов недостаточно защищает сталь (Ст3) от коррозии и приводит к незначительному повышению плотности растворов жидкости глушения.

Поэтому дальнейшие исследования будут направлены на подбор других реагентов в качестве комплексных ингибиторов коррозии со свойствами снижения коррозионных процессов и обладающими бактерицидными действиями.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Глушенко В.Н. Нефтепромысловая химия: Осложнения в системе пласт – скважина – УППН / В.Н. Глушенко, М.А. Силин, О.А. Пташко, А.В. Денисова. – М.: МАКС Пресс, 2008. – 328 с.
- [2] Желонин П.В. Применение ингибитора комплексного действия – первый опыт ТНК-ВР/ П.В. Желонин, А.В. Арчиков, С.Б. Якимов, И.Г. Ключин // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2012. – № 3. – С. 82-85.
- [3] Ибрагимов Г.З. Справочное пособие по применению химических реагентов в добыче нефти / Г.З. Ибрагимов, Н.И. Хисамутдинов. – М.: Недра, 1983. – 312 с.
- [4] Шадымухамедов С.А., Смыков Ю.В., Вахитов Т.В., Сафуанова Р.М. Анализ современных технико-технологических решений при глушении и промывке скважин // Электронный журнал "Исследовано в России". – 2008. – С. 724-736. – URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2008/068.pdf> (дата обращения 20.09.2011)
- [5] Солдатов А.М. Расчет высоконапорного жидкостно-газового эжектора для приготовления двухфазных смесей / А.М. Солдатов, А.И. Тимофеев, Н.В. Соколов // Нефтепро-

мысловое дело. Бурение нефтяных и газовых скважин, добыча нефти: межвуз. сб. научн. тр. – Куйбышев, 1975. – Вып. 2. – С. 143-149.

[6] Амиян В.А. Вскрытие и освоение нефтегазовых пластов / В.А. Амиян, Н.П. Васильева. – М.: Недра, 2002. – 333 с.

[7] Патент 2480577 С1 RU Способ глушения газовой скважины. Дата подачи заявки: 08.11.2011. Опубликовано: 27.04.2013. Бюл. № 12.

[8] 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.

[9] Горбунов А. Т., Тропин Э. Ю., Бочкарев В. К. Некоторые важные аспекты применения растворов для глушения скважин // Интервал. – 2002. – № 10. – С. 70-76.

[10] Зейгман Ю. В., Тасмуханова Г. Е. Особенности проведения операций глушения скважин с применением минерализованных вод // Интервал. – 2001. – № 4(27).

[11] 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. – С. 14.

[12] Овчинников В.П. Жидкости и технологии глушения скважин: Учебное пособие. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2013. – 96 с.

[13] ОСТ 39-099-79. Ингибиторы коррозии. Метод оценки эффективности защитного действия ингибиторов коррозии в нефтепромысловых сточных водах. – М., 1980. – 19 с.

[14] Султанова (Хусаинова), Д.А. Исследование влияния ингибиторов солеотложений на эффективность применения ингибиторов коррозии в нефтяных скважинах / Д.А. Султанова (Хусаинова), Д.В. Мардашов, Р.Р. Хусаинов // Научно-технический журнал «Инженер-нефтяник». – 2016. – № 2. – С. 53-56.

REFERENCES

[1] Glushchenko, V.N. Oilfield chemistry: Complications in the reservoir - well system - UPPN / V.N. Glushchenko, M.A. Silin, O.A. Ptashko A.V. Denisova. M.: MAX Press, 2008. 328 p.

[2] Zhelonin, P.V. The use of an inhibitor of complex action - the first experience of TNK-BP / P.V. Zhelonin, A.V. Archikov, S.B. Yakimov, I.G. Klyushin // Equipment and technologies for the oil and gas complex. 2012. No. 3. P. 82-85.

[3] Ibragimov, G.Z. Reference manual on the use of chemical reagents in oil production / G.Z. Ibragimov, N.I. Khisamutdinov. M.: Nedra, 1983. 312 p.

[4] Shadyumamedov S.A. Smykov Yu.V., Vakhitov T.V., Safuanova R.M. Analysis of modern technical and technological solutions for killing and flushing wells // Electronic Journal "Investigated in Russia". 2008.S. 724-736. URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2008/068.pdf> (accessed September 20, 2011)

[5] Soldatov A.M. Calculation of a high-pressure liquid-gas ejector for the preparation of two-phase mixtures / A.M. Soldatov A.I. Timofeev, N.V. Sokorev // Oilfield business. Oil and gas well drilling, oil production: interuniversity. Sat scientific tr. Kuibyshev, 1975. Vol. 2. P. 143-149.

[6] Amiyan V.A. Opening and development of oil and gas reservoirs / V.A. Amiyan, N.P. Vasilieva. M.: Nedra, 2002. 333 p.

[7] Patent 2480577 C1 RU Method for killing a gas well. Application submission date: 11/08/2011. Posted: 04/27/2013 Bull. Number 12.

[8] Bulatov A. I., Makarenko P. P., Budnikov V. F., Basarygin Yu. M. Theory and practice of well completion: 5 volumes. M.: Publishing House "Nedra", 1998. Vol. 5.

[9] Gorbunov A. T., Tropin E. Yu., Bochkarev V. K. Some important aspects of the use of solutions for killing wells // Interval. 2002. No. 10. P. 70-76.

[10] Зуегман Ю. В., Тасмуханова Г. Е. Особенности проведения операций глушения скважин с применением минерализованных вод // Интервал. 2001. № 4(27).

[11] Maluyutin S.A., Glushchenko V.N., Ibatullina I.V., Cherygova M.A., Dinges V.Yu. Investigation of the characteristics of water-salt kill fluids based on sodium, calcium and magnesium salts // Materials I International Scientific and Practical Conference "Oilfield Chemistry". – Moscow, 2014. P. 14.

[12] Ovchinnikov V.P. Killing fluids and technologies: a training manual. Tyumen: Tsogu, 2013. 96 p.

[13] OST 39-099-79. Corrosion inhibitors. A method for evaluating the effectiveness of the protective effect of corrosion inhibitors in oilfield wastewater. M., 1980. 19 p.

[14] Sultanova (Khusainova), D.A. Investigation of the effect of scale inhibitors on the effectiveness of the use of corrosion inhibitors in oil wells / D.A. Sultanova (Khusainova), D.V. Mardashov, R.R. Khusainov // Scientific and technical journal "Petroleum Engineer". 2016. No. 2. P. 53-56.

Резюме

*Р. Ә. Қайыңбаева, Г. Ш. Сұлтанбаева, А. А. Ағатаева,
Р. М. Чернякова, Ө. Ж. Жүсіпбеков, А. К. Шәкірова*

СӨНДІРУ СҰЙЫҚТЫҒЫНЫҢ КОРРОЗИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІН ЗЕРТТЕУ

Гравиметриялық әдіспен Ст3 маркалы болатқа қатысты Оймаш кен орнының техникалық тұзымен құбыр суында дайындалған сөндіру сұйықтықтарының коррозиялық белсенділігі зерттелді. Қол жетімді бейорганикалық реагенттер негізінде ингибиторлық композициялар құру бойынша зерттеулердің нәтижелері ұсынылды, олар құрамында Оймаш кен орнының 9% тұзы бар сулы ортадағы металл коррозиясының жылдамдығын едәуір төмендетеді. Натрий фосфаты, бор қышқылы, оған негізделген ингибиторлық құрамдардың концентрациясының коррозиялық процестерге әсері көрсетілген. Қосылған тұздар концентрациясының жоғарылауы ерітінділердің тығыздығын арттырып, болаттың коррозиясын азайтатыны анықталды. Бор қышқылының қоспаларын ингибиторлық құрамға енгізу өлтіретін сұйықтықтардың антикоррозиялық қасиеттерін арттыратындығы анықталды.

Түйін сөздер: Оймаш кен орнының техникалық тұзы, сөндіру сұйықтығы, коррозия, натрий фосфаты, бор қышқылы, ингибиторлық құрам

Summary

*R. A. Kayinbayeva, G. S. Sultanbayeva, A. A. Agatayeva,
R. M. Chernyakova, U. Zh. Jussipbekov, A. K. Shakirova*

INVESTIGATION OF THE CORROSION ACTIVITY OF SILENCING FLUIDS

The corrosion activity of silencing liquids prepared on tap water and technical salt of the Oymasha Deposit in relation to steel of the St3 brand was studied by the gravimetric method. The results of research on the creation of inhibiting compositions based on available inorganic reagents that can significantly reduce the rate of metal corrosion in water environments with a 9% Oymasha deposit salt content are presented. The influence of the concentration of sodium phosphate, boric acid, and inhibiting compositions based on it on corrosion processes is shown. It was found that increasing the concentration of added salts increases the density of solutions and slightly reduces the corrosion of steel. It was found that the introduction of boric acid additives in the inhibiting composition increases the anticorrosive properties of silencing fluids.

Key words: technical salt of the Oymash Deposit, silencing liquid, corrosion, sodium phosphate, boric acid, inhibiting composition.

Т. В. ХАРЛАМОВА

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

ПРИРОДНЫЕ ФТОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. Сообщение 1

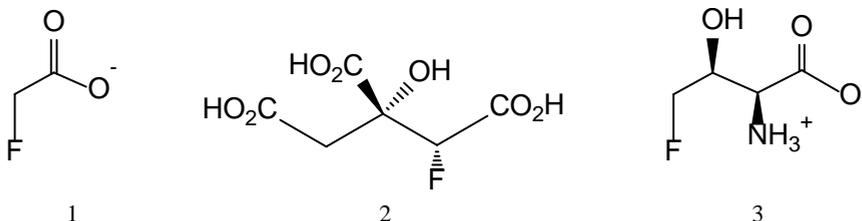
Аннотация. Фторорганические соединения находят все большее применение в различных областях и благодаря развитию химического синтеза их количество сильно контрастирует с фторированными молекулами природного происхождения. В обзоре представлена информация о фторсодержащих природных соединениях. Основной материал связан с такими природными фторсодержащими производными, как фторацетат и фторцитрат, их распространении в природных объектах, биологическом действии, описанных механизмах метаболизма, а также о приспособляемости организмов к воздействию и детоксификации. Основное внимание уделяется фторацетатной токсичности у животных, механизму фторацетатной токсичности, устойчивости некоторых животных к фторацетату, токсичности и деградации фторацетата.

Ключевые слова: фторсодержащие органические биологически активные вещества, фторацетат, фторцитрат, фторсодержащие растения, токсичность.

Введение. Фторорганические соединения представляют группу веществ, содержащих в молекулах одну или несколько связей F-C. Химия фторорганических соединений начала интенсивно развиваться во второй половине XX в. и за более чем полувековой период продвинулась значительно вперед [1-3]. Прогресс химии фторорганических производных позволил в настоящее время выделить ее в большую специализированную область органической химии. Первоначальное их использование в производстве пластмасс, хладагентов, пестицидов, красителей, смазочных материалов, а также высокая токсичность некоторых представителей этого класса соединений стала поводом для более детального исследования их биологических свойств [4-7]. Впечатляющее развитие синтетических методологий в органической химии фтора и растущее понимание влияния фтора на биологические свойства молекулы облегчили дизайн и синтез все более и более структурно разнообразных и сложных кандидатов в лекарственные препараты [8-10]. В настоящее время среди многочисленных продаваемых фармацевтических препаратов более 150 являются фторсодержащими соединениями [11-14].

В отличие от большого количества химически полученных фторированных молекул, фтор редко встречается в природных соединениях, несмотря на то, что он занимает 13-е место по распространенности среди элементов на Земле. Количество природных фторорганических производных значительно отличается от других природных галогенированных соединений, которых насчитывается более 5000 [15]. На самом деле, количество природных фторсодержащих соединений настолько мало, что любое новое открытие представ-

ляет большой интерес. Известно, что фторированные природные соединения включают фторацетат (1), фторцитрат (2), 4-флортреонин (3), некоторые фторированные жирные кислоты, нуклеоцидин и недавно идентифицированную (2R3S4S)-5-фтор-2,3,4-тригидроксипентановую кислоту.



Механизмы, лежащие в основе биологического фторирования, были обнаружены после открытия первого вида актиномицетов, *Streptomyces cattleya*, который способен продуцировать фторацетат (1), 4-флортреонин (4-ФТ) (3) и фториназу (fluorinase), которая была идентифицирована как фермент, ответственный за образование связи C–F. Открытие этого фермента открыло новые перспективы для биотехнологического производства фторсодержащих соединений, и были достигнуты значительные успехи в его применении, главным образом, в качестве биокатализатора для синтеза меченных [¹⁸F] производных для медицинской визуализации. Природные фторсодержащие соединения также могут быть получены из абиогенных источников, таких как вулканы и горные породы, хотя их концентрация и механизмы производства недостаточно известны.

Первоначальные сведения о фторацетате. Монофторацетат натрия, называемый далее фторацетат (1), имеет химическую формулу FCH₂COO⁻Na⁺. Фторацетат был впервые синтезирован в 1896 году и его токсичность для насекомых была признана в 1920-х гг, когда она был запатентован как средство от моли (Sayama K., Brunetti O.)

Фторацетат (1) является высокотоксичным соединением, в основном используемым в качестве пестицида, коммерчески известный как соединение 1080. Его потенциал как пестицида для позвоночных был признан в 1940 г. и он был впервые использован в качестве родентицида в США [16] для контроля сусликов, белок, грызунов и койотов (*Canis latrans*), а позднее использован на территории Австралии, Новой Зеландии и некоторых других стран для контроля за популяцией кроликов, опоссумов, оленей, лис, диких свиней и кошек, диких собак, валлаби, грызунов и др. Это соединение хорошо подходит в качестве пестицида, потому что оно практически безвкусно и не имеет запаха, что позволяет легко замаскировать его в материале приманки, предназначенной для определенного вредителя [17]. В смертельных дозах, метаболическое превращение фторацетата в фторцитрат приводит к накоплению цитрата в ткани и смерть в течение 24 ч от фибрилляции желудочков или дыхательной недостаточности. Чувствительные млекопитающие умерли после приема разовой дозы от 0,05 до 0,2 мг 1080 на кг массы тела (BW).

Большинство протестированных видов умерло после разовой дозы от 1 до 3 мг/кг массы тела, а останки некоторых отравленных млекопитающих способствовали вторичному отравлению плотоядных животных проглатывающих добычу. В начале 1950-х гг 1080 привезен в Австралию для контроля кроликов, *O. Cuniculus* и в настоящее время используется для борьбы с различными вредителями позвоночных [18, 19-24]. Соединение 1080 (монофторацетат натрия), использовалось во многих странах для борьбы с позвоночными вредителями (например, дикие свиньи, *Sus scrofa*; лисы, *Vulpes vulpes*; койоты, *Canis latrans*; динго, Канис фамильяс динго; кролики, *Oryctolagus cuniculus*). Однако из-за его неспецифического отравления других животных и случайного проглатывания человеком, этот пестицид в настоящее время используется под строгим контролем по всему миру [25].

Природные источники фторацетата. Первое фторорганическое природное вещество – фторацетат (1), было извлечено Marais J.S.C. из южноафриканского кустарника «Gifblaar» (*Dichapetalum sumosum*). найденного к северу от Претории в 1943 г. [26, 27]. Свежие листья этого растения особенно токсичны и могут накапливать фторацетат до уровня 250 м.д. [28]. Кроме того, уровень фторацетата (1) у данного вида растений *Dichapetalum sumosum* может изменяться в зависимости от сезона и возраста растения. У молодых растений его уровень, как правило, выше, и они более токсичны, чем зрелые.

Фторацетат (1) встречается в самых разных растениях как в низких, так и в очень высоких концентрациях. Много растений, накапливающих фторацетат, было выявлено в центральной Африке, например, в Танзании, большинство из которых относится к роду *Dichapetalum*. Этот регион богат различными видами *Dichapetalum*, такими как *D. Stuhlmannii* Engl., *D. schliebenii* Mildbr., *D. barbosae* Torre, *D. mossambicense* (Klotzsch) Engl., *D. edule* Engl., *D. Dejexum* (Klotzsch) Engl., *D. macrocarpum* M. Krause and *D. Jindicum* Breteler [29]. Монофторацетат встречается в молодых листьях и семенах кустарника *Dichapetalum braunii* из юго-восточной Танзании в концентрациях 7200 и 8000 м.д. соответственно в пересчете на сухую массу. Это самый высокий уровень его содержания в растении, о котором сообщалось, а анализ более зрелых листьев *D. braunii* показал отсутствие фторацетата. Сравнение концентрации фторацетата (1) у этого вида с шестью другими видами *Dichapetalum* показало, что в молодых листьях *D. edule* содержится 120 м.д., *D. stuhlmannii* – 40 м.д., *D. mossambicense* young, *D. macrocarpum*, *D. Schliebenii*, *D. barbosae*, а также в *Digitaria* sp. Inflorescence (Gramineae), *Platysepalum inopinatum* – менее 20 м.д. [30].

В Австралии около 40 видов растений могут генерировать фторацетат, и большинство из них относится к роду *Gastrolobium* [31-33]. Позже эти растения были классифицированы как три рода *Gastrolobium*, *Oxylobium* и *Acacia*. Фторацетат (1) как токсин был идентифицирован у 35 видов из трех родов бобовых, особенно *Gastrolobium* и *Oxylobium* [25]. Эти растения не имеют широкого распространения и, как правило, распространяются на юго-западе Западной Австралии. *Oxylobium parviflorum* (коробчатый яд) и

Gastrolobium bilobum (яд листьев) могут содержать до 2600 мг/кг фторацетата в своих листьях и 6500 мг/кг в своих семенах, тогда как 50% летальная доза (LD_{50}) фторацетата составляет всего 0,4 мг/кг массы тела крупного рогатого скота [25], что делает их одними из известных и токсичных производителей фторацетата (1). Виды, которые встречаются на севере Австралия (рисунок 1) менее токсичны. Высушенные листья *Acacia Georginae* (Gidyea) могут содержать до 25 мг фторацетата на килограмм, в то время как у *G. Grandiflorum* (яд-цветок) значение может достигать до 185 мг/кг [32]. Основные ареалы распространения фторацетатсодержащих растений в Австралии представлено на рисунке 1 [25, 33].

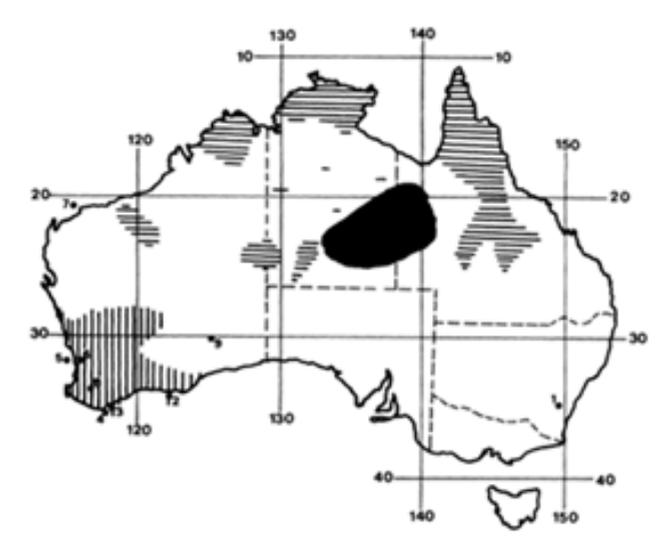


Рисунок 1 – Распространение фторацетатсодержащих растений в Австралии [25, 33]

В Южной Америке, особенно в Бразилии, к ядовитым растениям, вызывающим внезапную смерть у скота, относятся *Palicourea marsgravii* и *Amorimia rigida* - два наиболее распространенных токсичных растения, в которых фторацетат является основным токсином [34-36]. Содержание фторацетата (1) в *Palicourea marsgravii* зафиксировано на уровне 500 м.д. в семенах и стебле [37]. Другие растения Южной Америки из рода *Amorimia* содержат фторацетат в более низких концентрациях фторацетата, чем *P. marsgravii* [38]. *Palicourea marsgravii* и *Amorimia rigida* – два наиболее распространенных токсичных растения в Бразилии [35], а фторацетат является основным токсином в этих растениях [36].

Таким образом, высокотоксичные фторацетат-продуцирующие растения распределены по всему миру. Они идентифицированы в *Dichapetalum stuhlmanii* [39], *D. braunni* [39], *D. michelsonii* [39], *D. guineense* [39,40], *D. heudelotti* [39], *D. venenatum* [38], *D. dejlexum*, *D. ruhlandii*, *D. macrocarpum* [41],

D. toxicarium [42], *D. ruhlantii* [39, 43], *D. macrocarpum* [39], *D. heudelotti* [39], *D. dejlexum* [44], *D. mossambicense* [44], *D. cymosum* [45], *D. barteri* [46], *D. edule* [30], *Acacia georginae* [47-49], *Palicourea marcgravii* [37, 38, 50, 51], *P. Aeneofusca* [52], *Palicourea marcgravii* [53], *Arrabidaea bilabiata* [53], нескольких видах *Amorimia* [52], *Spondianthus preussii* [54] и *Cyamopsis tetragonolobus* [55].

Все растения, содержащие фторацетат, принадлежат к семействам *Fabaceae*, *Rubiaceae*, *Bignoniaceae*, *Malpighiaceae* и *Dichapetalaceae* [56]. В целом, известные растения, производящие фторацетат, насчитывают более 40 видов [57]. Было обнаружено, что эти растения растут в почвах, содержащих низкие уровни фторсодержащих минералов, и что концентрации в тканях разных видов растений значительно различаются. Содержание фторацетата (1) у данного вида растений могут значительно изменяться в зависимости от сезона и возраста растения, причем молодые растения, как правило, более токсичны, чем зрелые, а уровень фторацетата значительно выше весной, чем в другие сезоны [28, 37, 58, 59].

Идентифицированы некоторые бактерии, которые могут продуцировать фторацетат в окружающей среде. Например, почвенная бактерия *S. cattleya* обладает фториназой (ферментом фторирования), которая катализирует реакцию нуклеофильного замещения между фторид-ионом и S-аденозил-L-метионином (4) с образованием 5'-фтордезоксаденозина (FDA) (5). Затем FDA (5) перерабатывается в фторацетат (1) и 4-фтортреонин (4-FT) (3). Путем включения меченного изотопами глицерина было определено, что C5 'фторметил и C4' углерод 5'-фтордезоксаденозина (FDA) превращаются в фторацетат и C3 и C4 4-фтортреонин (4-FT). Также было установлено, что оба водорода фторметильной группы FDA зарезервированы при превращении в фторметильные группы фторацетата и 4-фтортреонин (4-FT) (рис. 2) [60].

Многие растения, которые могут накапливать низкие уровни фторацетата (1), также содержат фторцитрат (2) [48-52], а некоторые также и фторокислоты.

Фторированные натуральные продукты, например, семена *D. Toxicarium* (кустарник в Западной Африке), являются причиной гибели животных после проглатывания и симптомы отравления похожи на отравление фторацетатом. Его семена содержат до 1800 мкг/г органического фтора и основным фторированным компонентом был ω -фторолеинкислота (C18:1F) [61, 62]. Были идентифицированы также и фторсодержащие кислоты, в том числе о-фторпальмитолеиновая, стеариновая, линолевая, арахидная и ейкозеновая кислота и 18-фтор-9,10-эпоксистеариновая кислота [63].

Считалось, что эти растения естественно производили это токсичное соединение как защитный механизм от выпаса травоядных. Проглатывание частей растения скотом часто приводит к смертельным отравлениям, что вызывает значительные экономические проблемы для фермеров во многих странах, таких как Австралия, Бразилия и Южная Африка [64-67]. В Бразилии

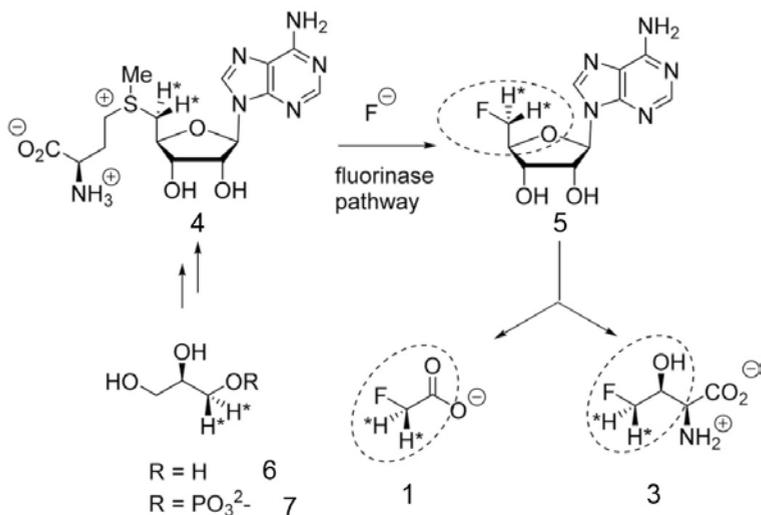


Рисунок 2 – Катализируемая реакция нуклеофильного замещения между фторид-ионом и S-аденозил-L-метионином (4) с образованием 5'-фтордеоксиаденозина (FDA) (5) и последующее формирование фторацетата (1) и 4-фтортреонина (3).

60% потерь крупного рогатого скота из-за отравления фторацетатом при выпасе растений, производящих фторацетат [68]. Австралийская животноводческая отрасль около 45 млн долл. (AUD) ежегодно из-за увеличения смертности и связанных с этим воздействий на производительность [69].

Интересно отметить, что некоторые широко выращиваемые культурные и кормовые растения, подвергаясь воздействию фторид-иона, также могут также биосинтезировать фторацетат, хотя и на очень низких нетоксичных уровнях, что некоторые съедобные растения также способны синтезировать небольшие нетоксичные уровни фторацетата (и, следовательно, фтороцитрата) в присутствии фтора [70–75]. Следовые количества этих соединений обнаружены в листьях некоторых чайных растений, овсянки, люцерны, соевых бобов и хохлатой пшеницы, что позволяет предположить, что у некоторых растений появились механизмы, позволяющие им производить эти соединения [61]. Соевые бобы (*Glycine max*) и хохлатая пшеница (*Agropyron cristatus*) могут демонстрировать концентрацию 4 ppm после роста на 1 mM растворе фторида [70, 73]. Таким образом, представляется вероятным, что многие растения обладают низким уровнем способности к биосинтезу фторацетата, хотя очевидно, что токсичные растения развивались и усиливали эту способность, по-видимому, в целях защиты.

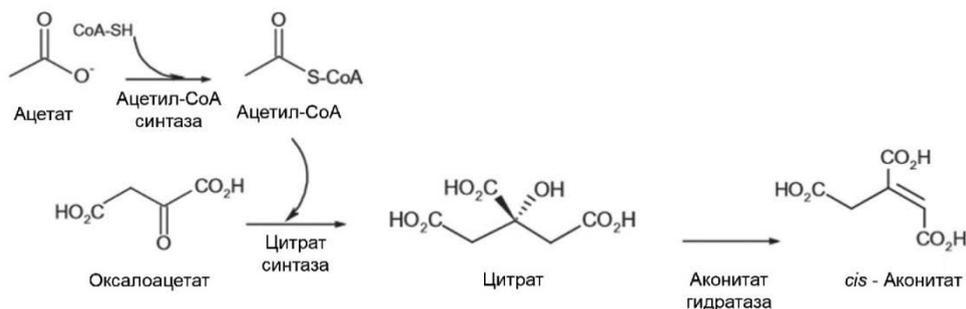
Peters R.A. и Shorthouse M. [72,73] обнаружили, что гомогенаты нативного австралийского растения *Asacia georginae* содержат фторорганическое соединение, идентифицированное как фторацетон. По мнению авторов, считается, что это летучее соединение является ненормальным продуктом, полученным в результате биосинтеза α -фторированных жирных кислот.

Однако последующие исследования показали, что идентификация фторацетона может быть сомнительной, а новые данные указывают на то, что фторацетальдегид является более вероятным метаболитом [74].

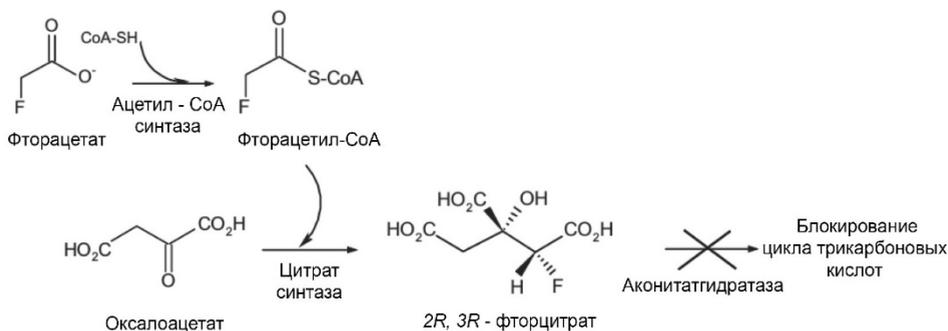
Механизм токсичности фторацетата. Фторацетат (1) оказывает серьезное воздействие на центральную нервную систему млекопитающих, вызывая судороги и молниеносные сердечные приступы. Несмотря на общий механизм отравления у всех позвоночных, существуют различия в признаках и симптомах фторацетатной токсичности. В общем, для плотоядных животных (собаки) эти признаки связаны в первую очередь с центральной нервной системой (ЦНС) и проявляются в виде судорог и «беговых движений» из-за дыхательной недостаточности. [76,77]. У травоядных животных (кролик, коза, овца, крупный рогатый скот, лошади) симптомы отравления проявляются в основном в виде эффектов связанных с сердцем, с фибрилляцией желудочков и незначительными признаками со стороны ЦНС. Клинические симптомы всеядных животных также состоят из сердечной и дыхательная недостаточности и депрессии центральной нервной системы [78]. У свиньи (всеядные) клинические симптомы состоят из фибрилляция желудочков, тремора, сильных миотонических судорог и угнетения дыхания [79]. Кроме того, начало из этих симптомов могут варьироваться между животными одного и того же вида. В работе Robison W.H. [80] описаны симптомы отравления фторацетатом скота, которые состоят из недержания мочи, потери равновесия, мышечных спазмов и бега на месте продолжительностью от 3 до 20 мин или судорог с последующей гибелью животного. Симптомы не были обнаружены до 29 ч после приема фторацетата и произошли незадолго до смерти, отсюда и термин «внезапная смерть», используемый некоторыми исследователями. Клинические симптомы отравление фторацетатом у овец относительно похоже на крупный рогатый скот, включая нарушение осанки, недержание мочи, мышечные спазмы и судороги, тяжелые респираторные расстройства и чрезвычайно учащенное сердцебиение [19, 79-81].

Рудольф Питерс в 1953 г. был первым [82], кто предложил механизм токсичности фторацетата, включающий его превращение в фторцитрат, процесс, который он назвал «летальным синтезом». Оказывается, что ферментативный процесс является высоко стереоспецифичным и генерирует только (2R, 3R)-стереоизомер фторацетата.

Токсичность фторацетата (1) обусловлена блокированием цикла трикарбоновых кислот, вызванного превращением этого соединения *in vivo* сначала в фторацетил-КоА, а затем в (2R, 3R)-фтороцитрат, который, по совпадению, является единственной токсичной формой фтороцитрата, хотя остальные три стереоизомера являются безобидными (рисунок 3). В работе Kun E. и Dummel R.J. в 1969 г. [82] продемонстрировано, что после подготовки и очистки каждого из четырех стереоизомеров только (2R, 3R)-изомер является ингибитором аконитазы.



А – цикл ТСА, генерирующий cis-аконитат под действием фермента аконитат-гидратазы



В – процесс ингибирования аконитатгидратазы в результате производства фтороцитрата

Рисунок 3 (А, В) – Метаболический путь, ведущий к выработке фтороцитрата, который отвечает за блокирование цикла трикарбоновых кислот (tricarboxylic acid cycle, TCA)

Фторцитрат является сильным ингибитором фермента аконитатгидратазы благодаря его превращению в 4-гидрокси-транс-аконитат, предотвращая метаболизм цитрата, который накапливается в живых тканях [82-85].

Исследование [84] показало, что (2R, 3R)-фторцитрат превращается в фтор-цис-аконитат с помощью аконитазы, которая в форме, связанной с ферментом, подвергается воздействию гидроксильного иона с образованием 4-гидрокси-транс-аконитата, как показано на рисунке 4.

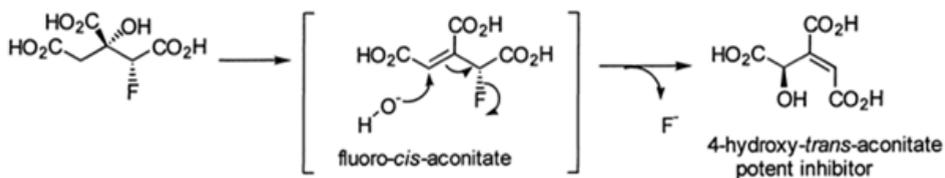


Рисунок 4 – Механизм ингибирования фторцитрата цитратсинтазой

Этот продукт обладает очень высокой связывающей способностью к аконитазе и является конкурентным ингибитором, а кристаллическая структура фермента со связанным ингибитором добавила доверие к этому механизму. Кроме того, фторцитрат (1), по-видимому, ковалентно связывается с белками, участвующими в транспорте цитрата через мембрану митохондрий, и это обеспечивает другое и, возможно, более важное обоснование его острой токсичности [85].

Цикл трикарбоновых кислот (ТСА) является центральным для клеточной выработки энергии в митохондриях высших организмов, и фторацетат прерывает цикл ТСА. После перорального введения и всасывания через кишечник фторацетат превращается во фторцитрат с помощью цитрат-синтазы (ЕС 4.1.3.7) [86], которая сильно связывается с ферментом аконитазы (ЕС 4.2.1.3), который превращает цитрат в сукцинат в цикле лимонной кислоты [87]. Это приводит к прекращению клеточного дыхания из-за нехватки аконитазы [74, 88] и увеличению концентрации цитрата в тканях организма, включая мозг [87]. Повышение концентрации цитрата в тканях и крови также вызывает различные метаболические нарушения, такие как ацидоз, который препятствует метаболизму глюкозы через ингибирование фосфофруктокиназы, а лимонная кислота также связывается с сывороточным кальцием, что приводит к гипокальциемии и сердечной недостаточности [87, 88, 89, 90].

Кроме того, имеются сведения, что фтороцитрат (1) также участвует в ингибировании митохондриального трансмембранного транспорта цитратов, ковалентно связывающегося с белками-цитратами-носителями, и исследования показывают, что этот механизм может быть даже более релевантным для цитратной токсичности, чем предыдущий [91].

Приспособляемость к природным источникам фторацетата. В нескольких исследованиях показано, что животные, которые добывают корм в районах, где распространены растения, продуцирующие фторацетат (1), развили повышенную устойчивость к фторацетату по сравнению с животными из районов, где растения, содержащие токсин, не являются местными [92].

Собаки и другие плотоядные животные, грызуны и многие виды диких животных очень восприимчивы к природным источникам фторацетата. Травоядные млекопитающие имеют промежуточную чувствительность. Рептилии и амфибии являются наиболее терпимыми, а рыба, как правило, более устойчива. Эта толерантность, вероятно, обусловлена снижением скорости обмена веществ у этих животных. Было продемонстрировано, что более низкая скорость метаболизма приводит к тому, что меньшее количество фторацетата превращается в фтороцитрат, что дает больше времени для выведения и детоксикации [93]. В статье [94] показано, что скорость метаболизма у скинка (*Tiliqua rugosa*) примерно в 10 раз меньше, чем у крыс (*Rattus norvegicus*) аналогичного размера, но они обладают примерно в 100 раз большей устойчивостью к фторацетату. Относительно небольшое повышение уровня цитрата в плазме у скинков (*Tiliqua rugosa*) при 100 мг 1080 к кг массы тела отражает исключительную переносимость этого вида ящериц. Минимальное

влияние фторацетата на аэробное дыхание у *T. rugosa* можно объяснить низкой конверсией фторацетата во фтороцитрат или из-за низкой восприимчивости аконитазы к образующемуся фтороцитрату [94]. Млекопитающие с более низкой скоростью метаболизма, такие как бандикут, также обладают большей устойчивостью к фторацетату [95].

Сублетальные дозы 1080 привели к толерантности к последующим стимулирующим дозам у определенных животных. Однако у других видов повторные сублетальные дозы приводят к накоплению смертельной концентрации [96]. Повторные сублетальные дозы 1080 повышают переносимость некоторых орлов, крыс, мышей и обезьян, но не собак. И наоборот, повторные сублетальные дозы 1080 накопились до смертельных уровней у собак, морских свинок, кроликов и крыс. Продолжение сублетальных доз 1080 для крыс вызывали регрессивные изменения в зародышевом эпителии семенных канальцев. Измененное поведение у мышей после высоких сублетальных доз 1080, вероятно, является результатом повреждения нейронов, вызванного одновременным дефицитом энергии, далее усиливается стимулирующее действие ЦНС на фторацетат/ фтороцитрат и аноксию мозга, которая произошло во время 1080-индуцированных периодических судорог. Рыбы, амфибии и рептилии обычно менее чувствительны к 1080, чем теплокровные животные [96].

Интересно, что некоторые австралийские животные, которые живут в местах скопления фторацетата, приобрели замечательную устойчивость к фторацетату, где она наблюдалась у широкого круга животных, птиц и рептилий [97-105]. Степень толерантности наиболее очевидна у травоядных, особенно у птиц, питающихся семенами, которые, скорее всего, будут подвергаться более прямому воздействию токсина по сравнению с хищными животными [99]. Другие факторы, которые влияют на степень толерантности в пределах вида или популяции, могут включать продолжительность воздействия токсичной растительности, широкую диету и среду обитания, размер обитаемой среды обитания и степень мобильности.

Эффект сильнее заметен у травоядных и животных поедающих семена, которые более подвержены воздействию токсина, чем плотоядные. Эму (*Dromaius novaehollandiae*) является старейшим семеноводческим видом птиц в Австралии и обладает очень высоким уровнем устойчивости к фторацетату с ЛД₅₀, равным 100±200 мг/кг [103]. Напротив, птицы, питающиеся семенами, из регионов за пределами ареала-продуцирующих видов растений имеют ЛД₅₀ в диапазоне 0,2±20 мг/кг. Точно так же хвостатый опоссум *Trichosurus vulpecula* на юго-западе Австралии менее чем в 150 раз менее подвержен отравлению уторацетатом, чем те же виды в восточной Австралии, где отсутствуют виды растений, содержащие токсин [99].

Биохимическая природа приобретенной толерантности к фторацетату у животных до конца не изучена. Предполагается, что существует четыре очевидных биохимических фактора, которые могут влиять на метаболизм фторацетата: скорость превращения фторацетата в фторцитрат; чувстви-

тельность аконитазы к фтороцитрату; цитратная транспортная система в митохондриях; способность детоксикации фторацетата [93, 94].

В исследовании сравнивались две популяции опоссумов, одна из которых ранее подвергалась воздействию фторацетатной растительности, а другая – без предварительной экспозиции. Не было обнаружено различий в скорости дефторирования экстрактов печени между двумя популяциями [93].

Биохимическая основа толерантности не совсем ясна, но резистентные млекопитающие имеют высокие уровни глутатиона, и для печени опоссума был характерен глутатион-требующий деурунирующий фермент, который может использовать фторацетат в качестве субстрата [106]. Устойчивость к фторацетату также обнаружена у насекомых. Те виды, которые употребляют растительность, не содержащую фторацетат, примерно в 40-150 раз более чувствительны к токсину, чем те виды, которые включают в свой рацион растительность, его содержащую [25]. Интересно, что гусеница моли, *Sindrus albimaculatus*, которая питается *D. sumosum*, может не только детоксицировать фторацетат, но может накапливать его, вероятно, в вакуолях, и использовать его в качестве защиты [107].

У бактерий механизм толерантности был исследован довольно подробно. Ферменты, способные расщеплять фторированный ацетат, были выделены из нескольких микроорганизмов, которые могут расти на фторацетате в качестве единственного источника углерода, например. *Pseudomonas* spp. [108-110] и *Fusarium solani* [109], но наиболее хорошо охарактеризованной системой является фторацетат дегалогеназа (dehalogenase) из *Moraxella* sp [111, 112].

Детоксификация фторацетата. Исследования по характеристике фторацетат-детоксифицирующих ферментов у животных, как правило, противоречивы. Однако, было показано, что подавляющее большинство фторацетата дефторинируется в печени ферментом, называемым фторацетат-специфической дефториназой [113, 114].

В центре внимания последних исследований было определение взаимосвязи между фторацетат-специфической дефлуориназой и ферментами семейства глутатион-S-трансферазы, чтобы лучше понять механизм детоксикации фторацетата. Mead R.J. и его коллеги [106] охарактеризовали глутатион-зависимый путь дегалогенирования в печени опоссума с использованием фторацетата в качестве субстрата. В моче животных, получавших фторацетат, они обнаружили S-карбоксиметилцистеин, что указывает на то, что дефторирование катализировалось ферментом группы глутатион-S-трансферазы.

В отличие от исследований на животных по детоксикации фторацетата, микробная деградация фторацетата была тщательно изучена. Более того, механизм аэробной дегградации фторацетата хорошо охарактеризован и задокументирован [111, 115-118]. Микроорганизмы из почвы были идентифицированы со способностью аэробно разлагать фторацетат. Бактериальные сообщества, вовлеченные в разложение фторацетата значительно варьирует-

ся в зависимости от изученных областей. Так, из почв Западной Австралии были выделены виды *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Aspergillus*, *Penicillium* и *Streptomyces* [119], а *Burkholderiaceae*, *Ancylobacter* sp., *Paenibacillus* sp., *Staphylococcus* sp. и *Stenotrophomonas* sp. были выделены из почвы районов Бразилии, где обнаружены фторацетатсодержащие растения *Mascagnia rigida* и *Paliourea aenofusca* [120]. Бактерии *Pseudomonas fluorescens* выделены из приманки 1080 при смешивании с мясом кенгуру, а бактерии и почвенные грибы, такие как *Fusarium oxysporum*, были выделены из приманки, смешанной с овсом [121, 122]. В Западной Австралии несколько микроорганизмов были выделены из почвы с и без предварительного воздействия фторацетата. К ним относятся (*Aspergillus fumigatus*, *Fusarium oxysporum*, *Pseudomonas acidovorans*, *Pseudomonas fluorescens* 1, неидентифицированные *Pseudomonas* sp., *Penicillium purpurescens* и *Penicillium* ограничение [122].

Walker J.R.L. и Lien B.C. [116] первыми идентифицировали два разрушающие фторацетат ферменты (первоначально называемые галоацетатгалогенидгидролазой) из *Pseudomonas* и гриба *Fusarium solani*. В то же время фторацетатдегалогеназа была выделена из фторацетатдегалогенирующей бактерии в промышленных сточных водах и предварительно названа *Mogaxella* sp. штамм В [111]. В настоящее время он был реклассифицирован как штамм *B. Delftia acidovorans*. Другими почвенными бактериями, которые играют роль в дефторировании фторацетата, являются *Burkholderia* sp. штамм FA1, *P. fluorescens*, *Rhodopseudomonas palustris* CGA009 и различные штаммы видов *Pseudomonas* [61, 121, 123-125]. Ферменты фторацетатдегалогеназы, идентифицированные у некоторых из этих бактерий, по-видимому, разлагают фторацетат по аналогичному механизму, где в качестве промежуточного продукта образуется сложный эфир, который гидролизуется молекулой воды с образованием гликолята (рисунок 4).

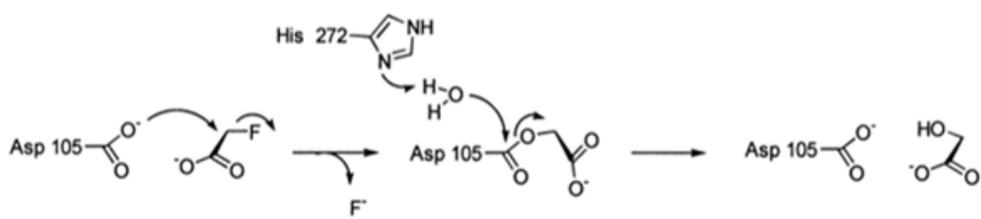


Рисунок 5 – Механизм дегалогенрования фторацетата

Так, в статье [61] приводится схема, где в активном центре фермента карбоксилатная группа аспартата-105 действует как нуклеофильный агент, которая атакует фторацетат, вытесняя фторид и образуя промежуточный эфир, связанный с ферментом. Гистидин-272 затем действует как депротонирующее основание молекула воды и полученный гидроксильный ион расщепляет промежуточный эфир, высвобождая гликолят.

Биохимические исследования дегалогеназ показали, что оптимальная активность наблюдается при слабощелочном pH около 8,0-9,0 [116, 118, 124]. Дефторирующая активность у грибов имеет более широкий оптимальный диапазон pH: pH 7-8 для *F. solani* по сравнению с pH 5-8 для *F. oxysporium* [118, 122]. Несмотря на то, что все ферменты имеют сходный механизм деградации, их термическая стабильность и размер значительно варьируется в зависимости от вида микроорганизмов.

Фторацетат дегалогеназы в *Pseudomonas* sp. из новозеландской почвы обладает более высокой термостабильностью, примерно до 55 °C, чем фторацетатдегалогеназа в *F. solani* [118], а *P. fluorescens* DSM 8341 обладает термической стабильностью до 30 °C [124]. Было показано, что дегалогеназы используют воду в качестве единственного со-субстрата, и нет никаких данных, свидетельствующих об участии ионов металлов в их каталитической активности [118, 126]. Однако было продемонстрировано увеличение активности деградации фторацетата при добавлении ионов металлов низкой концентрации, таких как Mg^{2+} , Fe^{2+} и Mn^{2+} , но более высокая концентрация этих металлов была ингибирующей [124]. Предполагается, что *Pseudomonas* sp. штамма А и *P. fluorescens* являются мономерами и имеют предполагаемую молекулярную массу 42 и 32,5 кДа соответственно. Наоборот, *Burkholderia* sp. FA1 и *D. acidovorans* штамм В представляют собой димеры двух идентичных субъединиц с предполагаемой молекулярной массой 79 и 67 кДа соответственно [116, 127].

Все эти ферменты высвобождают неорганический фторид из фторацетата, но некоторые также расщепляют хлорированные и бромированные аналоги, хотя и более медленными темпами [118, 123, 127]. На сегодняшний день *D. acidovorans* штамм В является единственной фторацетатдегалогенирующей бактерией, которая содержит два галогенацетатдегалогеназных фермента; Фторацетатдегалогеназа Н-1 (*dehH1*) и фторацетатдегалогеназа Н-2 (*dehH2*), которые кодируются двумя разными генами в его плазмиде 65 kb *pUO1*. Фторацетатдегалогеназа Н-1 действует преимущественно на фторацетат, в то время как фторацетатдегалогеназа Н-2 обладает более широким диапазоном субстратной специфичности для галоацетата, но не для фторацетата [127]. Двумя другими фторацетатдегалогеназными ферментами, которые были очищены и проверены на предмет их субстратной специфичности, являются фторацетатдегалогеназы из *Burkholderia* sp. FA1 (*Fac-dex*) и *R. palustris* CGA009 (RPA1163) [116, 126]. По сравнению с *DelH1* штамма В *D. acidovorans* две фторацетатдегалогеназы были более специфичны к фторацетату, чем к другим галогенированным аналогам [61, 125]. На сегодняшний день механизм деградации фторацетата под действием фторацетатдегалогеназы широко изучен в *Burkholderia* sp. штамм FA1 и *D. acidovorans*, штамм В [115, 125, 126, 128-130].

По сравнению с аэробной деградацией фторацетата, отсутствуют исследования по выделению анаэробных микроорганизмов, которые обладают способностью разрушать фторацетат. Имеется публикация описывающая

нативную бактерию из австралийского бычьего рубца, которая была выделена с использованием анаэробных чашек с агаром, содержащих фторацетат в качестве источника углерода [131]. Эта бактерия (штамм MFA1) принадлежит к *Synergistetes phylum*, обладает способностью разлагать фторацетат с образованием фторида и ацетата, в отличие от гликолата из аэробных фторацетат-разлагающих бактерий. Открытие этой естественной бактерии (штамм *Synergistetes MFA1*), способной разрушать фторацетат, может дать биотехнологическое решение проблемы токсичности у пастбищных животных. Несмотря на то, что штамм *Synergistetes MFA1*, по-видимому, повсеместно распространен в пищеварительных системах животных, таких как эму, кенгуру и другой крупный рогатый скот, они присутствуют в небольших количествах, что может ограничивать их способность защищать животное от смертельной дозы токсина [131]. Аналогичные наблюдения отмечены в других исследованиях анаэробной деградации трифторуксусной кислоты в бескислородных отложениях, где ацетат был получен в результате деградации этого соединения [132, 133]

Заключение. Первое фторорганическое природное вещество – фторацетат (1), было извлечено Marais J.S.C. из южноафриканского кустарника «Gifblaar» (*Dichapetalum sumosum*). К настоящему времени фторацетатсодержащие растения выявлены в Южной Африке, Австралии и Южной Америке (особенно в Бразилии), которые принадлежат к семействам Fabaceae, Rubiaceae, Bignoniaceae, Malpighiaceae и Dichapetalaceae [56] и насчитывают более 40 видов. Исследование их химического состава позволило установить и присутствие в них других фторорганических производных, особенно фторцитрата (2). Изучение токсичности фторацетата (1) показало, что она обусловлена блокированием цикла трикарбоновых кислот, вызванного превращением этого соединения *in vivo* сначала в фторацетил-КоА, а затем в (2R, 3R)-фтороцитрат. Изучение механизмов защиты растений от негативного воздействия фторированных молекул, может позволить разработать более эффективные стратегии для борьбы с острой интоксикацией, вызванной поглощением растительного материала [134].

Открытие фермента фториназы является важным этапом в исследованиях фтора, что позволяет расширить новые биотехнологические перспективы для биосинтеза фторированных продуктов с помощью генной инженерии, а обнаружение естественной бактерии (штамм *Synergistetes MFA1*), способной разрушать фторацетат, может дать биотехнологическое решение проблемы токсичности.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан по проекту «Поиск новых лекарственных веществ на основе доступных синтетических аналогов природных производных антрахинона» (ИРН AP05131788) и программе № BR05234667/ПЦФ «Физико-химические основы создания неорганических, органических, полимерных соединений, систем и материалов с заданными свойствами».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Woolf A.A. Fluorine chemistry-forty years on // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 1984. – Vol. 25, Issue 1. – P. 41-45.
- [2] Dolbier W.R. Fluorine chemistry at the millennium // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2005. – Vol. 126, Issue 2. – P. 157-163.
- [3] Tatlow J.C. A brief history of the *Journal of Fluorine Chemistry* // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 1999. – Vol. 100, Issues 1-2. – P. 3-6.
- [4] Соединения фтора. Синтез и применение / Ред. Н. Исикава. – М.: Мир, 1990. – 152 с.
- [5] Фурин Г. Г. Фторсодержащие гетероциклические соединения: синтез и применение. – Новосибирск: Наука, 2001. – 340 с.
- [6] Theodoridis G. Fluorine-Containing Agrochemicals: An Overview of Recent Developments // *Advances in Fluorine Science*. Chapter 4. – 2006. – Vol. 2. – P. 121-175.
- [7] Fujiwara T., O'Hagan D. Successful fluorine-containing herbicide agrochemicals // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2014. – Vol. 167. – P. 16-29.
- [8] *Modern Fluoroorganic Chemistry* / Ed. Kirsch P. – Wiley-VCH: Weinheim, 2004. – 308 p.
- [9] Vulpetti A., Dalvit C. Fluorine local environment: from screening to drug design // *Drug Discovery Today*. – 2012. – Vol. 17, Issues 15-16. – P. 890-897
- [10] Kirk K.L. Fluorine in medicinal chemistry: Recent therapeutic applications of fluorinated small molecules // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2006. – Vol. 127, Issue 8. – P. 1013-1029.
- [11] J. Wang, M. Sánchez-Roselló, J.L. Aceña, C. del Pozo, A.E. Sorochinsky, S. Fustero, V.A. Soloshonok, H. Liu // *Chem. Rev.* – 2014. – Vol. 114 – P. 2432-2506.
- [12] РЛС – Электронная энциклопедия лекарств, 2014. – Вып. 22. – М.: Веданта, 2014 (https://www.rlsnet.ru/books_download.htm).
- [13] Машковский М.Д. Лекарственные средства. – М.: Новая волна: Издатель Умеренков, 2019. – 1216 с.
- [14] Isanbor C., O'Hagan D. Fluorine in medicinal chemistry: A review of anti-cancer agents // *J. Fluorine Chem.* – 2006. – Vol. 127, Issue 3. – P. 303-319.
- [15] Gribble G.W. Occurrence of halogenated alkaloids // *Alkaloids Chem Biol.* – 2012. – Vol. 71. – P. 1-165.
- [16] Kalmbach E. R. "Ten eighty". A war-produced rodenticide // *Science*. – 1945. – Vol. 102. – P. 232-233.
- [17] Minnaar P.P., McCrindle R.I., Naude T.W., Botha C.J. Investigation of biological samples from monofluoroacetate and Dichapetalum cymosum poisoning in southern Africa // *Onderstepoort J. Vet. Res.* – 2000. – Vol. 67. – P. 27-30.
- [18] Meldrum G.K., Bignell J.T. The use of sodium fluoroacetate (Compound 1080) for the control of the rabbit in Tasmania // *Aust. Vet. J.* – 1957. – Vol. 23. – P. 186-196.
- [19] McIlroy, J.C. The sensitivity of Australian animals to 1080 poison I. Intraspecific variation and factors affecting acute toxicity // *Aust. Wildly. Res.* – 1981. – Vol. 8. – P. 369-383.
- [20] McIlroy J. C. Marsupial and eutherian carnivores // *Aust. Wildl. Res.* – 1981. – Vol. 8. – P. 385-399.
- [21] McIlroy J.C. The sensitivity of Australian animals to 1080 poison III. Marsupial and eutherian herbivores // *Aust. Wildl. Res.* – 1982. – Vol. 9. – P. 487-503.
- [22] McIlroy J.C. The sensitivity of Australian animals to 1080 poison IV. Native and introduced rodents // *Aust. Wildl. Res.* – 1982. – Vol. 9. – P. 505-517.
- [23] McIlroy J.C. The sensitivity of Australian animals to 1080 poison: VII Native and introduced birds // *Aust. Wildl. Res.* – 1984. – Vol. 11. – P. 373-385.
- [24] McIlroy J. C., King, D.R., Oliver A.J. The sensitivity of Australian animals to 1080 poison: VIII Amphibians and Reptiles // *Aust. Wildl. Res.* – 1985. – Vol. 12. – P. 113-118.
- [25] Twigg L.E., King D.R. The impact of fluoroacetate-bearing vegetation on native Australian fauna: a review // *OIKOS*. – 1991. – Vol. 61. – P. 412-430.
- [26] Marais JCS. The isolation of the toxic principle "Kcymonate" from "Gifblaar", *Dichapetalum cymosum* // *Onderstepoort J. Vet. Sci. Anim. Ind.* – 1943. – Vol. 18. – P. 203.

- [27] Marais J.C.S. Monofluoroacetic acid, the toxic principle of “gifblaar” *Dichapetalum cymosum* // Onderstepoort J. Vet. Sci. Anim. Ind. – 1944. – Vol. 20. – P. 67.
- [28] Tannock J. Seasonal variation in toxicity of *Dichapetalum cymosum* (Hook) Engl. in the Nyamandhlovu area // Rhod. J. Agric. Res. – 1975. – Vol. 13. – P. 67-70. (Chem Abs 83:109303).
- [29] Breteler F. J. in *Flora of Tropical East Africa* / By Diana Polhill. – Kew: Roy. botanic gardens, 1988. – 398 p.
- [30] O'Hagan D., Perry R., Lock J.M., Meyer J.J.M., Dasaradhi L., Hamilton J.T.G., Harper D.B. High levels of monofluoroacetate in *Dichapetalum braunii* // *Phytochemistry*. – 1993. – Vol. 33. – P. 1043-1045.
- [31] Mead A.J., King D.R., Hubach P.H. The co-evolutionary role of fluoroacetate in plant-animal interactions in Australia // *Oikos*. – 1985. – Vol. 44. – P. 55-60.
- [32] McEwan T. Isolation and identification of the toxic principle of *Gastrolobium grandiflorum* // *Old. J. Agric. Sci.* – 1964. – Vol. 21. – P. 1-14.
- [33] Distribution of fluoroacetate bearing plants in Australia. Black dots *Gastrolobium* spp., grey dots *Acacia georginae*, generated from the Atlas of Living Australia 15/05/2018 (<http://www.ala.org.au/>).
- [34] Camboim E.K.A., Almeida A.P., Tadra-Sfeir M.Z., Junior F.G., Andrade P.P., Mcsweeney C.S., et al. Isolation and Identification of Sodium Fluoroacetate Degrading Bacteria from Caprine Rumen in Brazil // *Sci World J.* – 2012. – Vol. 2012. – P. 1-6.
- [35] Fernando H., Edson M., Ricardo A.A., et al. Poisonous Plants Affecting Cattle in Central-Western Brazil // *Int. J. Poisonous Plant Res.* – 2012. – Vol. 2. – P. 1-13.
- [36] Krebs H.C., Kemmerling W, Habermehl G. Qualitative and quantitative determination of fluoroacetic acid in *Arrabidaea bilabiata* and *Palicourea marcgravii* by ¹⁹F-NMR spectroscopy // *Toxicon*. – 1994. – Vol. 32. – P. 909-913.
- [37] Hall R.J., Cain R.B. Organic fluorine in tropical soils // *New Phytol.* – 1972. – Vol. 71. – P. 839-853.
- [38] Lee S.T., Cook D., Riet-Correa F., Pfister J.A., Anderson W.R., Lima F.G., et al. Detection of monofluoroacetate in *Palicourea* and *Amorimia* species. *Toxicon*. – 2012. – Vol. 60. – P. 791-796.
- [39] Vickery B., Vickery M.L., Ashu J.T. Analysis of plants for fluoroacetic acids // *Phytochemistry*. – 1973. – Vol. 12, Issue 1. – P. 145-147.
- [40] Hutchinson J., Dalziel J.M. In: Kay K.W.J. / Editor. *Flora of West Tropical Africa* / 2nd ed. – London: Crown Agents, 1958.
- [41] Verdcourt B., Trump E.C. *Common poisonous plants of East Africa*. – London: Collins, 1969.
- [42] Vickery B., Vickery M.L. Fluoride metabolism in *Dichapetalum toxicarium* // *Phytochemistry*. – 1972. – Vol. 11. – P. 1905-1909.
- [43] Verdcourt B., Trump E.C. *Common poisonous plants of East Africa*. – London: Collins, 1969.
- [44] Tore A.R. In: Exell W.W., Fernandes A., Wild H., editors. *Flora Zambesiaca*. – London: Crown Agents, 1963. – 319 p.
- [45] Kellerman T.S. *Poisonous plants* // Onderstepoort J. Vet. Res. – 2009. – Vol. 74. – P. 1.
- [46] Nwude N., Parsons L.E, Auda A.O. Acute toxicity of the leaves and extracts of *Dichapetalum barteri* (Engl) in mice, rabbits and goats // *Toxicology*. – 1977. – Vol. 7. – P. 23-29.
- [47] Murray L.R., McConnell J.D., Whitem J.H. Suspected presence of fluoroacetate in *Acacia georginae* FM Bailey // *Aust. J. Sci.* – 1961. – Vol. 24. – P. 41-42.
- [48] Murray L.R., Woolley D.R. The uptake of fluoride by *Acacia georginae* FM Bailey // *Aust. J. Soil. Res.* – 1968. – Vol. 6. – P. 203-215.
- [49] Oelrichs P.B., McEvan T. Isolation of the Toxic Principle in *Acacia georginae* // *Nature*. – 1961. – Vol.190. – P. 808-809.
- [50] De Oliveira M.M. Chromatographic isolation of monofluoroacetic acid from *Palicourea marcgravii* St. Hil // *Experientia*. – 1963. – Vol. 19. – P. 586-588.

- [51] Moraes-Moreau R.L., Haraguchi M., Morita H., et al. Chemical and biological demonstration of the presence of monofluoroacetate in the leaves of *Palicourea marcgravii* St. Hil. Braz // *J. Med. Biol. Res.* – 1995. – Vol. 28. – P. 658-692.
- [52] Lee S.T., Cook D., Riet-Correa F., et al. Detection of monofluoroacetate in *Palicourea* and *Amorimia* species // *Toxicon.* – 2012. – Vol. 60. – P. 791-796.
- [53] Krebs H.C., Kemmerling W., Habermehl G. Qualitative and quantitative determination of fluoroacetic acid in *Arrabidaea bilabiata* and *Palicourea marcgravii* by ¹⁹F-NMR spectroscopy // *Toxicon.* – 1994. – Vol. 32. – P. 909-913.
- [54] Kamgue R.T., Sylla O., Pousset J.L., et al. Isolation and characterization of toxic principles from *Spondianthus preussii* var *glaber* Engler // *Plant. Med. Phytother.* – 1979. – Vol. 13. – P. 252-259.
- [55] Vartiainen T., Gynther J. Fluoroacetic acid in Guar Gum // *Food Chem. Toxicol.* – 1984. – Vol. 22. – P. 307-308.
- [56] Lee S.T., Cook D., Pfister J.A., Allen J.G., Colegate S.M., Riet-Correa F., Taylor C.M. Monofluoroacetate-Containing Plants That Are Potentially Toxic to Livestock // *J. Agric. Food Chem.* – 2014. – Vol. 62. – P. 7345-7354.
- [57] Hall R.J. The distribution of organic fluorine in some toxic tropical plants // *New Phytol.* – 1972. – Vol. 71. – P. 855-871.
- [58] Lovelace C.J., Miller G.W., Welkie G.W. The accumulation of fluoroacetate and fluorocitrate in forage crops collected near a phosphate plant // *Atmos. Environ.* – 1968. – Vol. 2, Issue 2. – P. 187-190.
- [59] Harper D.B., O'Hagan D. The fluorinated natural products // *Nat. Prod. Rep.* – 1994. – Vol. 11. – P. 123-133.
- [60] Bartholomé A., Janso J.E., Reilly U., O'Hagan D. Fluorometabolite biosynthesis: isotopically labelled glycerol incorporations into the antibiotic nucleocidin in *Streptomyces calvus* // *Org. Biomol. Chem.* – 2017. – Vol. 15. – P. 61-64.
- [61] O'Hagan D., Harper D.B. Fluorine-containing natural products // *J. Fluor. Chem.* – 1999. – Vol. 100. – P. 127-133.
- [62] Peters R.A., Hall P.J., Ward P.F.V., Sheppard N. The chemical nature of the toxic compounds containing fluorine in the seeds of *Dichapetalum toxicarium* // *Biochem J.* – 1960. – Vol. 77, Issue 1. – P. 17-22.
- [63] Hamilton J.T.G., Harper D.B. Fluoro fatty acids in seed oil of *Dichapetalum toxicarium* // *Phytochemistry.* – 1997. – Vol. 44, Issue 6. – P. 1129-1132.
- [64] Medeiros R.M.T., Geraldo Neto S.A. Sudden bovine death from *Mascagnia rigida* in Northeastern Brazil // *Vet. Hum. Toxicol.* – 2002. – Vol. 44. – P. 286-288.
- [65] Bell A.T., Newton L.G., Everist S.L., Legg J. *Acacia georginae* poisoning of cattle and sheep // *Aust Vet J.* – 1955. – Vol. 31. – P. 249-257.
- [66] Aplin T.E.H. Poison plants of Western Australia. The toxic species of the genera *Gastrolobium* and *Oxylobium*. – Western Australia: Department of Agriculture, 1969. – P. 1-66.
- [67] Nwude N., Parson L.E., Auda A.O. Acute toxicity of the leaves and extracts of *Dichapetalum barteri* in mice, rabbits and goats // *Toxicology.* – 1977. – Vol. 7. – P. 23-29.
- [68] Tokarnia C.H., Peixoto P.V., Dobereiner J. Poisonous plants affecting heartfunction of cattle in Brazil // *Pesqui. Vet. Bras.* – 1990. – Vol. 10. – P. 1-10.
- [69] Ian Perkins A.P., Perkins T., Perkins N. Impact of fluoroacetate toxicity in grazing cattle. – North Sydney: Meat and Livestock Australia Limited, 2015.
- [70] Yu M.H., Miller G.W. Gas-chromatographic identification of fluoroorganic acids // *Environ. Sci. Technol.* – 1970. – Vol. 4(6). – P. 492-495.
- [71] Cheng J.Y., Yu M.H., Miller G.W., et al. Fluoroorganic acids in soybean leaves exposed to fluoride // *Environ. Sci. Technol.* – 1968. – Vol. 2. – P. 367-370.
- [72] Peters R.A., Shorthouse M. Fluorocitrate in plants and foodstuffs // *Phytochemistry.* – 1972. – Vol. 11. – P. 1337-1338.

[73] Peters R.A., Shorthouse M. Formation of monofluorocarbon compounds by single cell cultures of *Glycine max* growing on inorganic fluoride // *Phytochemistry*. – 1972. – Vol. 11. – P. 1339.

[74] Peters R.A., Shorthouse M. Identification of a volatile constituent formed by homogenates of *Acacia georginae* exposed to fluoride // *Nature*. – 1971. – Vol. 231. – P. 123-124.

[75] Lovelace C.J., Miller G.W., Welkie G.W. The accumulation of fluoroacetate and fluorocitrate in forage crops collected near a phosphate plant // *Atmos. Environ.* – 1968. – Vol. 2, Issue 2. – P. 18-190. – [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(68\)90034-6](https://doi.org/10.1016/0004-6981(68)90034-6)

[76] Peters R.A., Hall R.J. The toxicity to rabbits and some other animals of the fluoro-fatty acid present in the seed of *Dichapetalum toxicarium* // *J. Sci. Food Agric.* – 1960. – Vol. 11. – P. 608-612.

[77] Gribble G.W. Fluoroacetate toxicity // *J. Chem. Educ.* – 1973. – Vol. 50. – P. 460-462.

[78] Calver M.C., King D.R. Controlling vertebrate pests with fluoroacetate: lessons in wildlife management, bio-ethics, and co-evolution // *J. Biol. Educ.* – 1986. – Vol. 20. – P. 257-262.

[79] McIlroy J.C. The sensitivity of Australian animals to 1080 poison 1. Intraspecific variation and factors affecting acute toxicity // *Aust. Wildly Res.* – 1981. – Vol. 8. – P. 369-383.

[80] Robison W.H. Acute toxicity of sodium monofluoroacetate to cattle // *J. Wildl. Manag.* – 1970. – Vol. 34. – P. 647-840.

[81] Schultz R.A., Coetzer J.A., Kellerman T.S., Naude T.W. Observations on the clinical, cardiac and histopathological effects of fluoroacetate in sheep // *Onderstepoort J. Vet. Res.* – 1982. – Vol. 49. – P. 237-245.

[82] Peters R.A., Wakelin R.W., Buffa P., et al. Biochemistry of fluoroacetate poisoning. The isolation and some properties of the fluorotricarboxylic acid inhibitor of citrate metabolism // *Proc. R. Soc. B.* – 1953. – Vol. 140. – P. 497-506.

[83] Kun E., Dummel R.J. [79] Chemical properties and synthesis of fluoro analogs of compounds related to substrates of the citric acid cycle // *Methods Enzymol.* – 1969. – Vol. 13. – P. 623-672.

[84] Lauble H., Kennedy M.C., Emptage M.H., Beinert H., Stout C.D. The reaction of fluorocitrate with aconitase and the crystal structure of the enzyme-inhibitor complex // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* – 1996. – Vol. 93(24). – P. 13699-13703. – <https://doi.org/10.1073/pnas.93.24.13699>

[85] Kun E., Kirsten E., Sharma M.L. Enzymatic formation of glutathione-citryl thioester by a mitochondrial system and its inhibition by (-)-erythrofluorocitrate // *Proc. Nat. Acad. Sci.* – 1977. – Vol. 74, Issue 11. – P. 4942-4946.

[86] Morrison J.F., Peters R.A. Biochemistry of fluoroacetate poisoning: the effect of fluorocitrate on purified aconitase // *Biochem J.* – 1954. – Vol. 58. – P. 473-479.

[87] Sherley M. The traditional categories of fluoroacetate poisoning signs and symptoms belie substantial underlying similarities // *Toxicol. Lett.* – 2004. – Vol. 151. – P. 399-406.

[88] Goh C.S.S., Hodgson D.R., Fearnside S.M., Heller J., Malikides N. Sodium monofluoroacetate (Compound 1080) poisoning in dogs // *Aust. Vet. J.* – 2005. – Vol. 83. – P. 474-479.

[89] Omara F., Sisodia C.S. Evaluation of potential antidotes for sodium fluoroacetate in mice // *Vet. Hum. Toxicol.* – 1990. – Vol. 32. – P. 427-431.

[90] Proudfoot A.T., Bradberry S.M., Vale J.A. Sodium fluoroacetate poisoning // *Toxicol Rev.* – 2006. – Vol. 25. – P. 213-219.

[91] Marcus A., Elliott W.B. Enzymatic reactions of fluoroacetate and fluoroacetyl coenzyme A // *J. Biol. Chem.* – 1956. – Vol. 218. – P. 823-830.

[92] Ronald Eisler Handbook of Chemical Risk Assessment: Health Hazards to Humans, Plants, and Animals. – Vol. 2. Organics Lewis Publishers, 2000. – 4141 p.

[93] King D.R., Oliver A.J., Mead R.J. The adaptation of some Western Australian mammals to food plants containing fluoroacetate // *Aust. J. Zool.* – 1978. – Vol. 26. – P. 699-712.

[94] Twigg L.E., Mead R.J., King D.R. Metabolism of fluoroacetate in the skink (*Tiliqua rugosa*) and the rat (*Rattus norvegicus*) // *Aust. J. Biol. Sci.* – 1986. – Vol. 39. – P. 1-15.

[95] Macmille R.E., Nelson J.E. Bioenergetics and body size in dasyurid marsupials // *Am J Physiol.* – 1969. – Vol. 217. – P. 1246-1251.

[96] Atzert S.P. A Review of Sodium Monofluoroacetate (Compound 1080). Its Properties, Toxicology, and Use in Predator and Rodent Control. U.S. Bur. Sport Fish. Wildl. Spec. Sci. Rep. – Wildl. No. 146. – 1971. – 34 p.

[97] Oliver AJ, King DR, Mead RJ. Fluoroacetate Tolerance, a Genetic Marker in some Australian Mammals // *J. Zool.* – 1979. – Vol. 27. – P. 363-372.

[98] Twigg LE, Martin GR, Eastman AF, King DR, Kirkpatrick WE. Sensitivity of some Australian animals to sodium fluoroacetate (1080): additional species and populations, and some ecological considerations // *Aust. J. Zool.* – 2003. – Vol. 51. – P. 515-531.

[99] Twigg L.E., King D.R. Tolerance to sodium fluoroacetate in some Australian birds // *Aust Wildl Res.* – 1989. – Vol. 16. – P. 49-62.

[100] Twigg, L.E. The sensitivity of some Western Australian caterpillars to fluoroacetate // *Malga Res. Cen.Jour.* – 1990. – Vol. 10. – P. 14-18.

[101] Twigg, L.E., Kay B.J. Evaluation of Quintox® for control of feral house mice // *Jour. Wildl. Manage.* – 1992. – Vol. 56. – P. 174-185.

[102] Twigg, L.E., D.R. King, and A.J. Bradley.. The effect of sodium monofluoroacetate on plasma testosterone concentration in *Tiliqua rugosa* (Gray) // *Comp. Biochem. Physiol.* – 1988. – Vol. 91 C. – P. 343-347.

[103] Twigg, L.E., D.R. King, H.M. Davis, D.A. Saunders, and R.J. Mead. Tolerance to, and metabolism of, fluoroacetate in the emu // *Austral. Wildl. Res.* – 1988. – Vol. 15. – P. 239-247.

[104] Twigg, L.E., D.R. King, and R.J. Mead. Tolerance to fluoroacetate of populations of *Isodon* spp. And *Macrotis lagotis* and its implications for fauna management / In J.H. Seebeck, P.R. Brown, R.L. Wallis, and C.M. Kemper (eds.). *Bandicoots and Bilbies*. Surrey Beatty, Sydney, Australia, 1990. – P. 185-192

[105] Twigg, L.E., Mead R.J. Comparative metabolism of, and sensitivity to, fluoroacetate in geographically separated populations of *Tiliqua rugosa* (Gray) (Scincidae) // *Austral. Jour. Zool.* – 1990. – Vol. 37. – P. 617-626.

[106] Mead R.J., Oliver A.J., King D.R. Metabolism and defluorination of fluoroacetate in the brush-tailed possum (*Trichosurus vulpucula*) // *Aust. J. Biol. Sci.* – 1979. – Vol. 32. – P. 15.

[107] Meyer J.J.M, O'Hagan D. Rare fluorinated natural products // *Chem. Br.* – 1992. – Vol. 28. – P.785.

[108] Goldman P., The enzymatic cleavage of the carbon-fluorine bond in fluoroacetate // *J. Biol. Chem.* – 1965. – Vol. 240. – P. 3434-3438.

[109] Walker J.R.L., Lien B.C. Metabolism of fluoroacetate by a soil *Pseudomonas* SP. and *Fusarium solani* // *Soil. Biol. Biochem.* – 1981. – Vol. 13, Issue 3. – P. 231-235.

[110] Kawasaki H., Miyoshi K., Tonomura K. Purification, crystallization and properties of haloacetate halohydrolyase from *Pseudomonas* species // *Agric. Biol. Chem.* – 1981. – Vol. 45, Issue 1. – P. 543-544.

[111] Kawasaki H., Tore N., Tonomura K. Plasmid-determined dehalogenation of haloacetate in *Moraxella* species // *Agric. Biol. Chem.* – 1981. – Vol. 45. – P. 29-34.

[112] Liu J.-Q., Kurihara J.T., Ichiyama S., Miyagi M., Tsunasawa S., Kawasaki H., Soda K., Esaki N. Reaction Mechanism of Fluoroacetate Dehalogenase from *Moraxella* sp. B // *J. Biol. Chem.* – 1998. – Vol. 273, № 47. – P. 30897-30902. – doi:10.1074/jbc.273.47.30897

[113] Kostyniak PJ, Bosmann HB, Smith FA. Defluorination of fluoroacetate in vitro by rat-liver subcellular fractions // *Toxicol Appl Pharmacol.* – 1978. – Vol. 44. – P. 89-97.

[114] Mead R.J., Moulden D.L., Twigg L.E. Significance of sulphhydryl compounds in the manifestation of fluoroacetate toxicity to the rat, brush-tailed possum, woylie and western grey-kangaroo // *Aust. J. Bio. Sci.* – 1985.– Vol. 38. – P. 139-149.

[115] Ichiyama S., Kurihara T., Kogure Y., Tsunasawa S., Kawasaki H., Esaki N. Reactivity of asparagine residue at the active site of the D105N mutant of fluoroacetate dehalogenase from *Moraxella* sp // *B. Biochim Biophys Acta.* – 2004. – Vol. 1698. – P. 27-36.

[116] Walker J.R.L., Lien B.C..Metabolism of fluoroacetate by a soil *Pseudomonas* sp. and *Fusarium solani* // *SBS.* – 1981. – Vol. 13. – P. 231-235.

- [117] Liu J., Kurihara T., Ichiyama S., Miyagi M., Tsunasawa S., Kawasaki H., Soda K., Esaki N. Reaction mechanism of fluoroacetate dehalogenase from *Moraxella* sp. B. // *J. Biol. Chem.* – 1998. – Vol. 273. – P. 30897-30902.
- [118] Kurihara T., Yamauchi T., Ichiyama S., Takahata H., Esaki N. Purification, characterization, and gene cloning of a novel fluoroacetate dehalogenase from *Burkholderia* sp. FA1 // *J. Mol. Catal. B Enzym.* – 2003. – Vol. 23. – P. 347-355.
- [119] Twigg LE, Socha LV. Defluorination of sodium monofluoroacetate by soil microorganisms from central Australia // *Soil Biol Biochem.* – 2001. – Vol. 33. – P. 227-234.
- [120] Camboim E.K., Tadra-Sfeir M.Z., de Souza E.M., Pedrosa F.de O, Andrade P.P., Mcsweeney C.S., et al. Defluorination of sodium fluoroacetate by bacteria from soil and plants in Brazil // *Sci. World J.* – 2012. – Vol. 2012. – P. 149893.
- [121] Wong D.H., Kirkpatrick W.E., Kinnear J.E., King D.R. Defluorination of sodium monofluoroacetate (1080) by microorganisms found in bait materials // *Wild Life Res.* – 1991. – Vol. 18. – P. 539-545.
- [122] Wong D.H., Kirkpatrick W.E., King D.R., Kinnear J.E. Environmental factors and microbial inoculum size, and their effect on biodefluorination of sodium monofluoroacetate (1080) // *Soil Biol Biochem.* – 1992. – Vol. 24. – P. 839-843.
- [123] Camboim E.K., Almeida A.P., Tadra-Sfeir M.Z., Junior F.G., Andrade P.P., Mcsweeney C.S., et al. Isolation and identification of sodium fluoroacetate degrading bacteria from caprine rumen in Brazil // *Sci World J.* – 2012. – Vol. 2012. – P. 178254.
- [124] Donnelly C., Sanada C.D. Purification and properties of fluoroacetate dehalogenase from *Pseudomonas fluorescens* DSM 8341 // *Biotechnol Lett.* – 2009. – Vol. 31. – P. 245-250.
- [125] Chan P.W.Y., Yakunin A.F., Edwards E.A., Pai E.F. Mapping the reaction coordinates of enzymatic defluorination // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133. – P. 7461-7468.
- [126] Janssen D.B., Pries F., van der Ploeg J.R. Genetics and biochemistry of dehalogenating enzymes // *Annu Rev. Microbiol.* – 1994. – Vol. 48. – P. 163-191.
- [127] Kawasaki H., Tsuda K., Matsushita I., Tonomura K. Lack of homology between two haloacetate dehalogenase genes encoded on a plasmid from *Moraxella* sp. strain B. // *J Gen Microbiol.* – 1992. – Vol. 138. – P. 1317-1323.
- [128] Zhang Y., Li Z.S., Wu J.Y., Sun M., Zheng Q.C., Sun C.C. Homology modeling and SN2 displacement reaction of fluoroacetate dehalogenase from *Burkholderia* sp. FA1 // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* – 2004. – Vol. 325. – P. 414-420.
- [129] Kamachi T., Nakayama T., Shitamichi O., Jitsumori K., Kurihara T., Esaki N., et al. The catalytic mechanism of fluoroacetate dehalogenase: a computational exploration of biological dehalogenation // *Chemistry.* – 2009. – Vol. 15. – P. 7394-7403.
- [130] Nakayama T., Kamachi T., Jitsumori K., Omi R., Hirotsu K., Esaki N., et al. Substrate specificity of fluoroacetate dehalogenase: an insight from crystallographic analysis, fluorescence spectroscopy and theoretical computations // *Chem. Eur. J.* – 2012. – Vol. 18. – P. 8392-8402.
- [131] Davis C.K., Webb R.I., Sly L.I., Denman S.E., Mcsweeney C.S. Isolation and survey of novel fluoroacetate-degrading bacteria belonging to the phylum Synergistetes // *FEMS Microbiol Ecol.* – 2012. – Vol. 80. – P. 671-684.
- [132] Kim B.R., Suidan M.T., Wallington T.J., Du X. Biodegradability of trifluoroacetic acid // *Environ Eng Sci.* – 2000. – Vol. 17. – P. 337-342.
- [133] Visscher P.T., Culbertson C.W., Oremland R.S. Degradation of trifluoroacetate in oxic and anoxic sediments // *Nature.* – 1994. – Vol. 369. – P. 729-731.
- [134] Eisler, Ronald Handbook of chemical risk assessment: health hazards to humans, plants, and animals / By Ronald Eisler. Press LLC, 2000 N. W. Corporate Blvd., Boca Raton, Florida 33431. – 2000. – Vol. 2. Organics, Chapter 26.

Резюме*T. B. Харламова***ТАБИҒИ ФТОРОРГАНИКАЛЫҚ ЗАТТАР.**

1-хабарлама

Фторлы биологиялық белсенді органикалық заттар әртүрлі салаларда көбірек қолданылады. Химиялық синтездің дамуына байланысты олардың саны табиғи тектес фторланған молекулалардан қатты қайшы келеді. Шолуда құрамында табиғи құрамында фтор бар қосылыстар туралы ақпарат бар. Бұл есепте негізгі материал фторлыцетат және фторцитрат сияқты фтор бар табиғи туындылармен байланысты. Олар табиғи нысандарда олардың таралуын, биологиялық әсері мен зат алмасу механизмдерін, сонымен қатар организмдердің әсер ету мен детоксикацияға бейімділігін сипаттайды.

Түйін сөздер: фторлы биологиялық белсенді органикалық заттар, фторцетат, фторцитрат, фторидті өсімдіктер, уыттылығы.

Summary*T. V. Kharlamova***NATURAL FLUORORGANIC COMPOUNDS.**

1-st Report

Organofluorine compounds are increasingly used in various fields and due to the development of chemical synthesis, and their number strongly contrasts with fluorinated molecules of natural origin. The review provides information on fluorine-containing compounds of natural origin. In this report, the main material is associated with natural fluorine-containing derivatives such as fluoroacetate and fluorocitrate, their distribution in natural objects, biological effects and the described metabolic mechanisms, as well as the adaptability of organisms to exposure and detoxification.

Key words: fluorine-containing organic biologically active compounds; fluoroacetate; fluorocitrate, fluoride-containing plants, toxicity.

E. O. BATYRBEKOV, *M. B. UMERZAKOVA*

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

PROLONGED RELEASE OF ANTICANCER DRUG CYTOXSANE FROM ALGINATE/CHITOSAN MICROPARTICLES

Abstract. Release of anticancer drug cytoxane from alginate/chitosan microparticles has been studied. Modified microparticles were obtained in the following way: at the first stage sodium alginate was dissolved in distilled water at 2.5 wt.%. Cytoxane as model antitumor drug was added to alginate solution and dissolved completely with stirring. The resulting solution was filtered and syringed dropwise into chitosan solution in calcium chloride at a constant dropping rate from the needle tip. As a result gel microparticles of calcium alginate were obtained, containing immobilized drug and a surface layer of chitosan. The release of cytoxane from alginate gel particles into a physiological solution with different thickness of chitosan coating were studied. It was shown that the characteristic maximum on the curve of release observe after 120 min for the samples with the coating thickness 150 mcm. The data obtained shown a possibility of the regulation of the rate of cytoxane release from the alginate/chitosan microparticles through thickness of the chitosan coating.

Key words: release, cytoxane, alginate, chitosan, microparticles.

Introduction. Cancer diseases are currently one of the most common pathologies, and every year the number of people suffering from malignant neoplasms is steadily growing. The most widely used method of treating patients with cancer is chemotherapy, the principle of which is based on the introduction of powerful drugs into the body, that destroy cancer cells or inhibit their development. One of the main limitations of chemotherapies is their high toxicity which could lead to serious side effects, reducing the administrable and the therapeutic effect. To address this issue, it is essential to transport the antitumor drugs mainly to the target where it is needed and at the required time and level [1].

This effect could be achieved by embedding the drugs into nontoxic and biodegradable polymeric microcapsules from which the drug will be released in a sustained manner. Furthermore, the encapsulation of the drugs can improve drug solubility and stability as well as reduce other disadvantages of cancer chemotherapy including toxicity, pain management, short in vivo half-lives and repeated after administrations [2]

Among polymeric carriers, applied in pharmaceutical practice with the purposes of immobilization the alginic acid is of particular interest. This polymer is practically harmless, hydrophobic, able to form viscous water solutions and pastes, possess homogenizing, loosening and emulsifying properties. Alginic acid presents a polysaccharide, obtained from seaweed (laminaria) and consisting of repeated links of β -D-mannuronic and α -L-guluronic acids, interconnected with glucosidic bonds. In the presence of two-valent cations alginic acid forms gels, built

from guluronic acid with the participation of a cation. A strong structure of alginate gel and big sizes of pores allow one to easily immobilize large quantities of different physiologically active compounds [3].

Chitosan widely used as cationic polymer for the preparation drug-loaded alginate/chitosan microparticles. Chitosan is biodegradable, readily available and has mucoadhesive properties [4]. Numerous results have been reported about the formation of polyelectrolyte complexes of alginate with chitosan under different conditions.

Novel composite microparticles of alginate coated with chitosan were prepared via ionotropic/external gelation technique for controlled release and protection of ascorbic acid, a strong antioxidant. The microparticles were characterized by Fourier transform infrared, X-ray diffraction, and scanning electron microscopy. The encapsulation efficiency and loading capacity were $89,94 \pm 5.62\%$ and $37.01 \pm 1.83\%$, respectively. The degree of swelling of the microparticles at pH 7 was much higher than that at pH 2.0. The release profiles showed that ascorbic acid could be slowly released from microparticles and polymeric relaxation was the prevailing release mechanism. The microparticles exhibited protective effect on ascorbic acid against light and heat exposure degradation. After 7 days of ultra-violet exposure and 80°C heating, the residual rates of ascorbic acid in microparticles were 90.31%. The results suggested that the microparticles can be used as a reliable delivery system for ascorbic acid [5].

Alginate/chitosan nanoparticles were used for controlled release of vitamin B2. Ionotropic polyelectrolyte gelation was used as production method being chitosan and alginate used as main materials. Nanoparticles were characterized in terms of average size, polydispersity index, zeta potential and vitamin entrapment efficiency. The average size for alginate/chitosan nanoparticles was $119.5 \pm 49.9\text{nm}$ for samples without vitamin B2 and $104.0 \pm 67.2\text{nm}$ with the encapsulation of vitamin B2, presenting a polydispersity index of 0.454 ± 0.066 and 0.319 ± 0.068 , respectively. The nanoparticles showed encapsulation efficiency and loading capacity values of $55.9 \pm 5.6\%$ and $2.2 \pm 0.6\%$, respectively. Release profiles were evaluated at different conditions showing that the polymeric relaxation was the most influent phenomenon in vitamin B2 release. In order to study their stability nanoparticles were stored at 4°C being particles sizes and PDI evaluated during 5 months showing the results that vitamin B2-loaded nanoparticles are more stable than nanoparticles without drug [6].

The objective of the present work was the preparation of calcium alginate microparticles modified by a surface layer of chitosan and entrapped antitumor drug cytoxane. The dependence of drug release from alginate/chitosan microparticles on the thickness of chitosan coating was examined. The article also was described the study of interaction between sodium alginate and chitosan with interpolymer complex formation.

EXPERIMENTAL PART

Sodium alginate and chitosan were purchased from Sigma Chemicals, St. Louis. The medium viscosity sodium alginate, isolated from *Macrocystis pyrifera*, had a molecular weight between 75000 and 100000 Dalton, and viscosity of 2% solution (25°C) approximate 3500 cps. The practical grade chitosan from Crab Shells had acetylated degree 15% and molecular weight 600000 Dalton. Cytoxane from Bristol-Myers Squibb, Germany was used pharmaceutical grade.

Modified microparticles were obtained in the following way: at the first stage sodium alginate was dissolved in distilled water at 2.5 wt.%. Cycosane (0.01 mg) as model antitumor drug was added to 20 mL of the resulting alginate solution and dissolved completely with stirring. The resulting solution was filtered and syringed dropwise into 100 mL of 0.5%, 1.0 and 1.5% chitosan solution in 0.1 M calcium chloride at a constant dropping rate of 1.0 mL/min from the needle tip (0.65×25 mm). The obtained modified microparticles of calcium alginate with average diameter of 1.0±0.5 mm were treated by the solution of calcium chloride for 30 min, washed with 100 mL of distilled water and 50 mL of physiological solution. As a result gel microparticles of calcium alginate were obtained, containing immobilized drug and a surface layer of chitosan [7].

The surface of the alginate/chitosan microparticles was examined using scanning electron microscopy Superprobe733, Russia, equipped energy dispersion spectrometer Inga Energy. Dry loaded microparticles were sputter coated with gold using Fine Coat equipment and imaged at 20 kV at regime of secondary electrons.

Thickness of a microparticles coating was determined with the help of a light optic microscope of the mark «Leica Eclipse TE300». Samples of alginate microparticles were preliminary frozen in liquid nitrogen and cross-cut with a scalpel just before measuring. Electronic absorption spectra of drugs in the field of 350–800 nm were detected on a spectrophotometer Jasco UV/VIS 7850 (Japan) in glass cuvettes with the thickness of 10 mm at 37°C.

The release of drug was studied under conditions *in vitro* at 37°C. With this purpose a definite quantity of alginate particles was placed in a metallic basket, immersed in 300 ml of physiological solutions at pH 7.1. A constant rate of mixing of the released medium was ensured with the help of a magnetic mixer. After definite time intervals 2 ml of the solution was selected for the determination of the content of drug with the help of the visible or ultraviolet spectroscopy. Release of drug was controlled each minute for the first 10 minutes, each 2 min for the following 100 minutes [8].

RESULTS AND DISCUSSION

Alginic acid in the presence of divalent cations such as calcium ions forms gels as result from specific and strong interaction between cation and guluronic acid residues. At formation of alginate gels the dominant role play blocks of guluronic acids where everyone calcium cation coordinates with 10 oxygen atoms of four

residues of L-gulonate. Thus a polymeric chain get the original cellular-extended form in which each cell has a certain orientation of atoms of oxygen to calcium ions, forming conformation-correct links. The model of this coordination is popularly known as the «eggs in box».

With the purpose of prevention of destruction and erosion of calcium alginate microparticles their surface modification by a natural polymer chitosan has been carried out. An influence of the concentration of a polymer and the time of modification upon thickness of a surface layer of alginate gels has been studied. It has been established that with an increase in the concentration of a polymer from 0,3 up to 1,5 mass % thickness of the modified layer increases from 5 up to 60 micron, and an increase of the time of gel exposition in a 2,5% solution of chitosan from 30 min to 24 h results in an increase in thickness of a layer from 5 up to 20 micron respectively. However, upon the exposition of microparticles a strong compression of an alginate sphere has been observed, stipulated by osmotic pressure of a polymer solution, resulting in the forcing out of water molecules from alginate microparticles. The conducted studies have made it possible to determine an optimal duration of modification of a surface layer of calcium alginate gel microparticles.

Calcium-alginate gel microparticles had a perfect spherical shape with regular smooth surfaces suitable for drug immobilization. Scanning electron micrographs of air dried alginate microparticles were illustrated in figure 1.



Figure 1 – SEM micrographs of the cytochrome-loaded alginate/chitosan microparticles

The interaction between sodium alginate and chitosan in solution has been studied. The presence of aminogroup in the structure of chitosan, and of carboxylic group in the structure of alginic acid testifies to possibility of their interaction in

solution due to electrostatic forces. It has been shown that upon the gradual addition of a sodium alginate solution to chitosan solution the decrease in electroconductivity and running of the solution takes place, accompanied by turbidity of the system. At the ratio of alginate:chitosan, equal to 1:1 a formation of insoluble precipitate is observed, which testifies to the formation of polyelectrolytic complex between the components. Upon the further addition of an alginate solution a precipitate dissolves and the characteristics of electroconductivity and running increase. The composition of the polycomplex depends on pH of the medium (figure 2).

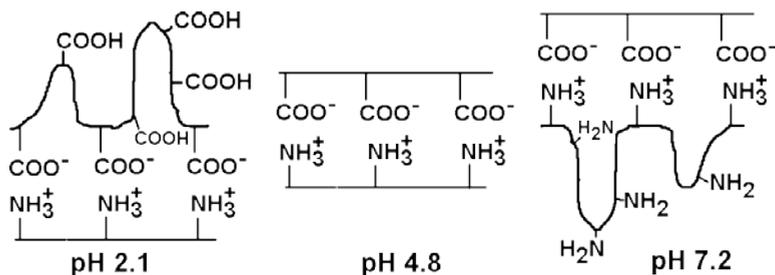


Figure 2 – Schematic representation of polyelectrolyte complexes between alginate and chitosan at certain pH

With low pH values a non-stoichiometric complex, enriched by the links of alginic acid, is formed. In the neutral medium with pH of 7,2 aminogroups of chitosan are mainly in the non-ionized state and possess form of compact tuber, and sodium alginate macrochain is in the unfolded state. In the given case carboxylate anions interact only with the available protonated aminogroups of chitosan, located on the surface of chitosan tubers, and the formed polycomplex is enriched by the links of a polybase. In a weakly acidic medium with pH of 4,8 the formation of polyelectrolyte complex of an equimolar composition takes place, which is testified by wider range of minimum value of running through of a solution with the content of alginate of 40–60 %.

One of the most important characteristics of macromolecular therapeutic systems is a program of drug release to the organism. Table present kinetics of cytoxsane release from the modified alginate gel particles into a physiological solution with different thickness of a chitosan coating. It has been shown that with

Kinetics of cytoxsane release from the modified alginate gel microparticles into a physiological solution with different thickness of a chitosan coating

Thickness of chitosan, mcm	Released cytoxsane, %				
	30 min	60 min	120 min	180 min	240 min
25	12	26	35	44	59
50	10	24	33	41	55
100	9	22	31	39	51

an increase in thickness of a cover the release of drug decreases significantly. Thus, in the absence of a chitosan coating cytoxane diffuses from microparticles practically by 95–100% for 40–50 min. Upon the use of alginate particles with the coating thickness of 50 and 100 mcm the same quantity of the preparation is released for 180 and 240 min respectively. Maximal thickness of a chitosan coating provides a diffusion of the cytoxane by 50–60% for 240–250 min. Noteworthy is the presence of an induction period of 10–20 min, when no release of the drug from the modified microparticles is observed. This time interval seems to be necessary for the passing of cytoxane molecules through a layer of a chitosan cover, followed by a diffusion into the volume of the solution. After alginate microparticles are in the physiological solution for 4 h, their complete destruction is observed, stipulated by the substitution of calcium ions for sodium ions.

Conclusion. The possibility of the regulation of the rate of cytoxane release from the modified alginate particles by way of alternation of thickness of the chitosan coating has been shown. The use of alginate/chitosan microparticles makes it possible to develop the systems with a regulate delivery of drugs to the organism in accordance with the pre-set time program.

REFERENCES

- [1] Taghizadeh B., Taranejoo S., Monemian S.A., Salehi M.Z., Daliri K. Classification of stimuli-responsive polymers as anticancer drug delivery systems // *Drug Delivery*. – 2015. – No 2. – P. 145-155.
- [2] De Souza R., Zahedi P., Allen C.J., Piquette-Miller M. Polymeric drug delivery systems for localized cancer chemotherapy // *Drug Delivery*. – 2010. – No. 6. – P.365-375.
- [3] Sime W.J. Alginates // *Food Gels*. Ed. Harris P. Elsevier: London. – 1989. – P. 53–79.
- [4] Azuma K., Osaki T., Minami S., Okamoto Y. Anticancer and anti-inflammatory properties of chitin and chitosan oligosaccharides // *Journal of Funct. Biomater.* – 2015. – No. 6. – P. 33-49.
- [5] Lai F., Lin B., Mo F., Ch. Xu, Lin Xu. Novel Composite Microparticles of Alginate Coated with Chitosan for Controlled Release and Protection of Ascorbic Acid // *Advances in Polymer Technology*. – 2017. – Vol. 36, No. 1. – P. 58-67.
- [6] Azevedo M.A., Bourbon A.I., Vicente A., Cerqueira M. Alginate/chitosan nanoparticles for encapsulation and controlled release of vitamin B2 // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2014. – Vol. 71. – P. 141-146.
- [7] Bатырбеков Е.О, Исмаилова А.Б., Байрханова А.О. Immobilization of fluorouracil on alginate microparticles // «Kahak» Review. – 2014. – No. 3(46). – P. 43-46.
- [8] Bатырбеков Е.О, Исмаилова А.Б., Байрханова А.О., Утелбаева З.Т. Polymeric water soluble drug forms of fluorouracil based on polyvinylpyrrolidone // *Chemical journal of Kazakhstan*. – 2014. – No. 1. – P. 112-117.

Резюме

Е. О. Батырбеков, *М. Б. Әмерзакова*

ІСІККЕ ҚАРСЫ ПРЕПАРАТ- ЦИТОКСАННЫҢ, АЛЬГИНАТ/ХИТОЗАН МИКРОБӨЛШЕКТЕРІНЕН БОСАТЫЛУ МЕРІЗІМІН ҰЗАРТУ

Ісікке қарсы препарат цитоксанның, альгинат/хитозан құрамынан жеке бөлініп, оның шағын бөліктерінен босап шығуы зерттелді. Модификацияланған микробөлшектер кальций хлоридіндегі хитозан ерітіндісіне натрий альгинатының құрамында

цитоксан бар ерітіндісін тамшылар бойынша шприцтеу жолымен алынған. Имобилизацияланған цитоксаннан тұратын альгинат микро бөлшектері хитозанның үстіңгі қабатымен жабылған. Цитоксанның альгинатты гель бөлшектерінен хитозанды жабындысының қалыңдығы әртүрлі физиологиялық ерітіндіге бөлінуі зерттелді. Бөлу қисығына тән максимум қалыңдығы 150 мкм үлгілер үшін 120 минуттан кейін байқалады. Алынған мәліметтер хитозанды жабынның қалыңдығы арқылы альгинат/хитозан шағын бөліктерінен цитоксанның босатылу жылдамдығын реттеу мүмкіндігін көрсетті.

Түйін сөздер: препарат, босатылу, цитоксан, альгинат, хитозан, микробөлшектер.

Резюме

Е. О. Батырбеков, *М. Б. Умерзакова*

ПРОЛОНГИРОВАННОЕ ВЫСВОБОЖДЕНИЕ ПРОТИВОРАКОВОГО ПРЕПАРАТА ЦИТОКСАНА ИЗ МИКРОЧАСТИЦ АЛЬГИНАТА/ХИТОЗАНА

Изучено высвобождение противоопухолевого препарата цитоксана из микро-частиц альгината/хитозана. Модифицированные микрочастицы получали путем шприцевания по каплям цитоксан-содержащего раствора альгината натрия в раствор хитозана в хлориде кальция. Полученные микрочастицы альгината, состоящие из иммобилизованного цитоксана, были покрыты поверхностным слоем хитозана. Исследовано выделение цитоксана из частиц альгинатного геля в физиологический раствор с различной толщиной хитозанового покрытия. Показано, что характерный максимум на кривой выделения наблюдается через 120 мин для образцов с толщиной покрытия 150 мкм. Полученные данные показали возможность регулирования скорости высвобождения цитоксана из микрочастиц альгината/хитозана через толщину хитозанового покрытия.

Ключевые слова: высвобождение, цитоксан, альгинат, хитозан, микрочастицы.

А. Б. ҚАЛДЫБАЕВА¹, А. Е. МАЛМАКОВА², В. К. Ю², Қ. Ж. ПІРӘЛИЕВ²

¹ Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан Республикасы,

² «Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ,

Алматы, Қазақстан Республикасы

КЕЙБІР α -АМИНОФОСФОНАТТАР СИНТЕЗІ ЖӘНЕ БИОЛОГИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

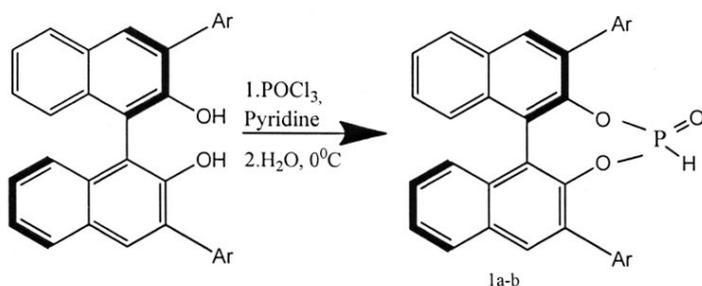
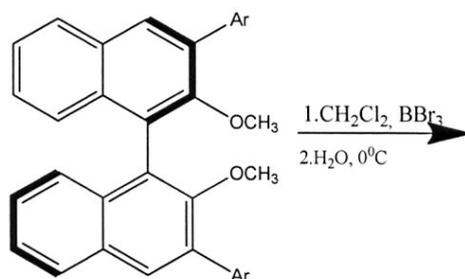
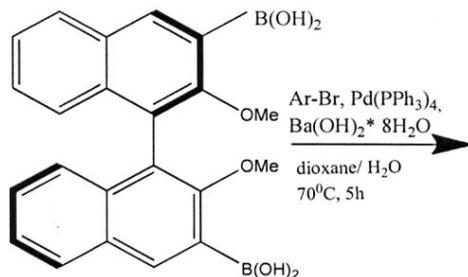
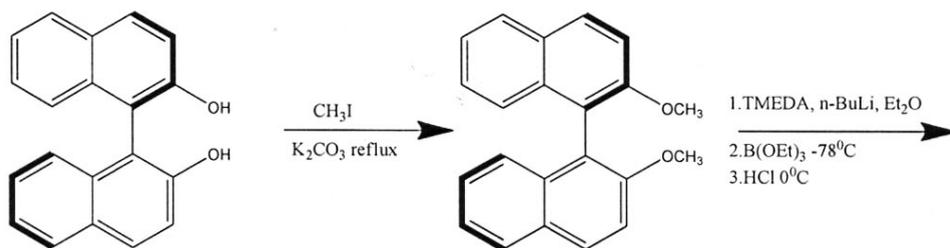
Аннотация. Мақалада Кабачник-Фильдс, Манних, Михаэлис-Беккер, Арбузов, Тодд-Атертон және Пудовик реакцияларын қолдану арқылы кейбір α -аминофосфонаттарды синтездеу негіздері және олардың биологиялық қасиеттері туралы зерттеу нәтижелеріне әдеби шолу жасалып, реакциялардың жүзеге асу үрдістері талқыланды. Барлық дерлік реакциялар үшкомпонентті синтез жолымен жүзеге асады.

Түйін сөздер: α -аминофосфонаттар, синтез, биологиялық белсенділік, үшкомпонентті жүйелер.

α -Аминофосфон қышқылдары аминқышқылдарының құрылымдық аналогы ретінде ауыл шаруашылығында биологиялық қолданысқа ие. Сонымен бірге α -аминофосфон қышқылдарының көпшілігі және олардың фосфонатты күрделі эфирлері мен бірқатар табиғи және синтетикалық пептидтері ферментті тежегіштік [1-11], антибиотикалық [12], антибактериалды [13-15], вирустарға қарсы [16-17] және гербицидтік [18] белсенділіктерге ие. Нақтылай кетсек, α -аминофосфонаттардың биологиялық қасиеттері фосфорлы орталықпен байланысқан α -көміртек атомының конфигурациясына тәуелді. Берілген қасиеттерге ие жаңа оптикалық α -аминофосфонаттар мен олардың туындыларының энантиомерлерін синтездеу органикалық синтездің өзекті мәселелерінің бірі.

Осы ассимметриялық трансформацияны жүзеге асыру үшін толығымен түзілген немесе түзілетін иминнің диалкилфосфитпен каталитикалық гидрофосфорилденуі қолданылады. Әдетте бұл реакциялар Манних бойынша нуклеофильді шабуылдан, реакция компоненттері ретінде электрофильді иминдегі фосфиттен және бифункционалды, органикалық катализаторлардан тұрады [19].

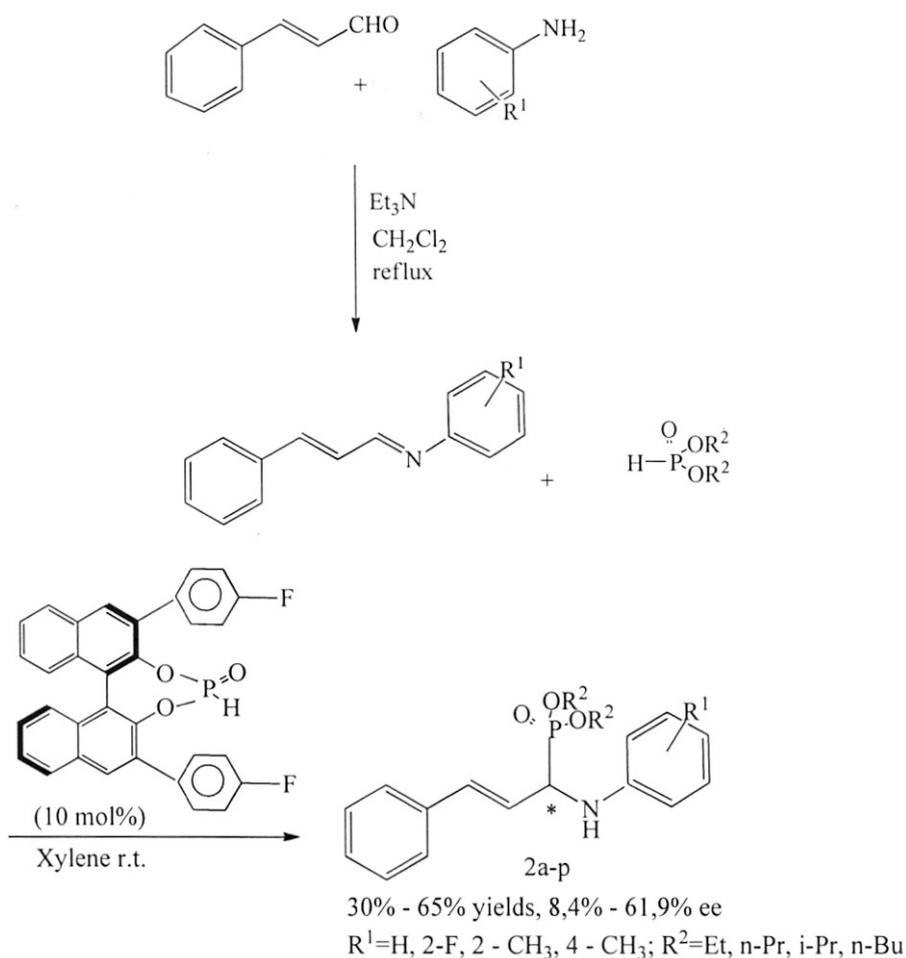
α -Аминофосфонаттарды синтездеуге қажетті **1a** және **1b** катализаторлары R-BINOL материалының бес кезеңді синтетикалық реттілікпен инертті атмосфера қатысында этерификациялану, борацялану, байланыстыру, деметилдену мен фосфорилденуі арқылы дайындалды [20].



1a: Ar=4 - fluorophenyl

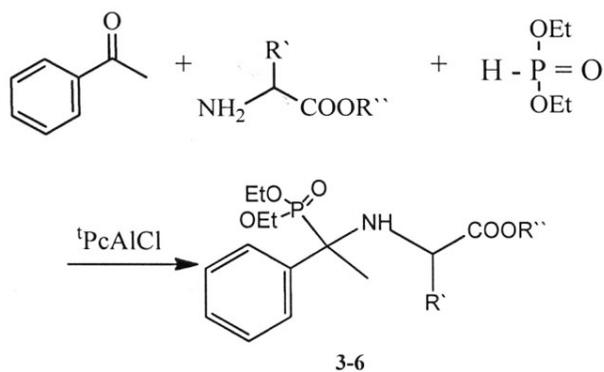
1b: Ar=3,5 - bis (trifluoro-methyl) phenyl

Хиральді катализатор қатысуымен асимметриялы α-аминофосфонаттарды алу төменгі сызбада келтірілген:



Диалкилфосфиттердің циннамальдегидтен алынған альдиминдерге асимметриялы қосылуы жағдайында қолданылатын қымбат емес (R)-3,3'-[4-фторфенил] 2-1,1'-бинафтолфосфат органокатализаторы жаңа α-аминофосфонаттар **2** (30-65%) және энантиомерлер (8,4% -61,9%) алудың негізгі жолы болып белгіленді.

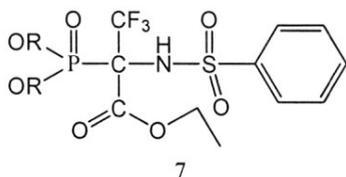
Ары қарай, Г.Ф. Махаева қызметтестерімен бірге [21], кейбір кетондардың үш компонентті каталитикалық синтез жағдайында аминқышқылдарын этил эфирлерімен әрекеттестіріп, сәйкес α-аминофосфонаттарын синтездеді. Бірақ негізгі үрдіс ретінде аминқышқылдарының екі молекула эфирінің циклизациясынан дикетопиперазиннің түзілуі қарастырылды. Аминқышқылдарының *трет*-бутил эфирлерін қолдану циклоконденсацияның жүруіне мүмкіндік беріп, қосымша үрдістердің жүрмеуін қамтамасыз етеді. Ацетофенон мысалында реакция әр түрлі еріткіштерде зерттелінді және солардың ішінде хлорлы метилден мен метанол ең жақсы нәтижелер көрсетті.



- 3 R' = CH₃, R'' = t-Bu
 4 R' = CH₃, R'' = H
 5 R' = CH₂Ph, R'' = t-Bu
 6 R' = CH₂Ph, R'' = H

Сонымен, ацетофеноналанин мен фенилаланин *трет*-бутил эфирлерімен хлорлы метилен қатысында бөлме температурасында бірқатар аминофосфонаттарды **3**, **5** 95 және 80%-дық шығыммен түзді [22].

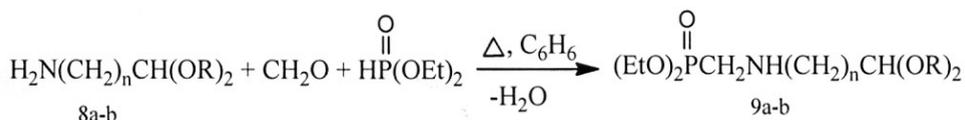
Фармакологиялық және токсиндік эффекттердің құрылуында карбэтоксид-1-аминофосфонаттар **7** (N-бензосульфонил-1-трифтометил-1-этоксикарбонил-1-аминофосфонаттар FAPCOOEt) маңызды рөл атқарады.



R = CH₃, C₂H₅, *i*-C₃H₇, *i*-C₄H₉, *n*-C₄H₉, *i*-C₅H₁₁, *n*-C₅H₁₁

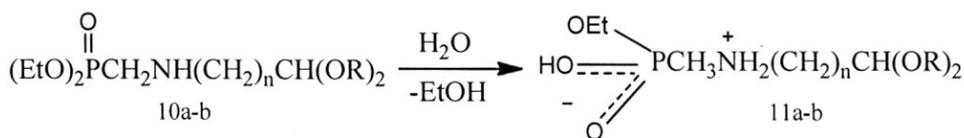
Серинді эстераздың бұл қосылыстармен тежелу механизмін түсіндіру үшін қосылыстардың құрылымы квантты-механикалық есептеулер арқылы зерттелінді [23].

Л.И. Вагапова [24] еңбегінде, Кабачник-Фильдс реакциясы көмегімен үштік жүйе (аминоацеталь - параформ - диэтилфосфит) арқылы құрамына ацеталь топтары мен олардың моноэфирлері кіретін жаңа аминофосфонаттар алынды. МАЛДИ масс-спектрометриясы молекула құрамында N-гидроксид-этоксифосфорилметиламинометил тобының болуын *n*-өлшемді сутектік байланыспен байланысқан ассоциаттардың түзілуімен сәйкестендірді. Аминобутиральдегидтің диэтилацеталі **8a-b** диэтилфосфит, және параформальдегидпен 1:1:1 қатынасында реакцияға түсіп, *n*-толуолсульфоқышқылының қатысуымен жаңа фосфорильденген γ -аминоацеталь **9b** түзді.



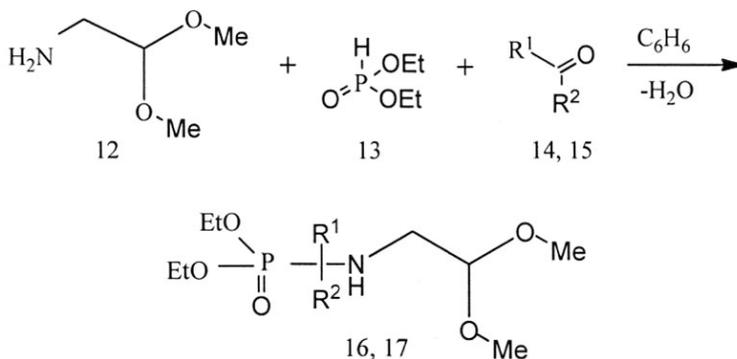
$n=1, \text{R}=\text{Me}$ (8a, 9a); $n=3, \text{R}=\text{Et}$ (8b, 9b)

Жайлы реакция жағдайында (ацетон, бөлме температурасы) фосфор атомымен байланысқан алкоксиготтарының бірінде таңдамалы гидролиздің жүруінен, аминоалкилфосфон қышқылдарының моноэтил эфирлерінің бөлінетіндігі көрсетілді (**11a-b**) [24].



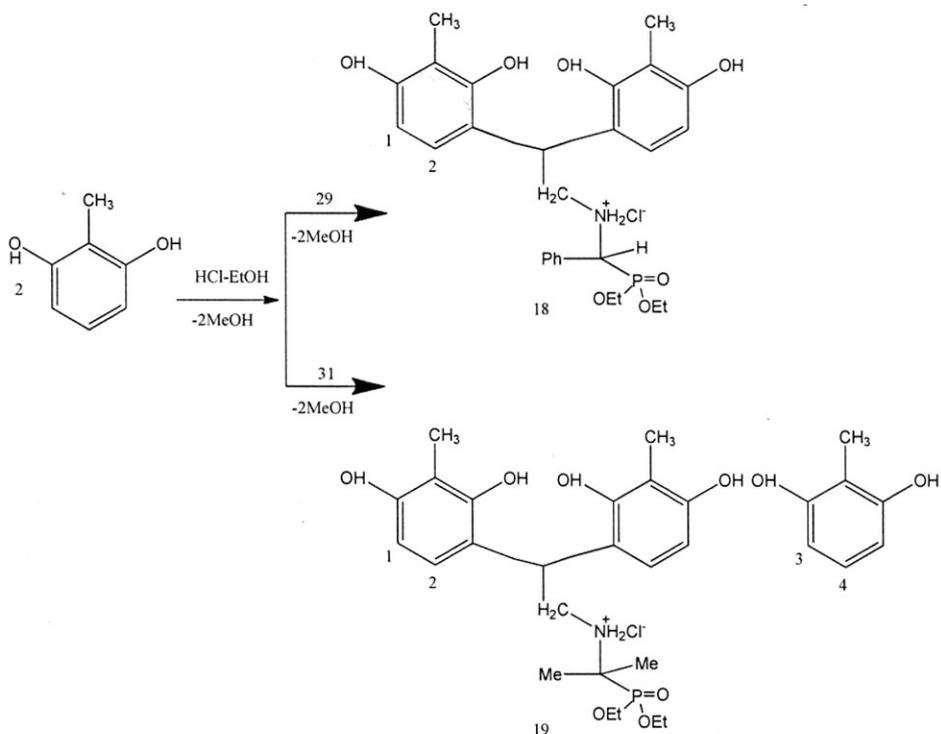
$n=1, \text{R}=\text{Me}$ (10a, 11a); $n=3, \text{R}=\text{Et}$ (10b, 11b)

Аминоацетальдегидтің диметилацеталі **12** *n*-толуол-сульфоқышқылының қатысуымен диэтилфосфитпен **13**, сонымен қатар бензальдегидпен **14** бензолда әрекеттесіп, 72%-дық шығыммен фосфорилденген аминоацеталь **16** түзді. Ұқсас реагенттер (**12** және **13**) Кабачник-Фильдс реакциясында карбонилді компонент ретінде ацетонмен **15** реакцияға түсіп, құрамында фосфат тобымен байланысқан α -көміртек атомының метил тобы бар ацеталіне **17** әкелді:

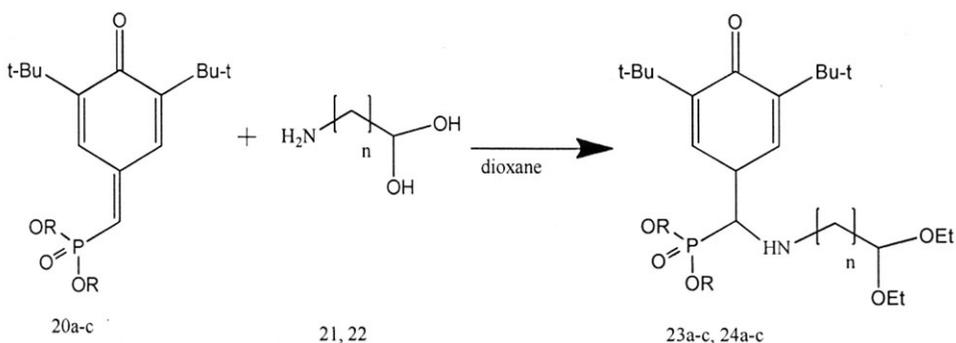


$\text{R}^1=\text{Ph}, \text{R}^2=\text{H}$ (14, 16); $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Me}$ (15, 17)

Алынған ацетальдар 2-метилрезорцинмен этанолда, тұз қышқылымен конденсациялануынан диарилметан құрылымды оний тұздарына **18**, **19** айналады [25].



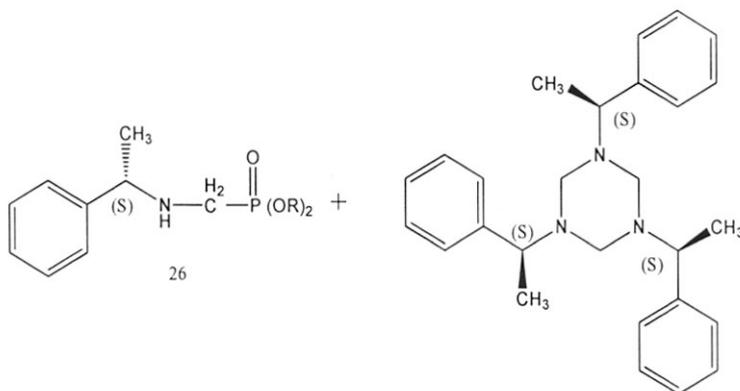
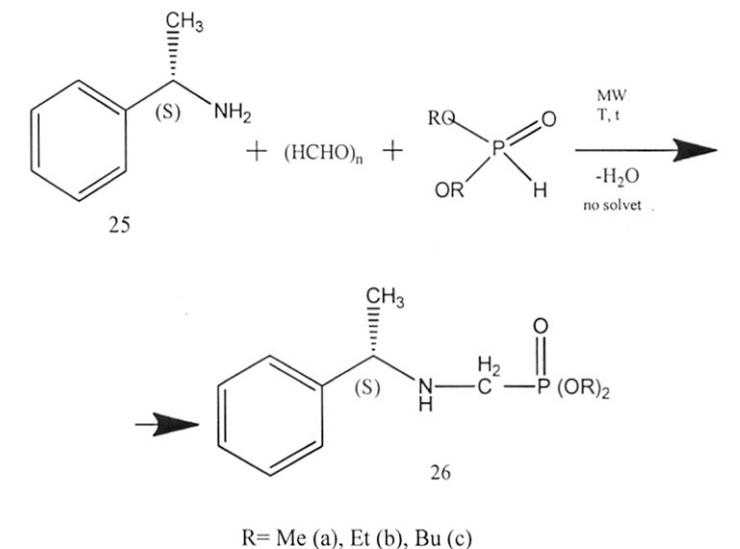
Ғылыми мәліметке негізделе отырып [26], құрамына кеңістіктік қиындатылған фенолды фрагмент кіретін шынайы ацетальдар алудың оңтайлы тәсілі ретінде фосфорилденген метиленихинондардың β, γ-аминоацетальдармен реакцияға түсуі қарастырылды.



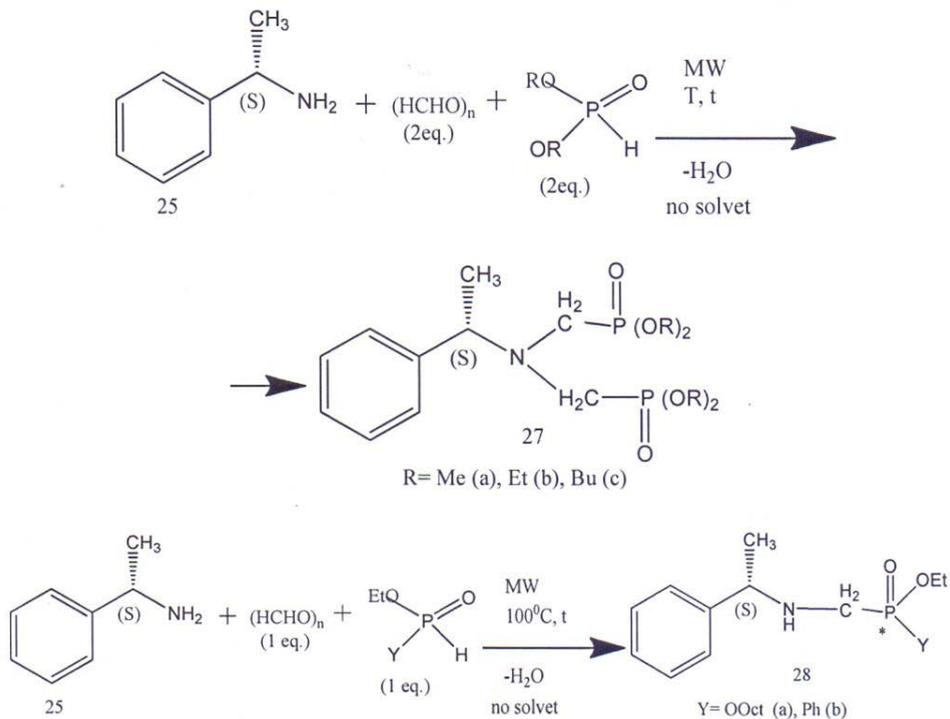
R=Me (a), Et (b), Bu (c); n=2 (21, 23), 3 (22, 24)

Оптикалық белсенді α-аминофосфонаттар, α-аминофосфинаттар және аминафосфин оксидтерін алу үшін Кабачник-Фильдс конденсациясында (S) - α-фенилэтиламинді микротолқынды пеште диалкилфосфиттер, этилфенил-Н-фосфинат және дифенилфосфин оксиді сияқты параформальдегидтермен

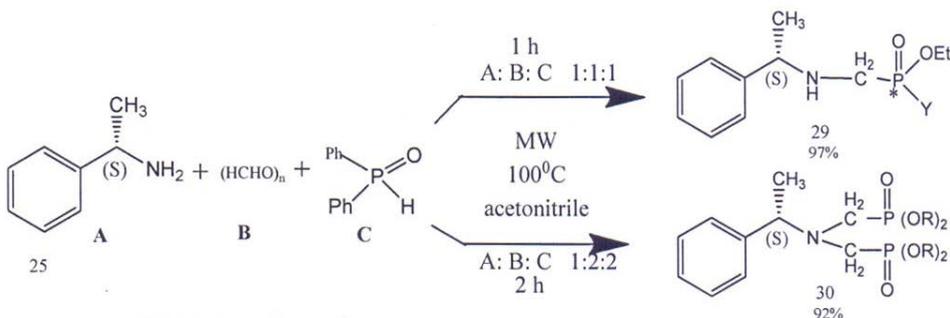
P(O)H реакцияға түсіруі арқылы немесе параформальдегид пен (RO)₂P(O)H, Ph₂P(O)H, бис(фосфометил) мен бис(фосфиноилметил)аминдердің **26** екі эквивалентті сандарын қолдануға болатындындығы көрсетілді. Бис(фосфиноилметил)амин **26** хиральді платиналы кешен синтезінде алдыңғы оптикалық бидентаттың қызметін атқарды.



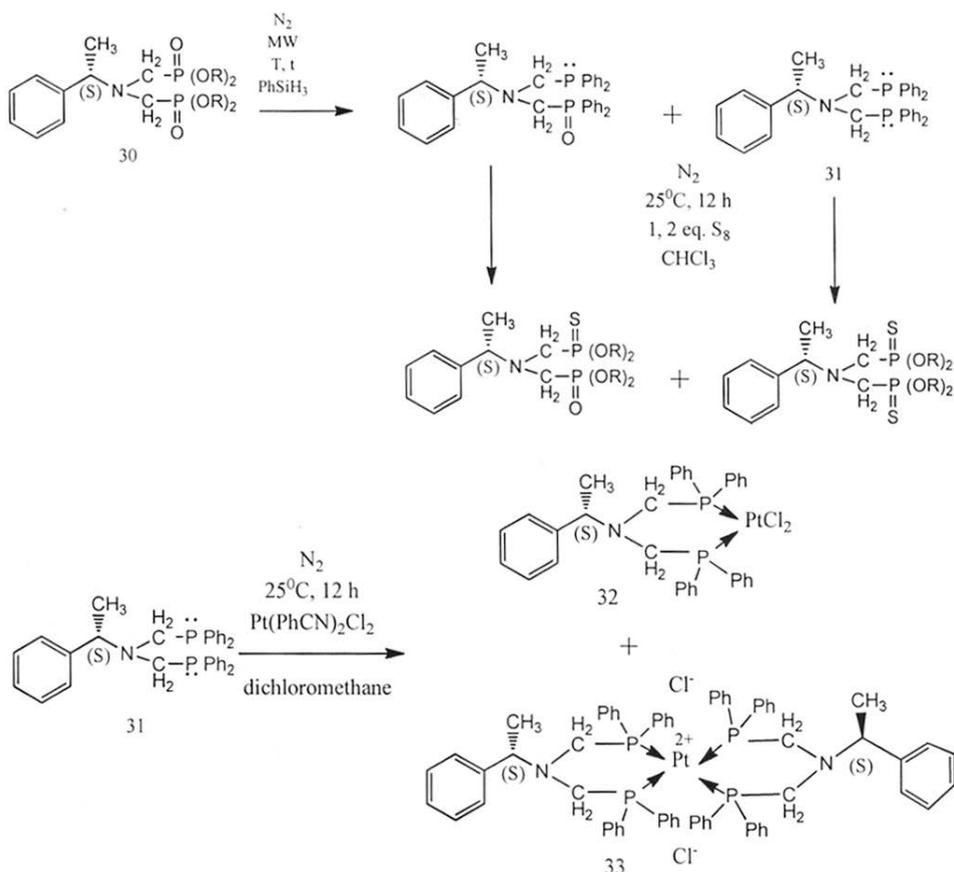
Диметилфосфит реакциясы 80°C температура, 1 сағ аралығында реакциялық қоспасы 98% бис-өнімі **27a** мен 2% N-метилденген моноаминофосфонаттардан (**28a**) құралды. Реакция уақыты 1,5 сағ өткенде **25c** мөлшері 14%-ке кемиді. Толық конверсия 1,5 сағ кейін 120°C-де жүруі мүмкін. MW-катализатор, этил-октил-фенилэтиламинометилфосфонат **28a** (78%) пен этил-фенилэтиламинометилфенил-Н-фосфинат **28b** (81%) еріткіштерін қолдануға негізделген әдіс төменде келтірілген:



Молярлық қатынастарының (1:1:1 немесе 1:2:2) тәуелділігіне қарай α -аминофосфиноксид **29** немесе бис(фосфиноилметил)амин **30** алынады. MW реакция катализатор қолданылуымен 100°C температурада 1-2 сағ созылады.

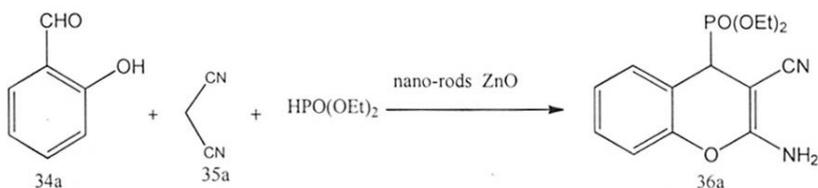


Өнімдердің шығымдары 97% пен 92% құрайды.

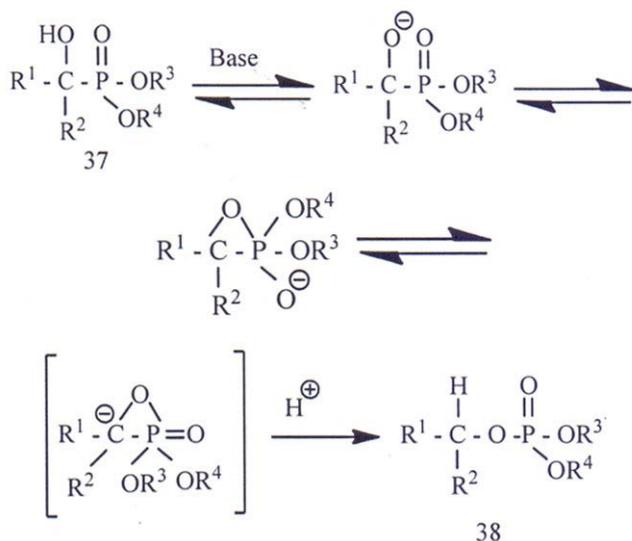


Платинаның дихлордобензонитрилмен оптикалық белсенді бисфосфин **31** реакцияға түсіп, платинаның (III) хиральді және бициклді комплекстеріне **32**, **33** айналды [27].

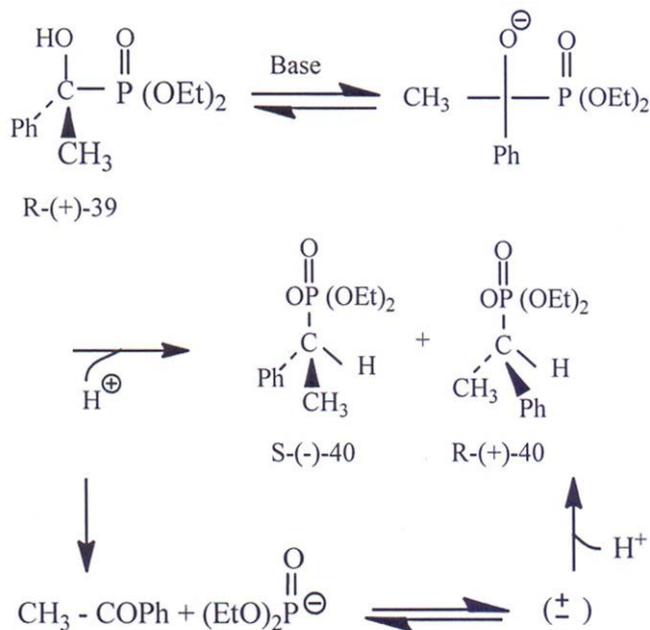
Салицилальдегид **34**, малонитрил **35** және диэтилфосфиттерді қолданып, 2-амино-4Н-хромен-4-илфосфонаттарды **36** алудың қарапайым және оңтайлы тәсілі жүзеге асырылды [28].



Аралық өнімдер мен фосфаттағы соңғы протонизацияға **38** айналатын, каталитикалық саны талап етілетін, алкоксид шайырындағы фосфонаттын сілтілендіруі зерттелінді.



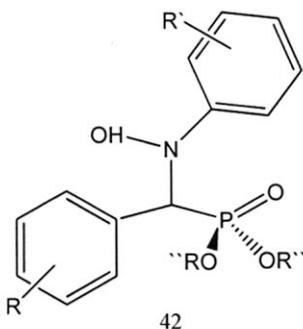
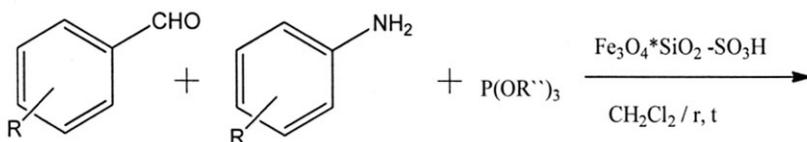
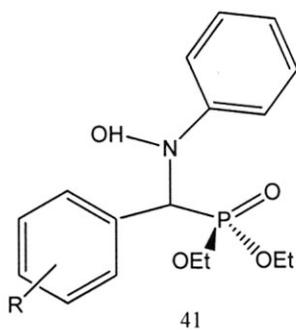
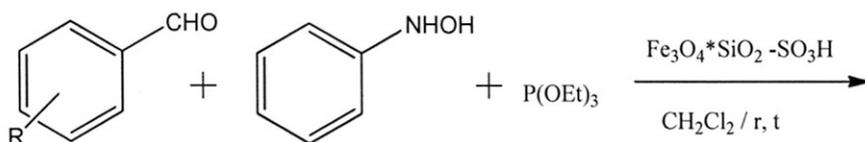
Сызбада көрсетілгендегідей, фосфор изомеризация кезінде хиральді күйде қалады.



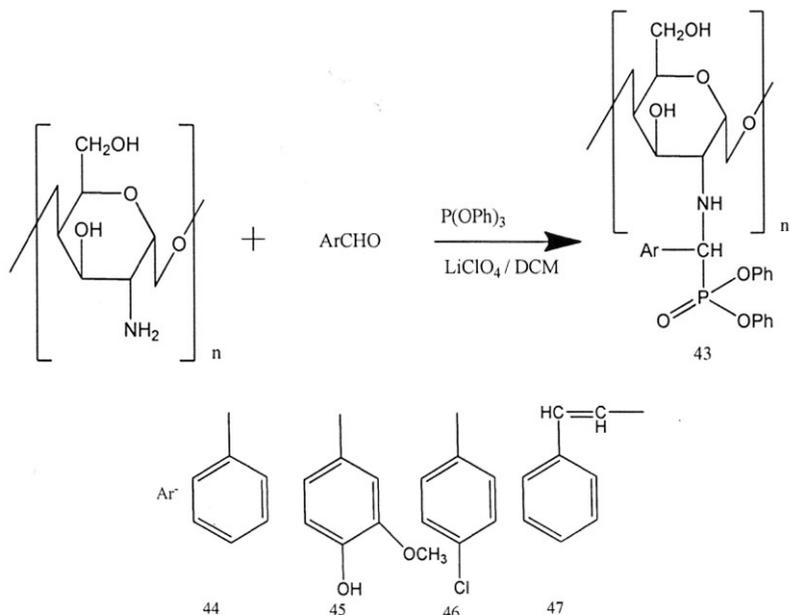
Фосфонат-фосфат қайта топтасуы бөлме температурасында, әр түрлі органикалық еріткіштер мен қоспаларда жүреді. Топтасу кезінде көміртегі өзінің конфигурациясын сақтайды.

ДМСО мен суды пайдаланған жағдайда фосфонаттың ацетофенон мен фосфитте бөлінуі байқалады, алынған фосфат шығымы барлығы 7,7% құрайды [29].

С.К. Ел-Рефайи қызметтестерімен бірге [30], фенилгидроксиламин немесе аминдердің альдегидтер мен триалкилфосфиттердің үштік жүйесі арқылы бөлім температурасында синтезделген N-гидрокси- α -аминофосфонаттар мен α -аминофосфонаттардың **41**, **42** бірсаытылы синтезделу жолымен SO_3H -MNPc-тің каталитикалық активтілігін анықтады [30].

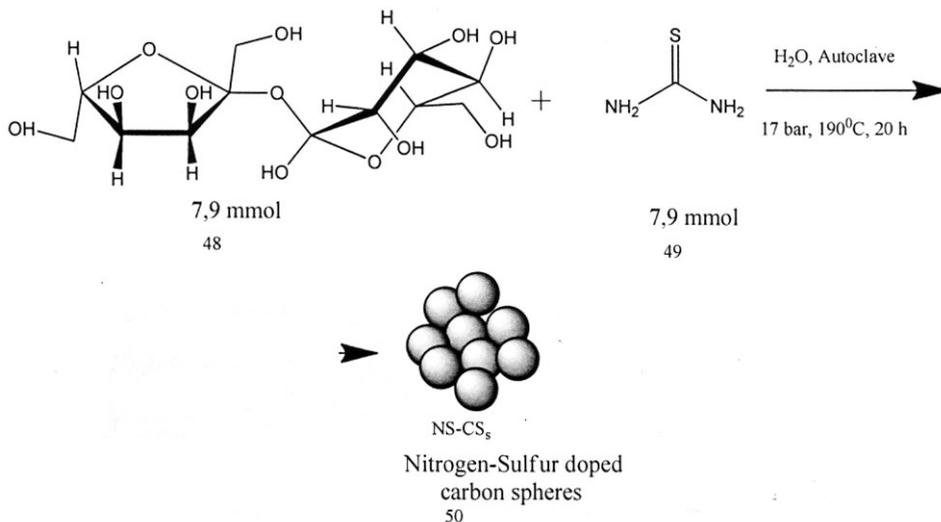


Құрамына хитозан бөлігі кіретін α -аминофосфонаттардың **43** жаңа сериясы хитозанның ароматикалық альдегидтерімен, трифенилфосфиттермен реакцияға түсуі арқылы синтезделінді. Катализатор ретінде литийдің перхлораты қолданылды [31-32].



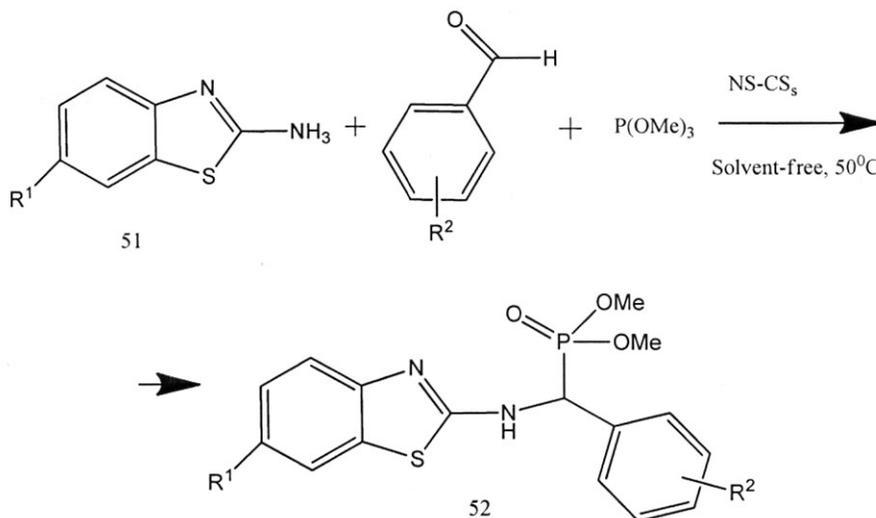
Алынған қосылыстардың **43-47** вирустар мен бактерияларға, атап айтқанда: *Escherichia coli* (NCIM2065), *Serratia marcescens*, *Enterobacter cloacae*, *Shigella dysenteriae*, *Salmonella enterica*, *Proteus vulgaris*, *Bacillus subtilis* (PC1219), *Staphylococcus aureus* (ATCC25292) және *Candida albicans* бактерияларына, төменгі концентрацияда (2,5-10 мг/мл) аса жоғары микроптарға қарсы белсенділік көрсететіндігі дәлелденді [31-32].

Сахароза **48** мен тиомочевина **49** қарапайым гидротермальді үрдіс көмегімен азот және күкірттен тұратын көміртек аймағына (NSCS) **50** айналды.



Екінші реттік өңдеуге қолданылатын микрошарлы көміртек катализаторы 2-аминобензотиазолдардан **51** α-аминофосфонаттарды **52** алу үшін реакцияға енгізілді.

2-Аминобензотиазолдар **51**, ароматтық альдегидтер және триметилфосфиттер арасындағы үшкомпонентті реакция микроорганизматор күйіндегі NS-CSs қатысында, 50°C температурада, еріткіштерсіз және жоғары шығыммен жүргізілді.

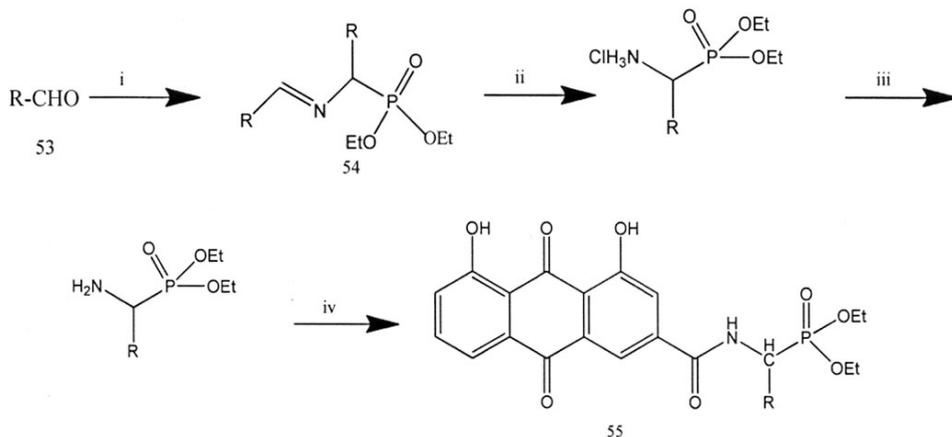


Аморфты күйдегі NS-CSs өлшемі бірнеше жүз нанометрден бірнеше микрометрге дейін өзгереді. Микрошарлы көміртегі катализаторы α-аминофосфонаттардың **52** туындыларын алуда сәтті қолданылды. Реакцияны 50°C температурада, еріткіштерсіз, 15 мин аралығында және 3 мг катализатор қатысуымен жүргізу арқылы ең жоғары шығымға (92%) жетті.

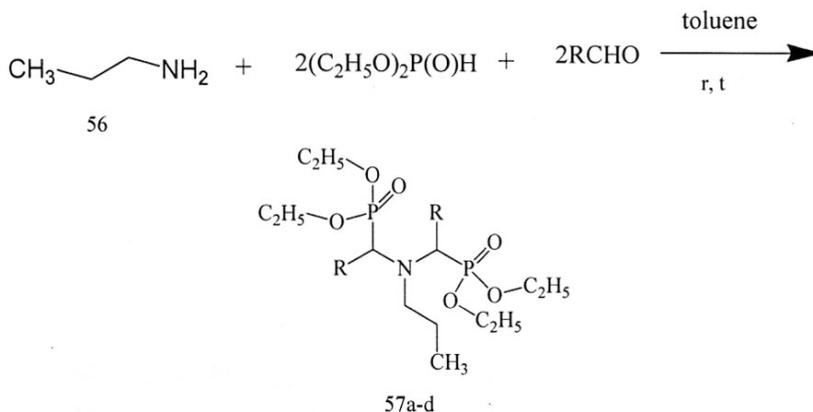
Алынған α-аминофосфонат **52** биологиялық, соның ішінде ісікке қарсы белсенділік көрсетті [33-35].

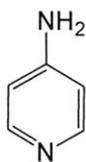
Берлицкий және оның әріптестері [36] құрылымдық өзгерістерге көптеген мүмкіндіктер ұсынатын, сонымен қоса, биологиялық маңызды N–C–P молекулалық фрагменті мен оның химиясын болжады. Құрамына α-аминофосфонаттар мен олардың туындылары кіретін, биологиялық белсенділік көрсететін, әсіресе ісікке қарсы және онкогенездік басымдылықпен [37-45] байланысқан ингибитор ферментіне [46-49] ие N–C–P топтары органикалық химияның маңызды қосылыстары болып табылады. Дегенмен, α-аминофосфонаттардың синергетикалық эффектісінің ұлғаюы тек белгілі бір ісік жасушаларында, әсіресе тоқ ішек ісінде байқалды. Аминофосфонат тобының табиғи қосылыстардың ісікке қарсы белсенділіктерін арттыратындығы анықталды. Зерттеу аясында, тоқ ішек ісін емдеу үшін жаңа стратегияны жүзеге асыруға реин-аминофосфонаттың конъюгаттары алынды [50-51].

Бензальдегидтің **53** аммоний ацетаты мен фосфиттің О, О'-диалкилімен реакцияға түсуі нәтижесінде О,О'-диалкил{[N-(фенилметил)-α-амино]-α-(фенилорынбасқан)метил}фосфонаттар **54** синтезделінді. Гидролиз нәтижесінде О, О'-диалкил-амино-[α-(фенилорынбасқан)метил]фосфонат **55** түзді [52].

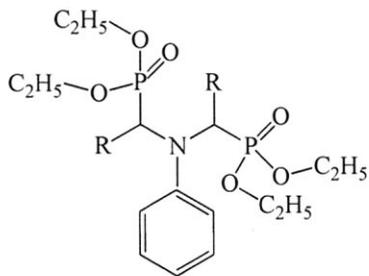
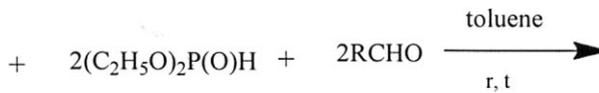


Диэтилфосфитті пиридин-альдиминге термиялық қосу әр түрлі амино-фосфонаттарды синтездеудің ең ыңғайлы тәсілі екендігі көрсетілді. Фосфонаттардың екі категориясы **57**, **59** пропиламиннің төрт туындысы **56** және *para*-аминопиридиннің үш туындысы **58** арқылы синтезделінді.

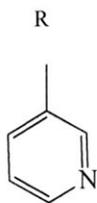




58

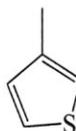


59a-c



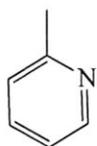
compound

57a, 59a

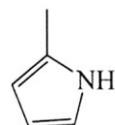


compound

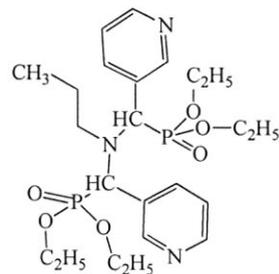
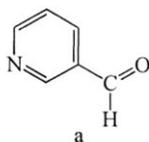
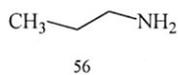
57a, 59a



57d

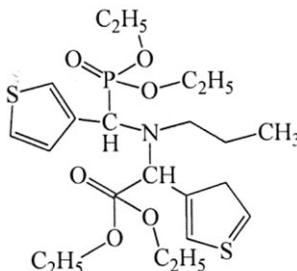
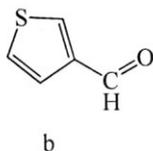


57d



tetraethyl ((propylazanediy)bis(pyridin-3-yl)methylene)bis(phosphonate)

57a

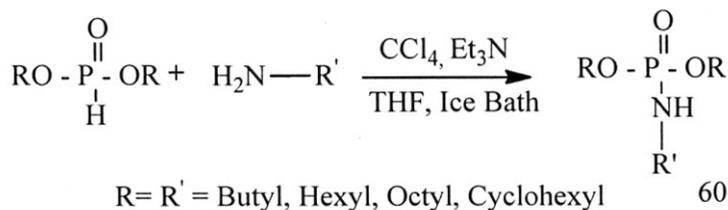


tetraethyl ((propylazanediyl)bis(thiophen-3-ylmethylene))bis(phosphonate)

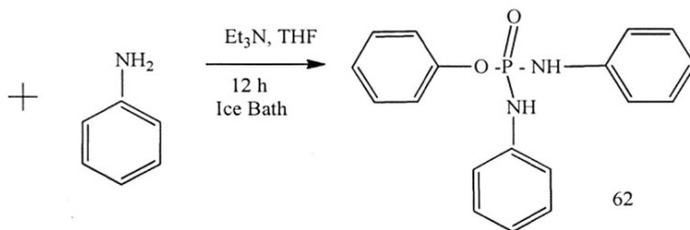
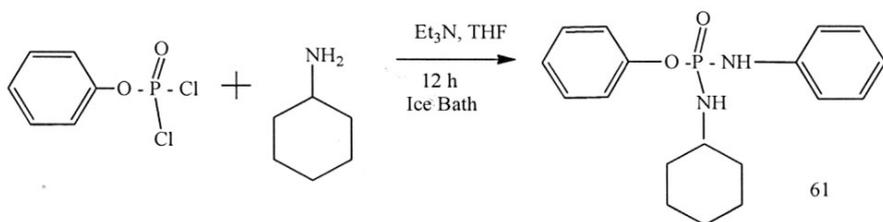
57b

Зерттеу нәтижелеріне сәйкес **57a**, **59a** және **57d** молекулаларының ВНТ мен С витаминіне қарағанда антиоксиданттық потенциалы жоғары екендігі анықталды. **59b** молекуласының қабынуға қарсы белсенділігі өте жақсы, ал **57a**, **59a** және **59c** молекулаларының белсенділігі диклофенакқа жақын. Синтезделген заттардың антибактериалдық белсенділігі салыстырмалы түрде жоғары. **57b**, **57c**, **59b** және **59c** заттарының гемолиз жылдамдығы 5%-тен төмен.

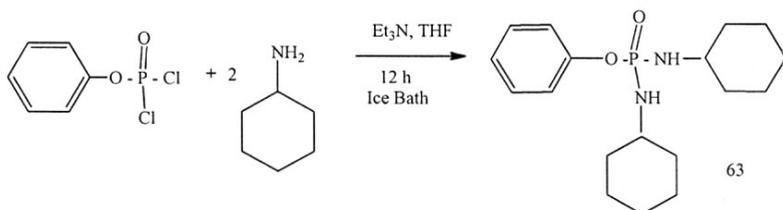
Д. Дхрубайоти әріптестерімен бірге [53], жаңа алкил аминофосфонаттарды **60**, соның ішінде, дибутил бутил аминофосфонат (DBVAmP), дигексил гексил аминофосфонат (DHHAmP), диоктил октил аминофосфонат (DOOAmP) және бір циклді аминофосфонат – дициклогексил циклогексил аминофосфонаттарын (DcyCyAmP) Атертон-Тодд реакциясының көмегімен, CCl_4 пен ТЕА қатысында, сәйкес өздерінің Н-фосфонаттарын сәйкес аминдермен әсер ету арқылы синтездеп алды.



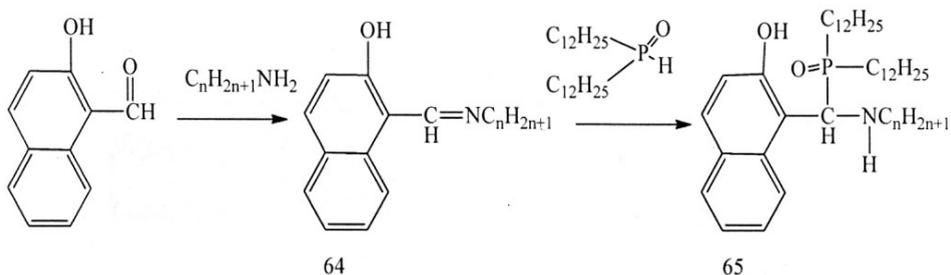
Дифенилциклогексил аминофосфонат (DphCyAmP) **61** және дифенилфенил аминофосфонат (DphPhAmP) **62** сәйкесінше дифенилфосфорилхлоридтің циклогексиламин және фениламиндермен реакцияға түсуі нәтижесінде синтезделді.



Циклогексиламиннің екі эквивалентімен фенолфосфинді дихлоридтің бір эквиваленті реакцияласуынан, монофенил дициклогексил аминофосфонат (MphDCyAmP) **63** түзілді.

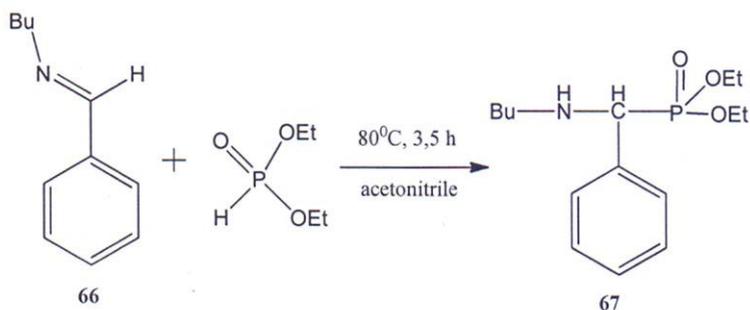


Жаңа биологиялық белсенді қосылыстарды синтездеу мақсатында, орынбасқан нафталдегидтің аминмен реакциясы зерттелінді. До-, тетра-, гекса-, октадекан-1-аминдердің 2-гидрокси-1-нафталдегидпен конденсациясы азотиндердің **64** қатарын түзді. Бұл қосылыстардың дидодецилфосфиноксидпен келесі реакциясы α -аминофосфонаттарды **65** береді [54]:



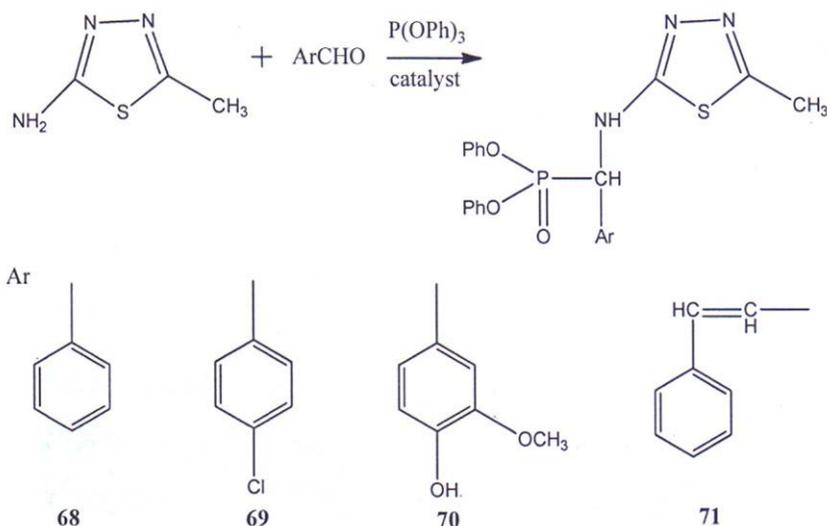
Синтезделген заттар адамзат пен жануарлардың патогенді микрофлорасынан да жоғары антибактериалдық және вирусқа қарсы белсенділік көрсететіні анықталды.

DEP молекуласының N-бензилиден (бутил) аминмен қосылу реакциясы 80°C температурада, ацетонитрил қатысында жүріп, реакция соңында диэтил ((бутиламино)(фенил) метил)фосфонат **67** синтезделді.



Пудовик реакциясының көмегімен α -арил- α -аминофосфонаттар мен α -арил- α -аминофосфиноксидтерді еріткіштерсіз, құрамына катализатор кірмейтін MW арқылы синтездеудің оңтайлы жолдары жасалынды [55].

М.А. Мохамед қызметтестерімен бірге [56] құрамына тиадиазол молекуласы кіретін жаңа α -аминофосфонаттар **68-71** 2-амино-5-метил-1,3,4-тиадиазолдың сәйкес альдегидтер және трифенилфосфиттермен реакцияға түсіп, мыстың (I), (II) валентті координациялық полимері катализатор ретінде қатысуымен синтездеп алды.



Синтезделген α -аминофосфонаттардың **68-71** шығымы 76-89% құрайды. Бұл қосылыстар адамның гепатоцеллюлярлы карцином жасушаларына қарсы цитотоксинді эффект көрсететіндігі анықталды. **70** қосылысының қабынуға қарсы белсенділігі жоғарырақ болды. Дегенмен, адамның сүт безінің аденокарциномдарында **68** қосылысы ең күшті қабынуға қарсы белсенділік көрсетті [56].

Осылайша, кейбір жаңа α -аминофосфонаттардың катализатор қатысында және катализатор қолданбай синтездеу жағдайларын қарастырған кезінде, олардың әрқайсысының өзіндік құрылымдар түзумен бірге, сол ерекше құрылымдарға сәйкес түрлі биологиялық қасиеттерге ие болатындығы анықталды. Олардың шығымын арттыру жолындарының нәтижелері де келтірілді.

ӘДЕБИЕТ

[1] Hirschmann R., Smith, A.B., Taylor C.M., Benkovic P.A., Taylor S.D., Yager K.M., Sprengler P.A., Benkovic S.J. Peptide synthesis catalyzed by an antibody containing a binding site for variable amino acids // *Science*. – 1994. – 265. – P. 234-237.

[2] Allen M.C., Fuhrer W., Tuck B., Wade R., Wood J.M. Renin inhibitors. Synthesis of transition-state analog inhibitors containing phosphorus acid derivatives at the scissile bond // *J. Med. Chem.* – 1989. – 32. – P. 1652-1661.

[3] Logusch E.W., Walker D.M., McDonald J.F., Leo G.C., Franz, J.E. Synthesis of α - and γ -alkyl-substituted phosphinothricins: Potent new inhibitors of glutamine synthetase // *J. Org. Chem.* – 1988. – 53. – P. 4069-4074.

[4] Giannousis P.P., Bartlett P.A. Phosphorus amino acid analogs as inhibitors of leucine-aminopeptidase // *J. Med. Chem.* – 1987. – 30. – P. 1603-1609.

[5] Emgenbroich M., Wulff G. A new enzyme model for enantioselective esterases based on molecularly imprinted polymers // *Chem. Eur. J.* – 2003. – N 9. – P. 4106-4177.

[6] Senten K., Danie L., Var der Veken P., De Meester I., Lambeir A.M., Scharpe S., Haemers A., Augustyns K. Rapid parallel synthesis of dipeptide diphenylphosphonate esters as inhibitors of dipeptidyl peptidases // *J. Comb. Chem.* – 2003. – N 5. – P. 336-344.

[7] Stowasser B., Budt K.H., Li J.Q., Peyman A., Ruppert D. New hybrid transition state analog inhibitors of HIV protease with peripheral C_2 -symmetry // *Tetrahedron Lett.* – 1992. – N 33. – P. 6625-6628.

[8] Patel D.V., Rielly-Gauvin K., Ryono D.E. Preparation of peptidic α -hydroxyphosphonates a new class of transition state analog renin inhibitors // *Tetrahedron Lett.* – 1990. – N 31. – P. 5587-5590.

[9] Beers S.A., Schwender C.F., Loughney D.A., Malloy E., Demarest K., Jordan J. Phosphatase inhibitors-III. Benzylaminophosphonic acids as potent inhibitors of human prostatic acid phosphatase // *Bioorg. Med. Chem.* – 1996. – N 4. – P. 1693-1701.

[10] Burke T.R., Barchi J.J., George C., Wolf G., Shoelson S.E., Yan X. Conformationally constrained phosphotyrosylmimetics designed as monomeric src homology 2 domain inhibitors // *J. Med. Chem.* – 1995. – N 38. – P. 1386-1396.

[11] Atherton F.R., Hassall C.H., Lambert R.W. Synthesis and structure-activity relationships of antibacterial phosphonopeptides incorporating (1-aminoethyl)phosphonic acid and (aminomethyl)phosphonic acid // *J. Med. Chem.* – 1986. – N 29. – P. 29-40.

[12] Lejczak B., Kafarski P., Sztajer H., Mastalerz P. Antibacterial activity of phosphonodipeptides related to alafosfalin // *J. Med. Chem.* – 1986. – N 29. – P. 2212-2217.

[13] Grembecka J., Mucha A., Cierpicki T., Kafarski P. The most potent organophosphorus inhibitors of leucine aminopeptidase. Structure-based design, chemistry and activity // *J. Med. Chem.* – 2003. – N 46. – P. 2641-2655.

[14] Moore J.D., Sprott K.T., Hanson P.R. Conformationally constrained α -boc-aminophosphonates via transition metal-catalyzed/curtius rearrangement strategies // *J. Org.Chem.* – 2002. – 67. – P. 8123-8129.

[15] Liu W.S., Rogers C.J., Fisher A.J., Toney M.D. Aminophosphonate inhibitors of dialkylglycine decarboxylase: Structural basis for slow binding inhibition // *Biochemistry.* – 2002. – N 41. – P. 12320-12328.

[16] Huang J., Chen R. An overview of recent advances on the synthesis and biological activity of α -aminophosphonic acid derivatives // *Heteroatom. Chem.* – 2000. – N 11. – P. 480-492.

[17] Maier L., Diel P.J. Organic phosphorus compounds 941 preparation, physical and biological properties of amino-arylmethylphosphonic and phosphonous acids // *Phosphor. Sulfur Silicon.* – 1991. – Vol. 57. – P. 57-64.

[18] Yager K.M., Taylor C.M., Smith A.B. III Asymmetric synthesis of α -aminophosphonates via diastereo selective addition of lithium diethyl phosphite to chelating imines // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – Vol. 116. – P. 9377-9378.

[19] Bhadury P.S., Zhang Y.P., Zhang S., Song B.A., Yang S., Hu D.Y., Chen Z., Xue W., Jin L.H. An effective route to fluorine containing asymmetric alpha-aminophosphonates using chiral bronsted acid catalyst // *Chirality.* – 2009. – Vol. 21. – P. 547-557.

[20] Weiming X., Sha Zh., Song Y., Lin-Hong J., Pinaki S.B., De-Yu H., Yuping Zh.. Asymmetric synthesis of α -aminophosphonates using the inexpensive chiral catalyst 1,1'-binaphthol phosphate // *Molecules.* – 2010. – Vol. 15. – P. 5782-5796.

[21] Матвеева Е.Д., Подругина Т.А., Присяжной М.В., Зефиоров Н.С. Аминокислоты в каталитическом синтезе α -аминофосфонатов // *Вест. Моск. Сер. 2. Химия.* – 2007. – Т. 48, № 5. – С. 333-334.

[22] Махаева Г.Ф., Лушкина С.В., Серебрякова О.Г., Аксиненко А.Ю., Горева Т.В., Ричардсон Р.Дж., Мартынов И.В. Кинетика и механизм ингибирования сериновых эстераз фторсодержащими карбэтокси-1-аминофосфонатами // *Доклады Акад. наук.* – 2013. – Т. 451, № 4. – С. 458-461.

[23] Вагапова Л.И., Шарафутдинова Д.Р., Базанова О.Б., Воронина Ю.К., Криволапов Д.Б., Бурилов А.Р., Ризванов И.Х., Пудовик М.А. Синтез и строение фосфорилированных ацеталей // *Журнал общей химии.* – 2014. – Т. 84, вып. 2. – С. 298-303.

[24] Вагапова Л.И., Амирова Л.Р., Бурилов А.Р., Пудовик М.А. Новые α -аминофосфонаты, содержащие ацетальную группу, в реакции с 2-метилрезорцином // *Журнал общей химии.* – 2016. – Т. 86, вып. 3. – С. 532-535.

[25] Вагапова Л.И., Амирова Л.Р., Бурилов А.Р., Пудовик М.А., Сняшин О.Г. Синтез и строение новых фосфорилированных β -, γ -аминоацеталей, содержащих пространственно затрудненную фенольную группу // *Журнал органической химии.* – 2015. – Т. 51, вып. 9. – С. 1294-1297.

[26] Namadi H., Norouzi M. SO₃H-functionalized magnetic Fe₃O₄ nanoparticles as an efficient and reusable catalyst for one-pot synthesis of α -amino phosphonates // *Journal of Chemical Sciences.* – 2018. – P. 1530.

[27] Hazeri N., Maghsoodlou M.T., Habibi-Khorassani S.M., Aboonajmi J., Lashkari M., Sajadikhah S.S. A green protocol for one-pot three-component synthesis of α -amino phosphonates catalyzed by succinic acid // *Res. Chem. Intermed.* – 2014. – 50. – P. 1781.

[28] Hosseini M., Roosta S.A. Synthesis of 2-amino-4*h*-chromen-4-ylphosphonates via C-P bond formation catalyzed by nano-rods ZnO under solvent-free condition // *Combinatorial Chemistry and High Throughput Screening.* – 2014. – 17. – P. 47-52.

[29] Баяндина Е.В., Давыдова Е.Ю., Абаскалова М.А., Мусин Р.З., Альфонсов А.В. Новое направление в реакции диалкилхлорфосфитов с солями бензилиденаминокислот. Прямой синтез аминофосфонатов из изоструктурных бензилиденаминокислот // *Известия Академии наук. Серия химическая.* – 2005. – № 6. – С. 1449-1451.

[30] El-Refaie S.K., Mohamed M.A., Saad-Allah Kh.M. Synthesis and antimicrobial activity of α -aminophosphonates containing chitosan moiety // *Arabian Journal of Chemistry.* – 2015. – 8. – P. 427-432.

- [31] Reddy C.B., Kumar K.S., Kumar M.A., Reddy M.N., Krishna B.S., Naveen M., Arunasree M.K., Reddy C.S., Raju C.N., Reddy C.D. PEG-SO(3)H catalyzed synthesis and cytotoxicity of α -aminophosphonates // *J. Med. Chem.* – 2012. – 47. – P. 553.
- [32] Kukhar V.P., Hudson H.R. Aminophosphonic and aminophosphinic acids // *Chemistry and biological activity*. Chichester: Wiley. – 2000. – P. 579-621.
- [33] Bhagat S., Chakraborti A.K. Zirconium (IV) compounds as efficient catalysts for synthesis of alpha-aminophosphonates // *J. Org. Chem.* – 2008. – 73. – P. 6029-6032.
- [34] Torbati M.T., Eshghi H., Rounaghi S.A., Shiri A., Mirzaei M. Synthesis, characterization and application of nitrogen-sulfur-doped carbon spheres as an efficient catalyst for the preparation of novel α -aminophosphonates // *Iranian Chemical Society*. – 2017. – P. 1971-1982.
- [35] Zhan Z., Yang R. Microwave-assisted one-pot synthesis of α -amino phosphonates via three component coupling on a silica gel support // *J. Chem. Lett.* – 2005. – 34. – P. 1042.
- [36] Mucha A., Kafarski P., Berlicki L. Remarkable potential of the α -aminophosphonate/phosphinate structural motif in medicinal chemistry // *J. Med. Chem.* – 2011. – 54. – P. 5955-5980.
- [37] Atherton F.R., Hassall C. H., Lambert R.W. Synthesis and structure-activity relationships of antibacterial phosphonopeptides incorporating (1-aminoethyl)phosphonic acid and (aminomethyl)phosphonic acid // *J. Med. Chem.* – 1986. – Vol. 29, N 1. – P. 29-40.
- [38] Allen M.C., Fuhrer W., Tuck B., Wade R.W. Renin inhibitors. Synthesis of transition-state analogue inhibitors containing phosphorus acid derivatives at the scissile bond // *J. M. J. Med. Chem.* – 1989. – 32. – P. 1652-1661.
- [39] Liu W., Rogers C.J., Fisher A.J., Toney M.D. Aminophosphonate inhibitors of dialkylglycine decarboxylase: Structural basis for slow binding inhibition // *Biochemistry*. – 2002. – 41. – P. 12320-12328.
- [40] Kafarski P., Lejczak B. Aminophosphonic acids of potential medical importance // *Curr. Med. Chem. Anti-cancer agents*. – 2001. – 1. – P. 301-312.
- [41] Jin L.H., Song B.A., Zhang G.P., Xu R.Q., Zhang, S.M., Gao X.W., Hu D.Y., Yang S. Synthesis, structure, and bioactivity of N'-substituted benzylidene-3, 4, 5-trimethoxybenzohydrazide and 3-acetyl-2-substituted phenyl-5-(3, 4, 5-trimethoxyphenyl)-2, 3-dihydro-1, 3, 4-oxadiazole derivatives // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2006. – 16. – P. 5036-5040.
- [42] Kudzin Z.H., Kudzin M.H., Drabowicz J., Stevens C. V. Aminophosphonic acids - phosphorus analogues of natural amino acids. Part 1: Syntheses of α -aminophosphonic acids // *Curr. Org. Chem.* – 2011. – 15. – P. 2015-2071.
- [43] Orsini F., Sello G., Sisti M. Aminophosphonic acids and derivatives. synthesis and biological applications // *Curr. Med. Chem.* – 2010. – 17. – P. 264-289.
- [44] Naydenova E., Troev K., Topashka-Ancheva, M., Hagele G., Ivanov I., Kril A. Synthesis, cytotoxicity and clastogenicity of novel α -aminophosphonic acids // *Amino Acids*. – 2007. – 33. – P. 695-702.
- [45] Naydenova E.D., Todorov P.T., Troev K.D. Recent synthesis of aminophosphonic acids as potential biological importance // *Amino Acids*. – 2010. – 33. – P. 23-30.
- [46] Flors V., Miralles C., Gonzalez-Bosch C., Carda M., Garcia-Agustin P. Induction of protection against the necrotrophic pathogens *Phytophthora citrophthora* and *Alternaria solani* in *Lycopersicon esculentum* Mill. by a novel synthetic glycoside combined with amines // *Physiol. Mol. Plant P.* – 2003. – 63. – P. 151.
- [47] Lamberth C., Kempf H.J., Kriz M. Synthesis and fungicidal activity of N-2-(3-methoxy-4-propargyloxy)phenethyl amides. Part 3: stretched and heterocyclic mandelamide oomycetocides // *Pest Manag. Sci.* – 2007. – 63. – P. 57-62.
- [48] Jennings L.D., Rayner D.R., Jordan D.B., Okonya J.F., Basarab G.S., Amorose D.E., Anaclerio B.M., Lee J.K., Schwartz D.B., Whitmore K.A. Cyclobutane carboxamide inhibitors of fungal melanin: Biosynthesis and their evaluation as fungicides // *Bioorg. Med. Chem.* – 2000. – 8. – P. 897-907.
- [49] Navickiene H.M., Miranda J.E., Bortoli S.A., Kato M.J., Bolzani V.S., Furlan M. Toxicity of extracts and isobutyl amides from *Piper tuberculatum*: potent compounds with potential for the

control of the velvet bean caterpillar, *Anticarsia gemmatalis* // Pest Manag. Sci. – 2007. – 63. – P. 399-403.

[50] Huang X.C., Wang M., Pan Y.M., Yao G.A., Wang H.S., Tian H.A., Zhang Y. Synthesis and antitumor activities of novel thiourea α -aminophosphonates from dehydroabietic acid // Eur. J. Med. Chem. – 2013. – Vol. 69. – P. 508-520.

[51] Ye M.Y., Yao G.Y., Wei J.C., Pan Y.M., Liao Z.X., Wang H.S. Synthesis and antitumor activities of novel α -aminophosphonate derivatives containing an alizarin moiety // Int. J. Mol. Sci. – 2013. – 14. – P. 9424.

[52] Damiche R., Chafaa S. Synthesis of new bioactive aminophosphonates and study of their antioxidant, anti-inflammatory and antibacterial activities as well the assessment of their toxicological activity // Journal of Molecular Structure. – 2017. – 1130. – P. 1009-1017.

[53] Das Dh., Brahmananda C.V., Sivaraman N., Sivaramakrishna A., Vijayakrishna K. Synthesis and extraction behavior of alkyl and cyclic aminophosphonates towards actinides // Inorganica Chimica Acta. – 2018. – 482. – P. 597-604.

[54] Galkina I.V., Khayarov K.R., Davletshin R.R., Gaynullin A.Z., Gerasimov A.V., Shulaeva M.P. The Pudovik reaction: the synthesis of bioactive α -aminophosphonates with long alkyl chains // J. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. – 2019. – Vol. 194, I 4-6. – P. 463-466.

[55] Balint E., Tajti A., Adam A., Csontos I., Karaghiosoff K., Czugler M., Abranyi-Balogh P. The synthesis of α -aryl- α -aminophosphonates and α -aryl- α -aminophosphine oxides by the microwave-assisted Pudovik reaction. Beilstein // J. Org. Chem. – 2017. – Vol. 13. – P. 76-86.

[56] Mohamed M.A., El-Refaie K., Ahmed S.B., Abeer A.Kh., Mohammed A.E. Antioxidant and anticancer activities of α -aminophosphonates containing thiadiazole moiety // J. Saudi Chemical Society. – 2018. – Vol. 22. – P. 34-41.

Резюме

А. Б. Қалдыбаева, А. Е. Малмакова, В. К. Ю, К. Д. Пралиев

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ α -АМИНОФОСФОНАТОВ

В статье представлен литературный обзор результатов исследований по синтезу некоторых α -аминофосфонатов и их биологических свойств, а также обсуждаются основы синтеза некоторых α -аминофосфонатов с использованием реакций Кабачника-Филдса, Манниха, Михаэлиса-Беккера, Арбузова, Тодда-Атертона и Пудовика. Почти все реакции были проведены с использованием трехкомпонентных систем.

Ключевые слова: синтез, α -аминофосфонаты, биологическая активность, трехкомпонентные системы.

Summary

A. B. Kaldybayeva, A. Ye. Malmakova, V. K. Yu, K. D. Praliyev

SYNTHESIS AND BIOLOGICAL PROPERTIES OF SOME α -AMINOPHOSPHONATES

The article presents a literature review of the results of studies on the synthesis of certain α -aminophosphonates and their biological properties, and also discusses the basics of the synthesis of some α -aminophosphonates using the reactions of Kabachnik-Fields, Mannich, Michaelis-Becker, Arbuzov, Todd-Atherton and Pudovik. Almost all reactions were carried out using ternary systems.

Key words: synthesis, α -aminophosphonates, biological activity, three-component systems.

Т. В. ХАРЛАМОВА

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

**ПРОГРЕСС МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ:
ОТ ОТКРЫТИЯ ЭЛЕКТРОНА ДО ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОТЕОМА**
Сообщение 1.
**Предпосылки зарождения метода масс-спектрометрии
и создание первого спектрографа парабол**

Аннотация. На сегодняшний день масс-спектрометрия добилась впечатляющих успехов и значительных достижений в различных сферах человеческой деятельности. Она стала важным инструментом практически во всех областях естественных наук, промышленности, медицине, сельском хозяйстве. Масс-спектрометрия имеет длинную и интересную историю и сыграла важную роль во многих научных открытиях и разработках. История развития метода уходит своими корнями в физико-химические исследования природы вещества. Еще в середине XIX века истинные значения масс, размеров и другие характеристики атомов и молекул оставались неизвестными. Толчком к развитию метода масс-спектрометрии послужило изучение газовых разрядов и последующие эксперименты с газоразрядными трубками, а также исследование поведения образующихся лучей в электрических и магнитных полях, что привело к открытию с начала «катодных лучей», а потом, и положительных «анодных» или «канальных лучей». Эксперименты с «катодными лучами» привели к открытию электрона, что было важнейшим научным достижением, показавшим, что атомы имеют сложное строение. Исследование положительных «канальных лучей» привело к зарождению метода масс-спектрометрии, а его уникальные возможности изложены еще в монографии Дж. Томсона, изданной в 1913 году «Rays of positive electricity and their application in chemical analysis».

Ключевые слова: масс-спектрометр, масс-спектрометрия, масс-спектр.

Введение. В основе метода масс-спектрометрии лежат фундаментальные знания природы вещества и основополагающие физические явления. Его развитию как научного и инструментального метода послужил накопленный научный опыт ученых по разработке теоретических и экспериментальных подходов к определению масс атомов, молекул, ионов, а также их поведению в электрическом и магнитном полях. Зарождению метода способствовали исследования газовых разрядов в середине XIX века, которые привели к открытию Ю. Плюккером (Julius Plücker) «катодных лучей», а впоследствии, и «анодных» или «канальных лучей» О. Гольштейном (Eugen Goldstein). Исследование положительных «канальных лучей» привело к появлению метода масс-спектрометрии, рождение которого приписывают физику Дж. Дж. Томсону (Joseph John Thomson). Прогресс в исследовании «канальных лучей» привел к разработке в 1907 году грубого «масс-спектрографа», названного параболическим спектрографом или спектрографом парабол (parabola spectrograph). С этого момента начинается развитие, как приборного

оснащения метода, так и областей его прикладного использования, что сыграло важную роль во многих научных открытиях и разработках XX века. Уникальные возможности практического использования этого метода изложены Дж. Томсоном в монографии «Rays of positive electricity and their application in chemical analysis», изданной в 1913 году.

Развитие атомистических представлений и предпосылки создания метода. Развитие атомистических представлений в науке прошло долгий путь [1]. Гипотеза о том, что все вещества состоят из мельчайших элементарных частиц возникла еще в Древней Греции и получила развитие в трудах Левкиппа, Демокрита и Эпикура (5-3 вв. до н. э.) [1-6]. Именно Демокрит назвал неделимые частицы атомами. Он считал, что «... ничего не существует, кроме атомов и пустого пространства. Атомы бесконечны в числе и бесконечно различны по форме» [3]. Дальнейшее развитие представлений об атомах выработались значительно позже, в результате развития физики и химии, базирующихся на научном эксперименте [4-9].

В начале XVII века в защиту атомизма выступил Френсис Бэкон (Francis Bacon), который являлся сторонником экспериментального естествознания. Позднее, идея атомистики была заложена в работах Р. Бойля (Robert Boyle) [10], который использовал ее как основу своих химических представлений и объяснения химических процессов соединением и разъединением атомов. Идеи Р. Бойля поддержал М.В. Ломоносов. Как указывает историк науки Н.А. Фигуровский, основные концепции, которые принимал М.В. Ломоносов, были следующими: атомно-молекулярной теории строения вещества; кинетической теории материи; принципа сохранения вещества и движения [7]. Важную роль атомистика играла в работах И. Ньютона.

Начиная с конца XVIII века, в результате быстрого развития химии, была заложена основа количественных аспектов атомистического учения, которая нашла отражение в трудах А. Лавуазье (Antoine Laurent de Lavoisier), Ж. Пруста (Joseph Louis Proust), Дж. Дальтона (John Dalton) и других ученых [4-11]. А. Лавуазье принадлежит формулировка закона сохранения масс, которая гласит, что «суммарная масса продуктов реакции полностью равна массе использованных реагентов». Ж. Пруст смог доказать постоянство состава чистых химических соединений и сформулировать закон, состоящий в том, что «всякое чистое вещество имеет фиксированный набор и соотношение входящих в его молекулы элементов». Дж. Дальтон сформулировал закон кратных отношений (1803 г.), ввел понятие атомного веса и дал оценки атомных весов некоторых элементов. Создание атомистической теории Дальтона и формулировка основных постулатов атомистики, которую он развил в своей книге «Новая система химической философии», изданной в 1808 году, послужило мощным прорывом к теоретическому обоснованию эмпирических данных. Я. Берцелиус (Jacob Berzelius) рассматривал теорию Дальтона как величайшее открытие, а научным достижением Дальтона – введение им в химию атомных масс химических элементов. Работы Берцелиуса внесли существенный вклад в разработку новой химической

символики. Ж. Гей-Люссаком был установлен закон объемных отношений (1808 г.), атомистическую интерпретацию которого дал позже А.Авогадро (Amadeo Avogadro). Авогадро принадлежит представление о молекуле, как состоящей из атомов наименьшей частице вещества, способной к самостоятельному существованию. Он предположил, что в равных объемах любых газов при одних и тех же условиях заключается одинаковое число молекул (закон Авогадро). В 1811 году он написал статью «Очерк метода определения относительных масс элементарных молекул тел и пропорций, согласно которым они входят в соединения», в которой он изложил два основных положения, составляющих фундамент его теории. Молекулярная гипотеза Авогадро не была принята большинством физиков и химиков первой половины XIX века в виду того, что ученые-современники не могли отчетливо понять различия между атомом и молекулой. Уи. Прауту (William Prout) принадлежит гипотеза о сложном строении атомов химических элементов, а ее историческое значение состоит в том, что она была первой научной гипотезой о сложности строения атома и послужила инициатором работ по точному определению атомной массы химических элементов. Важным историческим событием явился первый Международный конгресс химиков прошедший 1860 году в Карлсруэ [12], на котором благодаря усилиям С. Каниццаро (Stanislao Cannizzaro) стало утверждение атомно-молекулярного учения, были определены понятия атомного веса, а также молекулы и атома, что сыграло основополагающую роль в открытии периодического закона Д.И. Менделеевым [4-9].

Интенсивные исследования проходили и в физической науке. О существовании частиц, являющихся носителями электрического заряда, высказывались ещё в XVIII в [4-9]. Здесь следует отметить деятельность Франклина, который вошел в историю как один из основателей учения об электричестве. Важное значение имела с гипотеза Франклина (Benjamin Franklin) о существовании специфического электрического флюида или электрической жидкости, состоящей из маленьких невесомых частичек. Важным этапом в развитии науки об электричестве являлся переход к количественному описанию электрических явлений. Это было сделано Кулоном [16], который открыл фундаментальный закон взаимодействия электрических зарядов. Последовавшие за тем теоретические работы Гаусса, Лапласа, Пуассона развили этот основной закон природы в ту стройную теорию электростатического поля [13-15]. В начале XIX века представление о дискретной, зернистой структуре электричества было выдвинуто в работах И. Риттер (Johann Wilhelm Ritter) (1801 г.) [16]. В 40-е гг. XIX в. немецкий физик В. Вебер (Wilhelm Eduard Weber) предпринял первую попытку построения электродинамики, основанной на представлении о зернистом строении «электрического флюида» [13-15].

Важное значение имели работы М. Фарадея (Michael Faraday), Р. Клаузиуса (Rudolf Julius Emanuel Clausius), Дж. Максвелла (James Clerk Maxwell), И. Лошмидта (Johann Josef Loschmidt), Ж. Перрена (Jean Baptiste Perrin) и

других ученых [16]. Активным сторонником атомистических представлений являлся Людвиг Больцман (Ludwig Eduard Boltzmann) – основатель статистической механики и молекулярно-кинетической теории.

Однако, несмотря на достигнутые результаты науки XIX века истинные значения масс, размеров и другие характеристики атомов и молекул оставались неизвестными. Прогресс в этой области связан с проведением опытов с газоразрядными трубками и по исследованию поведения образующихся лучей в электрических и магнитных полях.

Опыты с газоразрядными трубками и исследование свойств «катодных лучей». Для исследователей в XIX веке чрезвычайно перспективным направлением было исследование газовых разрядов. Одним из первых ученых, исследовавших газовый разряд был М. Фарадей (Michael Faraday). В 1837-1838 гг. он исследовал различные виды разрядов в газах и изучал разряд при пониженном давлении. Он писал: «Результаты, связанные с различными явлениями положительного и отрицательного заряда, повлияют на теорию электричества сильнее, чем мы теперь думаем» [17]. Важное значение исследованию газового разряда придавал и Д. Максвелл (James Clerk Maxwell), который говорил: «... Явления электрического разряда чрезвычайно важны, и когда они будут лучше поняты, они прояснят природу электричества» [17]. Результаты исследований газовых разрядов легли в основу важнейших открытий физической науки [13-16].

Прогресс в этом направлении наметился после изобретения Г. Гейслером (Johann Heinrich Wilhelm Geißler) специальных стеклянных вакуумированных трубок и появления ртутного вакуумного насоса (1855 г.), а в последствии и диффузионного насоса, позволяющего вакуумировать системы под давлением порядка 10^{-5} Торр и сделавшего возможным получение хорошего вакуума [14]. Последующие экспериментальные исследования в этом направлении были осуществлены Ю. Плюккером, В. Гитторфом, У. Круксом, О. Гольштейном, А. Шустером и др. учеными [16].

Опыты Ю. Плюккера (Julius Plücker) привели к открытию в 1858 году невидимых «катодных лучей» [18,19], название которым позже ввел немецкий физик О. Гольштейн (Eugen Goldstein) [20]. Откачивая из трубки газ с использованием воздушного насоса, в котором роль поршня выполнял столб ртути, он обнаружил свечение возле катода, которое имело тенденцию к расширению при увеличении разряджения, а также наблюдал свечение трубки вблизи катода. Он также исследовал действие магнита на различные части разряда.

Катодные лучи наблюдал в 1869 году и ученик Ю. Плюккера И.В. Гитторф (Johann Wilhelm Hittorf), который впоследствии описал их свойства и доказал прямолинейность их распространения по тени тел помещенных в это свечение. В 1869 году Гитторф обнаружил отклонение лучей в магнитном поле, а в 1884 году показал, что нагревание отрицательного электрода облегчает разряд в вакууме [17]. Явление флуоресценции стекла трубки, в которой происходит разряд и который наблюдали Ю. Плюккер и И. Гитторф, объяс-

нил в 1871 г. Кромвель Флитвуд Варли (Cromwell Fleetwood Varle), как следствии соударения со стенками некоторых агентов, вылетающих с катода и высказал ионную гипотезу катодных лучей.

Исследованию катодных лучей посвящены и работы выдающегося английского физика У. Крукса (William Crookes) [16], который показал, что основой электрического разряда в вакууме является поток заряженных частиц, исходящих из отрицательного электрода (1873 г.). В более поздних исследованиях Крукс повторил исследования по изучению «катодных лучей», добившись значительно большего разрежения в трубках, благодаря улучшенной конструкции ртутного насоса с давлением 10^{-3} мм рт.ст., которым он придавал самую различную форму, и которые в последствии получили название «круксовых трубок». Введя в трубку радиометр, он наблюдал его вращение, когда он оказывался на пути катодного пучка, что позволило ему сделать вывод, что катодные лучи обладают механическим действием. После того, как Крукс поместил в трубку металлический крест он увидел на флуоресцирующем стекле тень и пришел к выводу, что катодные лучи распространяются внутри трубки прямолинейно. Приблизив магнит к тонкому пучку катодных лучей, прошедших сквозь щель, он обнаружил, что флуоресцирующее пятно сместилось, что привело его к заключению, что магнитное поле искривляет катодные лучи. Крукс считал, что катодные лучи это «лучистая материя», и предлагал назвать его «четвертым состоянием вещества», которое «ни жидко, ни твердо, ни газообразно». В 1874 г. Уильям Крукс выступил в Шеффилде с докладом «Лучистая материя или четвертое состояние вещества». Он говорил: «При изучении этого четвертого состояния вещества создается представление, что мы имеем, наконец, в своем распоряжении «окончательные» частицы, которые мы с полным основанием можем считать лежащими в основе Вселенной» [21]. В своем докладе ученый выдвинул гипотезу, суть которой состояла в том, что «катодные лучи» – поток частиц, движущихся с огромной скоростью и заряженных отрицательным электричеством [13,14,17].

Изучением «катодных лучей» занимался и О. Гольштейна (Eugen Goldstein) [16] приписывая им волновые свойства (волновая гипотеза Гольштейна). В 1876 году показал, что они распространяются прямолинейно и испускаются перпендикулярно к поверхности катода, в 1880 г. он обнаружил их отклонение в магнитном поле, в 1882 г. – их диффузное отражение от анода, а в 1895-1898 гг. – свечение солей под действием катодных лучей [13,14,17,20].

Следует отметить и работы А. Шустера (Franz Arthur Friederich Schuster) [16], который изучал прохождение тока через газы и доказал, что проводимость газа обусловлена его ионами. При исследовании отклонения «катодных лучей» в магнитном поле в 1884 г. он пришел к выводу, что отношение заряда к массе составляющих их частиц можно определить по отклонению лучей в магнитном поле, а также позднее, в 1890 г., установил верхний и нижний пределы этого соотношения [22,23]. Однако, он не сделал верных

выводов из своих экспериментов и продолжал считать «катодные лучи» потоком заряженных атомов или молекул газа.

С целью опровергнуть корпускулярную природу «катодных лучей» опыты с катодными лучами поставил и немецкий физик Генрих Герц (Heinrich Rudolf Hertz) [16]. Так, в одном из экспериментов он показал, что «катодные лучи» могут проникать через тонкие металлические листочки золота и алюминия. Также он заметил, что в другом опыте «катодные лучи» не отклоняются под действием электрического поля (1883 г.). Исследования Герца были продолжены году Ф. Ленардом (Philipp Eduard Anton von Lenard) [16], который занимался изучением способности «катодных лучей» проникать через тонкие слои металлов, особенно после изобретения в 1892 году разрядных трубок, названных его именем, а также «окошечка» Ленарда. Это «окошечко» было сконструировано из тонкой алюминиевой фольги и он закрыл им небольшое отверстие на конце катодной трубки, сохраняя при этом в трубке вакуум. В результате эксперимента он показал, что катодные лучи можно выводить наружу из трубки [13-15].

В 1895 году, Жан Перрен (Jean Baptiste Perrin) продемонстрировал результаты своего эксперимента. Он поместил внутри разрядной трубки против катода закрытый металлический цилиндр с небольшим отверстием против катода на расстоянии 10 см от него и соединил цилиндр с электрометром. При работающей трубке пучок «катодных лучей» проникал в цилиндр, причем цилиндр всегда оказывался заряженным отрицательно. Для доказательства, что «катодные лучи» переносят отрицательный заряд он отклонял их магнитным полем таким образом, чтобы они не попали в цилиндр, а измерение заряда цилиндра показывала, что цилиндр был нейтральным. Это послужило основанием сделать вывод, что «катодные лучи» – это отрицательно заряженные частицы, и их материальная природа представляется значительно более вероятной, чем волновая [17].

В течение длительного периода ученые не могли прийти к пониманию природы «катодных лучей». Молекулярной гипотезе о природе «катодных лучей», которую поддерживали ученые Варлей (в 1871 г.), У. Крукс (в 1879 г.) и другие английские физики, противостояла волновая гипотеза, которая была поддержана немецкими учеными Видеманом, Гольдштейном, Герцем и Ленардом. Однако волновая гипотеза была несовместима с фактом отклонения «катодных лучей» магнитом, потому что на световые волны магнитное поле не действует. Сторонники волновой теории утверждали, что катодом могут испускаться отрицательно заряженные частицы, но они не соглашались с тем, что именно эти частицы и являются катодными лучами. Приверженцы корпускулярной гипотезы не могли объяснить ряда явлений, например, обнаруженного в 1892 г. эффекта прохождения катодных лучей через тонкую алюминиевую фольгу. Несмотря на накопленные данные о свойствах «катодных лучей» оставался нерешенным вопрос о их природе, что требовало дополнительных экспериментальных данных.

Опыты Дж. Дж. Томсона с «катодными лучами» и открытие электрона. После успешных экспериментов Томсона по исследованию электропроводности газов, изучению действия рентгеновских лучей на разряд в газе, по ионизации и его теоретическому объяснению, он обратил свое внимание на изучение природы «катодных лучей» [24]. Эксперименты с катодными лучами явились продолжением его экспериментов с газами, через которые пропускался электрический разряд. В книге 1903 года «Прохождение электричества через газ» он писал: «Изучение электрических свойств газов, по-видимому, представляет наиболее обещающее поле для исследования природы электричества и строения материи...» [14, с. 109].

Дж. Томсон повторяет, в несколько усовершенствованном виде, опыт Ж. Перрена и получает аналогичный результат, что «катодные лучи» несут отрицательный заряд, а направление отклонения лучей подтверждало, что они представляют собой отрицательно заряженные частицы (рисунок 1). Он поместил цилиндр Перрена не перед катодом, а сбоку. В результате эксперимента поднесенный магнит искривлял катодные лучи так, чтобы они попадали в отверстие цилиндра, цилиндр заряжался отрицательно и одновременно смещалось флуоресцирующее пятно на стекле; заряд оказывался неотделимым от лучей.

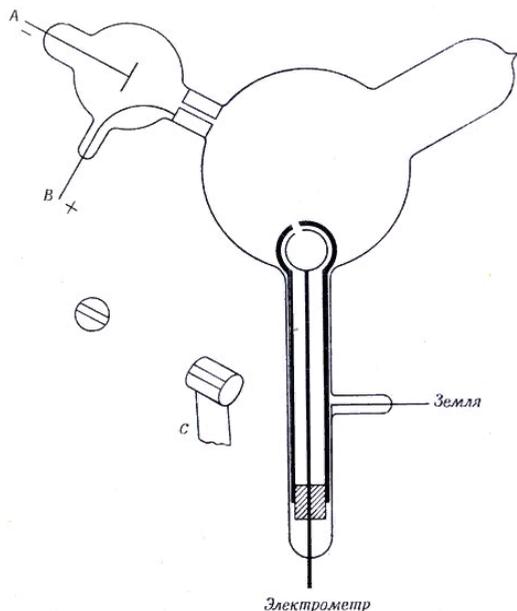


Рисунок 1 – Вариант трубки Перрена, используемый в экспериментах Дж. Томсоном [25]

«Катодные лучи», выходящие из катода А и ограниченные металлической диафрагмой, попадают на стенки трубки, вызывая ее флуоресценцию.

Если их отклонить магнитом так, чтобы они попали в отверстие цилиндра, то цилиндр зарядится отрицательно. Однако открытым оставался вопрос о том, что представляют эти частицы: молекулу, атом или еще более мелкую частицу. Определив качественную природу лучей, необходимо было также дать им точную количественную характеристику.

Действие магнитного поля на «катодные лучи» было обнаружено многими исследователями, однако выводы и заключения в отношении действия электрического поля у ученых вызывали разногласия. «Исследования, которые привели к открытию электрона, – писал позже Томсон в своих воспоминаниях, – начались с попыток объяснения расхождения поведения катодных лучей под действием магнитных и электрических сил». В последствие, Дж. Томсон показал, что это расхождение обусловлено низкой техникой откачки газа и связано с тем, что остатки ионизированного газа нейтрализуют влияние внешнего электрического поля. Важный шаг к открытию электрона связан также с обнаружением такого явления как фотоэлектронный эффект, исследованием которого занимались Г. Герц, А. Столетов, В. Гальвакс, А. Риги, Ф. Ленард и др. [13-16].

С 1895 г. Джозеф Джон Томсон в Кавендишской лаборатории Кембриджского университета начинает количественное изучение отклонения «катодных лучей» в электрических и магнитных полях работая с трубкой Гейсслера. Если катодные лучи представляют собой отрицательно заряженные частицы, то законы электродинамики требуют, чтобы они отклонялись в электростатическом поле. Первоначальны трудности в этом эксперименты были вызваны недостаточным вакуумом, однако последующие попытки, на сконструированной Томсоном трубке, показали отклонение катодных лучей, что подтвердило, что они представляют собой отрицательно заряженные частицы. Таким образом, ему удалось установить, что неудачи в опытах Г. Герца в опыте с «катодными лучами», которые не отклоняются под действием электрического поля, были связаны с недостаточным вакуумом. Установка Томсона представляла трубку, внутри которой были укреплены две металлические пластинки, соединенные с полюсами батареи. Пучок лучей пропускаться между этими пластинками и наблюдался на экране трубки. Томсон усовершенствовал технику откачки и получил заметные отклонения катодного пучка электрическим полем (рисунок 2). Трубка Томсона с впаянными в нее пластинками конденсатора стала прообразом современной электронно-лучевой трубки. Следующий шаг – определение скорости и удельного заряда «катодных лучей».

Основываясь на опыте А. Шустера, который определил соотношение заряда к массе (e/m) по отклонению «катодных лучей» в магнитном поле, он начинает исследования для более точного определения этого соотношения с использованием магнитного и электрического полей. Первый набор результатов основывался исключительно на отклонениях, создаваемых магнитным полем, и включал отдельные измерения количества электричества, переносимого частицами, их кинетической энергии и радиуса кривизны их пути.

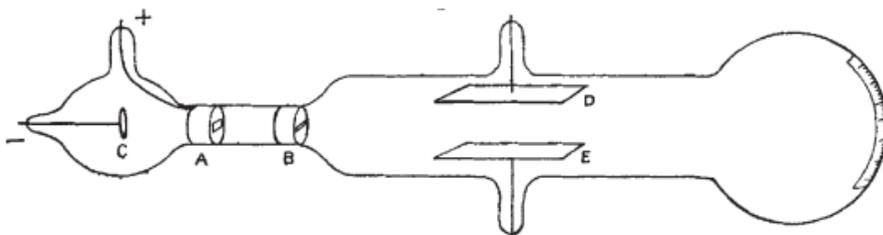


Рисунок 2 – Трубка, используемая в экспериментах Дж. Томсоном с «катодными лучами» для определения значения e/m и представленная в работе, опубликованной в журнале «Philosophical Magazine» в 1897 г. [25]:
 А – анод, С – катод, В – щель, D, E – параллельные алюминиевые пластины (длина 5 см, ширина 2 см) на расстоянии 1–5 см друг от друга

Томсон начинает проводить эксперименты с одновременным действием электрического и магнитного полей, а также меняя величину этих полей так, чтобы они компенсировались, катодные лучи не отклонялись и создаваемое на стекле светящееся пятно не смещалось [21]. Для определения скорости частиц Томсон помещает в трубку две пластины, между которыми создается электрическое поле, а его силовые линии перпендикулярны линиям магнитной индукции и направлению движения ионов. При значениях разности потенциалов, при котором выполняется условие, что сила, действующая со стороны электростатического поля равна силе со стороны магнитного поля, то есть $F_3 = F_M$, можно определить скорость ионов [17].

Электрическая сила вычисляется как произведение заряда частицы на напряжённость электрического поля; магнитная сила вычисляется как произведение этого заряда на скорость частицы и на индукцию магнитного поля (пусть угол между векторами скорости и индукции составляет 90°). Тогда получаем $eE = evB$, а скорость движения заряженной частицы v вычисляется, как отношение напряжённости электрического поля E к индукции магнитного поля B , то есть $E = vB$, значит $v = E/B$.

Опыты Дж. Томсона показали, что скорость частиц возрастает по мере увеличения разряда в трубке и что она достаточно больше скорости, приписываемой молекулам остаточного газа в трубке. Помимо этого, скорость зависит от разности потенциалов, которую проходит заряд [21]. Томсон показал, что они движутся значительно медленнее скорости света, из чего следовало, что катодные лучи могут быть только частицами, поскольку любое электромагнитное излучение, включая сам свет, распространяется со скоростью света. Первоначальная величина скорости составила $1/10$ скорости света, а в последствии была уточнена и ее значение было определено как $1/3$ скорости света.

Томсон использовал измерение смещение светящегося пятна при одновременном действии электрического и магнитного полей для определения соотношения e/m . Известно, что сила Лоренца сообщает заряженной частице центростремительное ускорение v^2/r ; тогда:

$$\frac{mv^2}{r} = eVB$$

можно найти значение удельного заряда частицы, т.е. отношение заряда к массе частицы:

$$\frac{e}{m} = \frac{v}{Br} = \frac{E}{B^2 r}.$$

Данные эксперимента по определению соотношения e/m для различных газов, в пределах эксперимента показало, что это отношение оказалось независимым от природы газа в трубке и в тысячу раз большим, чем отношение e/m для водородного иона, которое было полученное из законов электролиза. Если принять, что заряд катодной частицы равен заряду водорода, то масса катодной частицы оказывается в тысячу раз меньше массы атома водорода, самого легкого атома. Этот результат был ошеломляющим. Томсон писал: «... постоянство значений e/m для ионов, составляющих катодные лучи, есть поразительный контраст изменчивости соответствующих величин для ионов, которые несут ток в электролитах... Если мы сравним значение $e/m=7,7 \times 10^6$ для ионов в катодных лучах с соответствующими величинами для ионов, которые несут ток в электролитах, мы придем к очень интересному значению: наибольшее значение e/m приблизительно 10^4 » [17, с. 39]. Значение e/m не зависело от остаточного газа, формы трубки, материала электродов и других физических параметров. Таким образом, соотношение e/m являлось универсальной постоянной. Постоянство отношения e/m указывало на индивидуальные свойства этих частиц. Несколькими годами позже Дж. Томсон дал для e/m значение $1,7 \times 10^7$, сопоставление которого с современным данными $(1,760 \pm 0,002) \times 10^7$ дает представление о точности методов используемых Томсоном [21].

Исследованием этого отклонения в конце XIX века в Европе занимались и другие ученые (см. таблицу) [14]. Независимо от Дж. Томсона, исследования по определению отношения заряда к массе для электрона были проведены немецкими учеными Э. Вихерт (Johann Emil Wiechert) [16] и В. Кауфманом (Walter Kaufmann) [16]. Э. Вихерт показал, что масса этой частицы в 2000-4000 раз меньше массы атома водорода [26], а В. Кауфману [27] удалось получить более точную величину. Эмиль Вихерт провел опыты по отклонению канальных лучей и сообщил об этом в печати еще в январе 1897 года. Об этом писал и сам Томсон в книге 1903 года «Прохождение электричества через газ»: «В январе 1897 г. Вихерт опубликовал границы значений, между которыми должно лежать отношение e/m ». Отношение заряда к массе у него находилось в пределах от $1,01 \times 10^7$ до $1,55 \times 10^7$. Данные Томсона, изучавшего отклонение катодных лучей в магнитном и электростатическом поле в 1897 году, составили значение $e/m = 7,7 \times 10^6$. В 1899 году Вихерт осуществил целую серию сложных экспериментов по измерению скорости катодных лучей, которые пропускались через переменные электрические и магнитные поля и он опубликовал число $1,01 \times 10^7$. Ленард в этом же году привел два

числа по методу магнитного отклонения и запаздывания в электрическом поле он получил значение $6,8 \times 10^6$, а по методу магнитного и электростатического отклонения - $6,39 \times 10^6$. Томсон в 1899 году провел эксперименты с ультрафиолетовым светом и получил число $7,6 \times 10^6$, а также провел эксперименты с раскаленными металлами, которые дали значение $8,7 \times 10^6$. Значение отношения e/m определенное Кауфманом в 1897 году составило $1,86 \times 10^7$, а данные полученные Беккерелем в 1900 году, который экспериментировал с радием дали число близкое к 10^7 [14]. Позже, в период 1901-1903 годов Кауфман провёл серию экспериментов, впервые установивших зависимость отношения заряд/масса для электрона от его скорости, показав релятивистское изменение массы электрона [28-30]. В первом издании книги Дж. Томсона «Прохождение электричества через газы», вышедшей в 1903 г., он приводит данные по методам измерения e/m и приводит таблицу значений e/m [14].

Данные значений соотношения e/m , полученные разными методами

Имя ученого	Год	Источник ионов	Метод определения e/m	Значение e/m
Дж. Томсон	1897	Катодные лучи	Магнитное и электростатическое отклонение	$7,7 \times 10^6$
Дж. Томсон	1897	Катодные лучи	Магнитное отклонение и тепловой эффект	$1,17 \times 10^7$
В. Кауфман	1897	Катодные лучи	Магнитное отклонение и разность потенциалов	$1,86 \times 10^7$
Симон	1899	Катодные лучи	Магнитное отклонение и разность потенциалов	$1,865 \times 10^7$
Э. Вихерт	1899	Катодные лучи	Магнитное отклонение и скорость ионов	$1,01 \times 10^7$ - $1,55 \times 10^7$
Ф. Ленард	1899	Лучи Ленарда (катодные лучи выпущенные через «окошечко» Ленарда)	Магнитное и электростатическое отклонение	$6,39 \times 10^6$
Ф. Ленард	1899		Магнитное отклонение и запаздывание в электрическом поле	$6,8 \times 10^6$
Дж. Томсон	1899	Ультрафиолетовый свет	Задерживание разряда магнитным полем	$7,6 \times 10^6$
Ф. Ленард	1900		Магнитное отклонение и разность потенциалов	$1,15 \times 10^7$
Дж. Томсон	1899	Раскаленные металлы	Задерживание разряда магнитным полем	$8,7 \times 10^6$
Беккерель	1900	Радий	Магнитное и электростатическое отклонение	10^7

Результат, полученный Томсоном, был подвергнут им тщательной проверке. Он улучшает методику эксперимента с целью более точного определения значения e/m . Чтобы лучше зафиксировать отклонение лучей в электрическом поле, Томсон использовал новую, более сложную катодную трубку нанеся на один из торцов трубки фосфоресцирующее вещество, что позволило ему более точно измерить величину отклонения. При измерении отношения заряда электрона к его массе Томсон нашел, что данное отношение, по крайней мере, в тысячу раз больше, чем оно наблюдалось для ионов водорода (H^+) [21].

Его эксперименты показали, что катодные лучи в 1000 раз легче атома водорода и что их масса была одинаковой вне зависимости от типа атома. Ученый пришел к выводу, что лучи состоят из очень легких, отрицательно заряженных частиц. В результате эксперимента он определил соотношение заряда к массе составляющих эти лучи легких отрицательно заряженных частиц, которое составило по его данным $2,3 \cdot 10^7$ [17].

Томсон приходит к следующим заключениям [17]:

1. «... атомы не неделимы, отрицательно заряженные частицы могут вылетать из них под действием электрических сил, удара быстро движущихся атомов, ультрафиолетового света или тепла»;

2. «... все эти частицы одинаковой массы и несут одинаковый заряд отрицательного электричества от любого рода атомов, и они являются составной частью всех атомов»;

3. «... масса этих частиц меньше одной тысячной массы атома водорода».

Томсон назвал эти частицы "корпускулы" ("corpuscles") [17], хотя позднее ученые предпочли название "электроны", предложенное Джорджем Джонстоном Стони (G.J. Stoney) в 1894 г. [31].

Первое сообщение об открытии электрона было сделано 29 апреля 1897 года на заседании Королевского института, а полная версия этой работы Томсона были опубликованы в журнале "Philosophical Magazine" в октябре 1897 года [25]. Открытие электрона было скептически воспринято некоторыми физиками, поскольку атом считался неделимым, однако последующие исследования Томсона, а также результаты школы физики, организованной им в Кавендишской лаборатории и научные эксперименты его учеников, не только подтвердили это открытие, но и развили его в своих работах.

В качестве дальнейшего направления необходимо было определить заряд и массу одного электрона, что позволило бы уточнить массы атомов всех элементов, а в последствии рассчитать массы молекул. Томсон приступил к измерению заряда на этих частицах с помощью метода, который он использовал ранее для получения ионов, образующихся в газе с помощью рентгеновских лучей [34]. Принцип состоял в том, чтобы измерить ток и приравнять его к произведению числа ионов на единицу объема, их заряда и их средней скорости. Ток измерялся квадрантным электрометром, а скорость была известна из его более ранних экспериментов с Резерфордом. Метод, используемый для оценки плотности ионов, был сложным и оригинальным.

Аппарат состоял из сосуда, частично заполненного водой и ионизированный газ и подключены к вакуумному приводному расширительному устройству (рисунок 3), работа которого привела к конденсации капель воды вокруг ионов, которые служили ядрами.

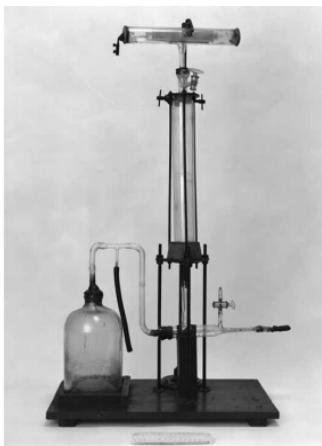


Рисунок 3 – Схема аппарата, используемая Дж. Томсоном для определения заряда электрона [24]

Томсон рассчитал размер капель по скорости их падения под действием силы тяжести, используя уравнение Стокса для конечной скорости сферических объектов, падающих в вязкую среду. Комбинируя это с измерением общего количества отложившейся воды, он оценил количество ионов в известном объеме. Эксперименты Дж. Томсона дали среднее значение заряда иона, равное $6,5 \times 10^{-10}$ эл.-стат. ед., что согласовалось с известным значением заряда иона водорода. Этот результат и укрепил убеждение Томсона в существовании «материи в состоянии более тонкого дробления» [13,14,21,24].

Позже, с помощью прибора, изобретенного Чарльзом Томсоном Рисом Вильсоном (Charles Thomson Rees Wilson) [16], удалось получить значение заряда электрона. Он создал, и в дальнейшем совершенствовал специальную камеру, в которой с помощью поршневого насоса можно было резко изменять объем и давление, создавая условия для конденсации пара. Эта камера в последствие получила название «камера Вильсона». Это изобретение в последствии, оказало значительное влияние на развитие атомной физики. Проводя опыты он заметил, что катодные лучи и радиоактивное излучение, проходя через камеру, вызывают образование ионов, которые становятся видимыми благодаря капелькам влаги, что позволило «увидеть» невидимую частицу по оставляемую ею следу. В 1909 году Томсон, под руководством которого работал Вильсон, об этом приборе писал так: «Мы должны теперь рассматривать замечательную серию исследований Ч.Т.Р. Вильсона об

условии конденсации воды в обеспыленных газах, насыщенных водяным паром. Эти исследования не только значительно увеличили наши знания по исследуемой проблеме, но и открыли новый и поразительный метод исследования ионизированного газа» [17].

Томсон показал, что заряд ионизированной молекулы равен заряду электрона, т.е. что упомянутые методы, определяя заряд ионизированной молекулы, одновременно определяют заряд электрона. И этот заряд появляется совершенно независимо от способа ионизации веществ и всегда оказывается равным заряду одновалентного иона при электролизе. Подставляя это значение заряда в выражение e/m , можно найти массу электрона. Она оказывается равной $m=1,2 \times 10^{-27}$ г, т.е. около $1/1700$ массы атома водорода. Эти первые численные результаты первых экспериментов в дальнейшем были уточнены, за счет усовершенствования приборов и методов исследования [21].

В 1901 году Томсон опубликовал результаты исследований в статье «Существование тел, меньших атома», где исследовал природу этих частиц не только в катодных трубках, но и доказал также, что электроны испускаются при фотоэффекте и при термоэлектрических явлениях. Он исследовал отношение e/m для частиц, вырывааемых ультрафиолетовым светом, для частиц, испускаемых накалившимся катодом, и порядок этого отношения оказался таким же, как для «катодных лучей» [17,32,33]. Ученый пришел к выводу, что они являются универсальным строительным материалом для атомов, которая оказывается одной и той же, какими бы путями она ни получалась.

История открытия электрона была долгой и трудной в которой участвовали многие ученые. Однако максимальный вклад и в экспериментальную и теоретическую часть сделал английский физик Дж. Дж. Томсон. В 1906 году он удостоен Нобелевской премии по физике.

В современной физике масса и заряд электрона являются фундаментальными константами и в настоящее время для электрона приняты следующие характеристики:

- масса (в граммах) 9.109383×10^{-28} г,
- масса (в а.е.м.) 0.0005485799 а.е.м.,
- заряд (в Кулонах) $1.602\ 176\ 487 \times 10^{-19}$ Кл.

Элементарную частицу заряда (заряд электрона) определили Р. Милликен и Х. Флетчер в 1909 году [35].

Атомы перестали быть элементарными и неделимыми частицами без внутреннего строения, а сам атом должен представлять какую-то сложную систему. В 1904 г. Дж.Дж. Томсон предложил одну из первых моделей строения атома. В статье Томсона, опубликованной в журнале "Philosophical Magazine" он рассмотрел три правдоподобных варианта возможного строения атома, объясняющие его электронейтральность и другие свойства [36]. Атом, по Томсону, состоит из электронов, помещённых в некоторое размазанное положительно заряженное тело, компенсирующее величину отрицательные заряды электронов, то есть положительно заряженного ядра в модели

Томсона не было. Модель получила название «пудинговой моделью атома» («пудинг с изюмом», «сливовый пудинг», «пудинговая модель») [17].

В 1907 году вышла его книга «Корпускулярная теория материи» (Thomson J.J. *The Corpuscular Theory of Matter*. London: Constable, 1907, 239 p.), которая стала важным достижением для химии: он описал роль электронов в атомной валентности, химическую связь, периодические свойства элементов и радиоактивность. Модель атома Дж.Дж. Томсона имела ряд недостатков и вызывала ряд возражений. Главным из них был вопрос о распределении положительного заряда в атоме и размерах положительно заряженной сферы. Об этом сам писал Дж.Томсон: «В каком виде положительное электричество прибывает в атоме - это вопрос, относительно которого мы в настоящее время осведомлены весьма мало... За отсутствием определенных сведений о том, в каком виде положительное электричество находится в атоме, мы рассмотрим такое распределение положительного электричества, которое представляет собой случай, наиболее доступный для математического вычисления, именно – когда это электричество представляет собой шар постоянной плотности» [17]. Модель атома позволяла объяснить линейчатый спектр атомов, но не объясняла закономерности в спектрах. Трудности возникали и при объяснении периодической системы, хотя и обнаруживала сходство с законом Менделеева.

Экспериментальные исследования строения атома были выполнены в 1911 году Э. Резерфордом (Ernest Rutherford) [16], с сотрудниками, которые провели серию опытов по рассеянию α -частиц. Результаты исследований явились основанием для создания планетарной модели атома Резерфорда, согласно которой атом состоит из тяжелого положительно заряженного атомного ядра и вращающихся вокруг него отрицательно заряженных электронов. Впоследствии модель была усовершенствована с квантовых позиций Н. Бором (Niels Henrik David Bohr) [13-16].

Открытие «канальных лучей» и начало развития масс-спектрометрии. Положительно заряженные лучи были открыты немецким физиком О. Гольштейном (Eugen Goldstein) при разряде трубок, имеющих отверстие в катоде, при низком давлении. В 1886 г. он с помощью катодной трубки с перфторированным катодом обнаружил новый вид излучения, которое проникало через отверстие в катоде в направлении, противоположном потоку самих «катодных лучей» [3,13]. Гольштейн показал, что это свечение вызывается особым рода излучением, которое выходит из отверстий (каналов) катода и распространяется прямолинейно в закатодной части трубки. Поскольку эти лучи проходили через каналы в катоде, то ученый назвал их «kanalstrahlen» – «канальными лучами» (иначе – положительные или закатодные лучи). Эти лучи были невидимыми, а в экспериментах с различными газами он установил, что их цвет зависит от газа в разрядной трубке. Так, воздух, неон и водород давали соответственно желтый, красный и розовый цвет. Используемые О. Гольштейном вакуумированные газоразрядные

трубки служили простейшими источниками ионов, которые в дальнейшем использовал в экспериментах В. Вин, а позднее Дж. Томсон и Ф. Астон.

Началом развития масс-спектрометрии являются работы В. Вина (Wilhelm Wien) [37], который провел в 1898 году пионерские исследования «канальных лучей» и показал, что положительно заряженные частицы, перемещающиеся в электрическом и магнитном полях, отклоняются от прямолинейного направления, причем величины их отклонения зависят от массы и заряда частицы. В. Вин заметил, что для отклонения «канальных лучей» требуется более сильное электрическое и магнитное поле, чем в случае «катодных лучей». Кроме того, в отличие от последних «канальные лучи» образуют на экране несколько линий, что свидетельствует о различной массе заряженных частиц, составляющих эти лучи. Его данные показали, что масса частиц, составляющих положительные лучи, была больше, чем масса катодных частиц. В. Вин пришел к выводу, что канальные лучи имеют корпускулярную природу и несут положительный заряд. Для газоразрядных трубок наполненных водородом, значение e/m для положительных лучей имело близкие значения к значениям для ионов водорода при электролизе. Несмотря на то, что В. Вин не создал прибора, содержащего все устройства необходимые для функционирования масс-спектрометра, он был пионером в области применения магнитных и электронных полей для отклонения и разделения ионных пучков, что до сих пор используется во многих масс-спектрометрических системах [14,15].

Создание первого спектрографа парабол. Период исследований Дж. Томсона с 1906 по 1914 годы связан с его экспериментальной деятельности и работой над изучением положительно заряженных (анодных) лучей [38-41]. Первые неточные масс-спектры были получены Вином и Томсоном, использовавшими один и тот же принцип для разделения пучка положительно заряженных ионов на компоненты по массам. В последующих экспериментах Томсона (1910 г.) коллимированный пучок положительных ионов проходил через комбинированное электростатическое и магнитное поля, которые были параллельны друг другу и перпендикулярны направлению движения ионов. Под воздействием полей ионы отклонялись от своего первоначального пути, и смещения траекторий пучка были взаимно перпендикулярны. Положение ионов за пределами поля регистрировалось с использованием фотопластинки. Если углы отклонения невелики, то на пластинке возникает ряд параболических кривых. Получаемый рисунок кривой соответствует ионам с определенным отношением массы к заряду, а ее длина характеризует распределение ионов по энергиям в исходном пучке. В дальнейшем, занимаясь определением относительных количеств ионов различных типов, Томсон заменил фотографическую пластинку металлической, в которой была вырезана параболическая щель. Изменение напряженности магнитного поля обеспечило возможность развертки масс-спектра и регистрацию токов различных типов ионов [42].

В исследованиях положительных лучей с 1910 г. Дж. Томсону помогал его ученик Френсис Уильям Астон (Francis William Aston). Исследования Дж. Томсона по отклонению «канальных лучей» под действием параллельных магнитного и электростатического полей показали, что все частицы с одинаковым отношением заряда к массе движутся по собственным параболам, что можно использовать для определения качественного состава лучей [39]. Его успех привел к разработке в 1907 году грубого «масс-спектрографа», названного параболическим спектрографом или спектрографом парабол (parabola spectrograph), разрешающая способность которого составляла $R = 13$. Параболический масс-спектрограф Томсона не создает сфокусированного ионного пучка и вследствие этого обладает низкой разрешающей способностью и чувствительностью. Его прибор содержал круглую стеклянную колбу, наполненную газом, анод и катод в виде трубки, параллельно расположенные электромагнит, электростатические пластины, флуоресцентный экран или фотопластинку (рисунок 4). Положительно заряженные ионы в таком устройстве генерировались в вакуумированной колбе под действием электрического тлеющего разряда. Далее, проходя через трубку катода они попадали в сосуд с более низким давлением, чем в газоразрядной трубке. Ионы в этом сосуде проходили между полосками электромагнита и электростатических пластин, которые создавали параллельные гомогенные силовые поля. Траектория иона в такой системе представляла искривленную линию, а ее радиус кривизны зависел от массы иона и напряженности магнитного поля. Перпендикулярно направлению первичного ионного луча ставили флуоресцирующую пластину, на которой происходила фиксация ионов в виде парабол. Частицы разной масс проявлялись на фотопластинке в виде собственных самостоятельных парабол [41,43].

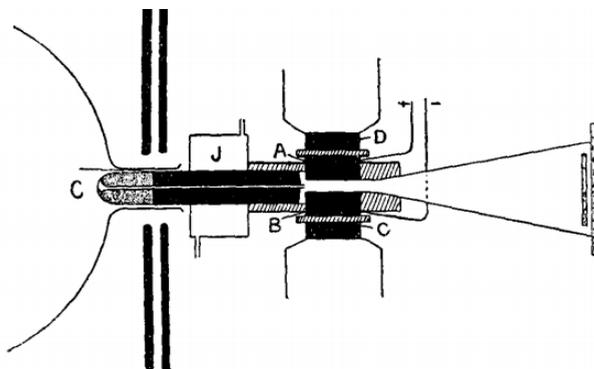


Рисунок 4 – Оригинальный рисунок конструкции разработанный Астоном и используемый в экспериментах с «канальными лучами» Дж. Томсоном представленный в работе, опубликованной в журнале «Philosophical Magazine» в 1912 году [42]:

С – катод, J – водный кожух, А, В – железные пластины в эбонитовой коробке,
С, D – электромагнит

Результатом этого были параболические полосы, видимые на флуоресцентном экране, состоящем в первоначальном варианте из природного силиката цинка (виллемита) (willemite), а позже, для получения постоянной записи о том, что наблюдалось, вместо виллемита была использована фотопластинка. Копия фотопластинок показана на рисунке 5. Фотографии давали ценную информацию о природе лучей и процессах происходящих в газовом разряде, поскольку каждая отдельная частица давала свою собственную параболу. Метод также позволял определить электрическое состояние частиц. В 1910 году Дж. Томсон публикует первые масс-спектры, зарегистрированные на масс-спектрографе парабол [39]. Дж. Томсоном впервые были получены параболы, обусловленные водородом (ионизированные атомы и молекулы), кислородом, азотом, угарным газом, углекислым газом, фосгеном, ртутью. Он также впервые наблюдал отрицательно заряженные, многозарядные и метастабильные ионы. Используемый Томсоном метод не зависел от чистоты газа, а примеси не искажали полученные данные, поскольку давали новые параболы.

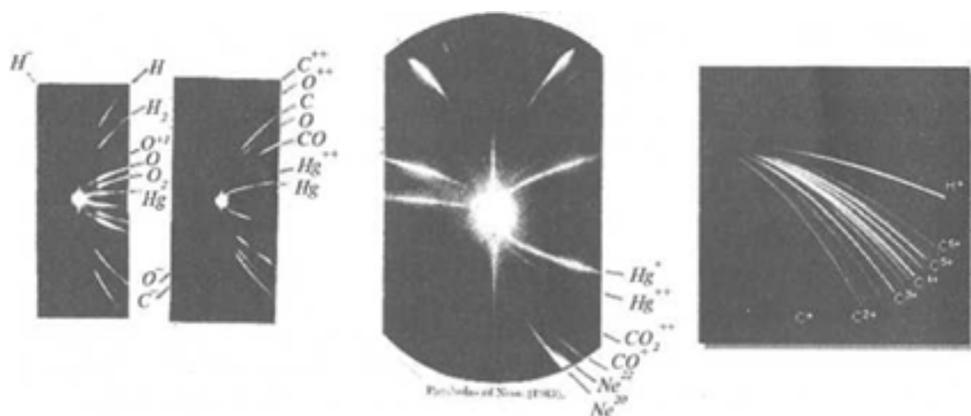


Рисунок 5 – Масс-спектры в виде парабол, зарегистрированные Дж. Томсоном [38,41]

В большой степени успех Томсона в его исследованиях с положительными лучами зависел от создания хорошего вакуума. В первоначальных исследованиях использовались насосы Sprengel или Topler, однако работа с ними была сопряжена с утомительным ручным трудом, а достижимый вакуум, в лучшем случае, был плохим по нашим стандартам (от 10^{-2} до 10^{-3} Торр). Появление ртутного насоса, изобретенного Геде в 1905 году, облегчило эту ситуацию, сделав вакуум доступным от 10^{-5} до 10^{-6} Торр. Последующее развитие механических насосов с очищающими лопастями, а также диффузионных и конденсационных насосов решило вопрос для последующих масс-спектроскопистов [38].

Следует отметить, что чувствительность фотопластинки к ионам различной массы сильно отличалась, и интенсивности параболических изображений

нельзя был использовать в количественном анализе, потому впоследствии была произведена замена фотопластинки электроскопом Уилсона (Wilson), установленным позади щели выхода параболы. С помощью такого электрометрического детектора и изменения напряженности магнитного поля на небольшой инкремент величины Томсон зарегистрировал первый масс-спектр в виде зависимости величины ионного тока от отношения массы к заряду [41]. В результате Дж. Томсоном был продемонстрирован первый сканирующий масс-спектрометр, а в 1912 г. он опубликовал первый масс-спектр в форме графика зависимости интенсивности ионов от их массы [43]. Такой масс-спектр позволил довольно надежно определять количественное соотношение компонентов анализируемой смеси.

В начале своего развития, в начале XX века, масс-спектрометрия использовалась для исследования фундаментальных аспектов атомной и молекулярной структуры, что отмечено выдающимися достижениями в этой области.

Важным результатом исследований Дж. Томсона, проводимым вместе со своим учеником Ф. Астоном (Francis William Aston), по воздействию на «каналовые лучи» (конкретно для ионов неона) одновременно электрического и магнитного полей стал факт, что неон показал две различные параболы. Пучок ионов неона в его опытах разделялся на два параболических потока: яркий, соответствовавший атомной массе 20 и более слабый, соответствовавший атомной массе 22, в соотношении 9:1 [44]. Из этого Томсон сделал вывод о том, что содержащийся в атмосфере Земли неон является смесью двух разных газов. Мысль о том, что атомы одного и того же химического элемента могут иметь разные атомные массы теперь получила экспериментальное подтверждение. Фактически, это было первым свидетельством существования стабильных нерадиоактивных изотопов. Ф.У. Астон, помогавший в этих экспериментах Дж. Томсону, в дальнейшем не только окончательно приписал параболу при массе 22 изотопу ^{22}Ne , но и доказал, что атмосферный неон является смесью этих двух изотопов, а также обнаружил еще один малораспространенный (меньше 1 % по объему) изотоп ^{21}Ne [45]. Полученный результат имел огромное значение не только для атомной физики, но и для последующего развития физики экспериментальной, так как давал способ измерения масс различных изотопов. Таким образом, на основе масс-спектрометрического исследования было сделано фундаментальное открытие в ядерной физике – изотопия. Ф.Содди, давая оценку результатам исследований Томсона, писал: «Это открытие представляет собой самое неожиданное приложение того, что было найдено для одного конца Периодической системы, к элементу другого конца системы; оно подтверждает предположение о том, что структура материи вообще существенно сложнее, чем это проявляется в одном лишь периодическом законе» [21, с. 381].

Уникальные возможности использования масс-спектрометрии изложены в монографии Дж. Томсона изданной в 1913 году «Rays of positive electricity and their application in chemical analysis» [46]. В книге предсказываются

возможности использования метода масс-спектрометрии в химии, особенно в аналитической химии с целью идентификации компонентов газовой смеси, определения атомных и молекулярных масс, дифференциации одноатомных и двухатомных газов, возможность анализировать примеси независимо от основного компонента и другие направления.

Работа выполнена в рамках программы ПЦФ Министерства образования и науки Республики Казахстан № BR05234667 «Физико-химические основы создания неорганических, органических, полимерных соединений, систем и материалов с заданными свойствами» и проекта «Поиск новых лекарственных веществ на основе имеющихся синтетических аналогов природных производных антрахинона»(IRN: AP05131788).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Зубов В.П. Развитие атомистических представлений до начала XIX века. – М.: Наука, 1965. – 372 с.
- [2] Философский словарь. Под ред. Фролова И.Т. – М.: Республика, 2001. – 719 с.
- [3] Абрамов А.И. История ядерной физики. – М.: КомКнига, 2006. – 232 с.
- [4] Соловьев Ю.И. История химии: Развитие химии с древнейших времен до конца XIX в. – М.: Просвещение, 1983. – 368 с.
- [5] Штрубе В. Пути развития химии. – М.: Мир, 1984. – Т. 1. – 240 с.
- [6] Штрубе В. Пути развития химии. – М.: Мир, 1984. – Т. 2. – 278 с.
- [7] Фигуровский Н.А. История химии. – М.: Просвещение, 1979. – 311 с.
- [8] Савинкина Е.В., Логинова Г.П., Плоткин С.С. История химии. – М.: Бином. Лаб. знаний, 2007. – 199 с.
- [9] Джуа М. История химии. – М.: Мир, 1975. – 450 с.
- [10] Крицман В.А. Роберт Бойль, Джон Дальтон, Амадео Авогадро Создатели атомно-молекулярного учения в химии. – М.: Просвещение, 1976. – 144 с.
- [11] Биографии великих химиков // Перевод с немецкого под редакцией Г. В. Быкова. – М.: Мир, 1981. – 320 с.
- [12] Фаерштейн М.Г. К столетию первого Международного конгресса химиков в Карлсруе // Вопросы истории естествознания и техники. – 1960. – Т. 10. – С. 25.
- [13] Дорфман Я.Г. Всемирная история физики. С начала XIX до середины XX в. – М.: Наука, 1979. – Т. 2. – 204 с.
- [14] Кудрявцев П.С. История физики. – М.: Просвещение, 1971. – Т. 3. – 448 с.
- [15] Спасский Б.И. История физики. – М.: Высшая школа, 1977. – Т. I, II.
- [16] Храмов Ю.А. Физики: Биографический справочник / Под ред. А.И. Ахиезера. – М.: Наука, 1983. – 400 с.
- [17] Кудрявцев С.П. Д.Д. Томсон. – М.: Просвещение, 1986. – 80 с.
- [18] Plücker J. Fortgesetzt Beobachtung ueber die Electriche Entladung in Gasverdunnten Raumen // Ann. der Physik. – 1859. – Vol. 183. – P. 77.
- [19] Plücker J. Ueber die Einwirkung des Magneten auf die Elektrischen Enladungen in Verdünnten Gasen // Poggenforff Ann. – 1858. – Vol. 108. – P. 88.
- [20] Goldstein E. Ueber eine noch nicht untersuchte Strahlungform an der Kathode inducirter Entladungen // Berlin Ber. – 1886. – Vol. 39. – P. 691.
- [21] Льюиди М. История физики. – М.: Мир, 1970. – 464 с.
- [22] Schuster A. The Bakerian lecture: Experiments of the discharge of the electricity through gases. Sketch of the theory // Proc. R. Soc. Lond. – 1884. – Vol. 37. – P. 307.
- [23] Schuster A. The discharge of the electricity through gases // Proc. R. Soc. Lond. – 1890. – Vol. 47. – P. 526.

- [24] Davis E.A. Discovery of the electron: commentary on J. J. Thomson's classic paper of 1897 // *Philosophical Magazine Letters*. – 2007. – Vol. 87, Issue 5. – P. 293-301.
- [25] Thomson J.J. Cathode rays // *Philosophical Magazine*. – 1897. – Vol. 44. – P. 293-316.
- [26] Wiechert E. Ergebnisse seiner Messung der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen // *Schriften der Physikalisch-ökonomisch Gesellschaft zu Königsberg*. – 1897. – Vol. 38. – P. 3.
- [27] Kaufmann W. Die magnetische Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen und ihre Abhängigkeit vom Entladungspotential // *Ann der Physik and Chemie*. – 1897. – Vol. 61. – P. 544.
- [28] Kaufmann W. Die magnetische und elektrische Ablenkbarkeit der Bequerelstrahlen und die scheinbare Masse der Elektronen // *Göttinger Nachrichten*. – 1901. – Vol. 2. – P.143.
- [29] Kaufmann W. Die Entwicklung des Elektronenbegriffs // *Physikalische Zeitschrift*. – 1901. – Vol. 3(1). – P. 9.
- [30] Kaufmann W. Die elektromagnetische Masse des Elektrons // *Physikalische Zeitschrift*. – 1902. – Vol. 4(1b). – P. 54.
- [31] Stoney G.J. Of the "Electron" or Atom of Electricity // *Philosophical Magazine, Series V*. – 1894. – Vol. 38. – P. 418
- [32] Андерсон Д. Открытие электрона. Развитие атомных концепций электричества. – М.: Атомиздат, 1964. – 160 с.
- [33] Липсон Г. Великие эксперименты в физике. – М.: Мир, 1972. – 215 с.
- [34] Thomson J.J. On the charge carried by the ions produced by Rontgen rays // *Philosophical Magazine*. – 1898. – Vol. 46. – P. 528.
- [35] Millikan R.A. A new modification of the cloud method of determining the elementary electrical charge and the most probable value of that charge // *Philosophical Magazine, Series XIX*. – 1910. – Vol. 6. – P. 209.
- [36] Thomson J.J. On the Structure of the Atom: an Investigation of the Stability and Periods of Oscillation of a number of Corpuscles arranged at equal intervals around the Circumference of a Circle; with Application of the Results to the Theory of Atomic Structure // *Philosophical Magazine, Series 6*. – 1904. – Vol. 7. – P. 39.
- [37] Wien W. Untersuchungen über die Elektrische Entladung in Verdünntgasen // *Ann. Physik*. – 1898. – Vol. 65. – P. 440.
- [38] Svec H.J. Mass spectroscopy-ways and means. A Historical prospectus // *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*. – 1985. – Vol. 66. – P. 3-29.
- [39] Thomson J.J. On rays of positive electricity // *Philosophical Magazine, Ser. 6*. – 1907. – Vol. 13. – P. 561.
- [40] Thomson J.J. Rays of positive electricity // *Philosophical Magazine, Series 6*. – 1910. – Vol. 20. – P. 752.
- [41] Munzenberg G. Development of mass spectrometers from Thomson and Aston to present // *Int. J. Mass Spectrom.* – 2013. – Vol. 349. – P. 350.
- [42] Бейнон Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. – М.: Мир, 1964. – 704 с.
- [43] Thomson J.J. Further experiments on positive rays // *Philosophical Magazine*. – 1912. – Series 6, Vol. 24. – P. 209.
- [44] Thomson J.J. The Appearance of helium and neon in vacuum tubes // *Nature*. – 1913. – Vol. 90. – P. 645.
- [45] Aston I. W. Constitution of atmospheric neon // *Philosophical Magazine*. – 1920. – Vol. 39. – P. 449.
- [46] Thomson J.J. Rays of positive electricity and their application in chemical analysis. – London: Longmans. Green and Co., 1913. – 127 p.

Резюме

T. B. Харламова

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯҒЫ ПРОГРЕСС:
ЭЛЕКТРОНДЫ АШУДАН БАСТАП ПРОТЕОМДЫ ЗЕРТТЕУГЕ ДЕЙІН.
Хабарлама 1**

Масс-спектрометрия әртүрлі салада әсерлі жетістіктерге және табысқа жетті. Ол көптеген ғылыми жаңалықтар дышуда және дамытып жетілдіруді маңызды роль атқарды. Жариялымдағы мағлұматты масс-спектрометрия әдісінің XX ғысырдың басындағы дамуы көрсетілген.

Түйін сөздер: масс-спектрометр, масс-спектрометрия, масс-спектр.

Summary

T. V. Kharlamova

**PROGRESS OF MASS SPECTROMETRY:
FROM DISCOVERY OF ELECTRON TO RESEARCH OF PROTEOM.
1-st Report**

Mass spectrometry has significant successes and achievements in various fields. She played an important role in many scientific discoveries and developments. The publication presents material on the development of mass spectrometry in the early 20-th century.

Key words: mass spectrometer, mass spectrometry, mass spectrum.

М. Б. УМЕРЗАКОВА, В. Д. КРАВЦОВА, Р. Б. САРИЕВА

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

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИИМИДОВ С ДОБАВКАМИ АЛКИЛИРОВАННОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

Аннотация. Методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии определены основные термические и механические свойства композиционных пленок на основе арилалициклических сополиимидов с добавками акилированного монтмориллонита, модифицированного полиэтиленгликолем. Композиционные материалы на основе исследуемых модифицированных сополиимидов в сравнении с исходными сополиимидами обладают улучшенными на 4–25°C термическими и на 5–31 МПа прочностными свойствами, при этом эластичность материала не ухудшается. Установлено, что лучшими значениями термоустойчивости ($T_{н.р.} = 430^\circ\text{C}$) и прочности на разрыв (168 МПа) обладает композиционная пленка на основе сополиимида с исходным соотношением диангидридов алициклической и ароматической структуры 90:10 мол%, соответственно, и максимальным содержанием монтмориллонита и полиэтиленгликоля (по 7 мас%). Изучены электрические параметры композиций. Найдено, что по мере добавления в сополиимидную композицию АММ они меняются незначительно.

Ключевые слова: сополиимид, монтмориллонит, полиэтиленгликоль, композиционная пленка, свойства

Полиимидные материалы из диангидридов трициклодецеттетракарбоновых кислот и различных диаминов обладают высокой гидролитической стойкостью, они устойчивы к действию агрессивных сред, паров воды и обладают высоким уровнем электрофизических характеристик [1]. Однако эти полимеры характеризуются более низкой термической стойкостью по сравнению с ароматическими аналогами, которую можно улучшить введением в структуру алициклического гетероцикла звеньев диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот в процессе их сополиконденсации с диамином.

Модификация сополиимида природным минералом монтмориллонитом будет способствовать улучшению термических и механических свойств композиционного материала в целом. Это расширяет их применение в таких перспективных отраслях производства как микро- и наноэлектроника, электротехника, интегральная оптика и других оптических технологиях в качестве изделий с хорошими светочувствительными, магнитными, теплопроводящими свойствами, эффективных и избирательных каталитических систем [2-5].

Целью настоящей работы является определение термических и механических свойств новых композиционных материалов на основе сополимеров

арилалициклической структуры с добавками алкилированного монтмориллонита, модифицированного полиэтиленгликолем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4,4'-Диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ, $T_{пл.} = 188^{\circ}\text{C}$) очищали сублимацией в вакууме (0,8 атм.) при 202°C .

Диангидрид трицикло-(4,2,2,025)дец-7-ен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (аддукт бензола, АБ, $T_{пл.} = 348\text{--}350^{\circ}\text{C}$.) очищали предварительной промывкой ацетоном марки «х.ч.» и последующей термообработкой в вакууме (0,8 атм.) при 200°C .

Диангидрид 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (ДФО, $T_{пл.} = 221^{\circ}\text{C}$) очищали возгонкой в вакууме (0,8 атм.) при 230°C .

Диметилацетамид (ДМАА), N-метил-2-пирролидон (МП), диметилформамид (ДМФА), пиридин очищали перегонкой в соответствии с методикой [6].

Сополиимиды синтезировали одностадийной сополиконденсацией диангидридов трициклодеценттетракарбоновой и дифенилоксидтетракарбоновой кислот при исходных соотношениях соответствующих диангидридов 90:10(СПИ1) и 85:15(СПИ2) мол% с 4,4'-диаминодифениловым эфиром в N-метил-2-пирролидоне (43 мас%) в присутствии катализатора пиридина (6 мас%). Процесс проводили при постепенном подъеме температуры от 90 до 140°C , выдерживая при указанных температурах в течение 0,5 и 3,5 ч, соответственно [6].

Исходный (ММ) и алкилированный монтмориллониты (АММ) предоставлены проф. G.W. Beal, Nanophase Research Center (Texas, USA).

Полиэтиленгликоль (ПЭГ) фирмы Aldrich (США) марки «хч» с молекулярной массой 2000, использовали без дополнительной очистки.

Композиции на основе СПИ1 и СПИ2 (43% раствор в МП) с АММ получали механическим методом смешения введением в раствор сополиимида композиционных растворов ПЭГ+АММ (5 и 2 мас% растворы в МП) при различных содержаниях АММ (ПЭГ:АММ = 1:1–0,2 мас%) и перемешиванием смеси в течение 1 ч при 40°C .

Пленки на основе сополиимидов и композиций на их основе с ПЭГ+АММ формировали методом полива соответствующих растворов на стеклянные поверхности; с целью удаления растворителя пленки предварительно высушивали нагреванием в сушильном шкафу при температуре 90°C в течение 0,5 ч, затем проводили дополнительную термообработку в интервале температур $90\text{--}250^{\circ}\text{C}$ в воздушной среде в течение 1 ч.

Термические свойства композиционных пленок определяли методом термогравиметрии (ТГА) и калориметрии (ДСК) соответственно на приборе «Metler Toledo» TGA/SDTA 851c и FP85 TA Cell при постоянной скорости нагрева 4 и $8^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, соответственно.

Механические свойства пленок – прочность на разрыв ($\sigma_{рз}$) и относительное удлинение (ϵ), для образцов размером 10×10 мм², толщиной 0,45–0,55 мкм изучали на разрывной машине Com-Tem Testing Equipment (USA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В представленном материале приведены результаты исследований по определению основных физико-механических и термических свойств композиционных пленок на основе СПИ1 (или СПИ2), АММ и ПЭГ.

На рисунке 1 представлены данные термического анализа композиции на основе СПИ1, АММ и ПЭГ. Диаграмма изменения массы образца исследуемой пленки при воздействии температуры отражает процессы, происходящие в композите при нагревании материала. Скачки на кривой ТГА обусловлены изменениями внутренней энергии образца, соответствующие химическим связям компонентов в композиционной смеси.

На начальном участке диаграммы термогравиметрического анализа (рисунок 1), где изменение веса незначительно, происходит выделение из образца остатков воды. Второй участок на кривой ТГА в области от 200 до ~390°С свидетельствует о выделении остатков растворителя из пленки и имидизации недоциклизованных амидокислотных звеньев в алициклическом полиимиде [7].

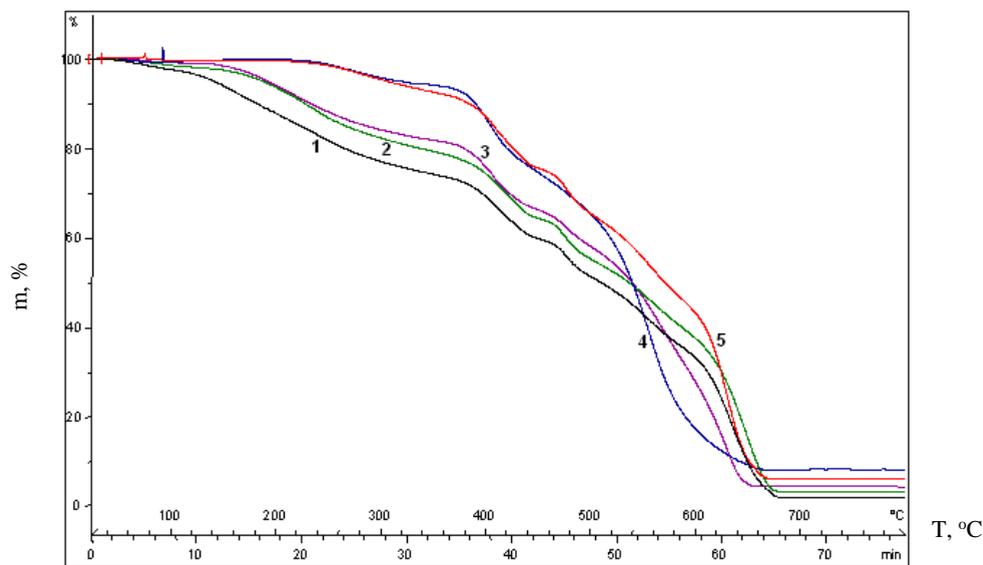


Рисунок 1 – Термогравиметрический анализ пленок на основе композиций СПИ1+7мас%ПЭГ+1,4мас%АММ (1); СПИ1+7мас%ПЭГ+2мас%АММ (2); СПИ1+7мас%ПЭГ+3,5мас%АММ (3); СПИ1 (4); СПИ1+7 мас%ПЭГ+7 мас%АММ (5)

Дальнейшее воздействие температуры на образец приводит к распаду имидных циклов с образованием малеимидных фрагментов и бензола ($T_{н.р.} = 418\text{--}435^\circ\text{C}$). При температурах выше 550°C (при потере массы образца свыше 50%) протекают более глубокие деструктивные процессы, сопровождающиеся выделением CO , CO_2 , H_2O и H_2 [7]. Причем можно заметить, что образец пленки с максимальной концентрацией АММ 7мас% (рисунок 1, кривая 5) в смеси СПИ1+АММ+ПЭГ 50% массы теряет при температуре $\sim 590^\circ\text{C}$, тогда как остальные образцы достигают этого при температуре $520\text{--}550^\circ\text{C}$, а исходный СПИ1 – при 550°C .

В работе также проведены исследования по определению основных термических и физико-механических свойств композиционных пленок на основе СПИ2 и АММ:ПЭГ = 2–3:0,2; 0,5; 0,65; 1 мас%, полученных при оптимальных концентрациях.

На рисунке 2 представлены данные термического и калориметрического анализов композиции на основе СПИ2, АММ и ПЭГ (в качестве совместителя).

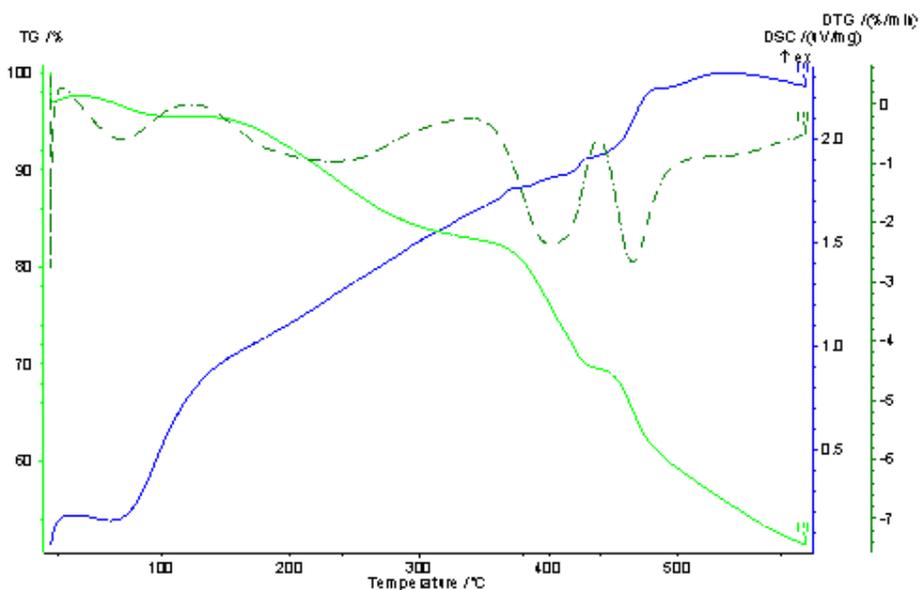


Рисунок 2 – Диаграммы термогравиметрического анализа (TG) пленки на основе СПИ2+1 мас%АММ+2 мас% ПЭГ (I – потеря массы %, T – температура $^\circ\text{C}$), зависимости теплоемкости (DSC) от температуры (T, $^\circ\text{C}$) и дифференциального термического анализа (DTG, - - -)

Термогравиметрия – это динамический метод непрерывного взвешивания образца в зависимости от температуры при постоянной скорости нагрева. Дифференциальный термический анализ (ДТА) представляет собой метод, в котором регистрируется разность температур исследуемого образца и стандартного вещества как функция времени или температуры при нагревании их в идентичных температурных условиях с определенной скоростью.

На рисунке 2 приведена кривая ДТА, отражающая термодеструкцию сополиимидной пленки. Площадь пика между кривой и ординатой массы образца пропорциональна энтальпии образца. Скачок базовой линии, при изменении веса образца, обусловлен изменением его внутренней энергии, которая соответствует химическим связям в полимерах.

Для хода кривой ДСК в этом случае характерно 2 скачка кривой теплоемкости от температуры. Первый с плавным перегибом в интервале температур от 150 до 400°C и второй с резким всплеском при 500°C. Можно предположить, что для соотношения компонентов 1 мас%АММ+2 мас% ПЭГ в композиционной смеси с СПИ2, наблюдается тенденция к уменьшению совместимости в материале, хотя визуально расслоения пленки не происходит. Возможно, совместимость и целостность композиционной пленки обусловлены, в большей степени, частичными сшивками по амидокислотным группам с концевыми гидроксильными группами ПЭГ, протекающим при термообработке. О чем свидетельствует более пологий характер первого перегиба на диаграмме теплоемкости с более широким температурным интервалом. Второй скачок теплоемкости при 500°C соответствует частицам АММ в композиционном материале.

Из вышеприведенных термограмм определены основные термические величины полученных пленок из композиций на основе СПИ1 (или СПИ2), АММ и ПЭГ (таблица). При этом найденные для всех композиционных пленок термические характеристики ($T_{н.р.}$, T_g – температура стеклования) обладают более высокими значениями в сравнении с пленками из соответствующих исходных сополимеров. В таблице также приведены результаты по изучению прочностных и эластичных свойств композиционных материалов. Из анализа таблицы следует, что лучшими термическими и механическими характеристиками (прочность на разрыв $\sigma_{рз.}$; относительное удлинение l) обладают пленки, полученные при исходных соотношениях смеси СПИ1+7мас%ПЭГ+7мас%АММ. Для систем на основе СПИ2, АММ и ПЭГ

Термические и физико-механические свойства композиционных пленок на основе СПИ, АММ и ПЭГ

Пленка на основе композиции, соотношение компонентов, мас.%	T_g , °C	$T_{н.р.}$, °C	$\sigma_{рз.}$, МПа	l , %
СПИ1+1,4АММ+7ПЭГ/ СПИ2+0,2АММ+3ПЭГ	393/385	417/408	145/140	26/27
СПИ1+2АММ+7ПЭГ/ СПИ2+0,5АММ+3ПЭГ	392/387	418/410	158/143	24/25
СПИ1+3,5АММ+7ПЭГ/ СПИ2+0,65АММ+3ПЭГ	390/-	425/412	164/146	22/24
СПИ1+7АММ+7ПЭГ/ СПИ2+1АММ+2ПЭГ	-/-	430/417	168/150	21/23
СПИ1/СПИ2	388/383	405/406	137/138	20/21

лучшие термические и прочностные свойства проявляют композиционные пленки, полученные при исходных соотношениях СПИ2+1мас%АММ+2мас%ПЭГ. Более эластичные пленки на основе СПИ2 наблюдались с меньшим содержанием АММ (0,2; 0,5 мас%). Прочностные свойства пленок исследуемых систем, превышают аналогичные значения исходного сополимера СПИ2.

На основании табличных данных можно сказать, что с увеличением концентрации АММ до 7 мас.% в композиционной смеси СПИ1+АММ+7мас.%ПЭГ термостойкость материала по сравнению с исходным полимером повышается. Это, по-видимому, можно объяснить не только протекающей при воздействии температуры на образец сшивкой по амидокислотным группам сополиимидов с концевыми гидроксильными группами ПЭГ [8], но и введением в полимер увеличивающихся количеств частиц монтмориллонита, приводящих к повышению механических свойств, температуры начала разложения, барьера газопроницаемости [9]. Известно [10], что природный монтмориллонит имеет высокую термическую устойчивость ($T_{н.р.} > 1000^\circ\text{C}$), поэтому увеличение концентрации его частиц в композиционной смеси должно способствовать повышению термостабильности композиционной пленки на основе исследуемых сополиимидов в целом.

Следует подчеркнуть, что в обсуждаемые системы нам удалось ввести максимальное количество частиц алкилированного монтмориллонита (СПИ1 до 7 мас.%, СПИ2 до 1 мас.%) более доступным и технологически перспективным методом – механическим смешением, особо не нарушая совместимость в композиционном материале.

При максимальном содержании двойной смеси АММ+ПЭГ в композиционном материале СПИ1+7АММ+7ПЭГ (СПИ2+1АММ+2ПЭГ) температура стеклования (T_g) отсутствует, что обусловлено морфологией пленки с большим содержанием кристаллических участков [11], которые соответствуют АММ и ПЭГ, обладающих кристаллической структурой [12,13]. Это подтверждается двумя скачками на диаграмме ДСК (рисунок 2 (СПИ2) и 3 (СПИ1)), тогда как для систем с единой температурой стеклования кривая зависимости теплоемкости от температуры имеет один всплеск теплоемкости [11].

Также проведены исследования по определению электрических параметров композиций на основе СПИ1 (или СПИ2), АММ и ПЭГ. Найдено, что от введения в сополиимидную композицию АММ в количестве 0,2–7 мас.% они меняются незначительно: значения тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) составляли 0,003–0,007, диэлектрическая проницаемость 2,96–3,5, пробивное напряжение 155–185 кВ/мм, удельное объемное сопротивление $(2-4) \cdot (10^{-14}-10^{-15})$ Ом·см. Для исходных сополиимидов, например, значения последнего параметра находились в пределах $(2,3-4,4) \cdot 10^{-15}$ Ом·см. С точки зрения суммарной оценки влияния АММ на сополиимид, можно рекомендовать концентрацию природного минерала монтмориллонита до 2 мас.%, так как в этом случае деформационно-прочностные и температурные характеристики находятся на высоком уровне.

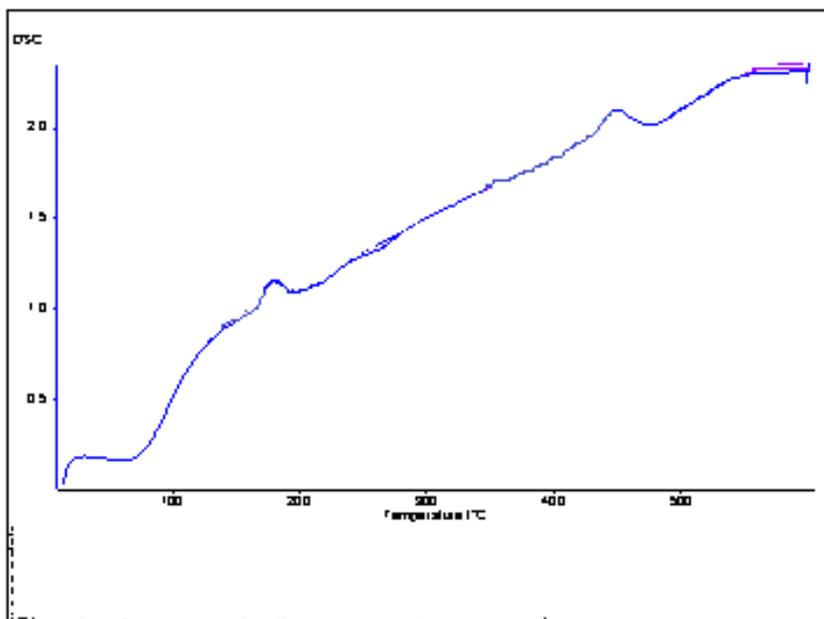


Рисунок 3 – Диаграмма дифференциально-сканирующей калориметрии композиционной пленки на основе СПИ1+7мас% ПЭГ+7мас%АММ; изменение теплоемкости от температуры (DSC), $uV=Дж \cdot 10^3/мг$, $e=d$

Таким образом, в результате проводимых исследований показано, что из композиций на основе СПИ1 (или СПИ2), АММ и ПЭГ получены пленки с улучшенными на 4–25°C термическими и на 5–31 МПа прочностными свойствами по сравнению с исходными сополиимидами, при этом эластичность материала осталась на приемлемом уровне. Определены электрические параметры исследуемых композиций. Найдено, что по мере добавления в сополиимидную композицию АММ они меняются незначительно.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Брунилин Р.Б., Потаенкова Е.А. Растворимые полиимиды и сополиимиды с повышенной гидролитической устойчивостью на основе [(2-амино-) и (2-аминометил)бицикло[2.2.1]гептен-3-ил]анилинов // Высокомолекул. соед. Сер. А, Б. – 2010. – Т. 52, № 10. – С. 1861-1865.
- [2] Cheng C., Cheng H. Effect of reactive channel functional groups and nanocomposite of nanoscale mesoporous silica on properties on properties of polyimide // *Macromolecules*. – 2006. – Vol. 39, No. 22. – P. 7583-7590.
- [3] Трофимов А.Е., Степанов И.С., Теньковец А.В. Новый подход к синтезу органо-неорганических нанокомпозитов // *Журн. прикл. химии*. – 2007. – Т. 80, № 4. – С. 627-631.
- [4] Соколова Ю.А., Шубанов С.М., Кадырин Л.Б., Калугина Е.В. Полимерные нанокомпозиты. Структура. Свойства // *Пласт. массы*. – 2009. – № 3. – С. 18-23.
- [5] Умерзакова М.Б., Исаков Р.М., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б., Исмаилова А.Б., Николаева Е.С. Проблемы и пути создания литиевых источников тока // *Химический журнал Казахстана*. – 2014. – № 1. – С. 51-72.

[6] Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Исаков Р.М., Сариева Р.Б. Получение и исследование пористых полиимидных пленок алициклической и арилалициклической структуры // *Фундаментальные исследования*. – 2017. – № 7. – С. 39-43.

[7] Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Исаков Р.М., Сариева Р.Б. Полимерные композиции на основе алициклического полиимиды и полиэтиленгликоля // *Журн. прикл. химии*. – 2013. – Т. 86, № 10. – С. 1653-1658.

[8] Крутько Э. Т., Прокопчук Н.Р. Перспективные пути создания новых термостойких материалов на основе полиимидов // *Химия и химическая технология органических веществ, материалов и изделий*. Труды БГТУ. – 2013. – № 4. – С. 145-150.

[9] Reu Ioe, Liao Wen. Caofenzi cailiao kexue yugongcheng // *J. Polym. Mater. Sci. Tehnol*. – 2005. – Vol. 21, No. 3. – P. 40-44.

[10] Микитаев А.К., Каладжанян А.А., Леднев О.Б., Микитаев М.А., Давыдов Э.М. Нанокompозитные полимерные материалы на основе органоглин с повышенной огнестойкостью // *Пласт. массы*. – 2005. – № 4. – С. 36-43.

[11] Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. – В 2 частях. – М.: Мир, 1983. – Ч. 1. 382 с. – Ч. 2. 479 с.

[12] Краткая химическая энциклопедия. – В 5 томах. – М.: Советская энциклопедия, 1961. – Т. 1. – С. 968.

[13] Энциклопедия полимеров. – В 3 томах. – М.: Советская энциклопедия, 1974. – Т. 2. – С. 431.

REFERENCES

[1] Novakov I.A., Orlinson B.S., Brunilyn R.B., Potaenkova E.A. Rastvorimye poliimidy i sopoliimidy s povyshennoyi gidroliticheskoy ustoyichivostyu na osnove [(2-amino)- i (2-aminometil)bitsiklo[2.2.1]hepten-3-il]anilinov // *Vysokomol. soed. Ser. A, B*. 2010. Vol. 52, No. 10. P. 1861-1865.

[2] Cheng C., Cheng H. Effect of reactive channel functional groups and nanocomposite of nanoscale mesoporous silica on properties on properties of polyimide // *Macromolecules*. 2006. Vol. 39, No. 22. P. 7583-7590.

[3] Trofimov A.E., Stepanov I.S., Tenkovets A.V. Novyy podkhod k sintezu organo-neorganicheskikh nanokompозитov // *Zhurn. prikl. khimii*. 2007. Vol. 80, No. 4. P. 627-631.

[4] Sokolova Yu.A., Shubanov S.M., Kadyrin L.B., Kalugina E.V. Polimernye nanokompозity. *Struktura. Svoystva* // *Plast. massy*. 2009. No. 3. P. 18-23.

[5] Umerzakova M.B., Isakov R.M., Kravtsova V.D., Sarieva R.B., Ismailova A.B., Nikolaeva E.S. Problemy i puti cozdaniya litievyykh istochnikov toka. // *Khim. Zhurn. Kazakhstana*. 2014. No. 1. P. 51-72.

[6] Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Isakov R.M., Sarieva R.B. Poluchenie i issledovanie poristykh poliimidnykh plenok alitsiklicheskoy i arilalitsiklicheskoy syruktury // *Fundamentalnye issledovaniya*. 2017. No. 7. P. 39-43.

[7] Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Isakov R.M., Sarieva R.B. Polimernye kompozitsii na osnove alitsiklicheskogo poliimida i poliethilenglikolya // *Zhurn. prikl. khimii*. 2013. Vol. 86, No. 10. P. 1653-1658.

[8] Krutko E. T., Prokopchuk N.R. Perspektivnye puti sozdaniya novyykh termostoyikikh materialov na osnove poliimidov // *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya organicheskikh veshchestv, materialov i izdeleyi*. Tруды БГТУ. 2013. No. 4. P. 145-150.

[9] Reu Ioe, Liao Wen. Caofenzi cailiao kexue yugongcheng // *J. Polym. Mater. Sci. Tehnol*. 2005. Vol. 21, No. 3. P. 40-44.

[10] Mikitaev A.K., Kalazhanyan A.A., Lednev O.B., Mikitaev M.A., Davydov E.M. Nanokompозитные полимерные материалы на основе органоглин с повышенной огнестойкостью // *Пласт. массы*. 2005. No. 4. P. 36-43.

[11] Рабек Я. Экспериментальные методы в полимерной химии. В 2 частях. М.: Мир, 1983. Ч. 1. 382 с. Ч. 2. 479 с.

- [12] Kratkaya khimicheskaya entsiklopediya. V 5 tomakh. M.: Sovetskaya entsiklopediya, 1961. Vol. 1. P. 968.
- [13] Entsiklopediya polimerov. V 3 tomakh. M.: Sovetskaya entsiklopediya, 1974. Vol. 2. P. 431.

Резюме

М. Б. Өмірзақова, В. Д. Кравцова, Р. Б. Сариева

АЛКИЛДЕНГЕН МОНТМОРИЛЛОНИТ ҚОСЫЛҒАН СОПОЛИИМИД НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИЦИЯЛАРДЫҢ ҚАСИЕТТЕРІҢ ЗЕРТТЕУ

Термогравиметриялық талдау және дифференциалды сканерлеу калориметрия әдістерімен полиэтиленгликольмен модифицирленген алкилденген монтмориллонит қосылған арилалициклді сополиимидтер негізіндегі композициялық қабыршақтар негізгі термиялық және механикалық қасиеттері анықталды. Алғашқы сополиимидтермен салыстырғанда зерттелген модифицирленген сополиимидтер негізіндегі композиттік материалдардың термиялық қасиеттері 4–25°C және беріктік қасиеттері 5–31 МПа-ға жақсартылды, ал материалдың икемділігі нашарламайды. Термиялық тұрақтылығы ($T_{\text{ы.б.}} = 430^\circ\text{C}$) және созылу беріктігінің (168 МПа) ең жақсы мәндері максималды монтмориллонит және полиэтиленгликоль (7 мас%) қосылған алициклді және ароматты дианидридтердің 90:10 мол% алғашқы қатынасындағы сополиимид негізіндегі композитті қабыршақ ие екендігі анықталды. Композициялардың электрлік параметрлері зерттелді. АММ сополиимид құрамына қосылғандықтан, олар шамалы өзгеретіні анықталды.

Түйін сөздер: сополиимид, монтмориллонит, полиэтиленгликоль, композициялық қабыршақ, қасиеттер.

Summary

M. B. Umerzakova, V. D. Kravtsova, R. B. Sarieva

STUDY OF PROPERTIES OF COMPOSITIONS BASED ON COPOLIIMIDES WITH ADDITIVES OF ALKYLATED MONTMORILLONITE

The methods of thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry are used to determine the main thermal and mechanical properties of composite films based on arylalicyclic copolyimides with the addition of alkylated montmorillonite modified with polyethylene glycol. Composite materials based on the studied modified copolyimides in comparison with the initial copolyimides have improved strength properties by 4–25°C and 5–31 MPa, while the elasticity of the material does not deteriorate. It was found that the best values of thermal stability ($T_{\text{s.d.}} = 430^\circ\text{C}$) and tensile strength (168 MPa) are possessed by a copolyimide composite film with an initial ratio of alicyclic and aromatic dianhydrides of 90:10 mol%, respectively, and the maximum content of montmorillonite and polyethylene glycol (7 wt%). The electrical parameters of the compositions were studied. It was found that as AMMs are added to the copolyimide composition, they change insignificantly.

Keywords: copolyimide, montmorillonite, polyethylene glycol, composite film, properties.

Т. Қ. ЖҰМАДІЛОВ¹, З. Б. МАЛИМБАЕВ², И. С. САПАРБЕКОВА², О. В. СУБЕРЛЯК³

¹«Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ,
Алматы, Қазақстан Республикасы;

²Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан Республикасы;

³«Львовская политехника» ұлттық университеті, Львов, Украина

КАТИОНИТ КУ-2-8 ЖӘНЕ АНИОНИТ АВ-17 ГИДРОГЕЛЬДЕРІНЕН ТҰРАТЫН ИНТЕРГЕЛЬДІ ЖҮЙЕНІҢ ӨЗАРА АКТИВТЕЛУ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Аннотация. Гидрогельдердің сіңіру қабілеттерін және селективтіліктерін анықтау мақсатында интергелді жүйеде полимерлі торлардың өзара активтелуі зерттелді. Зерттеу нысаны ретінде катионит КУ-2-8 (ісінген) және анионит АВ-17 (ісінген) гидрогельдерінен тұратын интергелді жүйе таңдап алынды. Гидрогельдердің қашықтықтан әрекетесу нәтижесінде олардың электрохимиялық және конформациялық құрамында едәуір өзгешеліктердің пайда болуына әкелетін өзара активтелу жүзеге асатыны анықталды. Уақыт өте келе ерітіндінің рН мәні өсіп, электрөткізгіштігінің төмендеуі байқалады. рН мәнінің өсуі ерітіндіде зарядталған ОН⁻ ионының көбеюімен түсіндіріледі. Қашықтықтан әрекеттесу кезінде электрөткізгіштіктің максималды және минималды облыстары пайда болды. Уақыт өткен сайын бұл көрсеткіштер жоғарылайды. Төменгі электрөткізгіштікті КУ-2-8 (ісінген) : АВ-17 (ісінген) = 2:4 және КУ-2-8 (ісінген) : АВ-17 (ісінген) = 1:5 қатынастары гидрогельдердің қашықтықтан әрекеттесуінің барлық уақыттарында көрсетті. Бұл олардың әлсіз диссоциациясымен түсіндіріледі. Максималды электрөткізгіштікті КУ-2-8 (ісінген) : АВ-17 (ісінген) = 6:0 қатынасы көрсетіп отыр. Оның барлық уақыттағы көрсеткіш интервалы 71,7-83,41. Ал КУ-2-8 (ісінген) : АВ-17 (ісінген) = 4:2 қатынасының электрөткізгіштік мәні 7,73-29,01 интервалында анықталды. Жинақталған тәжірибемізге сүйенсек, бұл құбылыс қатынастарда сульфотоптың диссоциация процессінің басымдылығымен түсіндіріледі.

Түйін сөздер: интергелді жүйе, гидрогельдер, катионит, анионит, активтелу.

Кіріспе. Селективті полимерлер алуға негізделген негізгі бағыттардың бірі интергелді жүйелер. Бұл бағыт А.Б.Бектұров атындағы химия ғылымдары институтында 2004 жылдан бері дамып келеді.

Интергелді жүйелердің көпкомпонентті жүйелерден айырмашылығы макроскопиялық гельдердің қатысуымен компоненттердің қашықтықтан әрекеттесуі [1-2]. Гидрогельдердің мұндай әрекеттесулерінің эффективтілігі ғылыми жаңалық ретінде Ресей Федерациясында «Халықаралық ғылыми жаңалықтар мен ашылулар авторларының академиясымен» мақұлдана отырып, №368-ші «Явление изменения степени набухания гидрогелей при их дистанционном взаимодействии» атты ғылыми жаңалық ретінде бекітілген. Одан әрі Э.Е.Копишев және Ю.И.Рева жұмыстарында интергелді жүйелердің ионды бөлшектермен әрекеттескенде сорбциялық қасиеттерінің өсуі теория жүзінде дәлелденген болатын.

Зеттеулердің нәтижесінде алынған деректер гидрогельдердің қашықтықтан әрекеттесуінде байқалатын құбылыстар келесі қорытындыларға әкеледі:

– Қышқылдық және негіздік гидрогельдердің қашықтықтан әрекеттесуі нәтижесінде өзара активтелу жүзеге асады. Оған сабеп екі гидрогельде де иондалған топтардың қосымша тығыздығы пайда болады. Бұл тығыздық активтелмеген гидрогельдердің тығыздығынан әлдеқайда жоғары [3-4].

– Иондалған топтардың едәуір бөлігі аралық тізбекте иондарсыз күйде болады [5]. Дәл осылай қашықтықтан әрекеттесуге қатысатын метакүйлі қалыптағы гидрогельдер пайда болады.

– Полимерлік гидрогельдердің «ұзақ қашықтықтан әсер ету эффектісі» торланған макромолекулалардың реакциялық қабілетін реттейтін негізгі құрал болып табылады [6].

Бұл нәтижелердің барлығы жоғары селективті полимерлер алуда интергельді жүйелердің жоғары потенциалын көрсетеді [7]. Осыған байланысты атқарылған жұмыстың басты мақсаты КУ-2-8 (ісінген) : АВ-17 (ісінген) интергелді жүйесінің өзара активтелу ерекшеліктерін зерттеу болып табылады.

КУ-2-8 – бұл көпфункционалды күшті қышқылдық қасиетке ие катионит. Ісінгенде қозғалғыш H^+ катионына және катионит қаңқасы болып табылатын макромолекулалы қозғалмайтын R^- анионына ыдырайды.

АВ-17 – бұл көпфункционалды күшті негіздік қасиетке ие, төртіншілік аммонийлі құрамды $-N^+(CH_3)_3$ ионгенді топты анионит. Қышқылдарға (соның ішінде азот қышқылына да), негіздерге және тотықтырғыштарға тұрақты.

ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

Ерітіндінің меншікті электрөткізгіштігін өлшеуге «МАРК-603» кондуктометрі (Ресей), сутек ионының концентрациясын анықтауға Metrohm 827 pH-Lab pH-метрі (Швейцария) қолданылды. Гидрогелдердің массалары SHIMADZUAY220 аналитикалық таразысында (Жапония) өлшенді.

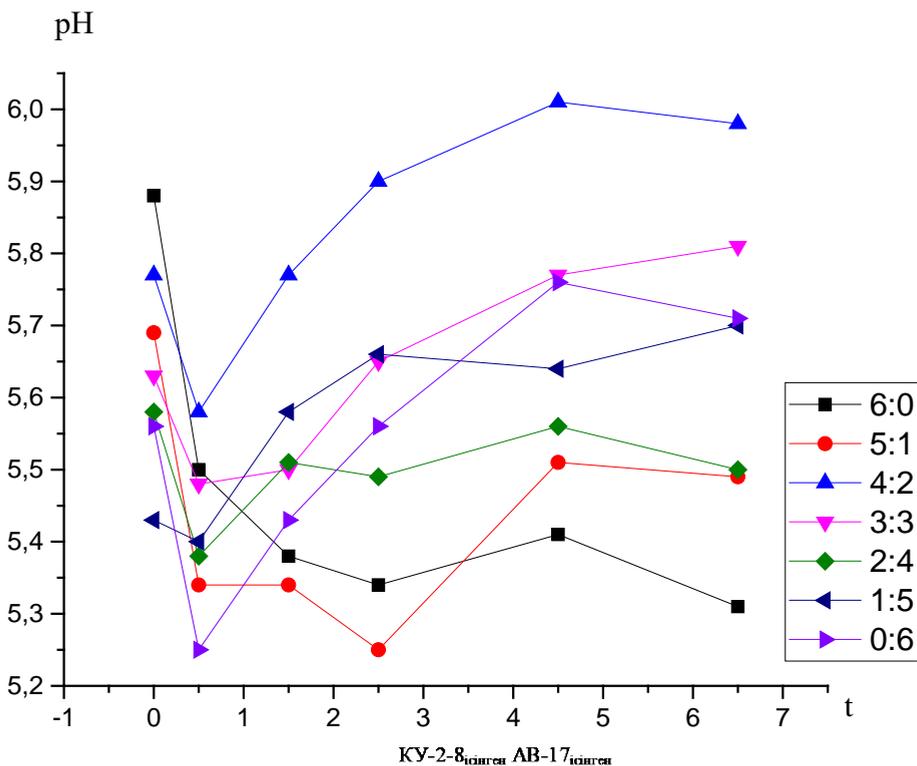
Электрохимиялық зерттеулер. Тәжірибелер бөлме температурасында жүргізілді. Интергелді жүйені зерттеу мына ретпен жүргізілді: әр гидрогель құрғақ күйінде өлшенді; полипропиленді торларға салынып, дистильденген суда бір тәулікке ісінуге қойылды; ісінген гелдердің молярлық қатынастары бойынша қашықтықтан әрекеттесуі зерттелді; белгілі бір уақыт аралығында ерітіндінің pH-мәні және меншікті электрөткізгіштігі гелдердің ерітіндіден шығарылмаған күйі өлшенді.

НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ТАЛҚЫЛАУ

Бұрын атқарылған түрлі функционалды топтары бар интергелді жүйелерге арналған зерттеу жұмыстарының нәтижесі гидрогельдердің өзара активтелуі олардың электрохимиялық және көлемді-гравиметриялық құрамының өзгеріске ұшырайтынын дәлелдеп отыр [8-10]. Сулы ортада интергелді

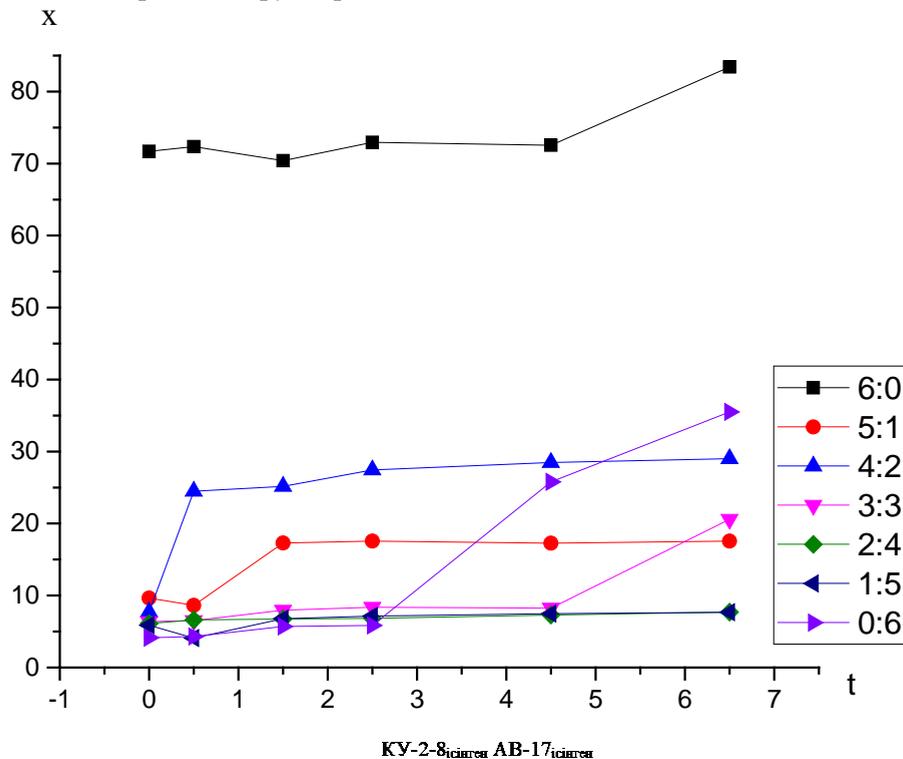
жүйенің болуы әртүрлі процесстердің жүруіне себепші болады. Ол процесстер өз кезегінде ерітіндінің электрохимиялық тепе-теңдігінің өзгеруіне әкеліп соғады.

1-суретте КУ-2-8_{ісінген} АВ-17_{ісінген} интергелді жүйесінің молярлық қатынастарында белгілі бір уақыт аралығында ерітіндінің рН көрсеткіштерінің өзгеруі көрсетілген. Бұл жүйенің (КУ-2-8_{ісінген} АВ-17_{ісінген} 6:0 қатынасынан басқа) барлық қатынастарында рН көрсеткішінің өсуі байқалады. Бұл өз кезегінде ерітіндіде зарядталған сутек иондарының азайғанын көрсетеді. Бастапқы полиқышқылдың (КУ-2-8_{ісінген} АВ-17_{ісінген} = 6:0) бастапқы кезеңде рН көрсеткішінің мәні жоғары мәнге ие болып, 6,5 сағат өткен соң ең төменгі көрсеткішке жеткен. Таза қышқылдың бүкіл уақыт аралығындағы рН мәнінің интервалы 5,31-5,88. Бұл процесс гидроксил иондарының басқа функционалды топтардан бөлінетін протондармен бейтараптануға ұшырау себебінен жүйеде сутек ионының концентрациясы максималды мәнге ие болуымен түсіндірілуі мүмкін. Суреттегі тағы бір ерекшелік рН мәнінің төмендеуі 0,5 сағат өткенде барлық қатынастарда байқалады. Бұл процесті Н⁺ иондары шығымының көп болуымен, SO₃H – тобының диссоциациясымен және негіздік топтың ыдырау жылдамдығының төмендігімен түсіндіруге болады.



1-сурет – Әртүрлі қатынастағы КУ-2-8_{ісінген}: АВ-17_{ісінген} гидрогельдерінің рН көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі

2-суретте КУ-2-8_{ісінген} АВ-17_{ісінген} интергелді жүйесінің әртүрлі молярлық қатынастарында белгілі бір уақыт аралығында ерітіндінің меншікті электр-өткізгіштіктерінің өзгеруі көрсетілген.



2-сурет – Әртүрлі қатынастағы КУ-2-8_{ісінген}: АВ-17_{ісінген} Гидрогельдерінің электрөткізгіштік көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі

Алынған мәліметтерге сүйенсек, уақыт өте келе КУ-2-8_{ісінген}:АВ-17_{ісінген} барлық қатынастарында электрөткізгіштік мәнінің жоғарылауы байқалады. Алайда, әр қатынастағы электрөткізгіштіктегі зарядтардың қозғалысы әртүрлі. Ең төменгі электрөткізгіштікті 1:5 қатынасы 0,5 сағаттан соң көрсетті. Интергельді жүйенің осы қатынаста ең төменгі электрөткізгіштікті көрсету себебі, сульфотоптан бөлініп шыққан протонның гетероатомы төртіншілік аммонийлі топтан бөлініп шыққан $-N^+(CH_3)_3OH^-$ тобымен байланысуына негізделген. Максималды нүктеге ие электрөткізгіштіктің мәні заряд тасушылар концентрациясының жоғары екендігін көрсетеді. Мұндай жағдайда ол сулы ортадағы H^+ ионы болуы мүмкін. Оның концентрациясы сульфотоптың ыдырау дәрежесіне тікелей байланысты болады. Бірақ жүйеде H^+ ионын оңай қосып алып, зарядталған күйге өте алатын көпнегізді анионит АВ-17 бар. Бұл процесс иондалған бөлшектердің ерітіндідегі концентрациясының төмендеуіне әкеліп соғады.

Суреттегі мәліметтерге сүйенсек, КУ-2-8_{ісінген}:АВ-17_{ісінген} = 3:3 қатынасында 4,5 сағаттан соң максимум көрінеді. Бұл гидрогелдердің қашықтықтан әрекеттесуі кезінде өзара активтелу жүзеге асып, нәтижесінде жоғары ионизацияланған күйге көшуімен түсіндіріледі. Максималды электрөткізгіштікті КУ-2-8_{ісінген}:АВ-17_{ісінген} = 6:0 қатынасы көрсетті. Оның барлық уақыттағы көрсеткіш интервалы 71,7-83,41.

pH және электрөткізгіштіктің мәндерін сәйкестендіре отырып мынадай қорытындылар жасауға болады:

– Гидрогельдердің қашықтықтан әрекеттесуі олардың торап аралық байланыстарының конформациялық өзгерістеріне алып келеді. Соның нәтижесінде олар қосымша ісінуге ұшырайды.

– Өзара активтелу нәтижесінде гидрогелдер едәуір жоғары ионизацияланған күйге көшеді.

Жұмыс ҚР БҒМ ҒК қаржыландыруымен атқарылды (AP05131302 және AP05131451 проекттері).

ӘДЕБИЕТ

[1] Бектуров Е.А., Джумадилов Т.К. Новые подходы к изучению эффекта дистанционного взаимовлияния гидрогелей // Изв.НАН РК. Сер.хим. – 2009. – № 1. – С. 86-87.

[2] Бектуров Е.А., Джумадилов Т.К., Корманбаева Ж.К. Дистанционный эффект в полимерных системах // Вестник КазНУ. Сер. хим. – 2010. – № 3. – С. 108-110.

[3] Jumadilov T., Shalytkova D., Suleimenov I. Anomalous exchange phenomenon // Proceedings of the Austrian-slovenian polymer meeting (ASPM 2013). – Slovenia, 2013. – P. 51.

[4] Jumadilov T., Kaldayeva S., Kondaurov R., Erzhan B., Erzhet B. Mutual activation and high selectivity of polymeric structures in intergel systems / Jumadilov T. // High performance polymers for engineering based composites / Omari V. Mukbaniani, Marc J.M. Abadie, Tamara Tatrishvili. – CRCpress, 2015. – P. 111-119.

[5] Jumadilov T.K. Electrochemical and conformation behaviour of intergel systems based on the rare crosslinked polyacid and polyvinyl pyridines // Proceeding of the international conference of Lithuanian Chemical Society – Chemistry and Chemical Technology. – Kaunas, Lithuania, 2014. – P. 226-229.

[6] Джумадилов Т.К. Эффект дистанционного взаимодействия полимерных гидрогелей в инновационной технологии // Промышленность Казахстана. – 2011. – № 2. – С.70-72.

[7] Jumadilov T.K. Hydrogels remote interaction–basis of new phenomena and technologies // 10th Polyimides & High Performance Polymers Conference. – Montpellier, France, June 2016. – P. CIV-7.

[8] Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondaurov R.G. and Jumadilov T.K. // J. Chem.Chem. Eng. – 2014. – Vol. 8, N 3. – P. 265-269.

[9] Джумадилов Т.К., Абилов Ж.А., Кондауров Р.Г.. Влияние взаимной активации гидрогелей полиметакриловой кислоты и поли-2-метил-5-винилпиридина на сорбционную способность интергелевой системы по отношению к ионам лантана // Химический журнал Казахстана. – 2014. – № 4. – С. 128-135.

[10] Jumadilov T.K., Kaldayeva S.S., Kondaurov R.G., Erzhan B., Erzhet B. // Proceedings of symposium ICSP&AM3. – Tbilisi, 2013. – P. 191-196.

REFERENCES

[1] Bekturov E.A., Dzhumadilov T.K. Novye podhody k izucheniyu effekta distancionnogo vzaimovliyaniya gidrogelej // Izv. NAN RK. Ser. him. 2009. N 1. P. 86-87.

[2] Bekturov E.A., Dzhumadilov T.K., Korganbaeva ZH.K. Distancionnyj effekt v polimernyh sistemah // Vestnik KazNU. Ser. him. 2010. N 3. P. 108-110.

- [3] Jumadilov T., Shaltykova D., Suleimenov I. Anomalous ion exchange phenomenon // Proceedings of the Austrian-slovenian polymer meeting (ASPM 2013). – Slovenia, 2013. – P. 51.
- [4] Jumadilov T., Kaldayeva S., Kondaurov R., Erzhan B., Erzhet B. Mutual activation and high selectivity of polymeric structures in intergel systems / Jumadilov T. // High performance polymers for engineering based composites / Omari V. Mukbaniani, Marc J.M. Abadie, Tamara Tatrishvili. CRCpress, 2015. P. 111-119.
- [5] Jumadilov T.K. Electrochemical and conformational behaviour of intergel systems based on the rare crosslinked polyacid and polyvinyl pyridines // Proceeding of the international conference of Lithuanian Chemical Society – Chemistry and Chemical Technology. Kaunas, Lithuania, 2014. P. 226-229.
- [6] Dzhumadilov T.K. Effekt distantsionnogo vzaimodejstviya polimernyh gidrogelej v innovacionnoj tekhnologii // Promyshlennost' Kazahstana. 2011. N 2. P. 70-72.
- [7] Jumadilov T.K. Hydrogels remote interaction–basis of new phenomena and technologies // 10th Polyimides & High Performance Polymers Conference. Montpellier, France, June 2016. P. CIV-7.
- [8] Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondaurov R.G. and Jumadilov T.K. // J. Chem. Chem. Eng. 2014. Vol. 8, N 3. P. 265-269.
- [9] Dzhumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kondaurov R.G.. Vliyanie vzaimnoj aktivacii gidrogelej polimetakrilovoj kisloty i poli-2-metil-5-vinilpiridina na sorbcionnyuyu sposobnost' intergelevoj sistemy po otnosheniyu k ionam lantana // Himicheskij zhurnal Kazahstana. 2014. N 4. P. 128-135.
- [10] Jumadilov T.K., Kaldayeva S.S., Kondaurov R.G., Erzhan B., Erzhet B. // Proceedings of symposium ICSP&AM3. Tbilisi, 2013. P. 191-196.

Резюме

Т. К. Джумадилов, З. Б. Малимбаева, И. С. Сапарбекова, О. В. Суберляк

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМНОЙ АКТИВАЦИИ ИНТЕРГЕЛЕВОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КАТИОНИТА КУ-2-8 И АНИОНИТА АВ-17

С целью выявления поглощающих способностей и селективности гидрогелей исследована взаимная активация полимерных сеток в интергелевой системе. В качестве объекта исследования была выбрана интергелевая система, состоящая из катионита КУ-2-8 (набух.) и анионита АВ-17 (набух.). Установлено, что в результате дистанционного действия гидрогелей осуществляется взаимная активность, приводящая к возникновению значительных различий в их электрохимическом и конформационном составе.

Ключевые слова: интергелевая система, гидрогели, катионит, анионит, активации.

Summary

T. K. Jumadilov, Z. B. Malimbayeva, I. S. Saparbekova, O. V. Suberlyak

FEATURES OF MUTUAL ACTIVATION OF AN INTERGEL SYSTEM BASED ON KU-2-8 CATIONITE AND AB-17 ANIONITE

The mutual activation of polymer meshes in the intergel system was studied in order to identify the absorbing abilities and selectivity of hydrogels. An intergel system consisting of KU-2-8 cationite (swell) and AB-17 anionite (swell) was chosen as the object of research. It was found that as a result of the remote action of hydrogels, mutual activity occurs, leading to significant differences in their electrochemical and conformational composition.

Key words: intergel systems, hydrogel, cation exchanger, anion exchanger, activated.

Т. В. ХАРЛАМОВА

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

ИДЕНТИФИКАЦИЯ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА С АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Аннотация. Открытие новых молекул, обладающих антибактериальной активностью, играет ключевую роль в решении текущей проблемы антибиотического кризиса. Быстрое проявление устойчивости к большинству антибактериальных препаратов значительно снижает их эффективность и требует постоянного обновления новыми антибиотиками для эффективного лечения инфекции. Натуральные продукты долгое время были важным источником открытия лекарств. В последнее время большое внимание уделяется этнофармакологическим исследованиям, направленным на поиск антимикробных средств среди традиционно применяемых в народной медицине различных стран лекарственных растений и исследованию биологической активности новых природных и их химически модифицированных соединений. Ввиду потенциала природных соединений для обеспечения эффективных препаратов в ближайшем будущем, настоящий обзор направлен на обобщение научных публикаций, демонстрирующих антибактериальное действие *in vitro* различных типов антрахиноновых молекул. Согласно литературным данным, имеются сведения о противомикробном действии природных и синтетических антрахинонов *in vitro* и/или *in vivo*, а также антибактериальной, противовирусной, противогрибковой, антиоксидантной, противовоспалительной и цитотоксической активности. Целью настоящего обзора является анализ научной литературы, охватывающий период 2015-2020 гг, по химической структуре, механизму действия и безопасности природных производных антрахинона как перспективных источников средств обладающих антибактериальной активностью.

Ключевые слова: природные соединения, лекарственные растения, антимикробная активность.

Введение. Современные антибиотики и синтетические антимикробные средства занимают ведущее место в лечении бактериальных инфекций. Открытие антибактериальных препаратов стало крупным научным достижением, значение которого сложно переоценить, а успешное лечение инфекций антибиотиками считается крупным медицинским прорывом XX века. Следует отметить, и тот факт, что большинство используемых сейчас антибиотиков лицензировано более десяти лет назад, а темпы внедрения новых антибактериальных препаратов снижаются и количество вновь регистрируемых средств невелико. Сегодня в мире наблюдается тенденция к формированию устойчивых к их действию штаммов возбудителей, возникновение мультирезистентных форм, появление новых видов опасных патогенов, что ставит под вопрос способность эффективного лечения инфекционных заболеваний. Резистентность является результатом ряда факторов, одним из которых является чрезмерное употребление антибиотиков и нецелесообразное их

использование для лечения ряда заболеваний. Возникновение и распространение устойчивости бактерий к антибиотикам в настоящее время ведет к антибиотическому кризису. Таким образом, необходимость в новых препаратах определяет актуальность поиска и создания новых антибактериальных средств. Натуральные продукты служат мощным средством против патогенных бактерий и по-прежнему является основой для открытия новых антибиотиков. Исследования природных соединений в XXI веке идеально подходят для того, чтобы восполнить пробел в открытии антибиотиков и привлечь в клинику новых кандидатов в лекарственные препараты.

Современный «antibiotics crisis». Инфекции, вызванные бактериальными патогенами, являются основной причиной заболеваемости и смертности во всем мире. В настоящее время наблюдается формирование устойчивых к действию антибиотиков штаммов возбудителей, возникновение мультирезистентных форм, появление новых видов опасных патогенов, что ставит под вопрос способность эффективного лечения инфекционных заболеваний [1].

Текущее распространение устойчивости к противомикробным препаратам (antimicrobial resistance (AMR)) представляет собой одну из самых серьезных угроз для здоровья человека во всем мире. Серьезные инфекции, вызванные устойчивыми к антибиотикам бактериями, больше не реагируют на доступные методы лечения и могут быстро развивают резистентность к антибиотикам. В последние годы растет число мультирезистентных штаммов микроорганизмов, которые проявляют резистентность одновременно к нескольким антибиотикам разных классов. Патогены с множественной лекарственной устойчивостью являются глобальной угрозой для всего мира. В последнее время несколько крупных правительственных и общегосударственных учреждений, таких как Всемирная организация здравоохранения (World Health Organisation) и Европейский центр профилактики и контроля заболеваний (the European Centre for Disease Prevention and Control) предупреждают, что борьба между людьми и патогенными микроорганизмами обращается в пользу последних [1-8]. «Золотая эра» открытия и разработки антибиотиков, которая пришлась на период 1940-1970-е годы прошла и в настоящее время очевидна нехватка новых антибактериальных препаратов. Проблема состоит в том, что мы сталкиваемся с угрозой потенциального возвращения к до антибиотической эре, а научное сообщество, регулирующие агентства и органы здравоохранения в последнее время усилили активность по противодействию предстоящему кризису [10].

Организация здравоохранения опубликовала список устойчивых к антибиотикам бактерий, что определяет рекомендуемые приоритетные исследования для разработки эффективных препаратов для лечения вызываемых ими инфекций – Global Priority List of Antibiotic-Resistant Bacteria to Guide Research, Discovery, and Development of New Antibiotics. World Health Organization; 2017] [9].

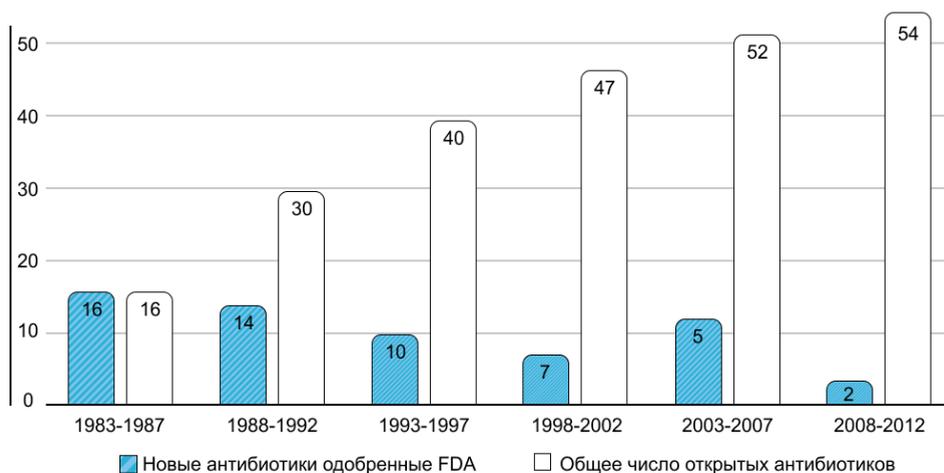
Недавнее исследование определило высокоприоритетные патогены, вопросы борьбы с которыми следует срочно решать из-за отсутствия новых соединений. Это устойчивые к карбапенемам *Acinetobacter baumannii* и *Pseudomonas aeruginosa*; устойчивые к карбапенемам и устойчивые к цефалоспорином третьего поколения *Enterobacteriaceae*; устойчивый к ванкомицину *Enterococcus faecium* и устойчивый к метициллину *Staphylococcus aureus*; а также патогены от внебольничных инфекций, включая резистентные к кларитромицину *Helicobacter pylori* и устойчивые к фторхинолонам *Campylobacter* spp., *Neisseria gonorrhoeae* и *Salmonella typhi* [11].

Основные проблемы резистентности связаны с патогенами ESKAPE (*Enterococcus faecium*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterobacter* species), особенно с *methicillin resistant Staphylococcus aureus* (MRSA), β -lactamase (ESBL), продуцирующие *Enterobacteriaceae*, фторхинолон-резистентные (FQR) грамотрицательные бактерии, мультирезистентные (multidrug-resistant (MDR)) *Pseudomonas aeruginosa* и появляющие устойчивость к ванкомицину энтерококки (*vancomycin-resistant enterococci* (VRE)) [12,13].

Развитие AMR вызвано также неправильным использованием антибиотиков и отказом от них, что стало возможным из-за отсутствия быстрых и точных технологий для скрининга антибиотиков и выявления устойчивых бактерий при инфекционных заболеваниях. Безусловно, нельзя сбрасывать со счетов и другие патогены, вызывающие инфекционные заболевания. Требуются технологии, обеспечивающие чувствительное, быстрое и легкое считывание, дающее информацию об оптимальном лечении. Множество этих тестов доступно на рынке, и многие другие разрабатываются. Однако современные методы имеют свои недостатки. Обзор исследований в данной области с акцентом к текущему состоянию представлен, например, в обзоре [14].

Каждый год в мире от инфекционных заболеваний умирает 17 млн. чел и в соответствии с данными ВОЗ, на сегодняшний день инфекционные заболевания занимают 3-4 место в рейтинге причин смертности [1]. Несмотря на то, что распространение устойчивых к антибиотикам бактерии представляют собой серьезную угрозу заболеваемости и смертность во всем мире, фармацевтические исследования и разработки не смогли удовлетворить клиническую потребность в новых антибиотиках [15,16].

Клинические испытания антибиотиков, оценивающие эффективность новых антибиотиков, могут быть трудными и дорогими, особенно при нацеливании на грамотрицательные бактерии с множественной лекарственной устойчивостью, а также из-за недостаточного количества быстрых диагностических тестов [10,14,15-18]. Так, по данным литературных источников [19,20] и отчетов FDA [21] (управление по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов (англ. Food and Drug Administration, FDA, USFDA) – агентства Министерства здравоохранения и социальных служб США (<https://www.fda.gov/>) следует, что ежегодно в среднем регистрируется порядка 1-2 антибиотика, преимущественно с известным ранее



Количество открытых антибиотиков и антибиотиков, одобренных FDA в период 1983–2012 гг.

механизмом действия. Из 184 препаратов зарегистрированных ведомством FDA в период 2008–2013 гг., 12% были антимикробными препаратами [19].

Эта растущая клиническая потребность, отказ крупных фармацевтических компаний от исследований антибиотиков из-за экономической модели привела к отсутствию новых классов антибиотиков, выходящих на рынок, оставляя их открытие и дальнейшее исследование для академических и небольших биотехнологических компаний.

Как ни парадоксально, несмотря на растущую клиническую потребность, фармацевтическая индустрия, которая когда-то была на переднем крае в борьбе с инфекционными заболеваниями, в настоящее время в основном отказалась от антибиотиков. Вместо этого усилия направляются на более поддающиеся лечению хронические болезни, которые имеют более благоприятные перспективы для возвращения на инвестиции, например, на лекарства для лечения диабета и сердечно-сосудистых заболеваний [18,19]. В связи с этим, создалась ситуация, когда необходимы скоординированные усилия, чтобы гарантировать создание новых антибактериальных средств [10,22,23].

Тенденцией последнего времени является исследование натуральных природных продуктов, что стало бы решающим фактором текущей и будущей роли природных продуктов в смягчении растущей проблемы устойчивости к противомикробным препаратам.

Роль природных соединений в смягчении проблемы устойчивости к антибиотикам. Натуральные продукты служат мощным средством против патогенных бактерий и по-прежнему являются основой для открытия новых антибиотиков [18,24-27]. Природные соединения обеспечивают происхождение большинства антибиотиков, которые в настоящее время используются

в клинической практике, и они продолжают представлять привилегированные структуры, возникшие в результате естественной эволюции. Они являются одним из важнейших источников химического разнообразия для открытия новых биомолекул, несмотря на синтетические возможности открытия новых веществ, выбранных на основе скринингов *in vitro*, или тех, которые возникают в результате рационального дизайна, однако часто лишены физико-химических свойств проникать через бактериальные мембраны [28-30].

В дополнение к их эффективности, существенным преимуществом будет то, что бактерии должны быть менее склонны к развитию резистентности, поскольку природные соединения могут быть способны одновременно воздействовать на более чем одну бактериальную мишень. Более того, некоторые противомикробные препараты растительного происхождения помечены как «общепризнанные как безопасные» (GRAS) с более «зеленым» происхождением, которое было бы более приемлемым для потребителей [31]. Все эти факторы свидетельствуют о том, что растительные противомикробные препараты могут иметь важное значение в здравоохранении и на рынке, поскольку они соответствуют растущему спросу потребителей на более экологичные продукты, что подтверждает ценность исследований новых потенциальных биофармацевтических продуктов [32]. Было проведено ограниченное количество исследований, связанных с выяснением взаимоотношения между структурой и биоактивностью (SAR) для соединений растительного происхождения и химического состава растительных экстрактов связанных с антимикробной активностью, но до сих пор этот вопрос недостаточно понятен [33].

Важным свойством некоторых натуральных продуктов является повышение эффективности обычных антибиотиков несколькими способами, такими как повышение проницаемости мембран, ингибирование синтеза ферментов или блокирование биохимических реакций. Однако синергетический эффект этих комбинаций по сравнению со стандартными препаратами еще не был оценен клиническими исследованиями. Есть много примеров моно- и мультиэкстрактных комбинаций, которые проявляют синергетический эффект, основанный на многоцелевых механизмах действия [34]. Более того, потенцирующая способность натуральных продуктов противодействовать биопленочному действию антимикробных соединений открывает возможность комбинированной антимикробной терапии [35]. Таким образом, поиск веществ природного происхождения для разработки новых антибактериальных препаратов остается важной стратегией в борьбе с устойчивостью бактерий [36].

Большинство используемых в настоящее время противомикробных препаратов, таких, как пенициллины, цефалоспорины, макролиды, ванкомицин, тетрациклины, тейкопланин, рифамицин и даптомицин, были получены из различных природных источников [37-39]. Ученые приняли современные методы, такие как геномные технологии, методы высокопроизводительного

скрининга и комбинаторную химию, чтобы обнаружить новые молекулы, которые могут действовать против устойчивости к антибиотикам. Однако разработка успешных соединений, которые могут быть использованы в клинической практике, встречается редко. Одной из основных причин может быть сосредоточенность на идентификации мишеней и молекул, которые взаимодействуют с этими целевыми ферментами/рецепторами, вместо фактической способности этих молекул проникать через клеточную стенку бактерий, избегать мутационной устойчивости [40]. Таким образом, в последние годы многие исследования фокусируются на натуральных продуктах для скрининга новых и потенциальных антимикробных агентов [41-44]. Кроме того, прогресс в технологиях, связанных с открытием и разработкой лекарственных средств, а также с пониманием биоразнообразия в области геномики, биоинформатики и синтетической биологии, превратили традиционный способ скрининга натуральных продуктов в более сложные скрининги с высокой пропускной способностью. Новые инструменты используются для обнаружения и выделения природных продуктов и изменения их структуры с целью создания химическими и биологическими средствами более эффективного агента [45-48].

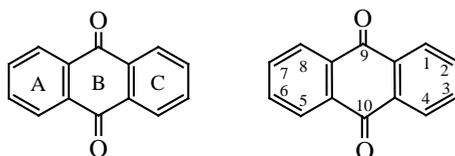
В последнее время большое внимание уделяется этнофармакологическим исследованиям [42], направленным на поиск антимикробных средств среди традиционно применяемых в народной медицине различных стран лекарственных растений и исследованию биологической активности новых природных соединений [49-56], в том числе содержащихся в лишайниках [57], морских [58,59] и полярных организмах [60].

Несмотря на то, что фармацевтическая промышленность до сих пор проверяла множество природных источников, чтобы обнаружить новые антибиотики, широкий спектр природных ресурсов остается не проверенным, включая продукты из бактерий, грибов, актиномицетов, растений и насекомых (например, тараканов) [61-63]. Животные, живущие в загрязненной среде, которая регулярно подвергается воздействию многих микробов, также могут быть потенциальными источниками противомикробных препаратов [61,64]. Еще одним преимуществом натуральных продуктов является то, что они часто имеют незначительные побочные эффекты по сравнению с синтетическими соединениями [65,66]. Поэтому исследователи по всему миру пытаются найти новые лекарства из природных ресурсов.

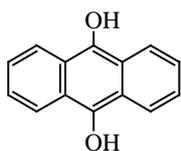
Анализ данных, проведенный Newman D.J. и Cragg G.M., показал, что фактически, за последние 30 лет около 2/3 новых антибактериальных препаратов были природного происхождения [67]. Так как многие бактериальные и грибковые штаммы оказались устойчивыми к широкому спектру антибиотиков, изучались лекарственные растения и выделенные из них индивидуальные биологически активные вещества, для выявления их антимикробных свойств. С целью поиска новых антимикробных средств были изучены некоторые химические соединения, являющиеся вторичными метаболитами полученными из растений, включая алкалоиды, терпеноиды,

фенолокислоты, флавоноиды, танины, хиноны [68,69], антрахиноны [70] и др. Ввиду потенциала природных соединений для обеспечения эффективных противомикробных препаратов в ближайшем будущем, настоящий обзор направлен на обобщение научных публикаций, демонстрирующих антибактериальное действие *in vitro* различных типов антрахиноновых молекул.

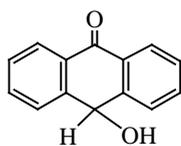
Основные структурные типы антрахиноновых молекул и их распространение в природных объектах. Производные 9,10-антрахинона представляют собой большую группу натуральных и синтетических хинонов имеющих большое структурное разнообразие и различие в химическом составе [71]. Основные типы структур производные антрахинона представлены ниже.



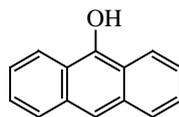
Антрахинон



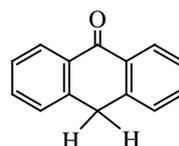
Антрагидрохинон



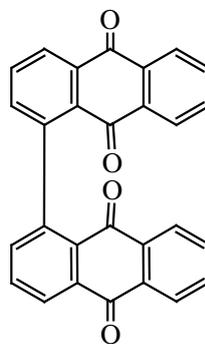
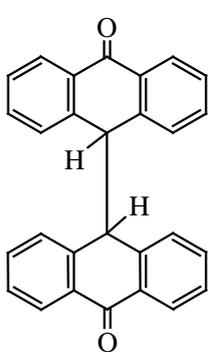
Оксантрон



Антранол



Антрон



Диантрон Диантрахинон

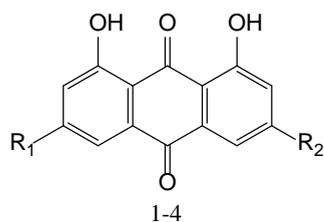
Антрахиноны являются наиболее многочисленной группой природных хинонов и относятся к ряду 9,10-антрахинона. Они широко распространены в высших растениях *Rubia*, *Morinda*, *Aloe*, *Cassia*, *Rhamnus*, *Rheum*, *Rumex*, *Huregicum* spp., и играют важную роль в биохимических процессах их роста и развития. Значительная часть антрахинонов выделена из низших грибов (*Aspergillus*, *Penicillium*, *Helminthosporium*) и лишайников (*Parmeliaceae*, *Asco-*

myetes, Basidiomycetes, Deuteromycetes, Nephroma), реже они встречаются в папоротниках и растениях хвойных пород. Исследования морской флоры и фауны показали, что более ста хинонов, в том числе и антрахинонов, идентифицировано в морских организмах, морских губках, ежах, лилиях, звездах. Производные антрахинона содержатся в организмах насекомых Coccidae, вырабатываются бактериями *Nocardia*, *Streptomyces*, *Astunomadura*.

Производные 9,10-антрахинона демонстрируют большое структурное разнообразие и вариации в химическом составе, что достигается за счет различных заместителей, таких как -ОН, -СН₃, -ОСН₃, -СН₂ОН, -СНО, СООН, углеводных и циклических фрагментов, восстановления карбонильных групп при С-9 и/или С-10 антрахиноновой системы до антронов и анранолов, восстановления двойных связей в бензольных кольцах с образованием гидроантрахинонов и других производных, за счет образования димерных и конденсированных форм [71].

Антимикробная активность производных антрахинона. Одним из направлений фармакологической науки является целенаправленный поиск новых высокоэффективных и безопасных лекарственных веществ. Антимикробная активность антрахинонов из высших растений семейств *Rubia*, *Morinda*, *Aloe*, *Cassia*, *Rhamnus*, *Rheum*, *Rumex*, *Hypericum* spp. и других антрахинонсодержащих природных источников, широко изучалась *in vitro*. Имеются данные о тестировании, как индивидуальных соединений данного ряда, так и растительных экстрактов, содержащих этот класс компонентов, в качестве основных маркеров. Большинство из них проявляют активность против группы наиболее распространенных патогенов, включая основные возбудители, которые в настоящее время не поддаются лечению. Различные растения, в частности *Rubia* [72,73], *Morinda* [74], *Aloe* [75-77], *Cassia* [78], *Rhamnus* [79], *Rheum* [80-82], *Rumex* [83], *Hypericum* spp. [84], содержащие производные антрахинона, продемонстрировали потенциальное терапевтическое применение как антибактериальные, противовирусные, противогрибковые, а также антиоксидантные, противовоспалительные и цитотоксические средства.

Оценка антибактериальной активности *Senna podocarpa* была проведена против девяти контрольных и клинических штаммов *Neisseria gonorrhoeae*, некоторые с ослабленной восприимчивостью к пенициллину, тетрациклину и ципрофлоксацину. Результаты показали активность против всех тестируемых штаммов в концентрации от 100 до 400 мкг/мл. Хризофанол (1), эмодин (2), фисцион (3) и реин (4) были выделены в качестве основных соединений и реин (4) с (MIC = 3,13 мкг/мл против всех штаммов) оказались наиболее активными из компонентов [85].



- 1 R₁=H, R₂=CH₃ хризофанол
- 2 R₁=OH, R₂=CH₃ эмодин
- 3 R₁=OCH₃, R₂=CH₃ фисицион
- 4 R₁=H, R₂=COOH реин

В последнее десятилетие многие молекулы растительного происхождения были исследованы на предмет их способности предотвращать /контролировать заболевания пародонта [86]. В исследовании [87] сообщалось о свойстве экстракта корня ревеня и его антрахиноновых компонентов, препятствовать росту *P. gingivalis*. Среди протестированные антрахинонов, реин (4,5-дигидроксиантрахинон-2-карбоновая кислота)(4) проявили наивысшую антибактериальную активность по отношению *Porphyromonas gingivalis*. Кроме того, было обнаружено, что реин (4) снижает протеолитическую активность бактерии. Дополнительные свойства реина (4), подтверждают терапевтический интерес к этому соединению, были выявлены при исследовании синергетического эффекта реина (4) в сочетании с метронидазолом или полифенолами различных семейств [88]. Реин (4) показал минимальную ингибирующую концентрацию (minimal inhibitory concentrations (MIC)) 2,5 мкг/мл, что было аналогично метронидазолу (таблица 1).

Таблица 1 – Значения минимальной ингибирующей концентрации (MIC) соединений по отношению к *Porphyromonas gingivalis*

Соединение	Класс	MIC, мкг/мл
Реин (4) (Rhein)	антрахинон	2,5
Ликохалкон А (Licochalcone A)	халкон	10
Глабридин (Glabridin)	изофлавоноид	10
Мирицитин (Myricetin)	флавонол	200
Эпигаллокатехин-3-галлат (Epigallocatechin-3-gallate, EGGG)	флавонол	200
Метронидазол (Metronidazole)	антибиотик	2,5

За исключением ассоциации с эпигаллокатехин-3-галлатом, которая давала аддитивный эффект, все другие комбинации (ликохалкон А, глабридин, мирицитин и метронидазол) приводили к синергетическим эффектам (таблица 2). Самый сильный синергетический эффект наблюдался при использовании реина (4) в сочетании с мирицитином (FICI = 0,12) и ликохалконом А (FICI = 0,19). При суб-MIC реина (0,5 мкг/мл) наблюдалось значительное снижение экспрессии генов *fimA*, *hagA* и *hagB*, которые участвуют в колонизации хозяина. Более того, экспрессия *grpA* и *kgp*, двух генов протеаз, связанных с инактивацией защитных механизмов хозяина, разрушением тканей и усвоением питательных веществ, также подавлялась [88].

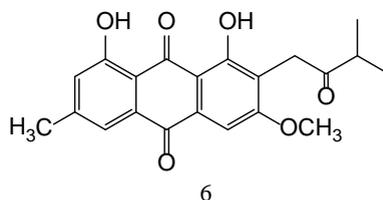
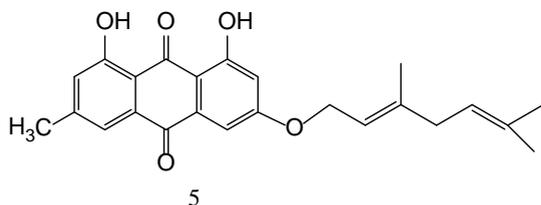
Таблица 2 – Значения FICI *(fractional inhibitory concentration index) реина (4) в сочетании с другими природными соединениями и метронидазолом

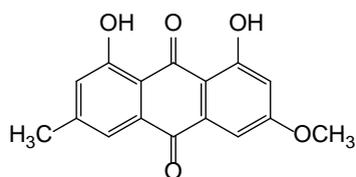
Соединение	FICI	Эффект
Ликохалкон А (Licochalcone A)	0.19	Synergistic
Глабридин (Glabridin)	0.37	Synergistic
Мирицитин (Myricetin)	0.12	Synergistic
Эпигаллокатехин-3-галлат (Epigallocatechin-3-gallate, EGCG)	0.51	Additive
Метронидазол (Metronidazole)	0.28	Synergistic

* FICI ≤ 0.5 synergistic effect; FICI > 0.5 and ≤ 1.0 : additive effect; FICI > 1.0 and ≤ 4.0 : no effect, and FICI > 4.0 : antagonistic effect.

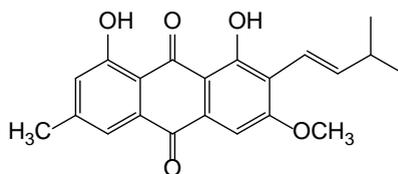
1,6,8-Тригидрокси-3-метил-9,10-антрахинон (эмодин) (2), выделенный из нескольких видов *Cassia occidentalis*, показал активность против *B. subtilis* (MIC=7,8 мкг/мл) и *S. aureus* (MIC=3,9 мкг/мл), но оказался не активным против двух грамположительных бактерий (*K. pneumoniae* и *E. coli*) в концентрации 500 мкг/мл [89]. Эмодин выделенный из листьев *Cassia nigrican* также показал слабую активность против *S. pyogenes* и *S. typhi* (MIC = 3000 мкг/мл), а также *N. gonorrhoea* и *C. albicans* MIC = 4×10^3 мкг/мл [90]. В другом исследовании было установлено, что антимикробный эффект эмодина (2) против штаммов MRSA был выше, чем у многих антибиотиков, включая имипенем (imipenem), цефепим (cefepime) [91] и хлорамфеникол (chloramphenicol) [92].

В статье [93] приводятся результаты исследования антимикробной активности производных антрахинона типа эмодина (3-геранилоксиэмодин (5), vismiaquinone B (6), 3-метоксиэмодин (7), 2-изопренил-3-метоксиэмодин (8) и bivismiaquinone (9)) выделенных из *Vismia laurentii* (Clusiaceae) по отношению к штаммам грамм-положительных (*Bacillus cereus* ATCC 11966, *Listeria monocytogenes* и *Staphylococcus aureus* NCTC 10652), грамм-отрицательных бактерий (*Escherichia coli* 555, *Salmonella enteritidis* 155A) и дрожжевому грибку *Candida albicans*. Согласно полученным результатам, антибактериальный эффект производных зависел от значения pH. Так, антибактериальная активность 3-геранилоксиэмодина (5) на трех штаммах грамположительных бактерий повышалась с pH, тогда как 3-метоксиэмодин (8) был активен только на *S. aureus* с уменьшением активности с pH. С другой стороны, 2-изопренил-3-метоксиэмодин (8) активен только при pH 7 и только у *S. aureus* и *B. cereus*.

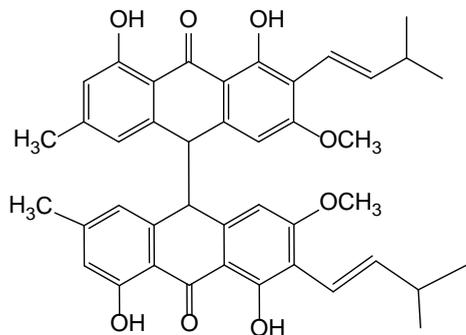




7



8

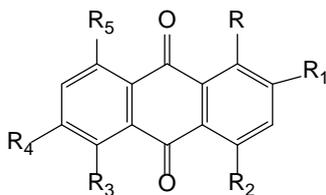


9

Что касается структурных характеристик, влияющих на активность производных, то присутствие в положении при С-3 длинной алифатической цепочки с С=С, СН, СН₃ увеличивает антибактериальные свойства (соединение 5), тогда как наличие метоксигруппы при С-3 снижает активность. Авторы пришли к заключению, что стерический эффект, молекулярный вес и наличие замещений в положении 2 эмодаина у исследованных молекул (5-9) не способствует их бактерицидной активности, в то время как увеличение длины алифатической цепи при С-3 увеличивает антибактериальную активность. На параметры кинетики роста дрожжей не влияло изменение рН, как это было в случае других протестированных бактерий. Фунгицидная активность была отмечена для всех молекул, тогда как лишь немногие структуры показывали бактерицидный эффект в основном на грамположительных бактериях. Математическая модель, устанавливающая количественную связь между физико-химическими свойствами молекул и их фунгицидной активностью на *Candida albicans*, показала, что физико-химические свойства, влияющие на противогрибковую активность – это поляризуемость, коэффициент распределения, молекулярная масса и наличие акцептора водородной связи [93].

В другом исследовании обнаружено, что присутствие гидроксильной группы вместо метильной группы при С-3 или метила вместо гидроксильной группы при С-8 и дополнительной группы COOMe при С-7, как в 3,6,8-тригидрокси-1-метилантрахинон-2-карбоновой кислоте, существенно снижает активность противомикробных препаратов, особенно против MRSA [94].

Изучена противомикробная активность нескольких производных антрахинона, таких как 1,8-дигидрокси-2-[(z)-4-метилпента-1,3-диен-1-ил] антрахинон, 2-ацетил-3,8-дигидрокси-6-метоксиантрахинон, эмодин (2) и глюкофрангулин А, выделенные из метанольного экстракта *Rhamnus cathartica* [95]. Исследование показало, что что 1,8-дигидрокси-2-[(z)-4-метилпента-1,3-диен-1-ил]антрахинон и эмодин (2) проявляли активность против *E.coli* и *S. aureus* и дрожжевого грибка *C. albicans*, а 2-ацетил-3,8-дигидрокси-6-метоксиантрахинон проявлял активность только против *E. coli*. Все испытанные соединения, в том числе и метанольный экстракт показал отрицательный эффект против *A. niger*.

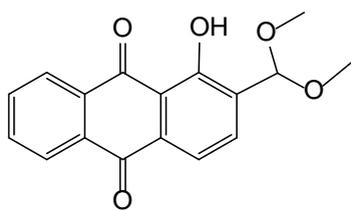


- 10 R=OH, R₁₋₅=H 1-гидроксиантрахинон
- 11 R,R₁=OH, R₂₋₅=H ализарин
- 12 R, R₁, R₂ =OH, R₃, R₄=H пурпурин
- 13 R, R₁, R₃, R₅ =OH, R₂, R₄ =H хинализарин
- 14 R₁, R₄ =OH, R, R₂, R₃, R₅ =H 2,6-дигидроксиантрахинон
- 15 R, R₅ =OH, R₁, R₂, R₃, R₄ =H хризазин

5-10

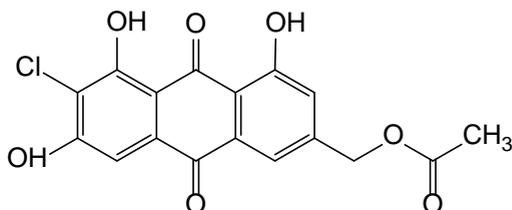
Исследования взаимосвязи химических свойств и активности производных антрахинона показало, что важную роль играют гидроксильные группы антрахинонового скелета молекул. Так, в исследовании [96] показано, среди тестируемых соединений (1-гидроксиантрахинон (10), ализарин (11), 1,2,4-тригидроксиантрахинона (12), 1,2,5,8-тетрагидроксиантрахинон (хинализарин) (13), 2,6-дигидроксиантрахинон (14), 1,8-дигидроксиантрахинон (15), эмодин (2)) было обнаружено, что ализарин (11), эмодин (2), пурпурин (12) и хинализарин (13) при 10 мкг/мл заметно ингибировали образование биопленки *S. aureus* MSSA 6538 по сравнению с необработанными контрольными средствами.

Соединение (16) было выделено в результате ферментации *Aspergillus versicolor*, полученного из глубоководных отложений. Оно проявляло высокую активность против MRSA ATCC 43,300 и MRSA CGMCC 1.12409 с MIC 3,9 и 7,8 мкг/мл соответственно [97]. Данное производное - 2- (диметоксиметил)-1-гидроксиантрацен-9,10-дион является единственным, для которого был охарактеризован способ действия. Молекулярный докинг показал, что оно может нацеливаться на топоизомеразу IV и ферменты β-лактамазы AmpC. Предполагается, что посредством молекулярного докинга эта молекула связывается и, таким образом, ингибирует рецептор бактериальной ДНК-топоизомеразы IV, а также рецептор AmpC β-лактамазы, снова делая β-лактамы антибиотиками активными [97].



16

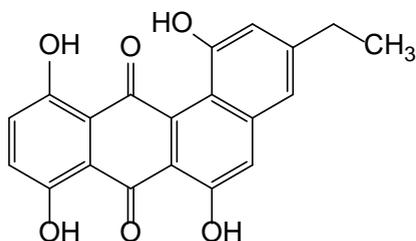
2-(dimethoxymethyl)-
1-hydroxyanthracene-9,10-dione



17

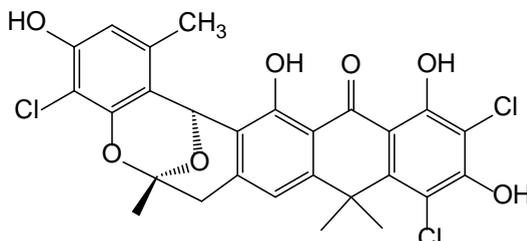
2'-Acetoxy-7-chlorocitreorosein

2'-Ацетокси-7-хлорцитреорозеин (2'-acetoxy-7-chlorocitreorosein) (17), продуцируемый мангровым грибом *Penicillium citrinum* HL-5126, проявлял антибактериальную активность против *V. parahaemolyticus* с MIC 10 мкМ/мл [98].



18

Номо-дегидрорабеломицин E



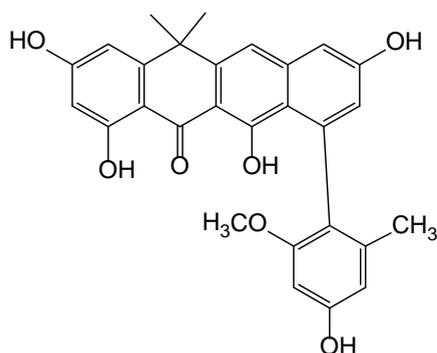
19

Зунимицин C

Гомодегидрорабеломицин E (homo-dehydrabelomycin (E) (18) из глубоководной *Micromonospora echinospora* SCSIO 04089 был активен против *S. aureus* и *M. luteus* с MIC 1 и 8 мкг/мл соответственно [99].

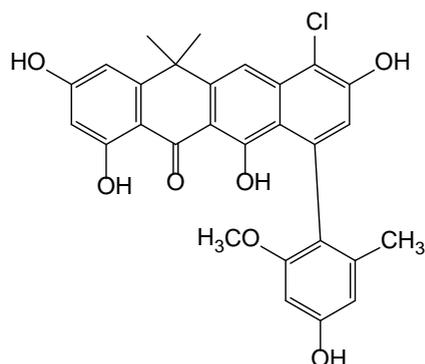
Зунимицин C (zunyimycin C) (19), полученный из *Streptomyces* sp. FJS31-2 продемонстрировал высокую активность против *S. aureus*, MRSA и *E. faecalis*, включая некоторые клинические изоляты с MIC от 0,94 до 8,14 мкг/мл [100].

Из *Streptomyces* sp. KB-3346-5 было выделено семнадцать нафтацемицинов (naphthacemycins) A1–A11, B1–B4 and C1–C2, которые представляют уникальные скелеты, состоящие из нафтаценового кольца монозамещенные фенильным остатком при C-7. MIC испытанных образцов относительно клинически изолированного MRSA (strain K24) лежала в диапазоне 8-64 мкг/мл. Наиболее активными соединениями были нафтацемицин B2 (naphthacemycins B2) (20) и нафтацемицин B4 (naphthacemycins B4) (21), которые проявляли активность против MRSA со значением MIC = 8 мкг/мл [101].



20

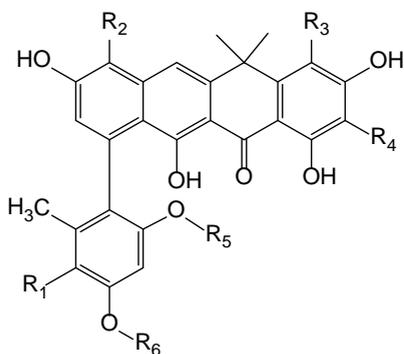
Naphthacemycins B2



21

Naphthacemycins B4

Нафтацемицины, усиленные имипенемом, показали активность против MRSA в 100-500 раз выше при 0,5 мкг/мл, а сами нафтацемицины А4-А11 показали значения MIC_{50} равные 1-4 мкг/мл против 22 штаммов MRSA [101]. Серия структур нафтацемицина имеет уникальный скелет из 7-фенил-нафтацен-5,6,11 (12H)-триона. Большинство структурно родственных соединений, о которых сообщалось ранее Брэди и его коллегами, – это фасамицины (22-26) и формикамицины (27-39) показавшие себя как антибактериальные средства [102,103].



22-26

Fasamycin A-E

22 Fasamycin A $R_1=H, R_2=H, R_3=H, R_4=H, R_6=H$ 23 Fasamycin B $R_1=H, R_2=H, R_3=Cl, R_6=CH_3$

24 Fasamycin C

 $R_1=H, R_2=H, R_3=H, R_4=H, R_5=H, R_6=CH_3$

25 Fasamycin D

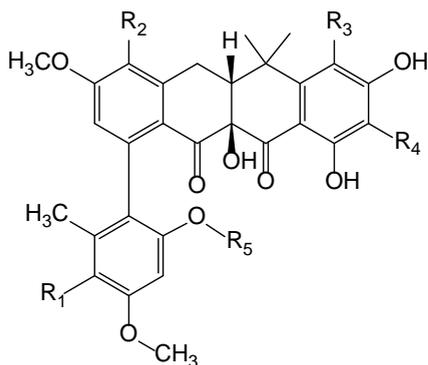
 $R_1=H, R_2=Cl, R_3=H, R_4=H, R_5=H, R_6=CH_3$

26 Fasamycin E

 $R_1=Cl, R_2=Cl, R_3=H, R_4=H, R_5=H, R_6=CH_3$

Группа фасамицинов имеет ароматическую структуру С-кольца с sp^2 -атомами углерода при C10/C19 и не имеет каких-либо формальных хиральных центров. Фасамицины А и В, были идентифицированы и описаны в работе [102], а фасамицины С-В в статье [103]. Помимо этих соединений, авторы исследования [103] сообщают о новом виде *Streptomyces*, названном *S. formicae*, из африканского растения *Tetraponera penzigi*. По итогам химического изучения его компонентов были выделены новые пентациклические

поликетиды названные формикамицины (formicamycin), химический каркас которых аналогичен фасамицинам (fasamycin). Формикамицины модифицированы по сравнению с фасамицинами и содержат неароматическое кольцо С и хиральными центрами у С-10 и С-19. Они показали антибактериальную активность с МИС ниже 0,015 мкг/мл в отношении грамположительных патогенов, включая устойчивые к антибиотикам штаммы. В частности, формикамицины I (35), J (36), K (37) и L (38) проявляли сильную активность против MRSA и VRE (ванкомицин) с МИС в диапазоне от 0,625 до 5 мкМ [103].



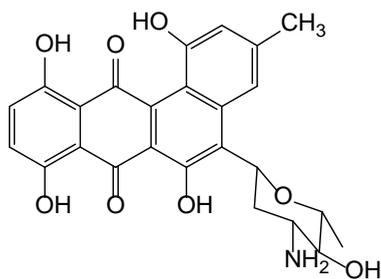
27-39

Formicamycin A-E

- 27 Formicamycin A
R₁=H, R₂=Cl, R₃=H, R₄=H, R₅=CH₃
- 28 Formicamycin B
R₁=Cl, R₂=Cl, R₃=H, R₄=H, R₅=H
- 29 Formicamycin C
R₁=H, R₂=Cl, R₃=Cl, R₄=H, R₅=CH₃
- 30 Formicamycin D
R₁= Cl, R₂= Cl, R₃= Cl, R₄=H, R₅=H
- 31 Formicamycin E
R₁= Cl, R₂= Cl, R₃= Cl, R₄= H, R₅= CH₃
- 32 Formicamycin F
R₁=H, R₂= Cl, R₃=H, R₄= Cl, R₅= CH₃
- 33 Formicamycin G
R₁=H, R₂= Cl, R₃=Cl, R₄= Cl, R₅= CH₃
- 34 Formicamycin H
R₁=H, R₂=H, R₃=Cl, R₄= Cl, R₅= CH₃
- 35 Formicamycin I R₁=H, R₂= Cl, R₃=Cl, R₄= Cl, R₅= H
- 36 Formicamycin J R₁=H, R₂= Cl, R₃=Cl, R₄= Cl, R₅= CH₃
- 37 Formicamycin K R₁=H, R₂= Cl, R₃=Br, R₄= Cl, R₅= CH₃
- 38 Formicamycin L R₁=H, R₂= Cl, R₃=Br, R₄= Cl, R₅= CH₃
- 39 Formicamycin M R₁=H, R₂=Br, R₃=H, R₄= H, R₅= CH₃

Формикамицины подавляют рост клинически значимых патогенов MRSA и VRE, а также оказались более эффективны, чем структурно родственные фасамицины [103].

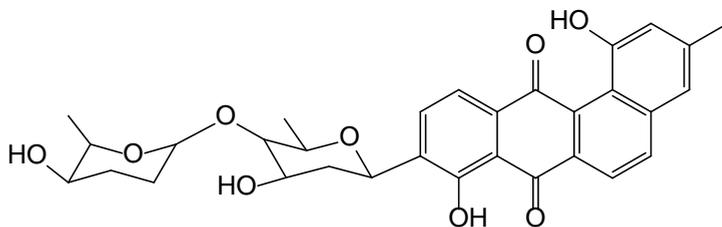
Майамицин В (mayamycin B) (40), выделенный из *Streptomyces* p.120454, был активен против *Micrococcus luteus* CMCC(B) 28001 с МИС 2 мкМ, в то время как для майамицина А (mayamycin A), имеющий вместо аминогруппы заместитель -NHCH₃, значение МИС составило 8 мкМ. Что касается результатов по другим тестируемым штаммам, таким как *Staphylococcus aureus* CMCC(B)26003, *Bacillus subtilis* CICC10283, *Streptococcus pyogenes* ATCC19615, *Pseudomonas aeruginosa* CICC10351, то МИС составила 64 мкМ, а для *Staphylococcus aureus* (MRSA) ATCC43300 – МИС 128 мкМ [104].



40

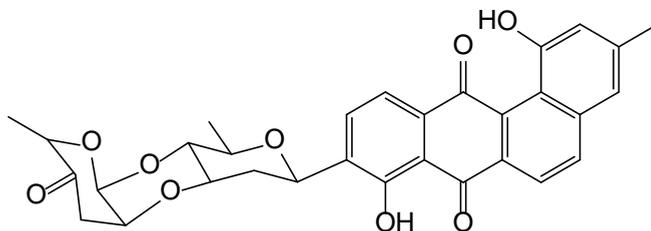
Mayamycin B

Два новых С-гликозидных ангуцилина, марангуцилин А (41) и марангуцилин В (42), наряду с известным производным dehydroxaquayamicin (43), были идентифицированы в глубоководном осадочном штамме *Streptomyces* sp. SCSIO 11594. Было показано, что соединения (41-43) обладают слабой антибактериальной активностью в отношении *Enterococcus faecalis* ATCC29212 со значением MIC 64,0 мкг/мл. Кроме того, dehydroxaquayamicin (43) продемонстрировал селективную антибактериальную активность против метициллин-резистентного *Staphylococcus epidermidis* shhs-E1 со значением MIC 16,0 мкг/мл. Производное (41) также проявило цитотоксичность *in vitro* в отношении четырех линий раковых клеток A594, CNE2, HepG2, MCF-7, превосходящую те, которые были получены с цисплатином, в качестве положительного контроля. Примечательно, что соединение (42), содержащее кето-сахар, проявляет значительную цитотоксичность в отношении линий раковых клеток со значениями IC₅₀ в диапазоне от 0,24 до 0,56 мкМ [105].



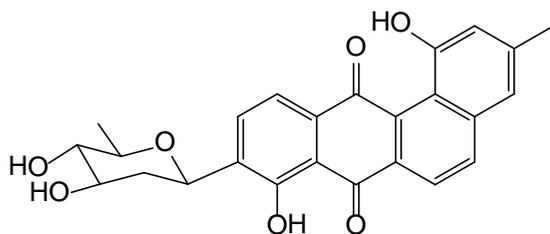
41

Marangucycline A



42

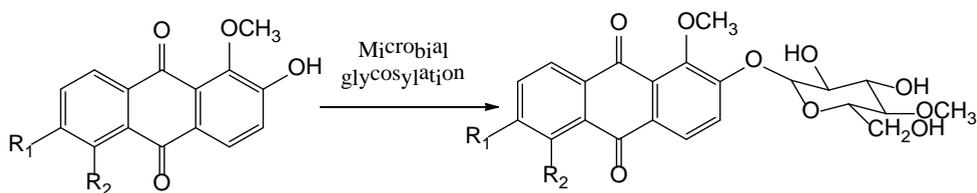
Marangucycline B



43

Dehydroxaquayamicin

Сравнительный анализ антибактериальной активности агликонов и гликозидов проведен в работе [106]. 2-Гидрокси-1-метоксиантрахинон (44) и 2,5-дигидрокси-1-метокси-6-метоксиметилантрахинона (45), выделенные из *Morinda lucida*, были избирательно превращены в два новых гликозилированных производных, 2-гидрокси-1-метоксиантрахинон-4'-О-метил-2-О-β-d-глюкопиранозид (46) и 2,5-дигидрокси-1-метокси-6-метоксиметилантрахинон-4'-О-метил-2-О-β-d-глюкопиранозид (47) с использованием грибов *Beauveria bassiana* ATCC 7159. Гликозилированные соединения (46) и (47) показали более высокую антибактериальную активность *in vitro* против *Salmonella enterica* subsp. *enterica* sérovars *Typhimurim* (MIC 8 мкг/мл каждый), чем соответствующие агликоны (44) и (45) (MIC 16 мкг/мл и 32 мкг/мл соответственно). Эти результаты показали, что микробное гликозилирование является эффективным подходом к модификации природных продуктов для повышения их биологической активности [106].



44, 45

46, 47

44 R₁= H, R₂= H

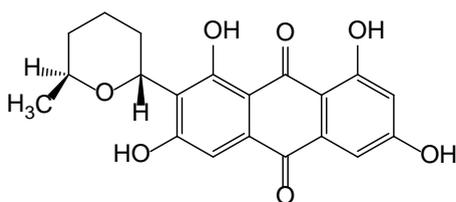
46 R₁= H, R₂= H

45 R₁=CH₂OCH₃, R₂=OH

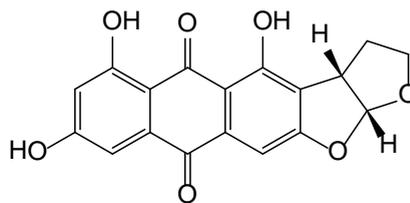
47 R₁=CH₂OCH₃, R₂=OH

При исследовании метаболического профиля губчатого гриба *Aspergillus carneus* ферментированного на трех различных средах, было выделено новое производное антрахинона – 5'-эпи-аверуфанин (5'-*epi*-averufanin) (48), а также ряд известных антрахиноновых производных. Исследование их антибактериальной активности показало, что соединение (48) (5'-*epi*-averufanin) и (49) (versicolorin C) показали ингибирующую активность в отношении различных грамположительных бактериальных штаммов со значениями MIC в диапазоне от 2,3 до 18,4 мкг/мл. Было обнаружено также, что 5'-эпи-аверу-

фанин (соединение 48) проявляет активность в отношении грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus* ATCC 700699 и *Enterococcus faecium* ATCC 35667 со значениями МИС 4,6 и 9,3 мкг/мл соответственно. Интересно отметить, что соединение (48) не обладает цитотоксичностью в отношении линии клеток L5178Y, что указывает на высокую степень селективности в отношении антибактериальной активности по сравнению с цитотоксической, что делает это соединение интересным кандидатом в антибиотики для дальнейших исследований [107].



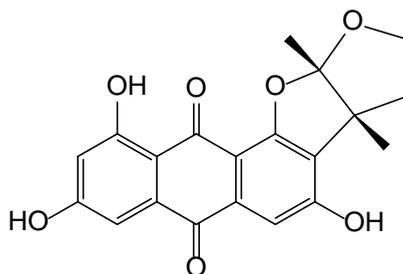
48

5'-*epi*-averufanin

49

versicolorin C

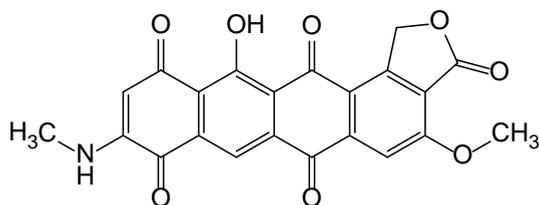
Соединения (49) и (50) были протестированы на антимикробную активность против трех патогенов человека (*Escherichia coli*, *Micrococcus luteus* и *Vibrio vulnificus*) и четырех водных бактерий (*Edwardsiella ictaluri*, *Vibrio alginolyticus*, *V. anguillarum* и *V. parahaemolyticus*). Производное (49) показало высокую активность по отношению к *V. Parahaemolyticus* и *Ed. ictaluri* со значением МИС = 1 мкг/мл, *V. Anguillarum* (МИС = 4 мкг/мл) и *Ed. Ictaluri* (МИС = 8 мкг/мл) [108]. Изоверсиколорин С (*isoversicolorin C*) (50), выделенный из эндофитного гриба *Aspergillus nidulans*, происходящего из мангровых лесов, продемонстрировал высокую антибактериальную активность против *Vibrio alginolyticus* (МИС=1 мкг/мл) и *Edwardsiella Ictaluri* (МИС = 4 мкг/мл). По остальным тестируемым штаммам значение МИС варьировалось в интервале 16-64 мкг/мл, за исключением *V. anguillarum* по отношению к которому он был не активен [108].



50

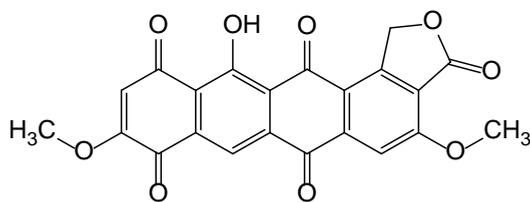
Isoversicolorin C

Четыре метаболита, обозначенные как парамагнетохинон А, В, С и D (paramagnetoquinone), были выделены из трех штаммов (ID145113, -145206 и -145754), принадлежащих к роду актиномицетов *Actinoallomurus*. Антибактериальная активность смеси производных (51) и (52) показала значения МИС в диапазоне 0,03-0,25 мкг/мл по отношению к штаммам *Enterococcus* и *Staphylococcus* spp. с хорошей активностью также против всех протестированных штаммов устойчивых к антибиотикам. Против *Streptococcus* spp. МИС ниже 0,015 мкг/мл. Также была отмечена активность против быстрорастущей *Mycobacterium smegmatis*, штамма *E. coli* Δ tolC и *Moraxella catarrhalis* (МИС 0,5, 1 и 0,03 мкг/мл соответственно). Смесь 1/2 была активна против некоторых анаэробных бактерий (*Lactobacillus delbrueckii*, *Bacteroides fragilis*, и *Propionibacterium acnes*; МИС 0,5-1 мкг/мл), но не против *Clostridium difficile*. Не выявлена активность (МИС > 16 мкг/мл) соединений (51) и (52) по сравнению с другими протестированными грамотрицательными штаммами и против *Candida* spp. [109].



51

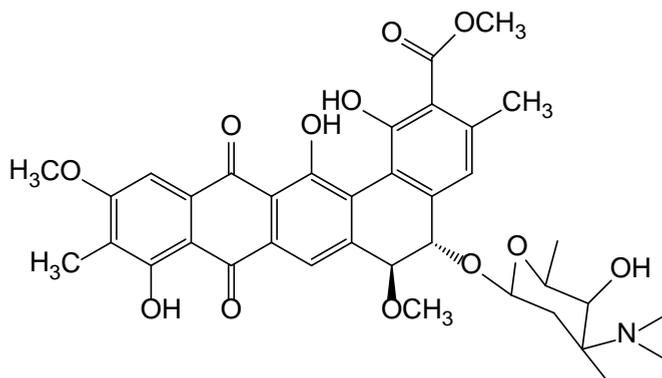
Paramagnetoquinone A



52

Paramagnetoquinone B

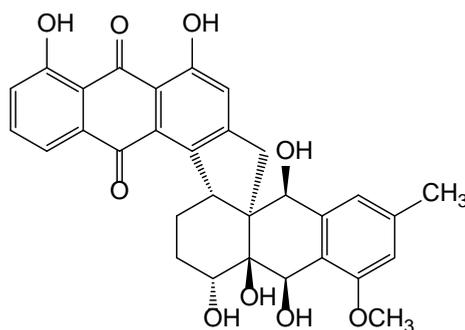
Новый полициклический антибиотик, прадимицин-IRD (pradimicin-IRD) (53), был выделен из актинобактерий *Amycolatopsis* sp. IRD-009 извлеченных из почвы бразильского тропического леса, подвергающегося восстановлению. Прадимицин-IRD (53) проявлял потенциальную антимикробную активность против *Streptococcus agalactiae* (МИС 3,1 мкг/мл), *Pseudomonas aeruginosa* (МИС 3,1 мкг/мл) и *Staphylococcus aureus* (МИС 3,1 мкг/мл), а также цитотоксичность в отношении опухолевых и неопухолевых клеточных линий. Значения IC_{50} варьируются от 0,8 мкМ в клетках карциномы толстой кишки НСТ-116 до 2,7 мкМ в клетках меланомы MM 200 [110].



53

Pradimicin-IRD 6

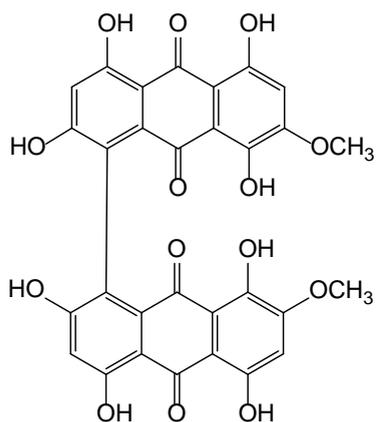
Димерное производное гидроксianтрахинона – соланрубиеллин А (solanrubiellin A) (54), был выделен из растения *Solanum lyratum*. Антибактериальная активность производного (54) была определена против шести патогенных микроорганизмов (*Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Enterococcus faecalis*, *Escherichia coli*, *Enterobacter cloacae* и *Pseudomonas aeruginosa*). Показано, что соланрубиеллин А (54) проявляет умеренную антибактериальную активность против *S. aureus* и *E. faecalis* со значениями МИС 2,0 мМ (1,08 мг/мл) и 10,0 мМ (5,44 мг/мл). Следует отметить, что соединение (54) показало антибактериальную активность против *S. epidermidis* со значением МИС 2,0 мМ (1,08 мг/мл), что было сильнее, чем у рифампицина взятого в качестве положительного контроля (значение МИС 10,0 мМ (8,23 мг/мл), такое же, как у левофлоксацина (значение МИС 2,0 мМ (0,74 мг/мл)). Кроме того, исследование цитотоксической активности (54) *in vitro* на пяти линиях опухолевых клеток человека (A549, HT-29, HL-60, HepG2 и ТНР-1) с помощью анализа МТТ показало, что оно проявляет цитотоксичность в отношении клеток A549, HT-29 и HepG2, со значениями IC₅₀ от 2,06 до 9,35 мМ [111].



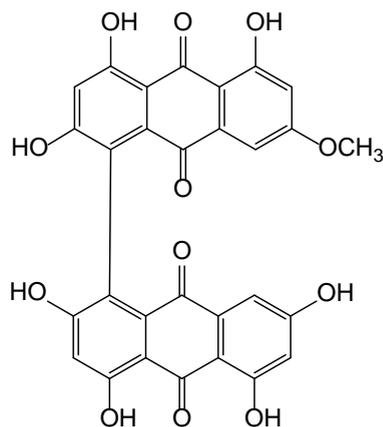
54

Solanrubiellin A

Из патогенного гриба насекомых *Cordyceps morakotii* BCC 56811 были выделены антрахиноновые производные моракотины А–Е (morakotins А–Е). Исследование их антибактериальной активности показало, что соединение (55) проявило антибактериальную активность против *Bacillus cereus* (MIC 12,5 мкг/мл) и *Candida albicans* (IC₅₀ 25,87 мкг/мл), в то время как производное (56) (morakotin D) было активным против *B. cereus* и *Staphylococcus aureus* со значением MIC 3,13 мкг/мл и 6,15 мкг/мл соответственно [112].

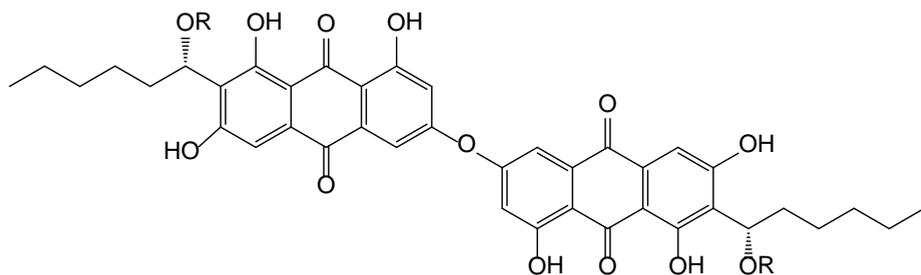


55
Morakotin C



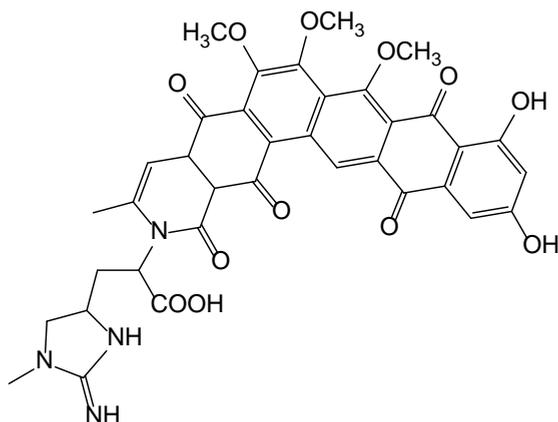
56
Morakotin D

Гриб *Aspergillus versicolor* был выделен из образца морских моллюсков. Химическое исследование этого штамма, выращенного на среде на основе картофеля с добавлением 3% морской соли, привело к выделению и идентификации двух новых вторичных метаболитов являющиеся новыми димерными производными антрахинона (57,58) с C-O-C связью, которые проявляли селективную антибактериальную активность в отношении грамположительного *Staphylococcus aureus* в концентрации 30 мкг/лунку [113].



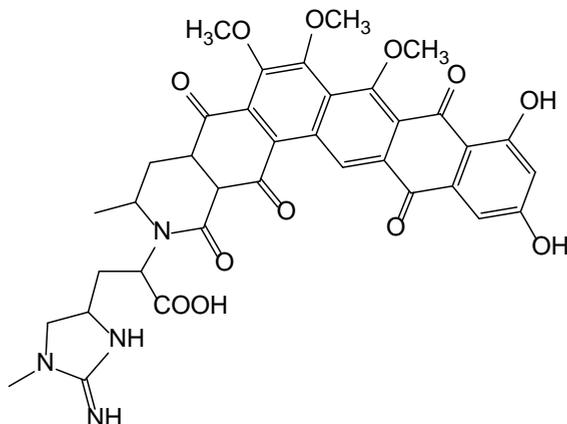
57, 58
57 R=CH₃, 58 R=H

Из различных штаммов *Nonomuraea* был выделен эндурациклиноны (59,60) (enduracyclinone A (59), enduracyclinone B (60)), содержащий связанный с шестью кольцами скелет и содержащий необычную аминокислоту эндурацидидин. Производные показали высокую активность в отношении грамположительных патогенов (особенно *Staphylococcus* spp.), таких как *S. aureus*, *S. hemolyticus*, *S. pyogenes*, *S. pneumoniae*, а также *E. faecium*, *P. acnes* и *Clostridium difficile*, включая штаммы с множественной лекарственной устойчивостью с MIC 0,0005-4 мкг/мл [114].



59

Enduracyclinone A



60

Enduracyclinone B

Эндурациклиноны, состоящие из высокоокисленного углового гексациклического каркаса, связанного с *N*-метилованной эндурацидиновой частью, активны в отношении грамположительных патогенов (особенно

Staphylococcus spp.), включая мультирезистентные штаммы, и с ограниченной токсичностью по отношению к эукариотическим клеткам. Объединенные результаты анализов и макромолекулярных синтезов указывают на возможный двойной механизм действия, при котором синтез пептидогликанов и ДНК ингибируется этими молекулами [114].

Влияние структурных характеристик на антимикробную активность. Одним из структурных параметров, влияющем на биологическую активность антрахиноновых молекул, является наличие гидроксильных групп. Так, при исследовании молекул, входящих в группу производных хризазина (1,8-дигидроксиантрахинона), таких как хризофанол (1), эмодин (2), фисцион (3) и реин (4) и имеющих в структуре фрагмент содержащий ОН-группы при С-1 и С-8, на различных штаммах *Neisseria gonorrhoeae* было показано, что наиболее активным производным является реин (4), имеющий в отличие от других производных дополнительную ОН группу, входящую в –СООН [85]. Реин (4) также показал наибольший эффект относительно *Porphyromonas gingivalis*, препятствуя его росту [87]. Таким образом, можно предполагать, что структурный фрагмент с карбонилем и двумя гидроксильными в α -положениях при линейном положении в антрахинонах может быть важным фармакофором для антимикробной биоактивности. Антимикробная активность 1,8-дигидроксиантрахинонов против некоторых штаммов бактерий зависит от их химического строения и ряд исследований подтверждает, что на степень ее проявления оказывают влияние гидроксильные группы в различных положениях антрахиноновой системы, а также наличие других полярных заместителей. В общем, антибактериальные эффекты эмодина (2), реина (4) и алоэ-эмодина, как правило, выше, чем у хризофанола (1) и фисциона (3). Эти производные антрахинона имеют одинаковый антрахиноновый скелет, состоящий из двух кетогрупп в положении С-9 и С-10 и двух гидроксильных группы при С-1 и С-8, а различия заключаются в химической природе заместителя при С-3 и С-6 антрахиноновой системы, а именно в наличии полярных функциональных групп, которые и способствуют увеличению антибактериальной активности. Три антрахинона (эмодин (11), реин (13) и алоэ-эмодин (14)) имеют полярные заместители – карбоксильные, гидроксильные и гидроксиметильные группы при С-3 и С-6 соответственно. Хотя хризофанол (1) и фисцион (3) также имеют гидроксильные группы в С-1 и С-8, однако метильная и слабополярная метоксильная группы в хризофаноле и фисционе способствуют снижению антибактериального действия [70, 115].

Исходя из данных работ [93,95], можно сделать заключение, что присутствие в молекулах хинизаринового типа в положении при С-3 длинной алифатической цепочки с С=С, СН, СН₃ увеличивает антибактериальные свойства, например, в производном (5), тогда как наличие метоксигруппы при С-3 снижает активность. В работе [96] показано, что среди тестируемых соединений (2,10-15) ализарин (2), эмодин (11), пурпурин (5) и хинализарин (13) при 10 мкг/мл заметно ингибировали образование биопленки *S. aureus*

MSSA 6538 по сравнению с необработанными контрольными средствами. Это связано, вероятно, с наличием в структуре указанных соединений ОН-группы при С-1 и С-2 скелета антрахинона, так как именно этот структурный фрагмент присутствует в молекуле ализарина (10), пурпурин (12) и хинализарина (13). Однако пирокатехин (1,2-дигидроксibenзол), который имеет две гидроксильные группы в структуре бензола, не обладает ингибирующей активностью, что указывает на то, что для проявления активности необходимы антрахиноновая основа [93].

Ранее показано, что антибактериальная активность 1,8-дигидроксисантрахинона меньше, чем его восстановленной формы [116]. Аналогичная закономерность была выявлена и Ghoneim М.М. с соавторами [117] для 10-(хризофанол-7'-ил)-10-гидроксифризофанол-9-антрона, который показал хорошую активность в отношении MRSA. Данные исследования [103] также свидетельствуют о том, что формикамицины, подавляющие рост клинически значимых патогенов MRSA и VRE, также оказались более эффективны, чем структурно родственные фасамицины [103].

Анализ антибактериальной активности 2-гидрокси-1-метоксиантрахинона (44) и 2,5-дигидрокси-1-метокси-6-метоксиметилантрахинона (45) и их гликозидированных форм, проведенный в работе [106] показал, что микробное гликозилирование является эффективным подходом к модификации природных продуктов для повышения их биологической активности.

Перспективными соединениями с антибактериальной активностью являются производные содержащие дополнительные циклические фрагменты, а также конденсированные формы антрахинонов. Так, парамагнетохиноны А (51) и В (52) (paramagnetoquinones А, В) проявили активность против *S. pyogenes* с MIC 15 нг/мл [109]. Эндурациклинон (enduracyclinone А) (59) был активен против грамположительных патогенов (особенно *Staphylococcus spp.*), таких как *S. aureus*, *S. hemolyticus*, *S. pyogenes*, *S. pneumoniae*, а также *E. faecium*, *P. acnes* и *Clostridium difficile*, включая штаммы с множественной лекарственной устойчивостью с MIC 0,0005-4 мкг/мл. Значение MIC для *S. aureus* ATCC 29,213 составило 0,5 нг/мл [114]. Активность этих соединений выше, чем многих используемых коммерческих антибиотиков. Таким образом, целесообразным представляется исследование их биосинтеза, фармакокинетических и фармакодинамических свойств.

Заключение. В последние годы все большее внимание уделяется противомикробным препаратам растительного происхождения в качестве альтернативы антибиотикам из-за их эффективности и низкой склонности к развитию резистентности бактерий. Антрахиноны представляют самую большую группу природных пигментов хиноидной природы. Они имеют разнообразные вариации в химическом строении, что отражается на их биологическом действии. Многие природные антрахиноны проявляют антимикробную активность и подавляют рост ряда клинически значимых патогенов, в том числе и MRSA. Согласно ряда исследований, изучающих

влияние структурных параметров антрахинона на их антимикробное действие, можно сделать заключение, что на антимикробный эффект производных антрахинонов оказывает влияние наличие гидроксильных групп, а также других полярных заместителей в различных положениях антрахиноновой системы и степень окисленности молекулы (окисленные и восстановленные формы). Эффективность антимикробного действия антрахинонов связана с их молекулярными свойствами, такими как стерический эффект, рН, полярность заместителей. Анализ литературных данных показывает, что перспективным направлением является изучение совместного использования производных антрахинона с антибиотиками и другими природными биологически активными соединениями, приводящий к синергетическому эффекту и к уменьшению МИС. Так, синергетический эффект выявлен при использовании реина (4) в комбинации с ликохалконом А, глабридином, мирицетином и метронидазолом [88]. Синергетическое взаимодействие природных антрахинонов с антибиотиками и другими клинически важными лекарственными средствами является недавним и эффективным инструментом для лечения множественной лекарственной устойчивости. Они могут улучшать или облегчать взаимодействие противомикробного агента с его мишенью внутри патогена и, таким образом, предотвращать возникновение резистентности. Кроме того, производные антрахинона могут иметь множественные механизмы действия, которые делают соединения данного класса перспективными источниками противомикробных средств. Таким образом, поиск веществ природного происхождения для разработки новых антибактериальных препаратов остается важной стратегией научных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан по проекту «Поиск новых лекарственных веществ на основе доступных синтетических аналогов природных производных антрахинона» (ИРН: AP05131788) и программе № BR05234667/ПЦФ по теме: «Физико-химические основы создания неорганических, органических, полимерных соединений, систем и материалов с заранее заданными свойствами».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] World Health Organization (WHO) Global Action Plan on Antimicrobial Resistance (2015) <http://www.who.int/antimicrobial-resistance/globalaction-plan/en/>
- [2] Antimicrobial resistance surveillance in Europe 2012. Annual Report of the European Antimicrobial Resistance Surveillance Network (EARS-Net). European Centre for Disease Prevention and Control. – Introduced 2013, Stockholm, 208 p. DOI: 10.2900/93403IA
- [3] Tackling Drug-Resistant Infections Globally: Final Report and Recommendations (2016) (Review on Antimicrobial Resistance) <http://www.amr-review.org>
- [4] ECDC/EFSA/EMA/SCENIHR. 2009. Joint Opinion on antimicrobial resistance (AMR) focused on zoonotic infections. EFSA Journal 2009; 7(11):1372 Question No. EFSA-Q-2008-781. doi:10.2903/j.efsa.2009.1372 http://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Other/2009/11/WC500015452.p df.
- [5] ECDC (European Centre for Disease Prevention and Control), EFSA (European Food Safety Authority) and EMA (European Medicines Agency). ECDC/EFSA/EMA first joint report on the

integrated analysis of the consumption of antimicrobial agents and occurrence of antimicrobial resistance in bacteria from humans and foodproducing animals. Stockholm/Parma/London: ECDC/EFSA/EMA, 2015. EFSA Journal 2015;13(1):4006, 114 pp. doi:10.2903/j.efsa.2015.4006

[6] EMA/ESVAC. 2014. European Medicines Agency. Sales of veterinary antimicrobial agents in 26 EU/EEA countries in 2012 (EMA/333921/2014). In http://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Report/2014/10/WC500175671.pdf.

[7] Official Journal of the European Union. 2013. Commission Implementing Decision of 12 November 2013 on the monitoring and reporting of antimicrobial resistance in zoonotic and commensal bacteria (2013/652/EU). In <http://eur-lex.europa.eu/legalcontent/EN/TXT/?qid=1416491686645&uri=CELEX:32013D0652>.

[8] Antimicrobial resistance surveillance in Europe 2012. Annual Report of the European Antimicrobial Resistance Surveillance Network (EARS-Net). European Centre for Disease Prevention and Control.: – Introduced 2013, Stockholm, 208 p. DOI: 10.2900/93403

[9] Global Priority List of Antibiotic-Resistant Bacteria to Guide Research, Discovery, and Development of New Antibiotics. World Health Organization; 2017.

[10] Tacconelli E., Carrara E., Savoldi A., Harbarth S., Mendelson M., Monnet D.L., Pulcini C., Kahlmeter G., Kluytmans J., Carmeli Y, *et al.* Discovery, research, and development of new antibiotics: the WHO priority list of antibiotic-resistant bacteria and tuberculosis. // *Lancet Infect Dis*, 18 (2018), P. 318-327.

[11] Global Priority List of Antibiotic-Resistant Bacteria to Guide Research, Discovery, and Development of New Antibiotics. World Health Organization. 2017. P. 1-7. <http://www.who.int>

[12] ECDC. European Antimicrobial Resistance Surveillance Network (EARSNet) Interactive Database. 2014.

[13] Dodds D.R. Antibiotic resistance: A current epilogue.// *Biochemical Pharmacology*. – 2017. – Vol. 134. – P. 139-146.

[14] Dietvorst J., Vilaplana L., Uria N., Marco M-P., Muñoz-Berbel X. Current and near-future technologies for antibiotic susceptibility testing and resistant bacteria detection.// *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2020. – Vol. 127. – 11589.1

[15] Center for Disease Dynamics, Economics & Policy. State of the world's antibiotics 2015. 2015. http://cddep.org/sites/default/files/swa_2015_final.pdf (accessed May 17, 2017).

[16] WHO. Antimicrobial resistance: global report on surveillance 2014. Geneva: World Health Organization, 2014. http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/112642/1/9789241564748_eng.pdf?ua=1 (accessed May 17, 2017).

[17] Luepke K.H., Suda K.J., Boucher H., *et al.* Past, present, and future of antibacterial economics: increasing bacterial resistance, limited antibiotic pipeline, and societal implications // *Pharmacother*. – 2017. – Vol. 37. – P. 71-84.

[18] Wright G.D. Opportunities for natural products in 21st century antibiotic discovery // *Natural Product Reports*. – 2017. – Vol. 34(7). – P. 694-701.

[19] Зубов П.В., Новикова В.В. Разработка новых антибактериальных препаратов-проблемы и перспективы // *Современные проблемы науки и образования*. – 2015. – № 5 [<https://science-education.ru/pdf/2015/5/649.pdf>].

[20] Butler M.S., Blaskovich M.A., Cooper M.A. Antibiotics in the clinical pipeline in 2013 // *The Journal of Antibiotics*. – 2013. – P. 571-591.

[21] <https://www.fda.gov/>

[22] Pew Charitable Trust: Antibiotics Currently in Global Clinical Development. 2019 pewtrusts.org/antibiotic-pipeline Updated list of current antibiotic pipeline in development.

[23] Dougan G., Dowson C., Overington J. The discovery challenge of drug-resistant infections: progress and focusing resources. *Drug Discov Today* 2019, 24:452-461 Summary report of the Next Generation Antibiotic Discovery symposium that raised awareness, highlighted requirements and promoted collaboration and action in antibiotic discovery.

[24] Saleem M., Nazir M., Ali M.S., Hussain H., Lee Y.S., Riaz N., Jabbar A., Antimicrobial natural products: an update on future antibiotic drug candidates // *Nat Prod Rep*. – 2010. – Vol. 27. – P.238-254.

[25] Silva L.N., Zimmer K.R., Macedo A.J., Trentin D.S. Plant natural products targeting bacterial virulence factors // *Chem Rev.* – 2016. – Vol. 116. – P. 9162-236.

[26] Genilloud O. Natural products discovery and potential for new antibiotics // *Current Opinion in Microbiology.* – 2019. – Vol. 51. – P. 81-87.

[27] Silver L.L. Are natural products still the best source for antibacterial discovery? The bacterial entry factor // *Expert Opin Drug Discov.* – 2008. – Vol. 3. – P. 487-500.

[28] Wright G.D. Something old, something new: revisiting natural products in antibiotic drug discovery // *Can. J. Microbiol.* – 2014. – Vol. 60. – P. 147-154.

[29] Lewis K. New approaches to antimicrobial discovery // *Biochem. Pharmacol.* – 2017. – Vol. 134. – P. 87-98.

[30] Xi Y., Sullivan G.A., Jackson A.L., Zhou G.H., Sebranek J.G. Use of natural antimicrobials to improve the control of *Listeria monocytogenes* in a cured cooked meat model system // *Meat Sci.* – 2011. – Vol. 88. – P. 503-511, 10.1016/j.meatsci.2011.01.036

[31] Guil-Guerrero J.L., Ramos L., Moreno C., Zúñiga-Paredes J.C., Carlosama-Yepey M., Ruales P. Antimicrobial activity of plant-food by-products: a review focusing on the tropics *Livest. Sci.* – 2016. – Vol. 189. – P. 32-49

[32] Gyawali R., Ibrahim S.A. Natural products as antimicrobial agents // *Food Contr.* – 2014. – Vol. 46. – P. 412-429.

[34] Wagner H. Synergy research: approaching a new generation of phytopharmaceuticals // *Fitoterapia.* – 2011. – Vol. 82. – P. 34-37.

[35] Zacchino S.A., Butassi E., Cordisco E., Svetaz L.A. Hybrid combinations containing natural products and antimicrobial drugs that interfere with bacterial and fungal biofilms // *Phytomedicine.* – 2017. – Vol. 37. – P. 14-26.

[36] Zacchino S.A., Butassi E., Di Liberto M., Raimondi M., Postigo A., Sortino M. Plant phenolics and terpenoids as adjuvants of antibacterial and antifungal drugs // *Phytomedicine.* – 2017. – Vol. 37. – P. 27-48.

[37] Monciardini P., Iorio M., Maffioli S., Sosio M., Donadio S. Discovering new bioactive molecules from microbial sources // *Microb. Biotechnol.* – 2014. – Vol. 7. – P. 209-220.

[38] Durand G.A., Raoult D., Dubourg G. Antibiotic discovery: history, methods and perspectives // *International Journal of Antimicrobial Agents.* – 2019. – Vol. 53, Issue 4. – P. 371-382.

[39] Rustam Aminov History of antimicrobial drug discovery: Major classes and health impact // *Biochemical Pharmacology.* – 2017. – Vol. 133. – P. 4-19.

[40] Livermore D.M. Discovery research: the scientific challenge of finding new antibiotics // *Journal of Antimicrobial Chemotherapy.* – 2011. – Vol. 66, Issue 9. – P. 1941-1944.

[41] Demain A.L. Importance of microbial natural products and the need to revitalize their discovery // *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* – 2014. – Vol. 41. – P. 185-201.

[42] Brown D.G., Lister T., May-Dracka T.L. New natural products as new leads for antibacterial drug discovery // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters.* – 2014. – Vol. 24, Issue 2. – P. 413-418.

[43] Srikanth Gatadi, Jitendra Gour, Srinivas Nanduri Natural product derived promising anti-MRSA drug leads: A review // *Bioorganic & Medicinal Chemistry.* – 2019. – Vol 27, Issue 17. – P. 3760-3774

[44] Nouha Bakaraki In: *Turan Drug Discovery Targeting Drug-Resistant Bacteria.* – Chapter 8: New approaches to antibacterial drug discovery / Edited by: Prashant Kesharwani, Sidharth Chopra and Arunava Dasgupta. – Academic Press, 2020. – P. 223-248.

[45] Fischbach M.A., Walsh C.T. Antibiotics for emerging pathogens // *Science.* – 2009. – Vol. 325. – P. 1089-1093.

[46] Zohra T., Ovais M., Khalil A.T., Qasim M., Ayaz M., Shinwari Z.K., Ahmad S., Zahoor M. Bio-guided profiling and HPLC-DAD finger printing of *Atriplex lasiantha* Boiss // *BMC Complement Altern. Med.* – 2019. – Vol. 19. – P. 4

[47] Khan S.U., Khan A.-u., Shah A.-u.-H.A., Shah S.M., Hussain S., Ayaz M., Ayaz S. Heavy metals content, phytochemical composition, antimicrobial and insecticidal evaluation of *Elaeagnus angustifolia* // *Toxicol. Ind. Health.* – 2016. – Vol. 32. – P. 154-161.

- [48] Sadiq A., Ahmad S., Ali R., Ahmad F., Ahmad S., Zeb A., Ayaz M., Ullah F., Siddique A.N. Antibacterial and antifungal potentials of the solvents extracts from *Eryngium caeruleum*, *Notholirion thomsonianum* and *Allium consanguineum* // *BMC Complement Altern. Med.* – 2016. – Vol. 16. – P. 478-181.
- [49] Mickymaray S., Saleh Al Aboody M., Rath P.K., Annamalai P., Nooruddin T. Screening and antibacterial efficacy of selected Indian medicinal plants // *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine.* – 2016. – Vol. 6, Issue 3. – P. 185-191.
- [50] Sharma A., Flores-Vallejo R.C., Cardoso-Taketa A., Villarreal M.L. Antibacterial activities of medicinal plants used in Mexican traditional medicine // *Journal of Ethnopharmacology.* – 2017. – Vol. 208. – P. 264-329.
- [51] Vambe M., Aremu A.O., Chukwujekwu J.C., Finnie J.F., Van Staden J. Antibacterial screening, synergy studies and phenolic content of seven South African medicinal plants against drug-sensitive and resistant microbial strains // *South African Journal of Botany.* – 2018. – Vol. 114. – P. 250-259.
- [52] Nair J.J., Wilhelm A., Bonnet S.L., Staden J. Antibacterial constituents of the plant family Amaryllidaceae // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters.* – 2017. – Vol. 27, Issue 22. – P. 4943-4951.
- [53] Gutiérrez-del-Río I., Fernández J., Lombó F. Plant nutraceuticals as antimicrobial agents in food preservation: terpenoids, polyphenols and thiols // *International Journal of Antimicrobial Agents.* – 2018. – Vol. 52, Issue 3. – P. 309-315.
- [54] Barbieri R., Coppo E., Marchese A., Daglia M., Sobarzo-Sánchez E., Nabavif S.F., Nabavi S.M. Phytochemicals for human disease: An update on plant-derived compounds antibacterial activity // *Microbiological Research.* – 2017. – Vol. 196. – P. 44-68.
- [55] Quan D., Nagalingam G., Payne R., Triccas J.A. New tuberculosis drug leads from naturally occurring compounds // *International Journal of Infectious Diseases.* – 2017. – Vol. 56. – P. 212-220.
- [56] Gurib-Fakim A. Medicinal plants: Traditions of yesterday and drugs of tomorrow // *Molecular Aspects of medicine.* – 2006. – Vol. 27, Issue 1. – P. 1-93.
- [57] Sweidan A., Chollet-Krugler M., Sauvager A., Chokr A., Bonnaure-Mallet M., Weghe P., Tomasi S., Bousarghin L. Antibacterial activities of natural lichen compounds against *Streptococcus gordonii* and *Porphyromonas gingivalis* // *Fitoterapia.* – 2017. – Vol. 121. – P. 164-169.
- [58] Nalini S., Richard D.S., Riyaz S.U.M., Kavitha G., Inbakandan D. Antibacterial macro molecules from marine organisms // *International Journal of Biological Macromolecules.* – 2018. – Vol. 115. – P. 696-710.
- [59] Barbosa F., Pinto E., Kijjoa A., Pinto M., Sousa E. Targeting antimicrobial drug resistance with marine natural products // *International Journal of Antimicrobial Agents.* – 2020. – Vol. 56, Issue 1. – 106005.
- [60] Tripathi V.C., Satish S., Horam S., Raj S., Agneyal, Arockiaraj J., Pasupuleti M., Dikshit D.K. Natural products from polar organisms: Structural diversity, bioactivities and potential pharmaceutical applications // *Polar Science.* – 2018. – Vol. 18. – P. 147-166.
- [61] Lee S., Siddiqui R., Khan N.A. Animals living in polluted environments are potential source of antimicrobials against infectious agents // *Pathog. Glob. Health.* – 2012. – 106. – P. 218-223.
- [62] Ovais M., Ahmad I., Khalil A.T., Mukherjee S., Javed R., Ayaz M., Raza A., Shinwari Z.K. Wound healing applications of biogenic colloidal silver and gold nanoparticles: recent trends and future prospects // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 2018. – P. 1-14.
- [63] Ovais M., Khalil A.T., Islam N.U., Ahmad I., Ayaz M., Saravanan M., Shinwari Z.K., Mukherjee S. Role of plant phytochemicals and microbial enzymes in biosynthesis of metallic nanoparticles // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 2018. – P. 1-16.
- [64] Letzel A.-C., Pidot S.J., Hertweck C. A genomic approach to the cryptic secondary metabolome of the anaerobic world // *Nat. Prod. Rep.* – 2013. – Vol. 30. – P. 392-428.
- [65] Ayaz M., Sadiq A., Wadood A., Junaid M., Ullah F., Khan N.Z. Cytotoxicity and molecular docking studies on phytosterols isolated from *Polygonum hydropiper* L. // *Steroids.* – 2019. – 141. – P. 30-35

[66] Ovais M., Zia N., Ahmad I., Khalil A.T., Raza A., Ayaz M., Sadiq A., Ullah F., Shinwari Z.K. Phyto-therapeutic and nanomedicinal approach to cure alzheimer disease: present status and future opportunities // *Front. Aging Neurosci.* – 2018. – Vol. 10. – P. 284-289.

[67] Newman D.J., Cragg G.M. Natural Products as Sources of New Drugs Over the Years from 1981 to 2010 // *Journal of Natural Products.* – 2012. – Vol. 75. – P. 311-335.

[68] Gibbons S. Phytochemicals for bacterial resistance – strengths, weaknesses and opportunities // *Planta Med.* – 2008. – Vol. 74. – P. 594-602.

[69] Santhosh R.S., Suriyanarayanan B. Plants: A source for new antimycobacterial drugs // *Planta Medica.* – 2014. – Vol. 80. – P. 9-21.

[70] Харламова Т.В. Природные производные 9,10-антрахинона и их антимикробные свойства // *Химический журнал Казахстана.* – 2018. – № 4. – С. 205-235.

[71] Thomson R.H. *Naturally Occuring Quinones III.* – New York: Chapman & Hall, 1987. – P. 345-524.

[72] Duval J., Pecher V., Poujol M., Lesellier E. Research advances for the extraction, analysis and uses of anthraquinones: A review // *Industrial Crops and Products.* – 2016. – Vol. 94. – P. 812-833.

[73] Singh R., Chauhan S.M. 9,10-Anthraquinones, other biologically active compounds from the genus *Rubia* // *Chemistry biodiversity.* – 2004. – Vol. 1. – P. 1241-1264.

[74] Zhang J., Xin H., Xu Y., Shen Y., He Y-Q., Hsien-Yeh, Lin B., Song H., Juan-Liu, Yang H. Qin L., Zhang Q., Du J. *Morinda officinalis* How. – A comprehensive review of traditional uses, phytochemistry and pharmacology // *Journal of Ethnopharmacology.* – 2018. – Vol. 213. – P. 230-255.

[75] Baruah A., Bordoloi M., Baruah P.H.D. Aloe vera: A multipurpose industrial crop // *Industrial Crops and Products.* – 2016. – Vol. 94. – P. 951-963.

[76] Akaberi M., Sobhani Z., Javadi B., Sahebkar A., Emami S.A. Therapeutic effects of Aloe spp. in traditional and modern medicine: A review // *Biomedicine and Pharmacotherapy.* – 2016. – Vol. 84. – P. 759-772.

[77] Radha M.H., Laxmipriya N.P. Evaluation of biological properties and clinical effectiveness of Aloe vera: A systematic review // *Journal of Traditional and Complementary Medicine.* – 2015. – Vol. 5, Issue 1. – P. 21-26.

[78] Yadav J.P., Arya V., Yadav S., Panghal M., Kumar S., Dhankhar S. *Cassia occidentalis* L.: A review on its ethnobotany, phytochemical and pharmacological profile // *Fitoterapia.* – 2010. – Vol. 81, Issue 4. – P. 223-230.

[79] Kosalec I., Kremer D., Locatelli M., Epifano F., Zovko Končić M. Anthraquinone profile, antioxidant and antimicrobial activity of bark extracts of *Rhamnus alaternus*, *R. fallax*, *R. intermedia* and *R. pumila* // *Food Chemistry.* – 2013. – Vol. 136, Issue 2. – P. 335-341.

[80] Zargar B.A., Masoodi M.H., Ahmed B., Ganie S.A. Phytoconstituents and therapeutic uses of *Rheum emodi* wall. ex Meissn // *Food Chemistry.* – 2011. – Vol. 128, Issue 3. – P. 585-589.

[81] Rokaya M.B., Münzbergová Z., Timsina B., Bhattarai K.R. *Rheum australe* D. Don: A review of its botany, ethnobotany, phytochemistry and pharmacology // *Journal of Ethnopharmacology.* – 2012. – Vol. 141, Issue 3. – P. 761-774.

[82] Zheng Q., Wu H., Guo J., Nan H., Chen S., Yang J., Xu X. Review of Rhubarbs: Chemistry and Pharmacology // *Chinese Herbal Medicines.* – 2013. – Vol. 5, Issue 1. – P. 9-32.

[83] Vasas A., Orbán-Gyapai O., Hohmann J. The Genus *Rumex*: Review of traditional uses, phytochemistry and pharmacology // *Journal of Ethnopharmacology.* – 2015. – Vol. 175. – P. 198-228.

[84] Saddiqe Z., Naem I., Maimoona A. A review of the antibacterial activity of *Hypericum perforatum* L. // *Journal of Ethnopharmacology.* – 2010. – Vol. 131, Issue 3. – P. 511-521.

[85] Malmir M., Ferreira E., Serrano R., Gomes E.T., Canic M., Silva O. In vitro anti-*Neisseria gonorrhoeae* activity of *Senna podocarpa* root extracts // *Industrial Crops and Products.* – 2015. – Vol. 76. – P. 467-471 [doi:10.1016/j.indcrop.2015.07.02].

[86] Palombo E.A. Traditional medicinal plant extracts and natural products with activity against oral bacteria: potential application in the prevention and treatment of oral diseases // *Evid Based Complement Alternat Med.* – 2011. – 680354.

[87] Liao J, Zhao L, Yoshioka M, Hinode D, Grenier D. Effects of Japanese traditional herbal medicines (Kampo) on growth and virulence properties of *Porphyromonas gingivalis* and viability of oral epithelial cells // *Pharm Biol.* – 2013. – Vol. 51. – P. 1538-1544.

[88] Jabrane Azelmat, Jade Fournier Larente, Daniel Grenier The anthraquinone rhein exhibits synergistic antibacterial activity in association with metronidazole or natural compounds and attenuates virulence gene expression in *Porphyromonas gingivalis* // *Archives of Oral Biology.* – 2015. – Vol. 60, Issue 2. – P. 342-346.

[89] Chukwujekwu J.C., Coombes P.H., Mulholland D.A., Staden J.Van. Emodin, an antibacterial anthraquinone from the roots of *Cassia occidentalis* // *South African Journal of Botany.* – 2006. – Vol. 72. – P. 295-297.

[90] Ayo R.G., Amupitan J.O., Zhao Y. Cytotoxicity and antimicrobial studies of 1,6,8-trihydroxy-3-methyl-anthraquinone (emodin) isolated from the leaves of *Cassia nigricans* Vahl // *African Journal of Agriculture.* – 2013. – Vol. 1. – P. 8-10.

[91] Liu M., Peng W., Qin R., Yan Z., Cen Y. The direct anti-MRSA effect of emodin via damaging cell membrane // *Applied Microbiology and Biotechnology.* – 2015. – Vol. 99. – P. 7699-7709.

[92] Omosa L.K., Midiwo J.O., Mbaveng A.T., Tankeo S.B., Seukep J.A., Voukeng I.K. Antibacterial activities and structure–activity relationships of a panel of 48 compounds from Kenyan plants against multidrug resistant phenotypes // *SpringerPlus.* – 2016. – Vol. 5. – P. 901-916.

[93] Kemegne G.A., Mkounga P., Ngang J.J.E., Kamdem S.L.S., Nkengfack A.E. Antimicrobial structure activity relationship of five anthraquinones of emodine type isolated from *Vismia laurentii* // *BMC Microbiology.* – 2017. – Vol. 17 [doi:10.1186/s12866-017-0954-1].

[94] Omosa L.K., Midiwo J.O., Mbaveng A.T., Tankeo S.B., Seukep J.A., Voukeng I.K., Dzotam J.K., Isemeki J., Derese S., Omolle R.A., Efferth T., Kuete V. Antibacterial activities and structure – activity relationships of a panel of 48 compounds from Kenyan plants against multidrug resistant phenotypes // *SpringerPlus.* – 2016. – Vol. 5. – P. 901-906.

[95] Hamed M.M., Refahy L.A., Abdel-aziz M.S. Evaluation of Antimicrobial Activity of Some Compounds Isolated from *Rhamnus cathartica* L. // *Oriental journal of Chemistry.* – 2015. – Vol. 31. – P.1133-1140.

[96] Lee J., Kim Y., Ryu S.Y., Lee J. Calcium-chelating alizarin and other anthraquinones inhibit biofilm formation and the hemolytic activity of *Staphylococcus aureus* // *Scientific Reports.* – 2016. – Vol. 14.

[97] Wang W., Chen R., Luo Z., Wang W., Chen J. Antimicrobial activity and molecular docking studies of a novel anthraquinone from a marine-derived fungus *Aspergillus versicolor* // *Nat. Prod. Res.* – 2017. – Vol. 33(21). – P. 558-563.

[98] He K.Y., Zhang C., Duan Y.R., Huang G.L., Yang C.Y., Lu X.R., Zheng C.J., Chen G.Y. New chlorinated xanthone and anthraquinone produced by a mangrove-derived fungus *Penicillium citrinum* HL-5126 // *J. Antibiot.* – 2017. – Vol. 70. – P. 823-827.

[99] Jiang X., Zhang Q., Zhu Y., Nie F., Wu Z., Yang C., Zhang L., Tian X., Zhang C. Isolation, structure elucidation and biosynthesis of benzo[b]fluorene nenestatin A from deep-sea derived *Micromonospora echinospora* SCSIO 04089 // *Tetrahedron.* – 2017. – Vol. 73. – P. 3585-3590.

[100] Lü Y., Shao M., Wang Y., Qian S., Wang M., Wang Y., Li X., Bao Y., Deng C., Yue C., Liu D., Liu N., Liu M., Huang Y., Chen Z., Hu Y. Zunyimycins B and C, new chloroanthra-benzoxocinones antibiotics against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* and *Enterococci* from *Streptomyces* sp. FJS31-2 // *Molecules.* – 2017. – Vol. 22. – P. 251.

[101] Fukumoto A., Kim Y.P., Matsumoto A., Takahashi Y., Suzuki M., Onodera H., Tomoda H., Matsui H., Hanaki H., Iwatsuki M., Omura S., Shiomi K. Naphthacemycins, novel circumventors of β -lactam resistance in MRSA, produced by *Streptomyces* sp. KB-3346-5. I. The taxonomy of the producing strain, and the fermentation, isolation and antibacterial activities // *J. Antibiot.* – 2017. – Vol. 70 – P. 562-567.

[102] Feng Z., Kallifidas D., Brady S.F. Functional analysis of environmental DNA-derived type II polyketide synthases reveals structurally diverse secondary metabolites // *Proc. Natl Acad. USA.* – 2011. – Vol. 2108. – P. 12629-12634.

[103] Qin Z., Munnoch J.T., Devine R., Holmes N.A., Seipke R.F., Wilkinson K.A., Wilkinson B., Hutchings M.I. Formicamycins, antibacterial polyketides produced by *Streptomyces formicae* isolated from African *Tetraponera* plant-ants // *Chem. Sci.* – 2017. – Vol. 8. – P. 3218-3227.

[104] Bo S.T., Xu Z.F., Yang L., Cheng P., Tan R.X., Jiao R.H., Ge H.M. Structure and biosynthesis of mayamycin B, a new polyketide with antibacterial activity from *Streptomyces* ssp.120454 // *J. Antibiot.* – 2018. – Vol. 71. – P. 601-605.

[105] Song Y., Liu G., Li J., Huang H., Zhang X., Zhang H., Ju J. Cytotoxic and Antibacterial Angucycline- and Prodigiosin-Analogues from the Deep-Sea Derived *Streptomyces* sp. SCSIO 11594 // *Mar. Drugs.* – 2015. – Vol. 13. – P. 1304-1316.

[106] Mfonku N.A., Mbah J.A., Kodjio N., Gatsing D., Zhan J. Isolation and selective glycosylation of antisalmonellal anthraquinones from the stem bark of *Morinda lucida* Benth. (Rubiaceae) // *Phytochemistry Letters.* – 2020. – Vol. 37. – P. 80-84.

[107] Özkayaa F.C., Ebrahima W., El-Neketic M., Tanrıkulb T.T., Kalscheuera R., Müllerd W.E.G., Guo Z., Zou K., Liu Z., Proksch P. Induction of new metabolites from sponge-associated fungus *Aspergillus carneus* by OSMAC approach // *Fitoterapia.* – 2018. – Vol. 131. – P. 9-14.

[108] Yang S.Q., Li X.M., Xu G.M., Li X., An C.Y., Wang B.G. Antibacterial anthraquinone derivatives isolated from a mangrove-derived endophytic fungus *Aspergillus nidulans* by ethanol stress strategy // *J. Antibiot.* – 2018. – Vol. 71. – P. 778-784.

[109] Iorio M, Cruz J, Simone M, Bernasconi A, Brunati C, Sosio M, Donadio S, Maffioli S.I. Antibacterial paramagnetic quinones from *Actinoallomurus* // *J Nat Prod.* – 2017. – Vol. 80. – P. 819-827.

[110] Bauermeister A., Calil F.A., Pinto F.C.L., Medeiros T.C.T., Almeida L.C., Silva L.J., Melo I.S., Zucchi T.D., Costa-Lotufo L.V., Moraes .L.A.B. Pradimicin-IRD from *Amycolatopsis* sp. IRD-009 and its antimicrobial and cytotoxic activities // *Nat. Prod. Res.* – 2019. – Vol. 33. – P. 1713-1720.

[111] Chen H., Du K., Sun Y.J., Hao Z.Y., Zhang Y.L., Bai J., Wang Q.H., Hu H.Y., Feng W.S. Solanubiellin A, a hydroanthraquinone dimer with antibacterial and cytotoxic activity from *Solanum lyratum* // *Nat. Prod. Res.* – 2019 [doi.org/10.1080/14786419.2018.1553173].

[112] Wang M., Kornsakulkarn J., Srichomthong K., Feng T., Liu J.K., Isaka M., Thongpanchang C. Antimicrobial anthraquinones from cultures of the ant pathogenic fungus *Cordyceps morakotii* BCC 56811 // *J. Antibiot.* – 2019. – Vol. 72. – P. 141-147.

[113] Li J.L., Jiang X., Liu X., He C., Di Y., Lu S., Huang H., Lin B., Wang D., Fan B. Antibacterial anthraquinone dimers from marine derived fungus *Aspergillus* sp. // *Fitoterapia.* – 2019. – Vol. 133. – P. 1-4.

[114] Monciardini P., Bernasconi A., Iorio M., Brunati C., Sosio M., Campochiaro L., Landini P., Maffioli S.I., Donadio S. Antibacterial aromatic polyketides incorporating the unusual amino acid enduracididine // *J. Nat. Prod.* – 2019. – Vol. 82. – P. 35-44.

[115] Lu C., Wang H., Lv W., Xu P., Zhu J., Xie J., Liu B., Lou Z. Antibacterial properties of anthraquinones extracted from rhubarb against *Aeromonas hydrophila* // *Fisheries Science.* – 2011. – Vol. 77, Issue 3. – P. 375-384.

[116] Abudarwish SM, Ateyyat M, Salt A. The Pharmacological and Pesticidal Actions of Naturally Occurring 1,8-dihydroxyanthraquinones Derivatives // *Helicobacter.* – 2008. – Vol. 4. – P. 495-505.

[117] Ghoneim M.M., Ma G., El-Hela A.A., Mohammad A. E.I., Kottob S., El-Ghaly S. Biologically active secondary metabolites from *Asphodelus microcarpus* // *Natural Product Communication.* – 2013. – Vol. 8. – P. 1117-1119.

Резюме*Т. В. Харламов***АНТРАХИНОННЫҢ ЖАҢА ТУЫНДЫЛАРЫН
АНТИБАКТЕРИАЛДЫ БЕЛСЕНДІЛІГІМЕН СӘЙ КЕСТЕНДІРУ**

Табиғи қосылыстар патогендік бактерияларға қарсы күшті қызмет етеді және жаңа антибиотиктердің ашылуына негіз болып табылады. ХХІ ғасырдағы табиғи өнімдерді зерттеулер, клиникаға жаңа үміткерлерді дәрі-дәрмектерге тартуға өте сәйкес келеді. Инфекциялық аурулардың алдын алу және емдеу проблемалары, патогендердің биологиялық түрлерінің алуан түрлеріне байланысты, көп төзімді формалардың үнемі пайда болуы, қауіпті патогендердің жаңа түрлерінің пайда болуы, жаңа антимикробтық агенттерді құру проблемасының өзектілігін анықтайды. Аналитикалық шолуда табиғи антрахинон туындыларының микробқа қарсы белсенділігі туралы мәліметтерді ұсынады. Деректерді талдау антрахинон туындылары антимикробтық агенттердің перспективалы көздері бола алатынын көрсетеді.

Түйін сөздер: дірілік өсімдіктер, табиғи көздер, 9,10-антрахинонның туындылары, микробқа қарсы белсенділік.

Summary*T. V. Kharlamova***IDENTIFICATION OF NEW ANTHRAQUINONE DERIVATIVES
WITH ANTIBACTERIAL ACTIVITY**

Natural compounds serve as powerful agents against pathogenic bacteria and continue to be the basis for the discovery of new antibiotics. 21st century natural product research is ideal to attract new drug candidates to the clinic. Problems of treatment and prevention of infectious diseases, due to the diversity of biological forms of pathogens, the constant emergence of multi-resistant forms, the emergence of new types of dangerous pathogens, determine the urgency of the problem of creating new antimicrobial agents. The analytical review presents material on the antimicrobial activity of natural anthraquinone derivatives. Data analysis shows that anthraquinone derivatives can serve as promising sources of antimicrobial agents.

Key words: medicinal plants, natural sources, derivatives of 9,10-anthraquinone, antimicrobial activity.

ZH. K. KAIRBEKOV, I. M. JELDYBAYEVA, S. M. SUIMBAEVA, SH. SARIEVA

SSE Research Institute of New Chemical Technologies and Materials,
RSE Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan

HYDROGENATION OF ACETYLENE COMPOUNDS ON MULTICOMPONENT RANEY NICKEL (SKELETON CATALYST)

Abstract. This work presents the results of a study of the catalytic activity and selectivity of multicomponent Raney nickel in the hydrogenation of phenylacetylene and hexine-2. Hexin-2 is hydrogenated on Raney nickel selectively and stereospecifically, with the formation of mainly cis-hexene-2. The activity, selectivity and isomerizing ability of modified Raney nickel obtained from Ni-Al-Me and Ni-Al-Me₁-Me₂ alloys (where Me-Cu, Ag, Zn, Ti, Zr, Sn, Pb, Ta, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe, and Pd) in the reactions of hydrogenation of phenylacetylene, hexin-2 substantially depend on the nature of the additives introduced into the Ni-Al alloy. In hexin-2 hydrogenation reactions, multicomponent Raney nickel exhibit high stereospecificity. The yield ratio of cis-hexene-2 / trans-hexene-2 is 16-25, depending on the nature of the modifying additive.

Keywords: acetylene compounds, phenylacetylene, hexine, hexane, hydrogenation, Raney nickel, catalytic “bedpan”, modifying additives, activity, selectivity.

Introduction. One of the large-scale processes of petrochemicals and oil refining is the catalytic hydrogenation of unsaturated hydrocarbons. Hydrogenation processes have become urgent due to the presence in the olefin gas molasses of impurities of acetylide and diene hydrocarbons, the removal of which is an important task. Although a number of liquid purification processes using solvents for the selective removal of acetylene hydrocarbons have been developed, their selective catalytic hydrogenation is more economical [1].

Currently, various supported catalysts are used in industry as selective hydrogenation catalysts to increase the surface of the active component, prevent sintering, and save expensive metal. Platinum group metals: Pt, Ph, Ru, Pd supported on carriers are used as active components of supported catalysts for hydrogenation of multiple carbon-to-carbon bonds. In addition to the platinum group metals, copper, cobalt, nickel, applied to various media. Despite the high selectivity of hydrogenation, the use of catalysts containing noble metals increases the cost of the process. The most applicable is a nickel-based hydrogenation catalyst having high activity and relatively low cost compared to noble metal catalysts [2].

Multicomponent Raney nickel successfully used in various hydrogenation processes are recognized as highly effective from an industrial point of view. This is due to: high activity and selectivity; simplicity of preparation and regeneration; stability in work, resistance to poisoning. Intensive studies of recent years have shown that the modification of Raney nickel with various metals makes it possible to control the properties of the catalyst in a wide range [3].

Alloying nickel-aluminum alloys with additives of various (s-, p-, d- and f-) metals makes it possible to control the activity, stability, and specificity of the action of skeletal catalysts obtained from them in the reactions of hydrogenation of organic compounds. For a particular catalytic hydrogenation process, the introduction of additives in a certain ratio of Ni:Al:Me is optimal.

EXPERIMENTAL PART

A portion (0.4-0.8 g) of crushed, powdery alloy, fraction 0.06-0.20 mm (alloy composition is given in table) was treated with a 20% KOH solution at a temperature of 96 C, in boiling water bath for 2 hours. Washing of the water obtained from alkali was carried out by distilled water by decantation 4-5 times, until a negative reaction to OH⁻ ions in the wash water. Then, the catalyst was washed with a solvent in which hydrogenation (ethanol) was carried out.

Hydrogenation of phenylacetylene and hexin-2 on multicomponent Raney nickel in ethanol

Alloy composition	Content of Ni-Al-Me wt. %	phenylacetylene				hexin-2		
		W C≡C	W C=C	ΔE _{in.}	K _s	W C≡C	ΔE _{in.}	K _s
Ni-Al	50-50	68	82	330	0.82	107	270	0.91
Ni-Al-Cu	40-55-5	100	210	180	0.89	140	190	0.96
Ni-Al-Cu	30-60-10	100	240	160	0.89	209	170	0.97
Ni-Al-Ag	48-50-2	82	130	310	0.88	137	280	0.93
Ni-Al-Zn	43-44-13	117	258	170	0.89	160	200	0.96
Ni-Al-Zn	28-36-36	126	290	160	0.90	283	200	0.96
Ni-Al-Ti	47-50-3	97	134	350	0.87	110	310	0.94
Ni-Al-Zr	45-50-5	56	89	300	0.86	94	260	0.90
Ni-Al-Sn	45-50-5	67	95	340	0.89	97	280	0.93
Ni-Al-Pb	40-50-10	63	156	260	0.91	200	230	0.96
Ni-Al-Ta	45-50-5	133	222	330	0.89	189	290	0.95
Ni-Al-Bi	45-50-5	69	128	320	0.90	175	250	0.95
Ni-Al-Cr	47-50-3	70	84	290	0.84	116	300	0.95
Ni-Al-Mo	45-50-5	69	111	350	0.85	118	280	0.91
Ni-Al-Mn	40-50-10	34	50	290	0.83	58	310	0.89
Ni-Al-Fe	45-50-5	25	47	260	0.85	60	280	0.91
Ni-Al-Pd	48-50-2	68	89	360	0.88	90	300	0.93
Ni-Al-Ti-Mo	44-50-3-3	72	100	290	0.87	132	260	0.90
Ni-Al-Mo-Cr	44-50-3-3	75	112	280	0.88	92	270	0.92
Ni-Al-Cr-Cu	42-50-3-5	95	160	310	0.88	152	290	0.96
Ni-Al-Ti-Cu	42-50-3-5	69	110	270	0.86	113	250	0.92
Ni-Al-Ti-Cu	42-50-3-5	72	83	330	0.81	75	280	0.90

*W – activity of the catalyst, cm³/ min.g Ni; ΔE_{in.} – initial shift of the catalyst potential, mV; K_s – selectivity coefficient.

Hydrogenation was carried out in thermostabilized catalytic "bedpan" [4,5] at atmospheric pressure and a temperature of 20 °C. The reaction rate (the amount of absorbed hydrogen per unit time, cm³/min) and the catalyst potential (mV) relative to the calomel reference electrode were recorded simultaneously according to the procedure [4,5]. Before the reaction, the catalyst was saturated with hydrogen in a solvent (volume 25 cm³) until a reversible hydrogen potential was established. Hydrogenation was carried out in kinetic mode (700-800 swings / min).

In this paper we have studied the catalytic activity and selectivity of multi-component Raney nickel in the reactions of hydrogenation of phenylacetylene and hexin-2.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The activity of multicomponent Raney nickel during the phenylacetylene hydrogenation (table) depends on the nature of the modifying additives. The introduction of Ta, Zn, Cu, Mo-Cu, Ti and Ag into the alloy leads to an increase in Raney nickel activity ($W_{C=C} = 82-133 \text{ cm}^3 / \text{min.g Ni}$). Additives Zr, Mn and Fe reduce it ($W_{C=C} = 25-56 \text{ cm}^3 / \text{min.g Ni}$). Cr, Pd, Sn and Ti-Cu do not significantly affect the activity of the catalyst ($W_{C=C} = 67-72 \text{ cm}^3 / \text{min.g Ni}$).

The introduction of most modifying additives is associated with an increase in selectivity with the exception of Cr, Mn, and Ti-Cu ($K_s = 0.81-0.84$, $W_{C=C} / W_{C=C} = 1.2-1.4$). The greatest effect falls on Pb, Bi, Zn, Cu, Sn, Ta, Pd, Mo-Cu and Mo-Cr ($K_s = 0.88-0.91$, $W_{C=C} / W_{C=C} = 1.5-2.4$). The potential shift $\Delta E_{C=C}$ depending on the nature of the additive varies between 160-360 mV. On catalysts modified with Cu Zn, $\Delta E_{C=C}$ is 160-180 mV, while Mo, Ti and Pd increase the adsorption strength ($\Delta E = 350-360 \text{ mV}$).

Hydrogenation of phenylacetylene in hexane proceeds at a lower rate and selectivity than in ethanol.

Hexin-2 on Raney nickel is hydrogenated selectively and stereospecifically, with the formation of predominantly cis-hexene-2.

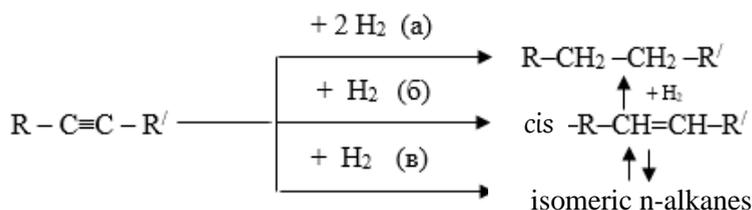
The potentiometric data (table) indicates strong adsorption of hexin-2 on multicomponent Raney nickel ($\Delta E = 230-310 \text{ mV}$), with the exception of Ni-Cu catalysts ($\Delta E = 170-190 \text{ mV}$). The metals Zn, Pb, Cu, Ta, Bi, Mo-Cu, Ag and Ti-Mo are effective additives that increase the activity of the catalyst by 1.3-2.8 times ($W_{C=C} = 132-283 \text{ cm}^3 / \text{min.g Ni}$) / Ti, Zr and Cr-Cu almost do not change it ($W_{C=C} = 94-113 \text{ cm}^3 / \text{min.g Ni}$), while Mn and Fe have a negative effect ($W_{C=C} = 94-113 \text{ cm}^3 / \text{min.g Ni}$). The nature of the modifying additives significantly affects both selectivity ($K_s = 0.89-0.97$ depending on the nature of the element) and the non-isomerizing ability of the catalyst (cis-hexene-2 / trans-hexene-2 = 16-25).

Thus, the activity, selectivity and isomerizing ability of modified Raney nickel obtained from Ni-Al-Me and Ni-Al-Me₁-Me₂ alloys (where, Me-Cu, Ag, Zn, Ti, Zr, Sn, Pb, Ta, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe and Pd), in the reactions of phenylacetylene hydrogenation, hexin-2 significantly depend on the nature of the additives introduced into the Ni-Al alloy.

A sharp decrease in the potential shift of the catalysts (ΔE) in the second half of the processes during the hydrogenation of phenylacetylene and hexin-2 on multi-component Raney nickel (table) indicates a higher adsorption of alkynes compared to intermediate alkenes on the surface of the catalysts [4-6]. This is probably due to the high selectivity of hydrogenation of alkynes: $K_{\text{Sphenylacetylene}} = 0.81-0.91$, $K_{\text{Shexin-2}} = 0.89-0.96$, depending on the nature of the modifying additive: solvent-ethanol (table). The observed pattern on the studied catalysts: $K_{\text{Shexin-2}} < K_{\text{Sphenylacetylene}}$, is apparently associated with a different effect of the kinetic factor ($K_{\text{styrene}}/K_{\text{phenylacet.}} > K_{\text{cis-, trans-hexene-2}} / K_{\text{hexin-2}}$) on selectivity processes [6].

Judging by the value of the shift in the catalyst potential ΔE (table), the zero order in acetylene hydrocarbons, we can conclude that these compounds displace both hydrogen and the solvent from the surface of the catalysts [5]. The reaction is limited by the activation of hydrogen. The hydrogenation processes of [4] alkynes can be attributed to those implemented by the III mechanism. Sokolsky.

The process of interaction of alkyn-2 with hydrogen in general terms reflects the scheme proposed in [7, 8]:

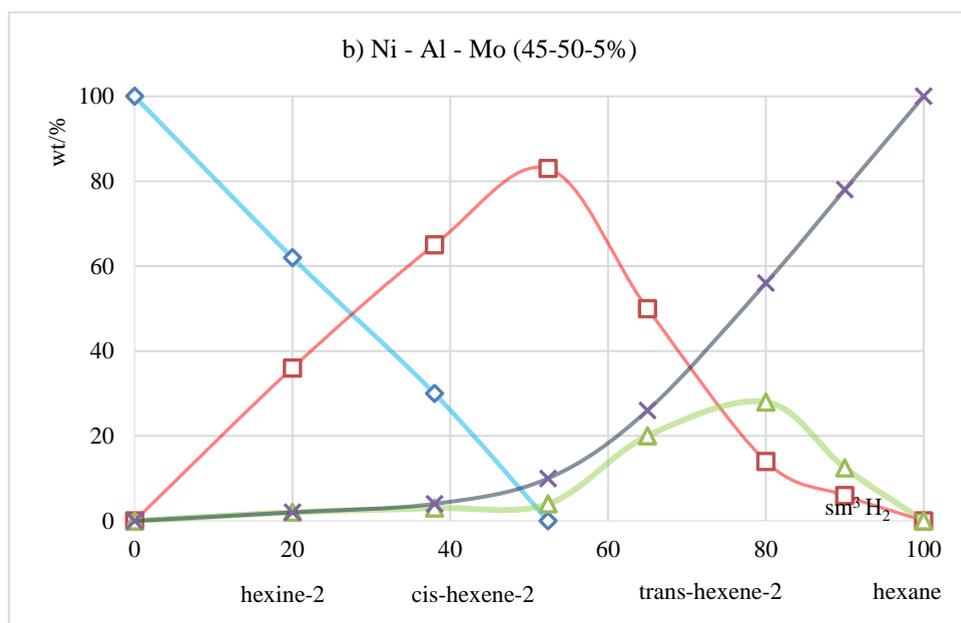
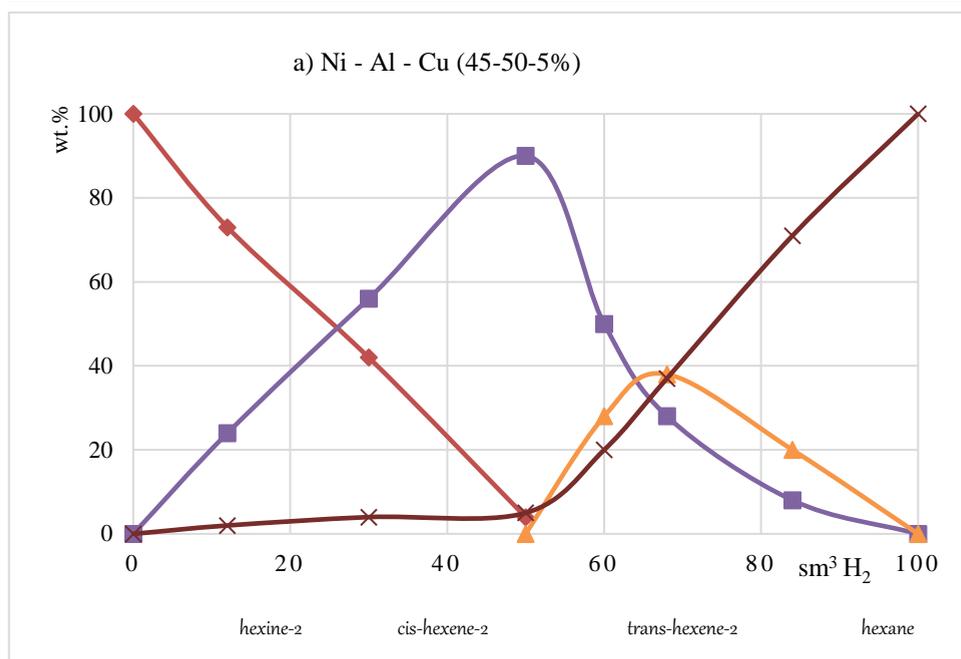


Hydrogenation of hexin-2 on multicomponent Raney nickel proceeds stereospecifically, with the formation of mainly cis-hexene-2 (figure). In the first half of the process, in the presence of hexin-2, trans-hexene-2 and hexane are formed in small quantities (1-2%). By the moment of absorption of 1 mole of hydrogen, the content of cis-hexene-2 reaches a maximum (77-90%, depending on the nature of the modifying additives). Thus, the maximum cis-isomer content on a skeletal catalyst made of Ni-Al-Cu alloy (40-55-5%) is 86%, on Raney nickel – 77%. The stereospecificity, characterized by the ratio of cis-hexene-2 / trans-hexene-2, is 16-25 on catalysts with various modifying additives. The greatest stereospecificity is shown by catalysts containing Cu, Mo-Cu, Pb, Ta, Zn, Bi and Cr.

After the disappearance of hexin-2 from the reaction mixture, the cis-hexene-2 content curve changes sharply, because cis-trans-isomerization proceeds along with saturation. Hexane and trans-hexene-2 accumulate at close rates (figure). The isomerization coefficient of hexene-2 ($K_{\text{isom.}}$) varies from 0.65 to 0.72, depending on the nature of the modifying additive.

According to the reactivity, the starting and intermediate compounds can be arranged as follows: hexin-2 > cis-hexene-2 > trans-hexene-2.

A comparison of the data of chromatographic studies of the hydrogenation of hexin-2 and hexene-1 (table) allows a deeper understanding of the mechanism of cis-trans-isomerization. Hydrogenation of hexene-1 from the very beginning of the



Diagrams of the composition of catalyze

process is accompanied by the formation of cis-hexene-2 and trans-hexene-2, with the amount of trans-isomer prevailing. In the presence of hexene-1, there is no delay in isomerization, in contrast to strongly adsorbed hexin-2 [4, 9]. The conditionality

of isomerization processes by the presence of tightly bound hydrogen is confirmed by the data [10], which indicate a strong decrease in the yield of hexene-2 (and the bond migration coefficient $-C=C-$) with a decrease in the weight of the Raney nickel.

Conclusion. The activity, selectivity and isomerizing ability of modified Raney nickel obtained from Ni-Al-Me and Ni-Al-Me₁-Me₂ alloys (where Me-Cu, Ag, Zn, Ti, Zr, Sn, Pb, Ta, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe and Pd), in the reactions of hydrogenation of phenylacetylene, hexin-2 significantly depend on the nature of the additives introduced into the Ni-Al alloy.

In the hydrogenation reaction of hexin-2, multicomponent Raney nickel exhibit high stereociphicity. The yield ratio of cis-hexene-2/trans-hexene-2 is 16-25, depending on the nature of the modifying additive.

REFERENCES

- [1] Kas'yanova L.Z., Daminev R.R., Karimov O.Kh., Karimov E.Kh., Bakke D.V., Cherezov M.Yu. Nickel Catalyst for hydrogenation of unsaturated hydrocarbons // Bashkir Chemical Journal. 2016. Vol. 26, N 1. P. 30-33.
- [2] Kasyanova L.Z., Karimov E.Kh., Karimov O.Kh. Hydrogenation of butadiene-containing fractions on the surface of a palladium catalyst // Volga Scientific Herald. 2012. N 6(10). P. 6-8 (in Russ.).
- [3] Ya Xu, Satoshi Kameoka, Kyosuke Kishida, Masahiko Demura, An-pang Tsai, Toshiyuki Hirano // Catalytic properties of alkali-leached Ni₃Al for hydrogen production from methanol Intermetallics. 2005. Vol. 13, Is. 2. P. 151-155.
- [4] Sokolsky D.V. Hydrogenated in solutions. Alma-Ata, Nauka, 1979. 364 p.; as KazSSR. 1962. 488 p. (in Russ.).
- [5] Sokolsky D.V., Druzd V.A. Introduction to the theory of heterogeneous catalysis. M.: Higher school, 1981. 215 p. (in Russ.).
- [6] Balandin A.A. Multiplet theory of catalysis. M.: MSU, 1970. Part 3. P. 47-131.
- [7] Freidlin L.H., Kaup Yu.Yu. Investigation of the dual nature of selectivity and stereospecificity in the processes of hydrogenation of n pentins on Pd-Pt and Rh catalysts // WPI. An USSR. Ser. chem. 1964. N 12. P. 2146-2151 (in Russ.).
- [8] Freidlin L.H., Kaup Yu.Yu. Investigation of selectivity and stereospecificity in hydrogenation processes of acetylene hydrocarbons on metal catalysts // Dokl. USSR ACADEMY OF SCIENCES. 1963. Vol. 152, N 6. P. 1383-1386 (in Russ.).
- [9] Sokolskaya A.M. Rhodium hydrogenation catalyst. Alma-Ata: Science, 1974. 304 p. (in Russ.).
- [10] Kabiev T.K., Sokolsky D.V., Khasenov A. On the isomerizing ability of Renei Nickel in hydrogenation of hexene-1 // Petrochemistry. 1981. Vol. 21, N 3. P. 337-341 (in Russ.).

Резюме

Ж. Қайырбеков, И. М. Джелдыбаева, С. М. Суймбаева, Ш. Сариева

АЦЕТИЛЕН ҚОСЫЛЫСТАРЫН КӨП КОМПОНЕНТТІ ҚАҢҚАЛЫ НИКЕЛЬДІ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА ГИДРЛЕУ

Жұмыста фенилацетилен мен гексин-2 гидрлеу реакцияларындағы көп компонентті никельді катализаторлардың каталитикалық белсенділігі мен талғампаз-

дылығын зерттеу нәтижелері келтірілген. Гексин-2 никель Ренейде көбінесе цис-гексен-2 түзе талғампазды және стереоспецификалық гидрленеді. Ni-Al-Me және Ni-Al-Me₁-Me₂ құймаларынан (me-Cu, Ag, Zn, Ti, Zr, Sn, Pb, Ta, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe және Pd) алынған түрлендірілген қаңқалы никельді катализаторлардың белсенділігі, талғампаздылығы және изомерлейтін қабілеті Ni-Al құймасына енгізілетін қоспалардың табиғатына байланысты. Гексин-2 гидрлеу реакцияларында көп компонентті қаңқалы никельді катализаторлар жоғары стереоцификалық көрінеді. Цис-гексен-2/транс-гексен-2 шығуының қатынасы түрлендіруші қоспаның табиғатына байланысты 16-25 құрайды.

Түйін сөздер: ацетилен қосылыстары, фенилацетилен, гексин, гексан, гидрлеу, никельді катализаторлар, каталитикалық үйрек, модифицирлейтін қоспалар, белсенділік, талғампаздылық.

Резюме

Ж. Каирбеков, И. М. Джелдыбаева, С. М. Суймбаева, Ш. Сариева

ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СКЕЛЕТНЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

В работе приведены результаты исследования каталитической активности и селективности многокомпонентных никелевых катализаторов в реакциях гидрирования фенилацетилена и гексина-2. Гексин-2 на никеле Рене гидрируется селективно и стереоспецифично, с образованием преимущественно цис-гексена-2. Активность, селективность и изомеризующая способность модифицированных скелетных никелевых катализаторов, полученных из Ni-Al-Me и Ni-Al-Me₁-Me₂ сплавов (где Me-Cu, Ag, Zn, Ti, Zr, Sn, Pb, Ta, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe и Pd), в реакциях гидрирования фенилацетилена, гексина-2 существенно зависят от природы добавок, вводимых в Ni-Al сплав. В реакциях гидрирования гексина-2 многокомпонентные скелетные никелевые катализаторы проявляют высокую стереоцифичность. Отношение выходов цис-гексен-2/транс-гексен-2 составляет 16-25 в зависимости от природы модифицирующей добавки.

Ключевые слова: ацетиленовые соединения, фенилацетилен, гексин, гексан, гидрирование, никелевые катализаторы, каталитическая утка, модифицирующие добавки, активность, селективность.

G. E. AZIMBAEVA, M. S. ABDIKERIM,
B. M. IZTELEU, K. S. SMAILOVA, A. K. KAMYSBAEVA

Kazakh National women's teacher training university,
Almaty, Republic of Kazakhstan

STUDY OF THE AMINO ACID AND ELEMENTAL COMPOSITION OF THE ABOVEGROUND PART OF XANTHIUM STRUMARIUM PLANTS

Abstract. The article contains materials on the study of the content of amino acids, macro-and microelements in the leaves and stems of *Xanthium strumarium* plants.

The content of amino acids is determined by liquid chromatographic method. As a result, 10 amino acids (2 essential): arginine, threonine, alanine, proline, cysteine, licin, phenylalanine, lysine, oxyproline, serine, and the presence of 10 elements in them was noted. It was determined that the dry extract from the aboveground part of *Xanthium strumarium* is a source of amino acids, macro-and microelements.

Key words: *Xanthium strumarium*, elemental composition, amino acids, leaves, stem.

Introduction. Medicinal plants are an important source of plant raw materials in the medical industry[1,2]. In the twentieth century, medicinal plants accounted for 80% of all active substances, and later they significantly displace synthetic, antibiotic, hormonal, etc. However, despite the outstanding achievements in the production of synthetic drugs, herbal medicines still occupy an important place in modern scientific medicine.

According to the world health organization (who), medicinal plants are the best source for single – use, individual medicines. Therefore, the interest in studying the composition and mechanism of action of biologically active compounds in medicinal plants is natural [3,4]. In this regard, the little-studied plant is of interest as a raw material for the production of herbal preparations in the field of Oncology *Xanthium strumarium*.

Xanthium strumarium Asteraceae Dumort (Compositae) belongs to the complex family. There are about 25 species of the relative *Xanthium strumarium*. In addition to the Northern regions, weeds grow all over the world. The plant is native to Europe, Asia and North America, including Africa, Australia, South America, India, China, Indonesia and Malaysia. Plants can be found on water, sandy soil, near reservoirs, ravines, roads, and on desert lands. There are 2 species on the territory of Kazakhstan, the most common (especially in the southern regions) are *Xanthium strumarium* and *Xanthium spinosum* [5,6].

Amino acids are the building material from which proteins necessary for the human body are built; they are biogenetic precursors of a large group of valuable biologically active substances: alkaloids, flavanoids, etc. Macro-and microelements in plants accumulate in the most favorable ratio for the human body and are mainly combined with various biopolymers (proteins, amino acids, vitamins, etc.), i.e. in an accessible and digestible form. Therefore, there is an interest in studying new additional plant sources to expand the range of already used ones [7,8].

RESEARCH MATERIALS AND METHODS

The above-ground part (leaves, stem) of *Xanthium strumarium* plants of the Medeu mountain region, collected in November 2018, dried to an air-dry state, was used as objects of research. The dynamics of accumulation of amino acids and elements were studied in the upper parts-leaves, stem. Numerical indicators of amino acid content were determined by liquid chromatographic method with a Shimadzu LC 20AD, SPD 20A detector. The elemental composition was determined by atomic absorption method using the Shimadzu "AA 7000" spectrophotometer[9].

RESULTS AND DISCUSSION

The results of the study of the amino acid composition are presented in table 1.

Table 1 – Amino acid content of the ground part of *Xanthium strumarium* plants, g/kg [10, 11]

№	The content of amino acids	The leaves of <i>Xanthium strumarium</i>	The stem of <i>Xanthium strumarium</i>	Sum of essential amino acids	Total content
1	Arginine	0,53	–	–	0,53
2	Threonine	1,55	1,65	–	3,2
3	Alanine	1,48	–	–	1,48
4	Proline	1,78	7,87	–	9,65
5	Cysteine	4,17	4,42	–	8,59
6	Licin	9,41	46,03	–	55,44
7	Phenylalanine *	49,93	49,87	99,80	
8	Lysine *	9,84	4,34	14,18	
9	Oxyproline	–	0,85	–	0,85
10	Serine	–	1,11	–	1,11
*Essential amino acid.					

The presence of 10 amino acids has been established, 2 of which are irreplaceable. The maximum accumulation of amino acids is observed in the leaves.

The sum of essential amino acids is from 9.84 to 49.93 g/kg, the sum of all amino acids is 0.53-49.93 g/kg, which reflects the biological value of the research objects.

It was found that the leaves and stem of the plant do not differ in the qualitative composition of elements. The accumulation of the same macro- and microelements was observed for all organs.

Evaluating the results of determining the elemental composition of table 2, we can note the following: the leaves have a high potassium content of 1.07 mg/kg.

Table 2 – Elemental composition in leaves and stems of *Xanthium strumarium*, mg/kg

Raw's	Cu	Zn	Mn	Fe	Co	Cd	Pb	Ni	Cr	K
The leaves of <i>Xanthium strumarium</i>	0,15	0,15	2,04	3,27	0,13	0,07	0,11	0,90	0,43	0,46
The stem of <i>Xanthium strumarium</i>	0,30	0,16	3,85	3,16	0,29	0,10	0,07	1,22	0,32	1,07

When studying the trace element composition, it was found that the maximum Mn content was observed in leaves and stems 2.04-3.85 mg/kg, iron 3.16-3.27 mg/kg, Cu and Zn 0.15-0.30 mg/kg and 0.15-0.16 mg/kg respectively.

The elements contained in the plant differ in the degree of extraction from the raw material, so we can note a number of elements contained in the dry extract from the above-ground part in significant quantities: Mn, Fe, Ni, Cr, K, and the content of which is less than in the raw material: Cu, Zn, Co, Cd, Pb. The content of toxic elements does not exceed the permissible standards (SanPiN 2.33.2.1078-01 (SanPiN 2.3.2.1280-03) for plant-based dietary supplements).

Conclusion. The analysis performed to identify the chemical composition of the aboveground part of *Xanthium strumarium* plants showed the presence of 10 amino acids, 2 of which are essential. According to the total content of amino acids, the leading position is occupied in the leaves of *Xanthium strumarium*.

The maximum content of macro and microelements is recorded in the leaves of *Xanthium strumarium*.

REFERENCES

- [1] Sharifi-rad J., Hoseini-Alfatemi S. M., Sharifi-rad M. A., Miri, Sharifi-rad M. phytochemical screening and antibacterial activity of the plant *Prosopis farcta* extracts of various parts against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) // *Biotechnol Minerva*. 2014, 26, 287-293.
- [2] Qin L., Hana T. G. Lib, V. Zhang, Zhenga H. A. New thiazinedione from *Xanthium strumarium* // *Fitoterapia*. 2006, 77, 245-246.
- [3] Sucheta Gaikwad, Rasika Torane, Kavita Mundhe (2016). Preliminary screening and comparative evaluation of the antioxidant potential of the drug-important plant *Xanthium strumarium* L. // *Journal of pharmacognosy and Phytochemistry*. 5 (2): 141-144.
- [4] Han T., Li H. L., Zhang Q. Y., Zheng H. C., Qin L. P. new thiazindiones and other components from *Xanthium strumarium* L. // *Chemistry. Natural. Company*. 42 (5); 2006, 567-570.
- [5] Bushueva G.R. Durnishnik ordinary (*xanthium strumarium*) – a promising source of biologically active compounds(review) // *The issue of the journal of quality assurance in pharmaceutical formulations*. № 2(16). 2017.
- [6] Kim I.T., Park Y.M., Won I.N. et al. Methanol extract of *Xanthium strumarium* L. has anti-inflammatory and antinociceptive activity // *Biol. Apothecary. Bull.* 2005; 28: 94-100.
- [7] Pupykina K.A., Mironova L.N., Denisova S.G., fayzullina R.R. Study of amino acid and elemental composition of underground organs of some representatives of the genus *Dalia* Kev // *Vestn. VSU. Ser. Geography*.
- [8] State Pharmacopoeia of the Russian Federation. XIII ed. Moscow, 2015. Vol. 2.

[9] Azimbayeva G.E., Abdikerim M.S. Chemical research and isolation of polysaccharides from the aboveground part of the plant *Arctium Lappa* // Chemical journal of Kazakhstan. Almaty, 2020, 1(69).

[10] Grinkevich N.I. Chemical analysis of medicinal plants. Moscow: Higher school, 1983. 176 p.

[11] Scherer R., Wagner R., Meireles A.M.A. Godoy H.T. Duarte, S.M.T., Filho, Zh.T. biological activity and chemical composition of hydro-distilled and supercritical extracts of common dumishnik leaves // Journal Essent. Oil Research 2010, 22, 424-429.

Резюме

Г. Е. Азимбаева, М. С. Әбдікерім, Б. М. Изтелеу, К. С. Смаилова, А. К. Камысбаева

ХАНТНИУМ STRUMARIUM ӨСІМДІГІ ЖЕР ҮСТІ БӨЛІГІНІҢ АМИН ҚЫШҚЫЛДЫҚ ЖӘНЕ ЭЛЕМЕНТТІК ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ

Мақалада *Xanthium strumarium* өсімдіктерінің жапырақтары мен сабақтарындағы аминқышқылдарының, макро- және микроэлементтердің құрамын зерттеу бойынша материалдар келтірілген.

Амин қышқылдарының құрамы сұйық хроматографиялық әдіспен анықталған. Нәтижесінде 10 аминқышқыл (2 алмастырылмайтын) анықталды: аргинин, треонин, аланин, пролин, цистеин, лицин, фенилаланин, лизин, оксипролин, серин, сондай-ақ оларда 10 элементтің бар екендігі байқалды. *Xanthium strumarium* өсімдігінің жерүсті бөлігінің құрғақ сығындысы аминқышқылдардың, макро- және микроэлементтердің көзі болып табылады.

Түйін сөздер: *Xanthium strumarium*, элементтік құрамы, амин қышқылдары, жапырақтары, сабақтары.

Резюме

Г. Е. Азимбаева, М. С. Әбдікерім, Б. М. Изтелеу, К. С. Смаилова, А. К. Камысбаева

ИЗУЧЕНИЕ АМИНОКИСЛОТНОГО И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ РАСТЕНИЙ ХАНТНИУМ STRUMARIUM

В статье приведены материалы по изучению содержания аминокислот, макро- и микроэлементов в листьях и стеблях растений *Xanthium strumarium*.

Содержание аминокислот определено жидким хроматографическим методом. В результате выявлено 10 аминокислот (2 незаменимые): аргинин, треонин, аланин, пролин, цистеин, лицин, фенилаланин, лизин, оксипролин, серин, а также отмечено наличие в них 10-ти элементов. Определили, что сухой экстракт из надземной части *Xanthium strumarium* является источником аминокислот, макро- и микроэлементов.

Ключевые слова: *Xanthium strumarium*, элементный состав, аминокислоты, листья, стебель.

M. A. ZHUNUSSOVA¹, A. ZH. SARSENBEKOVA², R. M. ABDULLABEKOVA¹

¹Karaganda Medical University, Kazakhstan

²E.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan

**STUDY OF ANTIOXIDATIVE ACTIVITY OF EXTRACTS
FROM WASTES OF CARBON DIOXIDE EXTRACTION
OF *SCABIOSA OCHROLEUCA* L.
BY WAY OF INVERSE VOLTAMMETRY**

Abstract. We have studied the antioxidative activity (AOA) of water and alcoholic extracts from waste of carbon dioxide extraction of top part of cream scabious (*Scabiosa ochroleuca* L.). Study of AOA of water and alcoholic extract from waste of carbon dioxide extraction of herb of cream scabious was made by way of inverse voltammetry. Using the method of cathode voltammetry to carry out one experiment, the sample of extract of 0,3 g was taken. The direct current mode of cathode voltammetry was applied, scanning velocity $W = 40$ mV/s, operational range of potentials 0,0 to -1 V. Electrochemical cell was represented by glass bowl with solution of bulk electrolyte with immersed indicative mercury-film electrode, chloride-silver reference electrode and chloride-silver electrode. As the base solution – phosphate buffer with pH 6,6. Ratio of change of current of EV O₂ was the indicator of activity of sample under study. Water and alcoholic extracts from waste of carbon dioxide extraction (CO₂-residues) was obtained by infusion in ethyl alcohol of 70% and distilled water; for this 350 g of air-dry weight of CO₂-residues of cream scabious was taken and put to the container of stainless steel. Ethyl alcohol of 70% / distilled water was added, and infused for 3 days. After this, it was filtered to round-bottom flask with slice (250 ml) and distilled the solvent with rotary evaporator. *Extracts concentration* from waste of carbon dioxide extraction was carried out with rotary evaporator IKARV 10 Digital with temperature range of 40-45 °C, on the base of Scientific and research institute «Novye materialy» of Karaganda State Technical University.

Keywords: *Scabiosa ochroleuca* L., inverse voltammetry, antioxidative activity, kinetic criterion, waste of carbon dioxide extraction, biologically active substances.

Introduction. To estimate the antioxidative activity (AOA), there are generally accepted criteria. New method for AOA estimation, developed by researcher Korotkova Ye.I. and co. (2009), named «*kinetic criterion*», allows to define the AOA of sum of biologically active substances (BAS) of vegetable origin. *Kinetic criterion* reflects the amount of oxygen and reactive oxygen intermediates, responded to total antioxidant capacity in the extract [1].

Total antioxidative activity is defined by decrease of model signal in presence of all the components, major, known and minor. Method has good sensitivity (10⁻⁵-10⁻⁷g/l) and allows to define the total antioxidative activity basing upon electrochemical reduction of oxygen in absence and presence of antioxidant of vegetable nature, with cumulation of active forms of oxygen on the surface of electrode. Oxygen takes electron from the electrode and forms superoxide that immediately responds to proton, and due to this more stable active oxygen radical

is formed. In the third stage active oxygen radical responds to proton, forming the hydrogen peroxide, which is chemically unstable and turns to water at surplus of oxygen [2, 3].

EXPERIMENTAL PART

Carbon dioxide extraction of *Scabiosa ochroleuca* L. was carried out using air-dry raw material (cut-up aerial parts of plants) at $T=291-294$ K and pressure in $P=69.76$ atm., during 16-18 hours; the process were performed on the technical equipment «JUPE» produced by the manufacturing company «Phyto-Aromat» LLP (Almaty, Kazakhstan) (table 1) [4].

Table 1 – Parameters of carbon dioxide extraction process

Type of SMHO (Starting Materials of Herbal Origin)	Mass, G	Number of material	Work pressure, atm.	Temperature, °C	Time, H	Yield, G
<i>S. ochroleuca</i>	2600	1 st	69-72	18-21	18	12
		2 nd	76	22	16	10

Yield for *Scabiosa ochroleuca* L. it is equal to 0,85%.

RESULTS AND DISCUSSION

To estimate the antioxidative activity of water and alcoholic extract from waste of carbon dioxide extraction of cream scabious (*Scabiosa ochroleuca* L.), we prepared three samples of each item:

- a) 0,3 g of water extraction was dissolved in 10 ml of purified water;
- b) 0,3 g of alcoholic extract was dissolved in 10 ml of ethyl alcohol of 70%.

For studied substances current-voltage curves were obtained, presented in accordance with pictures 1-4 for alcoholic extract and pictures 5-7 for water extract.

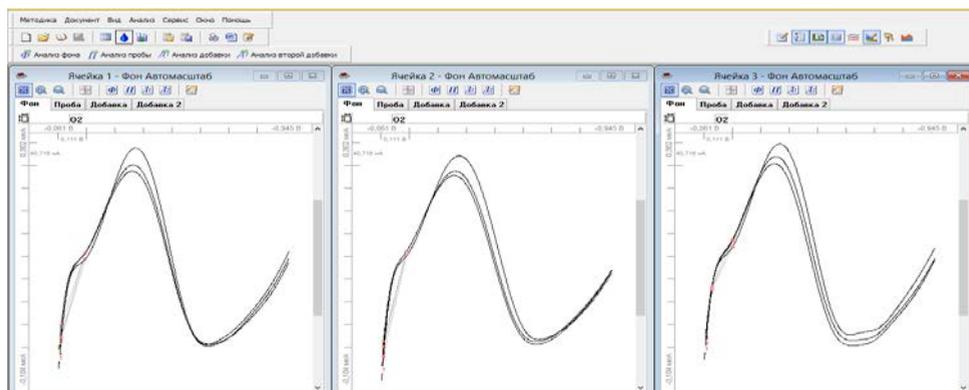


Figure 1 – Current-voltage curve of background

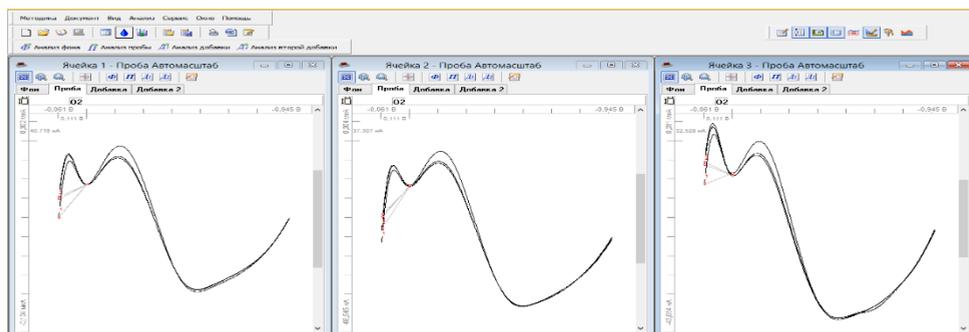


Figure 2 – Current-voltage curve of sample

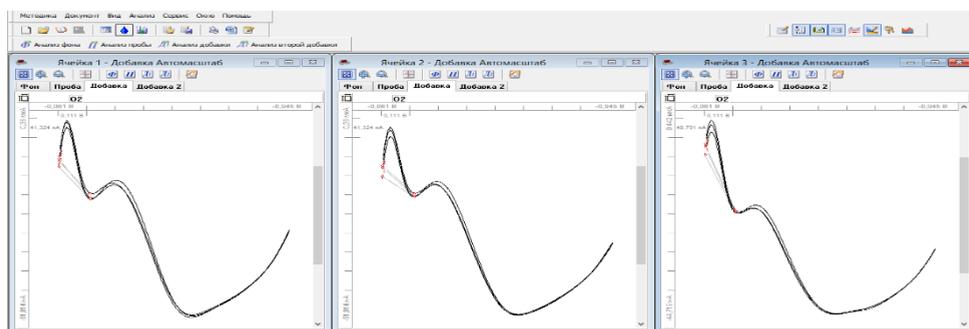


Figure 3 – Current-voltage curve of adding 1

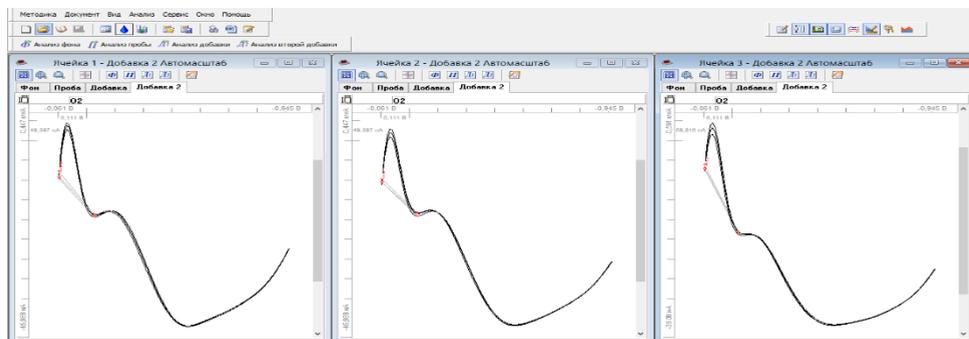


Figure 4 – Current-voltage curve of adding 2

Current-voltage curves of background characterize the background current in absence of extract in the solution, cathode waves of oxygen and hydrogen peroxide are registered [5]. Addition of extract results the decreasing of cathode current of oxygen, depending on the time of reaction between oxygen forms and extract in solution, and step towards positive part of potential.

Table 2 presents the process parameters and results of study of antioxidative activity of alcoholic extract from waste of carbon dioxide extraction of herb of cream scabious.

Table 2 – Process parameters and results of study of antioxidative activity of alcoholic extract from waste of CO₂ extraction of herb of cream scabious

Cell, №	Cell – 1, mcA	Cell – 2, mcA
Sample, №	1	2
Peaks current	I	I
Background	0,035	0,036
Sample	0,047	0,048
1st addition	0,053	0,051
2nd addition	0,086	0,084
Concentration, g/l	0.0003906	0,0003954
	0,000393	

Current-voltage curves of water extract from waste of carbon dioxide extraction of herb of cream scabious are presented in accordance with pictures 5-7.

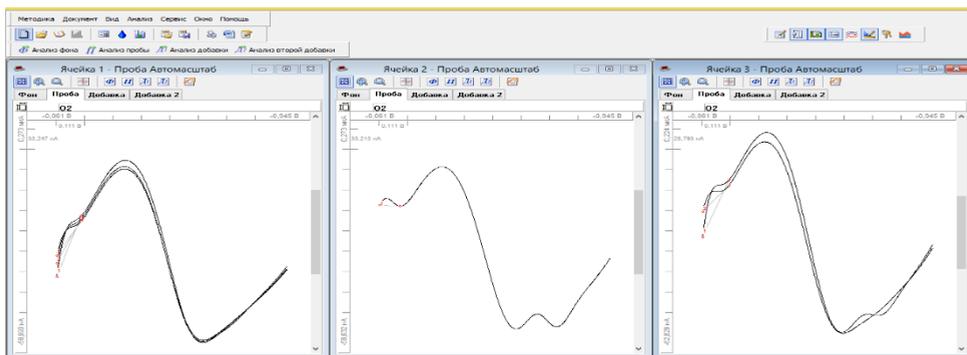


Figure 5 – Current-voltage curve of sample

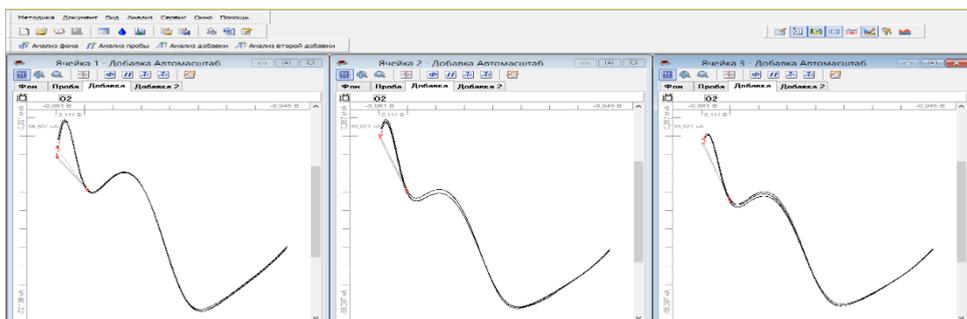


Figure 6 – Current-voltage curve of adding 1

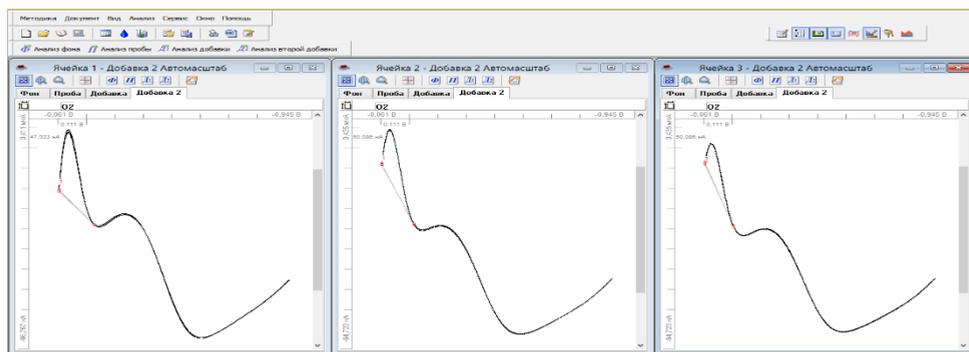


Figure 7 – Current-voltage curve of adding 2

Table 3 presents the process parameters and quantitative information of results of study of water extract from waste of carbon dioxide extraction of herb of cream scabious.

Table 3 – Process parameters and results of study of antioxidative activity of water extract from waste of carbon dioxide extraction of herb of cream scabious

Cell, №	Cell – 1, mcA	Cell – 2, mcA
Sample, №	1	2
Peaks current	I	I
Background	0,003	0,003
Sample	0,027	0,002
1st addition	0,092	0,009
2nd addition	0,160	0,013
Concentration, g/l	0,0003515	0,0003306
	0,00034105	

On the basis of obtained data, we defined the kinetic criterion under the following formula:

$$K = \frac{c_0}{t} \cdot \left(1 - \frac{I}{I_0}\right),$$

where I – limiting current of electroreduction of oxygen in presence of antioxidant in the solution, mcA, I_0 – limiting current of electroreduction of oxygen in absence of antioxidant in the solution, mcA, C_0 – initial concentration of oxygen in the solution, mmole/l (equal to the solubility of oxygen in studied electrolyte at normal conditions), t – period of exposure of generator electrode at constant potential of limiting current of the oxygen, characterizing the reaction of interaction of oxygen with active oxygen radicals, min [1].

Results of definition of AOA of studied extracts are shown in table 4.

Table 4 – Results of estimation of AOA of water and alcoholic extract from waste of carbon dioxide extraction of herb of cream scabious

№	Base solution	Antioxydant	Kinetic criterion, $\mu\text{mole/l}\cdot\text{min}$	Operating range of potentials, B	C_0 , g/mole	t , min
1	Phosphate buffer, pH 6.6	Alcoholic extract	0.0008	-0.061 ÷ -0.945	0,01	3
2		Water extract	0.003			

Numerical indicators of kinetic criteria confirm the influence of number of factors, such as nature of solvent applied at extraction of components from vegetable raw materials, compatibility of components in obtained extracts subject to antioxidative capacities of objects [1].

The study of influence of water and alcoholic extract from waste of carbon dioxide extraction of cream scabious on the process electroreduction of oxygen was carried out. As a method of estimation, cathode voltammetry with mercury film electrode was applied. In this approach definition of antioxidative activity reflected the quantity of active forms of oxygen, neutralized with antioxidant in definite time. Decrease of cathode current $EV O_2$ was observed, that certifies the expression of antioxidative activity related to this process. Besides, potential shift of cathode current $EV O_2$ to the positive part of potentials was observed. All the above mentioned supposes the presence of ES mechanism (electrochemical and chemical stages), that includes the following chemical reaction of antioxidants interaction включает with active oxygen radicals. Results of studies showed that water and alcoholic extracts from waste of carbon dioxide extraction of top part of cream scabious show antioxidative activity.

Conclusions. As well, results of calculation of kinetic criterion, reflecting the amount of oxygen and active oxygen radicals, responded to total amount of antioxidants in extracts, prove the presence of antioxidative activity of water and alcoholic extract of waste of carbon dioxide extraction, conditioned by possible presence of OH-groups of phenol compounds and polysaccharides in hydrophilic fraction of waste of carbon dioxide extraction.

REFERENCES

- [1] Korotkova E.I. Voltammetric method for determining the total activity of antioxidants in objects of artificial and natural origin: Dis. abstract. ... Dr. of chem. sci., Tomsk, 2009, 368 p.
- [2] Korotkova E.I., Avramchik O.A., Angelov T.M. et al. Investigation of antioxidant activity and lipophilicity parameters of some preservatives // *Electrochim. Acta.* – 2005. – Vol. 51. – P. 324-332.
- [3] Misin V.M., Sazhina N.N., Korotkova E.I. (2011) Measurement of the antioxidant activity of extracts of tea mixtures by electrochemical methods [Izmerenie antioksidantnoj aktivnosti jekstraktov smesej chaja jelektrohimicheskimi metodami] *Himija rastitel'nogo syr'ja – Chemistry of Plant Raw Materials*, 2, 137 [Russian].
- [4] Zhunussova M.A., Abdullabekova R.M., Ishmuratova M.Y. Patent of the Republic of Kazakhstan: MPK A61K 36/35 (2006.01), A61K 133/00 (2006.01), A61K 31/04 (2006.01), B01D 11/00 (2006.01) — №33430 / Decl. 11.08.2017; Publ. 01.02.2019, Bull. № 5.
- [5] Skoog D., West D. *Fundamentals of analytical chemistry.* Moscow: Mir, 1979, 69 p.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Короткова Е.И. Вольтамперометрический метод определения суммарной активности антиоксидантов в объектах искусственного и природного происхождения: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Томск, 2009. – 368 с.

[2] Korotkova E.I., Avramchik O.A., Angelov T.M. et al. Investigation of antioxidant activity and lipophilicity parameters of some preservatives // *Electrochim. Acta.* – 2005. – Vol. 51. – P. 324-332.

[3] Мисин В.М., Сажина Н.Н., Короткова Е.И. Измерение антиоксидантной активности экстрактов смесей чая электрохимическими методами // *Химия растительного сырья.* – 2011. – № 2. – С. 137-143.

[4] Жунусова М.А., Абдуллабекова Р.М., Ишмуратова М.Ю. Способ получения CO₂-экстракта из *Scabiosa ochroleuca* (L.), обладающего противомикробной активностью // Патент на изобретение Республики Казахстан: МПК А61К 36/35 (2006.01), А61К 133/00 (2006.01), А61К 31/04 (2006.01), В01Д 11/00 (2006.01) — №33430 / Заявл. 11.08.2017; Оpubл. 01.02.2019, Бюл. № 5.

[5] Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. М.: Мир, 1979. – 69 с.

Резюме

М.А. Жунусова, А.Ж. Сарсенбекова, Р.М. Абдуллабекова

ИНВЕРСИОНДЫ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ӘДІСІМЕН
SCABIOSA OCHROLEUCA L. КӨМІРҚЫШҚЫЛЫ ЭКСТРАКЦИЯСЫ
ҚАЛДЫҚТАРЫНЫҢ АНТИОКСИДАНТЫНЫҢ
БЕЛСЕНДІ ЭКСТРАКЦИЯСЫН ЗЕРТТЕУ

Сары-ақшыл скабиоздың (*Scabiosa ochroleuca* L.) жер үсті бөлігіндегі көмірқышқылды экстракция қалдықтарының спирттік және сулы экстракттарының антиоксидантты белсенділігі (АОБ) зерттелген болатын. Сары-ақшыл скабиоз шөптерінің көмірқышқылды экстракция қалдықтарының спирттік және сулы экстракттарының антиоксидантты белсенділігін (АОБ) зерттеуде инверсионды вольтамперометрия әдісімен жүргізілді. 0,3 г салмақты экстракттың өлшемін ала отырып, аталған тәжірибені жүргізу үшін катодтық вольтамперометрия әдісі қолданылды. $W = 40$ мВ/с потенциалдық айырма жылдамдығы және потенциалдың жұмыс диапазоны 0,01-ден 1 В тұрақта тоқтық режимінде қолданылды. Электрохимиялық ұяшық фондық электрод ерітіндісі бар шынылы стақаннан және осы ерітіндіге батырылған сынапты-пленкалық электрод, салыстырмалы күміс-хлоридті электроді және күміс-хлоридті электродынан құралған. рН 6,6 тең фосфатты буферлі ерітінді – фондық ерітінді ретінде алынған. Зерттелетін үлгінің белсенділігінің көрсеткіші CO₂-ның белсенділік дәрежесінің өзгеруі болып саналады. 70%-ті спиртте және дистилденген суда көмірқышқылды экстракция қалдықтарын тұндырып, спирттік және сулы экстракттарын алды. Осыдан 350 г құрғақ массасын CO₂ экстракция қалдықтарынан алынған сары-ақшыл скабиоз экстракциясын таттанбайтын темірден жасалған контейнерге салынды. 70%-ті этил спиртін, дистилденген суды және 3 күн тұндырды. 250 мл болатын домалық түпті колбада сүзіп, роторлы буландырғышта еріткішті айдады. IKARV 10 Digital аспаптық роторлы буландырғышта 40-45 °С температурасында көмірқышқылды экстракция қалдықтарынан алынған экстракты концентрледі. Бұл жұмыс Қарағанды мемлекеттік техникалық университетінің базасында «Ғылыми зерттеу институтында» жүзеге асырылды.

Түйін сөздер: *Scabiosa ochroleuca* L., инверсионды вольтамперометрия, антиоксидантты белсенділік, кинетикалық критеріі, көмірқышқылы экстракциясы қалдықтары, биологиялық белсенді заттар.

Резюме

М. А. Жунусова, А. Ж. Сарсенбекова, Р. М. Абдуллабекова

ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ЭКСТРАКТОВ ИЗ ОТХОДА УГЛЕКИСЛОТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ *SCABIOSA OCHROLEUCA* L. МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Изучена антиоксидантная активность (АОА) спиртового и водного экстрактов из отхода углекислотной экстракции надземной части скабиозы бледно-желтой (*Scabiosa ochroleuca* L.). Исследование АОА спиртового и водного экстракта из отхода углекислотной экстракции травы скабиозы бледно-желтой проводили методом инверсионной вольтамперометрии. Используя метод катодной вольтамперометрии, для проведения одного опыта, брали навеску экстракта весом 0,3 г. Использовался постоянноточковый режим катодной вольтамперометрии, скорость развертки потенциала $W = 40$ мВ/с, рабочий диапазон потенциалов от 0,0 до -1 В. Электрохимическая ячейка представляла собой стеклянный стаканчик с раствором фонового электролита и опущенными в него индикаторным ртутно-пленочным электродом, хлорид-серебряным электродом сравнения и хлорид - серебряным электродом. В качестве фонового раствора – фосфатный буфер с рН 6,6. Степень изменения тока ЭВ O_2 являлась показателем активности исследуемого образца. Спиртовый и водный экстракты из отхода углекислотной экстракции (CO_2 -шрот) получали настаиванием в спирте этиловом 70%-ном и дистиллированной воде, для этого брали 350 г воздушно-сухой массы CO_2 -шрота скабиозы бледно-желтой и помещали в контейнер из нержавеющей стали. Добавляли спирт этиловый 70%-ный / дистиллированную воду и настаивали в течение 3-х дней. Затем отфильтровывали в круглодонную колбу со шлифом объемом 250 мл и отгоняли растворитель на роторном испарителе. *Концентрирование экстрактов* из отхода углекислотной экстракции проводили на роторном испарителе IKARV 10 Digital при температуре 40-45 °С, на базе НИИ «Новые материалы», Карагандинского государственного технического университета.

Ключевые слова: *Scabiosa ochroleuca* L., инверсионная вольтамперометрия, антиоксидантная активность, кинетический критерий, отход углекислотной экстракции, биологически активные вещества.

К. С. МЕЙРАМКУЛОВА

Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева,
Нур-Султан, Республика Казахстан

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПТИЦЕФАБРИКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Аннотация. В статье рассматривается вопрос влияния различных электродов на результативность электрокоагуляционной очистки сточных вод из убойных цехов местной птицефабрики. При исследовании определены оптимальные характеристики выполнения процесса электролиза. Для сравнительного анализа использовались катоды, изготовленные из титана, графита и стали, а в качестве анода выступал алюминий. Расстояние между электродами во всех случаях составляло 2 см, сила тока поддерживалась в пределах 0,9А, а напряжение 6В. Количественными параметрами анализа выступали химическое потребление кислорода (ХПК) и биологическое потребление кислорода (БПК). Как показал анализ, наиболее эффективными в очистке послужили электроды из графита и титана.

Ключевые слова: электрокоагуляция, сила тока, электролиз, алюминий, графит, титан, сталь.

Введение. В последнее время наблюдается резко возрастающий спрос на новые технологии очистки воды, поскольку население мира увеличивается, а основные источники пресной воды загрязняются. Это связано либо с отсутствием надлежащего финансирования со стороны правительства, либо с недостатком соответствующих ноу-хау технологий для очистки воды. Поскольку отрасли промышленности играют важную роль в развитии всех стран, эти ограниченные источники воды потребляются с очень высокой интенсивностью. Кроме того, отрасли промышленности должны соглашаться на низкое качество сырой воды, поскольку для потребления человеком на муниципальном и бытовом уровне требуется более высокая доля пресной воды. Поэтому технологии очистки сточных вод, используемые как в муниципальных, так и в промышленных целях, нуждаются в дальнейшем развитии.

Сточные воды птицефабрик представляют собой смесь технологической воды, образующаяся в процессе убоя и периодической промывки остаточных частиц. Хотя сточные воды птицеводческих предприятий имеют различный состав в зависимости от производственного процесса и потребности в воде для убойной птицы, эти загрязненные воды содержат высокие уровни органических веществ. Основными загрязнителями в сточных водах, возникающими в процессе убоя птиц, являются биохимическая потребность в кислороде (БПК) и химическая потребность в кислороде (ХПК), азот и фосфор из-за присутствия органических составляющих, таких как кровь, жир, масла и белки [1-3]. Поэтому очистка сточных вод линий убоя птиц в птицефабриках

очень важна для предотвращения высокой органической нагрузки на муниципальные очистные сооружения.

Сообщаются о различных методах очистки сточных вод на предприятиях по убою птиц (ПУП) [4]. Биологические процессы, такие как аэробные или анаэробные системы широко используются для очистки сточных вод ПУП [5–7]. Хотя биологические процессы являются эффективными и экономичными, длительное время удержания в гидравлической системе и большие требования к площади (то есть большой объем биореактора) иногда делают эти процессы менее привлекательными, чем физико-химические методы очистки, которые требуют более короткого времени удержания [8].

Электрохимические методы и процессы в течение многих лет применяются в таких областях, как очистка сточных вод, восстановление металлов, гальванизация и качественный/количественный анализ в различных водных средах. Среди этих процессов электрокоагуляция (ЭК) приобрела большой интерес благодаря обеспечению простой, надежной и экономически эффективной операции по очистке сточных вод без необходимости в дополнительных химикатах и, следовательно, вторичного загрязнения. ЭК является экологически чистым методом, поскольку «электрон» является основным реагентом и не требует добавления реагентов/химикатов. Это сводит к минимуму образование осадка в значительной степени и в конечном итоге устраняет некоторые вредные химические вещества, используемые в качестве коагулянтов в традиционных методах очистки сточных вод. [9]. Этот метод использует источник постоянного тока (ИПТ) между металлическими электродами, погруженными в загрязненную воду [10]. В результате приложения электрического тока растворимые металлические электроды (в основном железо и алюминий) образуют гидроксиды металлов, которые действуют как коагулянты и приводят к удалению различных загрязнений [11].

В данной работе представлены результаты процесса электрохимической коагуляции для удаления загрязнений из сточных вод убойного цеха птицефабрики ПК «Ижевское». Целью данного исследования являлось выявление наиболее эффективных электродов для очистки сточных вод. Роль материала электродов (катода) на эффективность очистки процесса ЭК были изучены и представлены. Для этого были выбраны три типа катода из следующих материалов: титан, сталь и графит. Эффективность очистки оценивалась с помощью таких параметров, как ХПК и БПК₅.

Объект и методика. Сточные воды убойного цеха с линии охлаждения и перосъема были взяты с местной птицефабрики ПК «Ижевское», которая расположена в Акмолинской области, Аршалинском районе, поселке Ижевск.

Химические анализы по определению содержания БПК₅ и ХПК в сточной и очищенной водах проводились с использованием международных общепринятых стандартных методик [12-13]. Для измерения химического потребления кислорода использовали спектрофотометр Nach DR3900 (NACH/LANGE, Германия) с применением стандартных реагентов. Кроме

того, манометрический метод измерения биологического потребления кислорода был выполнен с помощью OxiTop®, укомплектованный датчиком давления. Этот метод основан на измерении давления в замкнутой системе: микроорганизмы в образце потребляют кислород и образуют CO₂, который в свою очередь поглощается NaOH, создавая вакуум, который может быть непосредственно считан как измеренное значение БПК в мг/л.

Во всех экспериментах использовался лабораторный реактор из полипропиленового материала с параметрами размеров, равными 15x13x11 см (емкость = 2000 см³). Экспериментальная установка показана на рисунке 1. Две группы чередующихся электродов, представляющих собой катоды (титан, сталь или графит) и аноды из алюминия по три пластины каждого типа, были расположены вертикально. Анодом во всех случаях выступал алюминий, тогда как расстояние между электродами поддерживалось 2 см. Пробы сточных вод в количестве до 1,5 литра помещали в электролизер, через который пропускали постоянный электрический ток силой 0,9 Ампер и напряжением до 6 Вольт в течение 30 минут. Каждый прогон был рассчитан с момента включения источника питания постоянного тока. Два цифровых мультиметра (Врумен Вм 201) в качестве амперметра и вольтметра были использованы для измерения тока, проходящего через цепь, и приложенного потенциала, соответственно. Блок электролизера перемешивали при 150 об/мин с помощью магнитной мешалки (Heidolph MR 3,004 S).

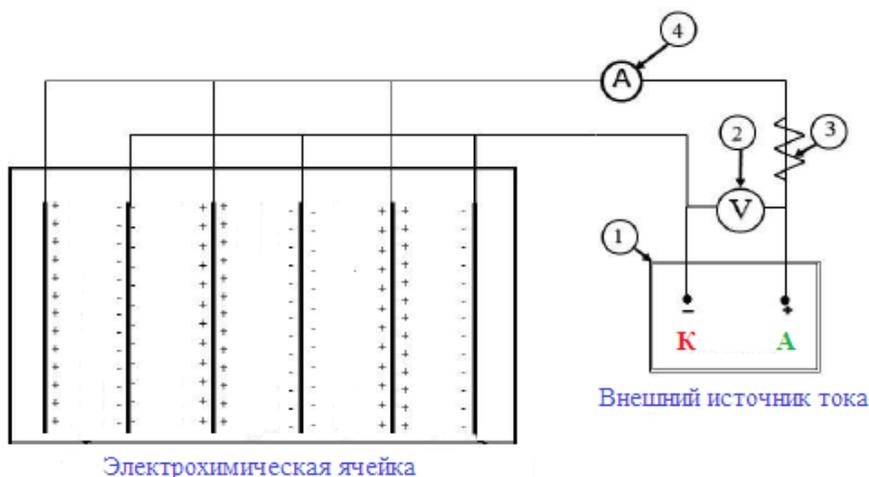


Рисунок 1 – Схематическое изображение экспериментальной установки:

- (1) источник питания постоянного тока, (2) вольтметр, (3) переменное сопротивление,
- (4) амперметр, (5) электрохимическая ячейка (анод Al - катод Ti/сталь/графит)

Эффективность очистки сточных вод с убойных цехов птицефабрики (линии охлаждения и пересъема), которые подвергались электрокоагуляционной обработке, рассчитывали следующей формулой:

$$\epsilon(\%) = \frac{C - C_0}{C},$$

где ϵ – эффективность очистки (%); C – начальная концентрация (мг/дм³); C_0 – концентрация после электрокоагуляции (мг/дм³).

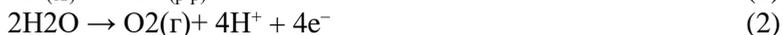
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения оптимальной пары электродов для электрохимической очистки сточных вод птицефабрики были проведены исследования, в которых варьировались разные электроды, а именно алюминий-титан, алюминий-сталь и алюминий-графит.

Очевидно, что выбор материала электрода является одним из параметров управления ЭК, который не только влияет на производительность и эффективность процесса, но также связан с затратами. Как правило, алюминиевые и железные электроды используются в качестве анодов из-за коагулирующих свойств многовалентных ионов [14]. Тем не менее, другая особенность заключается в том, что соли хлорида алюминия и железа являются наиболее используемыми коагулянтами и наиболее общепринятыми при коагуляционной обработке воды [15]. Кроме того, эти материалы также предпочтительны из-за их легкой доступности, их низкой стоимости и их высоких скоростей растворения.

В этом процессе при наложении потенциала на металлический анод из алюминия происходят две отдельные реакции: (1) Al растворяется из анода с образованием соответствующих ионов металла, которые почти сразу гидролизуются до полимерного гидроксида алюминия. Эти полимерные гидроксиды являются отличными коагулянтами. Расходуемые металлические аноды используются для непрерывного производства полимерных гидроксидов в непосредственной близости от анода. Коагуляция происходит, когда катионы металлов соединяются с отрицательными частицами, переносимыми к аноду электрофоретическим движением. Затем они удаляются путем электрофлотации или седиментации и фильтрации. Таким образом, вместо добавления коагулирующих химикатов, как в обычном процессе коагуляции, эти коагулирующие агенты генерируются *in situ*. (2) Вода также подвергается электролизу в параллельной реакции с образованием небольших пузырьков кислорода на аноде и водорода на катоде. Эти пузырьки притягивают флокулированные частицы и, благодаря естественной плавучести, всплывают на поверхность флокулированными загрязнителями [11]. Наиболее важные реакции приведены на рисунке 2.

Когда алюминиевые электроды используются в процессе ЭК в качестве анода, то на аноде происходят следующие основные реакции:



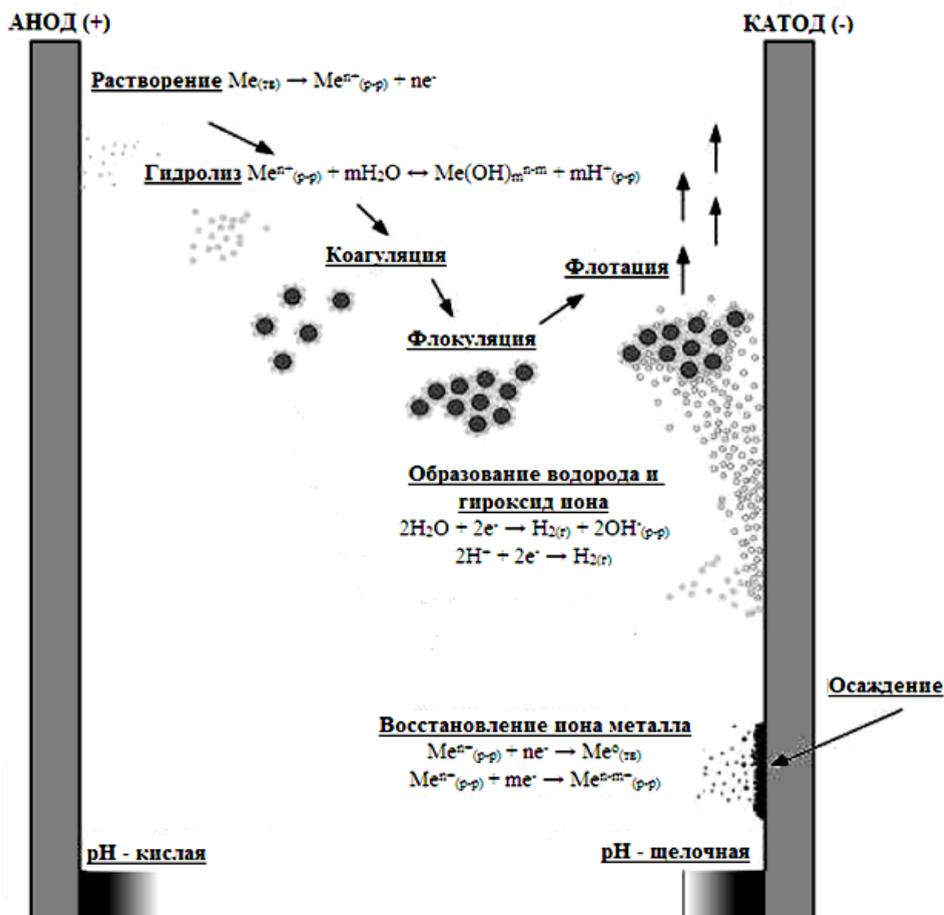


Рисунок 2 – Схематическое изображение типичных реакций при ЭК очистке с использованием источника постоянного тока

В процессе электрокоагуляции в качестве основных показателей удаления загрязняющих веществ из сточных вод птицефабрики были выбраны количественные данные по ХПК и БПК₅. Результаты химических анализов ХПК и БПК₅, а также расчетные данные по эффективности очистки для цехов охлаждения и пересъема представлены в таблицах 1 и 2, соответственно.

Согласно таблицам 1, 2, очень высокие показатели очистки были достигнуты при использовании пар электродов алюминий – титан и алюминий – графит с показателями эффективности очистки выше 99%. При применении пары сталь – алюминий данные по удалению ХПК и БПК₅ до и после ЭК обработки находились в пределах 96-97%, что является тоже весьма высоким показателем.

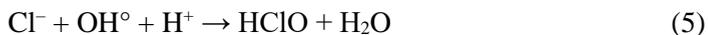
Таблица 1 – Показатели ХПК и БПК₅ в зависимости от материала электродов с линии охлаждения

Показатели	До очистки, мг/дм ³	После очистки, мг/дм ³	Є, (%)
Алюминий-Титан			
ХПК	2053	21,4	98,9
БПК ₅	1215.87	5,14	99,6
Алюминий-Сталь			
ХПК	1211	53,2	95,6
БПК ₅	1182	45,8	96,1
Алюминий-Графит			
ХПК	3622	18,3	99,5
БПК ₅	991	2,22	99,8

Таблица 2 – Показатели ХПК и БПК₅ в зависимости от материала электродов с линии перосъема

Показатели	До очистки, мг/дм ³	После очистки, мг/дм ³	Є, (%)
Алюминий-Титан			
ХПК	1712	9,43	99,4
БПК ₅	833,2	3,1	99,6
Алюминий-Сталь			
ХПК	1651	60,8	96,3
БПК ₅	1559	52,3	96,6
Алюминий-Графит			
ХПК	1400	7,2	99,5
БПК ₅	49,66	1,11	97,8

Можно предположить, что в случае пары электродов алюминий – титан на поверхности катода (титан), как правило, покрытого защитной пленкой оксида TiO₂, происходят реакции электроокисления. Гидроксильные радикалы (ОН°) и ионы Cl⁻ образуют HClO, который является мощным окислителем:



Возникающее электрохимическое окисление вместе с процессом ЭК проявляют синергетический эффект к удалению загрязняющих веществ, что и объясняет столь высокие показатели эффективности очистки.

Выводы. В работе проведены исследования влияния материала электрода (катода), изготовленных из титана, стали или графита, на эффектив-

ность очистки сточных вод местной птицефабрики. При использовании метода электрокоагуляционной обработки с приложением внешнего источника постоянного тока выяснилось, что наиболее высокие степени очистки можно достичь при применении титановых и графитовых электродов в качестве катода.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Asselin M., Drogui P., Benmoussa H., Blais J.F. Effectiveness of electrocoagulation process in removing organic compounds from slaughterhouse wastewater using monopolar and bipolar electrolytic cells // *Chemosphere*. – 2008. – Vol. 72. – P. 1727-1733.
- [2] Tezcan Un U., Koparal A.S., Bakir Ogutveren U. Hybrid processes for the treatment of cattle-slaughterhouse wastewater using aluminum and iron electrodes // *J Hazard Mater*. – 2009. – Vol. 164. – P. 580-586.
- [3] Alvarez R., Liden G. Semi-continuous co-digestion of solid slaughterhouse waste, manure, and fruit and vegetable waste // *Renew Energ*. – 2008. – Vol. 33. – P. 726-734.
- [4] Yetilmesoy K., Zengin Z.S. Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer // *J. Hazard. Mater*. – 2009. – Vol. 166. – P. 260-269.
- [5] Bormann A., Valladao G., Freire D.M.G., Cammarota M.C. Enzymatic pre-hydrolysis applied to the anaerobic treatment of effluents from poultry slaughterhouses // *Int. Biodeterior. Biodegrad*. – 2007. – Vol. 60. – P. 219-225.
- [6] Nery V.D., Pozzi E., Damianovic M.H.R.Z., Domingues M.R., Zaiat M. Granules characteristics in the vertical profile of a full-scale upflow anaerobic sludge blanket reactor treating poultry slaughterhouse wastewater // *Bioresour. Technol*. – 2008. – Vol. 99. – P. 2018-2024.
- [7] Pozo R., Diez V., Beltra'n S. Anaerobic pre-treatment of slaughterhouse wastewater using fixed-film reactors // *Bioresour. Technol*. – 2000. – Vol. 71. – P. 143-149.
- [8] Asselin M., Drogui P., Benmoussa H., Blais J.F. Effectiveness of electrocoagulation process in removing organic compounds from slaughterhouse wastewater using monopolar and bipolar electrolytic cells // *Chemosphere*. – 2008. – Vol. 72. – P. 1727-1733.
- [9] Khandegar V., Saroha A.K. Electrochemical Treatment of Distillery Spent Wash Using Aluminum and Iron Electrodes // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2013. – Vol. 20. – P. 439-443.
- [10] Bayramoglu M., Eyvaz M., Kobya M. Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation: economic evaluation // *Chemical Engineering Journal*. – 2007. – Vol. 128. – P. 155-161.
- [11] Mollah M.Y.A., Morkovsky P., Gomes J.A.G., Kesmez M., Parga J., Cocke D.L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation // *Journal of Hazardous Material B*. – 2004. – Vol. 114. – P. 199-210.
- [12] Ranges 3 to 150 mg/L COD and 20 to 1500 mg/L COD are USEPA approved for wastewater analyses (Standard Method 5220 D) // *Federal Register*. – 1980. – Vol. 45(78). – P. 26811-26812.
- [13] Jirka A.M., Carter M.J. Micro semi-automated analysis of surface and waste waters for chemical oxygen demand // *Analytical Chemistry*. – 1975. – Vol. 47(8). – P. 1397-1402.
- [14] Pearce M.J. Historical use and future development of chemicals for solid-liquid separation in the mineral processing industry // *Miner. Eng*. – 2003. – Vol. 16. – P. 103-108.
- [15] Verma A.K., Dash R.R., Bhunia P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of color from textile wastewaters // *J. Environ. Manage*. – 2012. – Vol. 93. – P. 154-168.

Резюме

К. С. Мейрамкулова

**ҚҰС ФАБРИКАСЫНЫҢ ШАЙЫНДЫ СУЛАРЫН
ЭЛЕКТРЛІК КОАГУЛЯЦИЯ ӨДІСІМЕН ӘРТҮРЛІ ЭЛЕКТРОДТАРДЫ
ПАЙДАЛАНЫП ТАЗАРТУДЫ САЛЫСТЫРУ**

Ұсынылып отырған мақалада жергілікті құс фабрикасының тауық етін дайындау цехында шайынды суларды тазартудың электрлік тұндыру коагуляциялаудың мәселелері қарастырылған. Зерттеу барысында электролиз жүргізудің қолайлы жақтары анықталды. Титаннан, графиттен және болаттан жасалынған катодтар өзара алыстырылды, ал анод қызметін алюминий атқарды. Электродтардың ара қашықтығы әрдайым 2 см құрады, ток күші 0,9А шамасында, ал кернеу 6В болды. Талдау барысында оттектің химилық жұмсалынуы ОХЖ және оттектің биологиялық жұмсалынуы ОБЖ арқылы санды тұрғыда тұжырымдар жасалынды. Нәтижесінде ең тиімді электрод ретінде графит және титан көрсеткіштері қабылданылды.

Түйін сөздер: электрлік коагуляция, ток күші, электролиз, алюминий, графит, титан, болат.

Резюме

K. S. Meiramkulova

**COMPARATIVE ANALYSIS OF ELECTROCOAGULATION TREATMENT OF
WASTE WATER FROM A POULTRY FARM USING VARIOUS ELECTRODES**

In this article the issue of the influence of various electrodes on the effectiveness of electrocoagulation wastewater treatment from the slaughterhouses of a local poultry farm are considered. At the studying of the electrolysis process the optimal characteristics were identified. For a comparative analysis, we used cathodes made from titanium, graphite and steel, and the aluminum was used as an anode. Distance between the electrodes in all cases was 2 cm, the current strength was maintained within 0.9A, and the voltage was 6V. The quantitative parameters of the analysis were chemical oxygen demand (COD) and biological oxygen demand (BOD). The analysis showed that the most effective in cleaning were the electrodes made of graphite and titanium.

Key words: electrocoagulation, current strength, electrolysis, aluminum, graphite, titanium, steel.

Ә. ҚАЛИЕВА¹, Е. ТІЛЕУБЕРДІ^{1,2}

¹әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан Республикасы;

²Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан Республикасы

НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ МЕТАЛЛ АЛЮМИНИЙДІ ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ ЭКЗОТЕРМИЯЛЫҚ КОМПОЗИТТИ АЛУ

Аннотация. Мақалада жалынсыз қыздырғыштардың жаңартылған құрамын зерттеу нәтижелері берілген. Экзотермиялық реакцияны жүзеге асыру үшін сілтілік металлдар негізінде ұнтақ тәріздес композит дайындалды. Тотықтырғыш ретінде алюминий ұнтағы алынды, өйткені алюминий тығыздығы жоғарғы, энергетикалық материал. Жұмыс барысында алюминий ұнтағына алдын ала механохимиялық өңдеу жүргізілді. Дайындалған наноөлшемді алюминий экзотермиялық композиттің реакцияға түсу қабілеттілігін және жылу сақтау уақытын арттыра түседі. Тотықтырғыш негізгі жылу бөлетін реагенттермен оларды қаптау арқылы немесе мицелла түзу арқылы байланысып, жалынсыз қыздырғыштың негізгі композиттерінің сумен бірден реакцияға түсіп кетуінен немесе керісінше шектен тыс баяу реакцияласуын реттеп отыруға мүмкіндік береді. Механохимиялық өңдеу «ПАРИТЕТ» өндірісі ұсынған МЛ-1р шарлы-планетарлы, лабораториялық диірменінде (активатор, 2013 жылы шығарылған, айналу жылдамдығы - 100айн/мин, күші - 0,55 кВт-қа дейін) жүргізілді. Мақалада белсендірілген наноұнтақтың беттік құрылымы мен морфологиясы сканерлеуші электронды микроскоп (SEM) зерттеу нәтижелері арқылы көрсетілді. Экзотермиялық композит құрамына кіретін компоненттер (CaO:Na₂CO₃:Al) әртүрлі қатынаста алынып, бірнеше үлгі зерттелінді. Үлгілердің сумен реакцияға түсу процесінде жоғары температуралар шегі анықталынды. Оптималды үлгілердің жылу сақтау ұзақтылығы температураның уақытқа тәуелділік графигі арқылы берілді.

Түйін сөздер: жалынсыз қыздырғыштар, механохимиялық белсендіру, тотықтырғыш, наноалюминий, экзотермиялық реакция, сілтілік металдар.

Кіріспе. Қазіргі таңда көптеген дамыған елдерде жалынсыз қыздырғыштарға арналған қоспаларды жасауға және зерттеуге көп көңіл бөлінуде. Әсіресе, тамақ жылытқыштарына арналған консервілер көптеп шығарылуда. Өйткені бұл өнімдер дала жағдайында, яғни ешқандай оттықсыз тамақ жылыту немесе су қайнату сияқты қажеттіліктерді іске асырудың таптырмас шешімі бола алады. АҚШ, Еуропа, Япония, Ресей және басқа да дамыған елдерде мұндай өнімдер әскери қызметкерлердің консервіленген порциялы тағамдарының құрамына кіреді. Ол әскер қызметкерлерінің далалы аймақта тағамды қолайлы, қауіпсіз, әрі тез жылытып алуын қамтамасыз етеді [1-3].

Қыздыру процесі жүзеге асу үшін қажетті химиялық реагенттердің қоспасы сумен реакцияласуы керек. Нәтижесінде экзотермиялық реакция орын алады, яғни көп мөлшерде жылу бөлінеді [4]. Бәрімізге белгілі, экзотермиялық реакциялар сілтілік металдар негізінде жүзеге асырылады. Әдебиет көзіне сүйенсек, жалынсыз қыздырғыш қоспалары үшін магний

сияқты тотығатын металл ұнтақтары қолданылады, сондай-ақ кальций карбонаты, натрий карбонаты, кальций оксиді мен алюминий ұнтағының қоспасы да кездеседі. [5] зерттеу жұмысының авторлары экзотермиялық реакцияларды жүргізу үшін сілтілі-жер металл негізіндегі композицияларды пайдаланған және зерттеген. Бұл зерттеу жұмысының басты аспектісі – сілті пероксиді, сілті карбонаты және құрғақ тотықсыздандырғыштың ұнтағынан тұратын қоспаны сумен әрекеттестіріп жылу энергиясын бөліп шығару. Сілтілік жер металл қоспасы ретінде кальций пероксиді алынған. Сілтілік металл қоспасы ретінде натрий карбонаты таңдалған. Реакция барысын реттеуші агент ол – алюминий ұнтағы болып табылады. Жалпы реакция төмендегідей түрде беріледі:



Осы бағыттағы ұқсас жұмыстарды басқа да авторлардың зерттеулерінен кездестіруге болады. Көптеген зерттеу жұмыстарында жылу алюминий, мыс сульфаты, калий хлораты және кальций сульфаты экзотермиялық композициясын тотықтыру жолымен генерациялайтын, су қосу арқылы белсендірілген қыздырғыш құрылғы ұсынылған. Қоспаның реакциясы тез тұтанатын немесе коррозиялық өзгеріске ұшырау қаупін туғызуы мүмкін және жалынсыз қыздырғыштардың құрамдарының микронды композиттері біркелкі жылу бөле алмайды, тотығу-тотықсыздану реакцияларының тек бастапқы сатысында ғана интенсивті жылу бөледі, бұл қыздырылатын нысанмен жылу алмасу процесі үшін айтарлықтай кемшілік болып есептеледі [6, 7].

Жалынсыз қыздырғыштардың ертеректе зерттелген композицияларының барлық кемшіліктерін ескере отырып, ұсынылып отырған зерттеу жұмысында бастапқы реагенттердің химиялық белсенділігін арттыру мақсатында механохимиялық активтендіру әдісі қолданылды. Нәтижесінде наноөлшемді ұнтақтар алынып, жалынсыз қыздырғыштардың құрамдарының сапасын жақсартты және құрылымын жаңғыртты. Ұнтақты материалдарды механикалық активтеу оларды тепе-теңдік күйінен шығарады, бұл олардың ерекше қасиеттерінің туындауына себеп болады [8]. Тепе-теңдік күйінен шығару шамасына қарай жүйенің күйін анықтайтын параметрлер саны өседі, соған байланысты материалда іске асырылатын құрылымдардың эралуандығы, яғни оның қасиеттері артады. Механохимиялық активтендіру қатты денелер арасында химиялық реакцияларды жүргізу, әрі жылдамдату үшін және жоғары тепе-теңдіктегі емес күйдегі материалдарды алу арқылы, белгілі бір тиімді жағдайды туғызады [9].

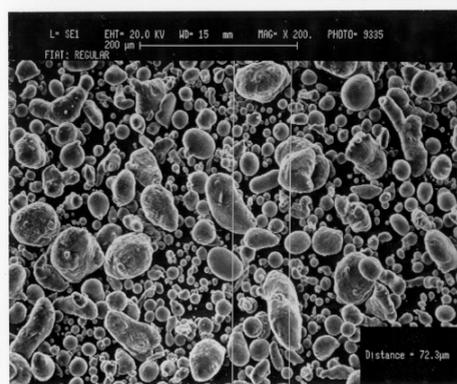
Зерттеу материалдары мен әдістері. Зерттеу нысандары сілтілік металл негізіндегі, әр түрлі қатынастарда алынған экзотермиялық қоспалар болып табылады. Жалынсыз қыздырғышқа арналған қоспа үлгілері бастапқы реагенттерді ұнтақтап, белгілі бір қатынаста өзара араластыру арқылы дайындалды. Алюминий ұнтағы алдын ала наноөлшемге дейін механохимиялық өңдеуден өткізіліп алынды. Механохимиялық өңдеу «ПАРИТЕТ» өндірісі ұсынған МЛ-1р шарлы-планетарлы, лабораториялық диірменінде (активатор,

2013 жылы шығарылған, айналу жылдамдығы-100айн/мин, күші - 0,55 кВт-қа дейін) жүргізілді. Механохимиялық белсендірілген, наноөлшемді алюминий ұнтағының беттік құрылымы мен морфологиясы сканерлеуші электронды микроскоп (SEM) көмегімен зерттелді.

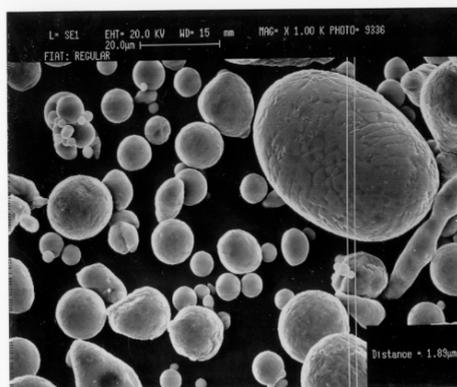
НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛДАУ

Бұл жұмыста зерттеу нысаны ретінде сілтілік металл қоспасы – натрий карбонаты (Na_2CO_3), сілтілік жер металл қоспасы – кальций тотығы (CaO), тотықтырғыш ретінде – алюминий наноұнтағы (nAl) пайдаланылды. Тотықтырғыш немесе инертті материалдар негізгі жылу бөлетін реагенттермен оларды қаптау арқылы немесе мицелла түзу арқылы байланысады, осылайша жалынсыз қыздырғыш қоспаларының сумен бірден реакцияға түсіп кетуінен, немесе керісінше шектен тыс баяу реакцияласуынан сақтап, ретке келтіре алады. Бұл жұмыстың бұған дейінгі зерттелінген жұмыстардан ерекшелігі – жалынсыз қыздырғыш қоспалардың реакциялық қабілетін арттыру мақсатында тотықтырғыш, яғни алюминий ұнтағына алдын ала механохимиялық өңдеу жүргізілді. Алюминий – жоғарғы тығыздықтағы энергетикалық материал. Оның бөлшектері ауамен әрекеттесіп, аморфты қабықшамен қоршалған Al_2O_3 қабатын түзеді. Al_2O_3 қабаты Al -дің қоршаған ортамен тез әрекеттесіп кетуінің алдын алады. Оксидті қабықтың қалыңдығы бірінші кезекте металл ұнтағының тотығып кетпеуінің алдын алады. Механохимиялық өңдеуден кейін бөлшек ұсақталып, оксидті қабықшалары бұзылады, соның салдарынан ұсақталған алюминий бөлшектерінің реакцияға түсу қабілеттілігі арта түседі [10-12]. Механохимиялық өңдеуден кейінгі алюминий үлгілерінің беттік құрылымы мен морфологиясы сканерлеуші электронды микроскоп (SEM) көмегімен зерттелді. Сканерлеуші электронды микроскоп қатты үлгілер бетіндегі әртүрлі сигналдар генерациясы үшін жоғарғы энергиялар электроны фокусталған шоғырын қолданады (20 кВ жеделдетілген кернеуі мен 0,003 Па қысымдағы SEM (Quanta 3D 200i)). 1-суретінде сканерлеуші электронды микроскоп әдісі арқылы Al наноұнтағының үлкейтілген бірнеше көрінісі берілген. Суретте көрініп тұрғандай, механикалық белсендіру алюминий бөлшектерінің айтарлықтай кішіреюіне септігін тигізеді.

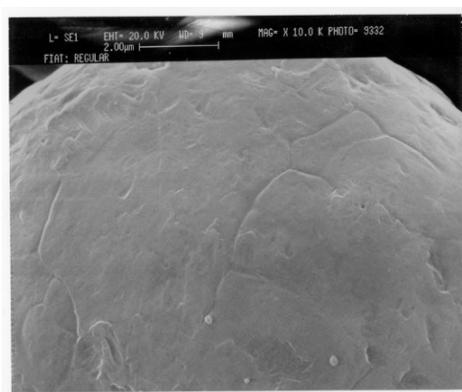
Жалынсыз қыздырғыш қоспаларды дайындауда оны құраушы компоненттердің өзара қатынастық мөлшерін сәйкестендіру өте маңызды [13,14]. Қоспаның оптималды үлгілерін анықтау үшін әртүрлі қатынастағы бірнеше үлгі дайындалды (1-кесте). Дайын үлгілер сынама жасауға арналған құрылғыға салынып, сумен әрекеттесу кезінде жүзеге асатын экзотермиялық процестер зерттелінді. Пайдаланған су мөлшері – 10-50 мл мөлшер аралағында пайдаланылды. Жалынсыз қыздырғышты алуға арналған құрылғы үш түтікшелі, дөңгелек колба: 1-ші түтікше құрғақ ұнтаққа, 2-ші түтікше суды біртіндеп құйып тұруға арналған болса, соңғы түтік экзотермиялық реакция жүру барысында қоспа температурасын бақылап отыру үшін термометр орнатуға арналған.



а) 200 x



ә) 1К x



б) 10К x

1-сурет – Al наноұнтағының СЭМ әдісі арқылы үлкейтілген көрінісі

Таңдалып алынған қатынастардың реакцияға түсу кезіндегі температуралық мәліметтер 1-ші кестеде келтірілген .

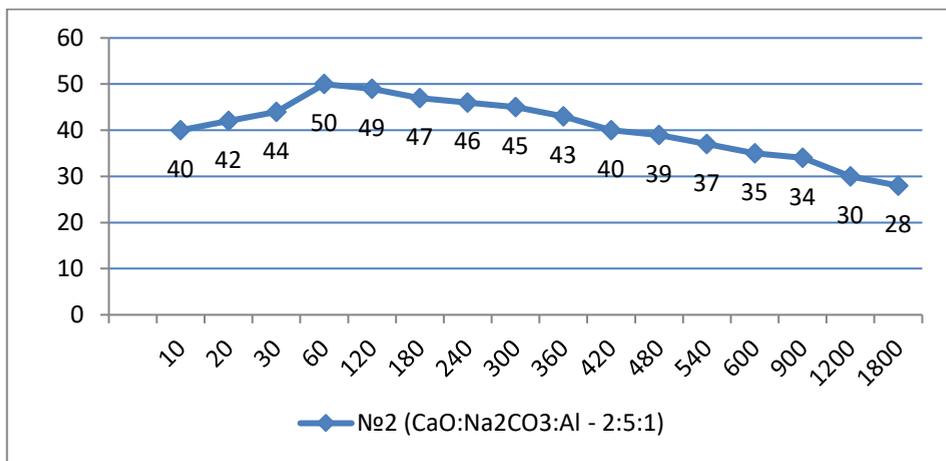
1-кесте – Әр түрлі қатынастағы қоспалардың сумен әрекеттесу кезінде бөлінетін температура мәндері (°C)

Реттік нөмірі	Үлгі (CaO:Na ₂ CO ₃ :Al) , г	Максимум температурасы t, °C
1	1:4:1	38°C
2	2:5:1	50°C
3	4:10:1	55°C
4	10:0:1	28°C

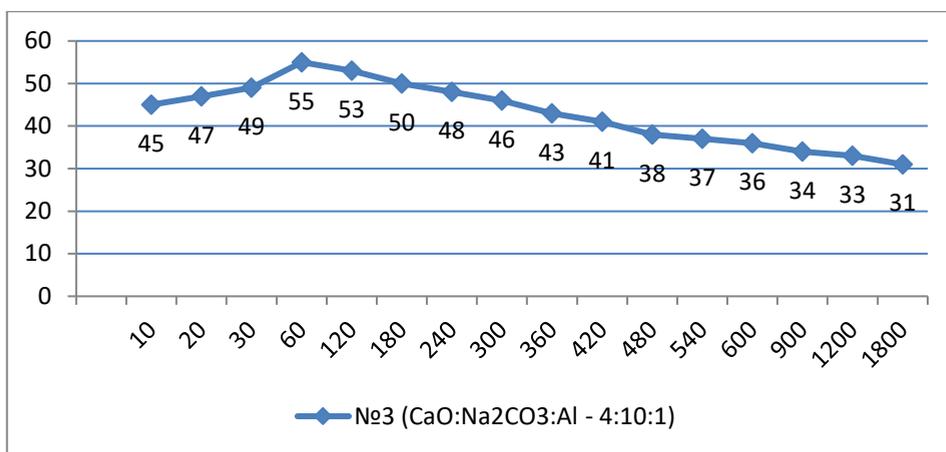
Кестеде көрініп тұрғандай, ең тиімді температуралық мән тек 3-ші үлгіде алынды. 4:10:1 қатынасында алынған реагенттер ең жоғары температуралы қоспаны береді. Сондай-ақ, осы реагенттердің қайсыбірі қоспадан шектети-

летін болса, қоспа тиімсіз қасиетке ие болады. Кестеде көрсетілгендей, 4-ші үлгіде натрий карбонаты қоспа құрамына енгізілмеген, нәтижесінде температура көрсеткіші 28⁰С, яғни ең төменгі көрсеткішті көрсетіп тұр. Өйткені, жылу бөлетін композициялардың конструкциясының құрамында жылу бөледі реттеп отыратын инертті материалдар болуы керек.

Салыстырмалы түрде жақсы нәтиже көрсеткен екі үлгімен зерттеу жұмыстары ары қарай жүргізілді. Яғни, №2 және №3 үлгілерінің экзотермиялық реакцияға ұшырау барысында қоспа температурасының уақытқа тәуелділігі зерттелінді. Зерттеу нәтижелерінің орташа мәндері бойынша тәуелділік графиктері алынды (2 және 3-сурет).



2-сурет – №2 (CaO:Na₂CO₃:Al – 2:5:1) үлгісінің реакция барысындағы температурасының уақытқа тәуелділігі



3-сурет – №3 (CaO:Na₂CO₃:Al – 4:10:1) үлгісінің реакция барысындағы температурасының уақытқа тәуелділігі

Келтірілген графикте көрсетілгендей, №2 үлгінің (2-сурет) температурасы небәрі 120 секундтың ішінде ең жоғары 50⁰С көрсеткішіне ие болады. Одан әрі температура бәсеңдей келе, 30 минуттан соң бөлме температурасына жақындайды. Ал, №3 үлгі графигіне назар аударсақ (3-сурет), мұнда қоспаның ең жоғарғы температурасы 55⁰С-қа дейін көтеріледі, демек жылууды сақтап тұру уақыты да ұзақ, яғни 30-шы минутта үлгі температурасы бөлме температурасынан әлі де жоғары екенін тәуелділік графигінен аңғаруға болады. Бұл температура тағамдық өнімдерді қажетті температураға дейін жылытуға мүмкіндік береді.

Қорытынды. Зерттеу нәтижелері жалынсыз қыздырғыштарға арналған композиттің тиімді үлгілердің анықталғанын көрсетеді. Қатты күйдегі кальций оксиді, натрий карбонаты және алюминий сияқты экзотермиялық реагенттердің зерттелінді. Зерттеу нәтижелері бойынша екі үлгі (СаО:Na₂СО₃:Al – 2:5:1, СаО:Na₂СО₃:Al – 4:10:1) тиімді температура мәнін (50-550С) көрсетті. Үлгілердің оптималды температура мәнін көрсетуі өте маңызды, өйткені ұсынылған өнім экзотермиялық реакция кезінде қолданушыға ешқандай қауіп тудырмауы тиіс. Үлгілердің бөлінген жылууды сақтау мерзімінің ұзақтылығы осы өнімнің келесі ерекшелігі болып табылады. Меншікті қуаттылығы жоғары, наноөлшемді алюминий ұнтағы әр түрлі фракциялы композитте жылудың біркелкі таралуын қамтамасыз етіп, жылудың сақталу мерзімін біршама ұзартты. Тотықтырғыш негізгі жылу бөлетін реагенттермен оларды қаптау арқылы немесе мицелла түзу арқылы байланысып, негізгі компонентердің сумен бірден химиялық реакцияға түсіп кетуінен немесе керісінше шектен тыс баяу реакцияласуын реттеп отыруға мүмкіндік береді. Зерттеулер нәтижелерінің анализдері тотықтырғышты алдын ала механохимиялық өңдеудің тек наноматериалдарды алу үшін ғана емес, сондай-ақ композиттің сапасын арттыруға бағытталғанын айқындайды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Ishrat Majid, Gulzar Ahmad Nayik, Shuaib Mohammad Dar, Vikas Nanda. Novel food packaging technologies: Innovations and future prospective // Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences. – 2018. – Vol. 17. – P. 454-462.
- [2] Shukang Ch., Lei Ch., Yunpeng H., Wei Zh., Tao L. Fundamental research on flameless electromagnetic heater based on the reverse problem of temperature rise and loss in electrical machines // Vehicle Power and Propulsion Conference, Harbin, China, VPPC '08. IEEEISSN. – 2008. – P. 1938-8756.
- [3] Kaliyeva A.M., Tileuberdi Ye., Ongarbayev Ye.K., Mansurov Z.A. Powdered mixtures for flameless heaters // Горение и плазмохимия. – 2018. – Vol. 16. – P. 53-59.
- [4] Dale H. Huang, Thanh N. Tran, Bao Yang. Investigation on the reaction of iron powder mixture as a portable heat source for thermoelectric power generators // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2014. – Vol. 116. –P. 1047-1053. DOI 10.1007/s10973-013-3619-9
- [5] Richard J., Pollock A. Flameless heating composition. Patent Application Publication US9150772B2. – 2014. Oct. 23.
- [6] Petunin D.V., Druzhkov A.V. Powder mixture for carrying out an exothermic reaction. Patent Application PublicationWO2008020782A1. – 2006. Nov. 07.

[7] Kaliyeva A.M., Tileuberdi Ye., Galfetti L., Ongarbayev Ye.K., Mansurov Z.A. Al-based mixtures for flameless ration heaters // X International Symposium «The physics and chemistry of carbon and nanoenergetic materials». – 2018. 12-14 September, Almaty, Kazakhstan.

[8] Калиева А., Кыдырали А., Галфетти Л., Тилеуберди Е., Онгарбаев Е. Изучение влияния механохимической активации при получении композитных материалов для беспламенных нагревателей // Горение и плазмохимия. – 2019. – Т. 17. – С. 173-177.

[9] Ilda Tole, Karin Habermehl-Cwirzen, Andrzej Cwirzen. Mechanochemical activation of natural clay minerals: an alternative to produce sustainable cementitious binders – review // Mineralogy and Petrology. – 2019. – Vol. 113. – P. 449-462. DOI: org/10.1007/s00710-019-00666-y

[10] Fahad Noor, Hua Zhang, Theodosios Korakianitisac, Dongsheng Wen. Oxidation and ignition of aluminum nanomaterials // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – Vol. 15(46). – P. 20176-20188. DOI: 10.1039/c3cp53171f

[11] Paravan C., Maggi F., Dossi S., Marra, G., Colombo G., Galfetti L. Chapter Thirteen -Pre-burning characterization of nano-sized aluminium in condensed energetic systems // Energetic Nanomaterials. – 2016. – P. 341-368. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802710-3.00013-1>

[12] De Luca L., Galfetti L., Maggi F., Colombo G., Paravan C., Reina A., Dossi S., Fassina M., Sossi A. Characterization and Combustion of Aluminum Nanopowders in Energetic Systems // Metal nanopowders: production, characterization, and energetic applications. – 2014. – Vol. 12. – P. 301-410. doi:10.1002/9783527680696.ch12.

[13] Jered Singleton, Chris Zentner, Josh Buser, Paul Yager, Paul LaBarre, and Bernhard H. Weigl. Instrument-free exothermic heating with phase change temperature control for paper microfluidic devices // Proceedings of the SPIE. – 2013. – Vol. 8615. – P. 14.

[14] Malow M., Krause U. The overall activation energy of the exothermic reactions of thermally unstable materials // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2004. – Vol. 17. – P. 51-58.

Резюме

А. Калиева, Е. Тилеуберди

ПОЛУЧЕНИЕ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОСТРУКТУРНОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ

В статье представлены результаты исследования нового состава беспламенных нагревателей. Для проведения экзотермической реакции был приготовлен порошковый композит на основе щелочных металлов. Алюминиевый порошок использован в качестве окислителя, так как алюминий обладает высокой плотностью и является энергосберегающим материалом. В ходе работы проведена предварительная механохимическая обработка алюминиевого порошка. Полученный наноразмерный алюминий увеличивает реакционную способность и время удержания тепла экзотермического композита. Окислитель связывается с основными тепловыделяющими реагентами, покрывая их или образуя мицеллы, что позволяет основным компонентам регулировать экзотермическую реакцию при добавлении воды. Механохимическая обработка проводилась на шаровой планетарной лабораторной мельнице МЛ-1р (активатор 2013 года выпуска, частота вращения - 100 об/мин, мощность - до 0,55 кВт), предоставленной компанией «ПАРИТЕТ». Структура поверхности и морфология активированного нанопорошка были продемонстрированы в статье методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Компоненты экзотермического композита (CaO: Na₂CO₃:Al) были получены в различных соотношениях и были определены оптимальные составы беспламенных нагревателей на основе щелочных

металлов. Показаны зависимости температуры от времени окисления экзотермических смесей.

Ключевые слова: беспламенные нагреватели, механохимическая активация, экзотермическая реакция, порошок алюминия.

Summary

A. Kaliyeva, Ye. Tileuberdi

OBTAINING AN EXOTHERMIC COMPOSITE WITH THE USE OF NANOSTRUCTURED METAL ALUMINUM

This paper reports the results of investigation on the new composition for flameless heaters based on aluminum powder and on alkali metals. Aluminum was chosen as the main ingredient of the powder mixture. Aluminum is a high density energetic material. The nanopowder of aluminum obtained by mechanical activation. The mechanical activation of powder materials removes them from an equilibrium state, which determines their unusual properties. Mechanochemical treatment of powders was carried out in the laboratory planetary mill (activator of 2013, rotation speed - 100 rpm, power - up to 0.55 kW) provided by PARITET company. The surface structure and morphology of activated nanopowder were demonstrated in the article by scanning electron microscopy (SEM). The components of the exothermic composite (CaO: Na₂CO₃: Al) were obtained in various ratios and the optimal compositions of flameless alkali metal heaters were determined. The dependences of temperature on the time of oxidation of exothermic mixtures are shown.

Ключевые слова: беспламенные нагреватели, механохимическая активация, экзотермическая реакция, порошок алюминия.

ZH. K. KAIRBEKOV, I. M. JELDYBAYEVA, T. AKHMETOV, A. ZH. KAIRBEKOV

Al-Farabi Kazakh National University Republican State Enterprise
Research Institute of New Chemical Technologies and Materials Affiliated State Enterprise,
Almaty, Republic of Kazakhstan

HIGH GRADE PETROLEUM RESIDUE RECYCLING WITH SHALE ADDITIVE

Abstract. This work covers thermal cracking of tar in a mixture with milled oil shale for production of components of motor oils and feedstock for catalytic cracking. It contains the results of optimization of technological parameters (shale concentration, temperature and timing) and material balance (mass %) of the process. It has been determined that one-stage processing under the relatively mild conditions (5 MPa, 425°C, feed space velocity of 1.0 h⁻¹) results in a deep destruction of tar (gasoline yield with boiling point up to 180°C is approx. 12 mass %; middle distillate yield with boiling point of 180-360°C is 43-44 mass %; yield of feed for catalytic cracking with boiling point of over 360°C is approx. 15-16 mass % in terms of initial tar). The formed coke-like products including V and Ni contained in the feedstock are deposited on the mineral part of shale and removed from the reaction zone along with liquid process products.

Keywords: thermal cracking, solid oil residual, tar, shale, motor oils, Kenderlyk, coking.

Introduction. Processing of heavy oil residues and high-viscosity oil, natural bitumen, coal and shale becomes a strategic direction of development of oil refining industry of Kazakhstan, Russia and CIS countries under the condition of impossible increase of production of oil and permanent growth of need in conventional sources of energy [1-3].

The new trends in development of oil refining technology include development of catalytic cracking processes and catalysts of viscosity breaking process, delayed coking and tar hydro-conversion. The latter one is most promising, however, according to foreign analogues, it is very expensive and technologically difficult.

The catalytic cracking process is being constantly improved, and the following parameters can be achieved due to the use of new technological solutions and catalysts: gasoline yield with boiling point of 250°C is 51 mass %; total C3-C4 gas yield is 16 mass %; research octane number is 94.2; and petrol sulfur content is 0.005 mas. %. Quality parameters of new catalysts of catalytic cracking of gasoline exceed parameters of best foreign catalysts Brilliant Grace and LS-60P of Engelhard. However, the issue of energy saving of new technologies is still open, because this predetermines feasibility of new projects.

It is obvious that the process of hydro-conversion of residues deserves paying a close attention to it, because it allows producing 81-86% of synthetic oil from tars of various oils. However, the results given in the literature provide no information

about technical feasibility and, what is most important, required materials and energy.

Processing of feedstock using pilot plants results in output of synthetic oil from 63.4% (feedstock – bitumen) to 81-86% (feedstock – oil fuel or tar). Synthetic oil with its density of 857-890 kg/m³ contains no metals, however, it contains 1.2-2 mas. % of sulfur. According to the proposed technology, such oil is forwarded for further refining using the known technologies to produce commercial products.

EXPERIMENTAL PART

The work contains the results of researches on development of the process of thermal cracking of tar in a mixture with milled oil shale for production of components of motor oils and feedstock for catalytic cracking.

Together with the Federal State Unitary Enterprise Fossil Fuel Institute – Research and Development Center of Integrated Processing of Fossil Fuels we developed a method of combined thermal-catalytic processing of tar and Kenderlyk oil shale [4-7].

Ordinary Kenderlyk oil shale of Quartz JSC was used for research purposes. The oil shale parameters are as follows (mass %): W^a – 0.8; A^d – 64.5; C^{daf} – 74-77; H^{daf} – 7.3-9.9; S^d – 0.6-1.3; conditional organic matter of shale determined using the formula [OM = 100 – A^d – (CO₂)m] is equal to 33.2 mass %. Calcium, silica and aluminum compounds prevail in mineral composition of Kenderlyk oil shale: SiO₂ – 58.2; Al₂O₃ – 17.2; Fe₂O₃ – 7.3; CaO – 2.3; MgO – 1.0; SO₃ – 3.4; and K₂O – 10.6 mass %.

Tar with boiling point of > 520°C was used as feedstock. The tar had the following parameters: density at 20°C – 0.948 g/cm³; viscosity – 9.7 cS; content, mass %: C – 85.60; H – 10.72; S – 2.06; N – 0.30; asphaltene – 13.6; V and Ni – 180 and 90 g/t, respectively. Thermal cracking was carried out in the Research Institute of New Chemical Technologies and Materials in intensively shaken 0.2 l reactor at 400-440°C, and nitrogen working pressure of 5-8 MPa.

Shale was mixed with tar in various ratios when making oil shale paste milled in ball mill to particle size of less than 200 μm. The produced paste was dispersed one time in Pushkin-Khotuntsev plate disperser with 1.0 mm clearances between plates at movable plate rotation speed of 1420 rpm.

RESULTS AND DISCUSSIONS

According to experiments carried out previously [8] for optimization of technological parameters (shale concentration, temperature and timing) of the process of thermal cracking of shale in a mixture with solid oil residue, the optimum quantity of shale added to tar is 15.0%, temperature of the tar thermal cracking process is 425°C and process time is 30-60 minutes.

The results obtained in intensively shaken reactor were accounted for when running the process in a bench flow unit of the Federal State Unitary Enterprise Institute of Fuel Fossils (table 1–3).

Table 1 – Material balance (mass %) of thermal contact cracking of tar in a mixture with Kenderlyk oil shale (5 MPa, supply of nitrogen – 400-500 l/l of feedstock, bench flow unit)

Parameter	Conditions of process	
	425-435°C, 1.0 h ⁻¹	425-435°C, 2.0 h ⁻¹
Materials used		
1. Tar	100	100
2. Shale, including:	15	15
organic-mineral structure	5.9	5.9
ash	9.1	9.1
TOTAL:	100.0	100.0
Produced		
1. Dehydrated and ash-free hydrogenation product, including fraction with boiling point (°C):	90.7	93.2
up to 180	12.6	10.8
180-360	44.3	32.3
above 360	33.8	50.1
2. Solid residue, including:	14.9	14.2
mineral part of shale	9.1	9.1
undissolved part of organic-mineral structure	0.4	0.5
coke	5.4	4.6
3. Gas, including:	7.7	6.0
C ₁ -C ₄	1.6	1.2
CO + CO ₂	0.1	0.1
N ₂	5.8	4.5
H ₂	0.2	0.2
4. Water + losses	1.7	1.6
TOTAL:	115.0	115.0

According to Table 1, the gasoline yield with boiling point up to 180°C at 425-435°C and feed space velocity of 1-2 h⁻¹ is 10.8-12.6%. Cracking gasoline (table 2) contains a moderate quantity of aromatic hydrocarbons (~ 27.0%) and unsaturated compounds (iodine number is 26.4), which satisfies the current gasoline requirements in terms of environmentally hazardous components. However, the use of such gasoline as a component of EURO standard gasolines (GOST R 52368-2005) is pretty complicated due to the presence of phenols (2.5 vol. %) and nitrogenous bases (1.2 vol. %). Therefore, shale oil must be exposed to a separate hydrotreating, and then to catalytic reforming to increase the octane number. The diesel yield with the boiling point of 180-360°C is 32.3-44.3%, which is 2.2-3 times higher than that in case of industrial thermal cracking of fuel oil, tar and gasoil of coking. The content of aromatic hydrocarbons in fractions with boiling point of 180-360°C is

53.8%; however, middle distillates produced from shale must be exposed to hydrotreating due to a high content of sulfur (1.42%) and unsaturated compounds (iodine number is 33.9), and production of diesel fuel with cetane number of 47-51 requires a partial hydration of aromatic hydrocarbons.

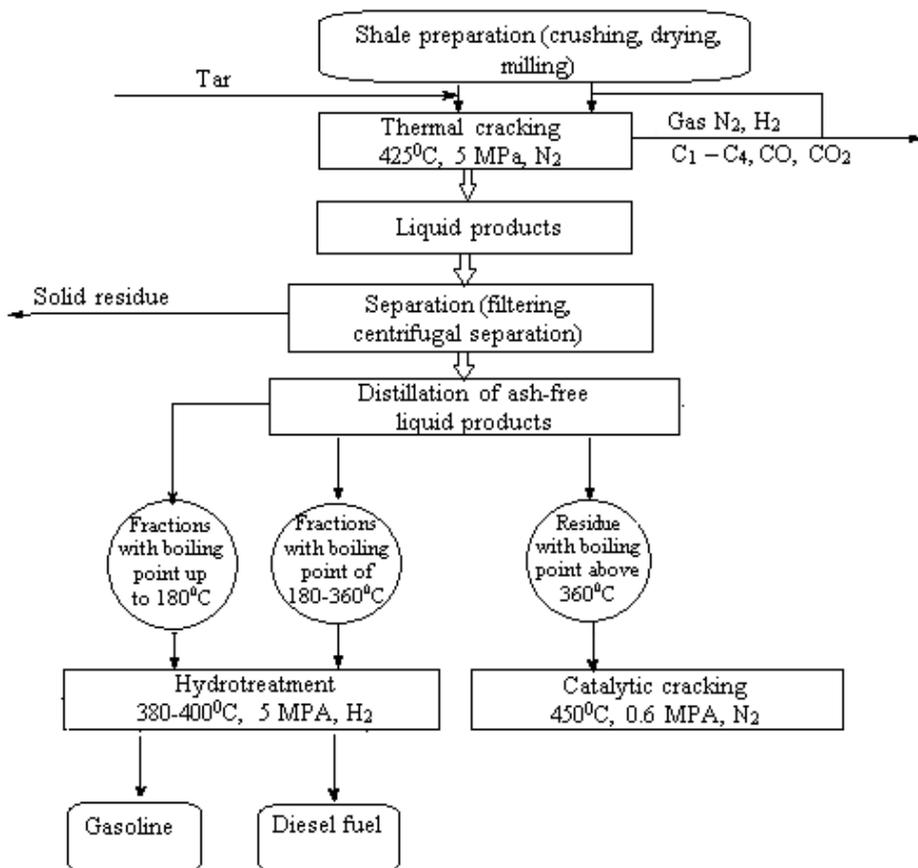
Table 2 – Characteristics of distillate products of tar thermal cracking in a mixture with shale

Parameter	Fractions with boiling point, °C		
	up to 180	180-360	above 360
Density at 20°C, g/cm ³	0.7666	0.8696	0.9295
Content, vol. %:			
phenols	2.5	1.5	–
nitrogenous bases	1.2	4.2	–
Hydrocarbon-type content, mass %			
paraffin + naphthene	72.7	46.2	22.2
aromatic	27.3	53.8	61.1
silica gel resins	–	–	16.7
asphaltenes	–	–	3.4
Iodine number, g J ₂ /100 g of product	26.4	33.9	12.5
Elemental composition, mass %:			
C	85.50	86.20	86.57
H	13.82	12.20	11.19
S	0.60	1.42	1.97
N	0.08	0.18	0.27
Content, g/t			
V	–	–	5
Ni	–	–	20

Table 3 – Characteristics of residues of tar thermal cracking in a mixture with shale

Parameter	Heavy residue with boiling point > 360°C	Solid residue of process
Density at 20°C, g/cm ³	1,0361	–
Content of asphaltenes, mass %	16.3	–
Elemental composition, mass %:		
C	83.80	–
H	9.46	–
S	1.68	1.0
N	0.64	–
O (by variety)	4.42	–
Content, g/t		
V	125	1017
Ni	103	766

The heavy residue with boiling point above 360 °C remains unconverted in the developed new process of thermal cracking of tar (figure). This residue is little differ in its physical and chemical properties from the original tar (table 3) and then goes into the process of catalytic cracking or can be returned to processing as a mixture with the original raw material.



Principal diagram of thermal cracking of tar in a mixture with oil shale

It should be noted that thermal cracking of tar with addition of shale produces a small amount of gas (6.0-7.7 mass %), which results in high yield (above 90%) of ash-free hydrotreated feed and components of motor fuels (above 55%). The produced gas mainly consists of hydrocarbons C_1 - C_4 (Table 2) that can be used for own needs during the technological process. It is worth mentioning that the process gas contains almost no hydrogen, which is formed in huge amounts during industrial thermal-contact cracking (TCC) and burned down.

Conclusion. The results of experimental researches clearly evidence the advantages of the new process of thermal cracking of tar with a mixture of shale as

compared to the industrial thermal cracking, because the single-step processing under relatively mild conditions (5 MPa, 425°C, feed space velocity of 1.0 h⁻¹) results in a deep destruction of tar (gasoline yield with boiling point up to 180°C is approx. 12 mass %; middle distillate yield with boiling point of 180-360°C is 43-44 mass %; yield of feed for catalytic cracking with boiling point of over 360°C is approx. 15-16 mass % in terms of initial tar). The formed coke-like products including V and Ni contained in the feedstock are deposited on the mineral part of shale and removed from the reaction zone along with liquid process products.

REFERENCES

- [1] Kairbekov Zh.K., Yemelyanova V.S., Zhubanov K.A., Mylytkbayeva Zh.K., Baizhomartov B.B. The theory and practice of coal conversion. Almaty: Publishing house Bilim, 2013. 496 p.
- [2] Kairbekov Zh.K., Toktamyssov M.T., Zhalgassuly N., Yeshova Zh.T. Comprehensive conversion of Central Kazakhstan brown coals. Almaty: Kazak University, 2014. 278 p.
- [3] Kairbekov Zh.K., Yermoldina E.T., Kairbekov A.Zh., Dzheldybayeva I.M. Comprehensive conversion of Central Kazakhstan brown coals: Monograph. Almaty: Kazak University, 2018. 454 p. ISBN 978-601-04-3090-7.
- [4] Maloletnev A.S., Kairbekov Zh.K., Yemelyanova V.S., Mylytkbaeva Zh.K. Baizhomartov B.B. The deep processing of oil residues conjunction with shales // Bulletin of Al-Farabi KazNU. Chemical series. 2012. N 4(68). P. 22-28.
- [5] Kairbekov, Zh.K. Yemelyanova V.S., Maloletnev A.S., Baizhomartov B.B. Thermal catalytic hydrogenolysis of oil shales // Bulletin of Al-Farabi KazNU. Chemical series. 2012. N 4(68). P. 119-125.
- [6] Kairbekov Zh.K., Yemelyanova V.S., Baizhomartov B.B. Thermocatalytical processing of coal and shales // Bulletin of Al-Farabi KazNU. Chemical series. 2012. N 4(68). P. 126-133.
- [7] Kairbekov Zh.K., Jeldybayeva I.M., Yermoldina Ye.T., Maloletnev A.S. Thermal cracking of fuel oil in slate mixture // The Bulletin of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. ISSN 1991-3494. 2018. P. 42-47. <https://doi.org/10.32014/2018.2518-1467.5>
- [8] E.T. Yermoldina, I.M. Jeldybayeva, Zh.K. Kairbekov, and A.S. Maloletnev. Co-hydrogenation of coal and shale from Kendyrylyk deposit in Kazakhstan // Chemistry of soil fuel. 2019. N 2. P. 15-22.

Резюме

Ж. Қайырбеков, И. М. Джелдыбаев, Т. Ахметов, А. Ж. Қайырбеков

ТАҚТАТАС ҚОСЫЛҒАН МҰНАЙ ҚАЛДЫҚТАРЫН ЖОҒАРЫТЕМПЕРАТУРАЛЫҚ ӨНДЕУ

Жұмыста мотор отындарының компоненттерін және каталитикалық крекинг шикізатты алу үшін ұсақталған жанғыш тақтатаспен қоспадағы гудронның термиялық крекинг үрдісі зерттелінді. Үрдістің материалдық балансы (масс. %) мен технологиялық параметрлерін (сланец концентрациясы, температура және уақыты) оңтайландыру нәтижелері келтірілген. Бір сатылы қайта өңдеу кезінде салыстырмалы жұмсақ жағдайларда (5 МПа, 425 °С, шикізатты берудің көлемдік жылдамдығы 1,0 сағ.⁻¹) гудронның терең деструкциясына (қайнау темп. 180 °С дейінгі бензин фракцияның шығымы ~12 масс. %; қайн.темп. 180-360 °С болатын орташа дистилляттар 43-44 масс. %; каталитикалық крекинг шикізаты болып табылатын қайн.темп. 360 °С

жоғары дистиллят бастапқы гудронға есептегенде ~ 15-16 масс.%) қол жеткізілгені анықталды. Үрдіс нәтижесінде түзілген кокстәрізді өнімдер мен шикізат құрамындағы V және Ni тақтатастың минералдық бөлігіне жиналады және реакциялық аймақтан үрдістің сұйық өнімдерімен бірге шығарылады.

Түйін сөздер: термиялық крекинг, ауыр мұнай қалдығы, гудрон, тақтатас, мотор отындары, Кендерлік, кокстүзілу.

Резюме

Ж. Каурбеков, И. М. Джелдыбаев, Т. Ахметов, А. Ж. Каурбеков

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТЯНОГО ОСТАТКА С ДОБАВКАМИ СЛАНЦА

В работе исследован процесс термического крекинга гудрона в смеси с измельчённым горючим сланцем для получения компонентов моторных топлив и сырья для каталитического крекинга. Приведены результаты оптимизации технологических параметров (концентрация сланца, температуры и продолжительности) и составлен материальный баланс (масс. %) процесса. Установлено, что при одноступенчатой переработке в относительно мягких условиях (5 МПа, 425 °С, объёмная скорость подачи сырья 1,0 ч⁻¹) достигается глубокая деструкция гудрона (выход бензиновой фракции с т. кип. до 180 °С составляет ~ 12 масс. %; средних дистиллятов с т. кип. 180-360 °С – 43-44 масс. %; сырья для каталитического крекинга с т. кип. Выше 360 °С ~ 15-16 масс. % в расчёте на исходный гудрон). Образующиеся коксообразные продукты и содержащиеся в сырьё V и Ni откладываются на минеральной части сланца и выводятся из реакционной зоны с жидкими продуктами процесса.

Ключевые слова: термический крекинг, твердый нефтяной остаток, гудрон, сланец, моторные топлива, Кендерлык, коксообразование.

*B. D. BALGYSHEVA¹, I. A. MASSALIMOV²,
F. KH. URAKAYEV³, D. G. BALTABAYEVA¹*

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan;

²Bashkir State University, Bashkortostan, Ufa city, Russian Federation;

³Institute of Geology and Mineralogy named after V. S. Sobolev,
Siberyan branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk city, Russian Federation

STUDY OF THE COMPOSITION AND PROPERTIES OF VERMICULITE TREATED UNDER MECHANOCHEMICAL ACTIVATION IN THE PRESENCE OF ACID PHOSPHATE (Na₂H₂P₂O₇)

Abstract. The conditions of MX-treatment of vermiculites without additives and in the presence of salt (Na₂H₂P₂O₇) were established. The methods of BET Sorbtometer M and laser analyzer SALD 7071 show that specific surfaces and particle sizes, indicating spontaneous aggregation of particles depending on the time and multiplicity of MX-treatment, lead to a decrease in the degree of sorption.

The results of the research conducted on MX-treatment of vermiculites both in the presence of acidic phosphate of the taken salts and without them contributes to an increase in sorption properties. First of all, the type of activator is centrifugal or planetary, of the two mills, the planetary mill is more efficient, because the measurement of particle size showed the smallest particle size, the specific surface area of the largest (11.921 m²/g). In the case of a planetary mill, the dependence of the increase in sorption properties associated with the participation of grinding bodies (Fe) in the transformation of vermiculite was revealed.

The results of wheat germination with samples of vermiculite processed in a centrifugal mill showed a low growth of the shoot and root system, in comparison with the planetary mill, which is associated with the degree of particle grinding due to the difference in the mechanism of action during MX-processing.

Studies of the effect on the germination of wheat seeds showed the greatest efficiency of modified vermiculites without salt during mechanochemical activation in a planetary mill (root 110.52%, growth 104.41%).

Key words: vermiculite, mechanochemical treatment, planetary mill, sorption, specific surface area.

Introduction. Vermiculite is a large lamellar crystals of golden yellow or brown color. Worm-shaped columns or threads of golden or silver color are formed from the plates with transverse division into the thinnest scales (expanded vermiculite) when heated [1,2]. Calcined masses of vermiculite float freely on the surface of the water. Upon transition to the vaporous state, the volume of vermiculite increases greatly, so that the resulting expanded vermiculite becomes up to ten times larger than its original state. It is this property that has given the mineral such widespread use [3-5].

The sorption efficiency of natural vermiculites is low [6-8]. Therefore, it is very relevant to study the physicochemical properties of Kampirsai vermiculites under the conditions of mechanochemical treatment in the presence of acid phosphate (Na₂H₂P₂O₇) [9].

EXPERIMENTAL PART

Characteristics of starting materials and methods of chemical and physico-chemical studies) the chemical composition of vermiculite (Kempirsai deposit) with the approximate formula $(Mg^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3})_3[(AlSi)_4O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot 4H_2O$. b) Sodium dihydrogendiphosphate anhydrous ($Na_2H_2P_2O_7$).

The distribution of vermiculite particles was determined using the laser analyzer SALD 7071 (BSU, UFA), which allows real-time studies. X-ray fluorescence analysis was performed at Focus-M (KazNU named after al-Farabi, Almaty). The specific surface and pore volume of the modified vermiculites were determined on a Sorbtometer M instrument; IR-spectra were recorded using a Spectrum 65 spectrometer in the frequency range from 400 to 4000 cm^{-1} , in tablets with KBr. X-ray phase analysis was carried out on a DRON-3M and DRON-7 diffractometer (KazNU named after al-Farabi, Almaty).

The initial solutions of heavy metal salts with a concentration of 1 g / l were prepared by dissolving weighed portions in distilled water, from which solutions of the required concentration of 10, 15, 30, and 100 μr / ml were prepared by successive dilution. 100 ml of the resulting solution is mixed with 1 g of modified vermiculite and shaken for 1 hour. The solid phase is separated from the liquid phase to determine the content of Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} .

The degree of sorption (α) is calculated by the formula (1):

$$\alpha = (C_{\text{initial solution}} - C_{\text{solution}}) * 100 / C_{\text{initial solution}}$$

RESULTS AND DISCUSSION

Since the purpose of the work is to obtain sorbents from natural silicates modified with an acidic salt of sodium phosphate ($Na_2H_2P_2O_7$), a mechanochemical treatment of the original vermiculites and a mixture with the indicated salt was carried out.

Vermiculite - $Na_2H_2P_2O_7$. To establish the optimal conditions for obtaining modified vermiculites in the presence of salt, the dependences on:

- 1) from the multiplicity of processing in a centrifugal mill of vermiculite and vermiculite with salt;
- 2) comparison of planetary and centrifugal mills.

One ratio of vermiculite mass to salt mass was taken to be 1: 1, and the processing time at the planetary mill was 30 minutes. The results of studying the change in the degree of sorption of Mn^{2+} ions depending on the rate of processing of vermiculite with salt and without salt are presented in figure 1.

The dependence of the degree of sorption on the multiplicity of processing in a centrifugal mill as well as in a planetary one is inconsistent (it decreases, then increases). Since changes are observed not only in the mixture, but also vermiculite, it can be argued that changes in the degree of sorption is not associated with the use of salts, which confirms the possibility of aggregation during MX-processing.

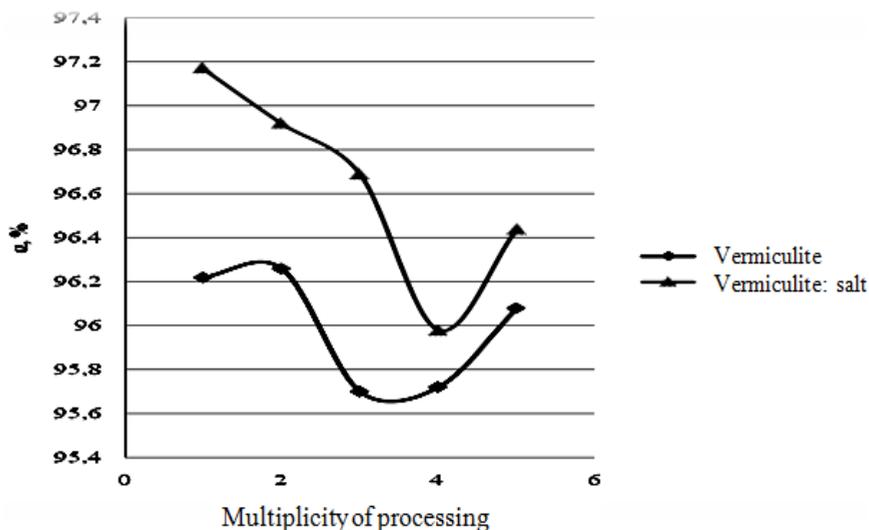


Figure 1 – Dependence of the degree of sorption of Mn²⁺ cations on the multiplicity of processing in a centrifugal mill of vermiculite with and without Na₂H₂P₂O₇

Next, it was necessary to compare the centrifugal and planetary mill. For this purpose, a diagram (figure 2) was constructed on the degree of sorption by modified vermiculite of Mn²⁺, Cu²⁺, Cr⁶⁺ ions at a concentration of the initial solution of 100 mcg/ ml.

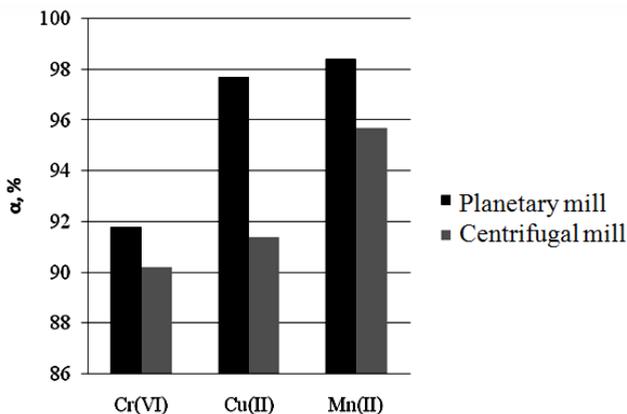


Figure 2 – Dependence of the degree of sorption of modified vermiculite in centrifugal and planetary mills

As can be seen from the data obtained, the sorption capacity of modified vermiculite on a planetary mill is higher in comparison with a centrifugal mill. This is because the layered structure of vermiculite, when exposed to a free impact in a centrifugal mill, absorbs destructive forces due to the free space between the layers

of particles, in contrast to a planetary mill, where the destructive effect is a constrained blow.

The effect of modified vermiculites on wheat germination is investigated. Wheat is soaked for 2 days in a thermostat at a temperature of 25°C. 15 grains of wheat are placed in a Petri dish on a bed of filter paper, three cups for each concentration of the mixture (33 g / l, 166 g / l), then 6 ml of the mixture are added. The control is 6 ml of distilled water. According to the growth of the seedling and root system in relation to the control, the effect of modified vermiculites is judged.

Figures 3, 4 show the results of studies on the effect of vermiculite with and without salt on the germination of wheat seeds.

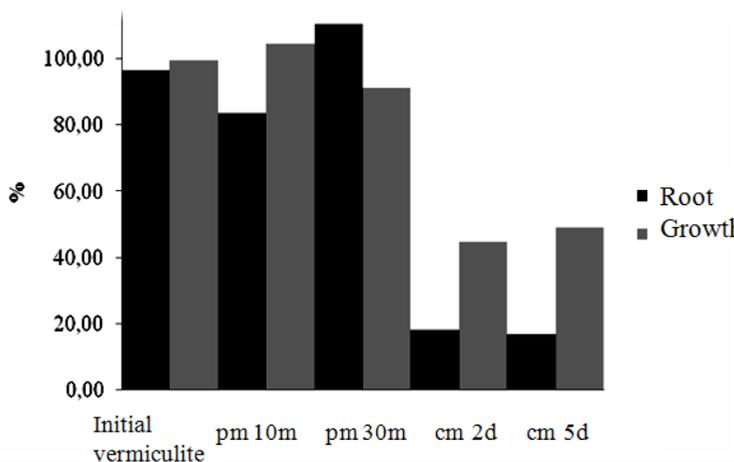


Figure 3 – The effect of salt-free vermiculites processed on a planetary mill for 10 and 30 minutes (pm 10m, pm 30m) and a centrifugal mill 2- and 5-fold (cm 2d, cm 5d) on the germination of wheat seeds

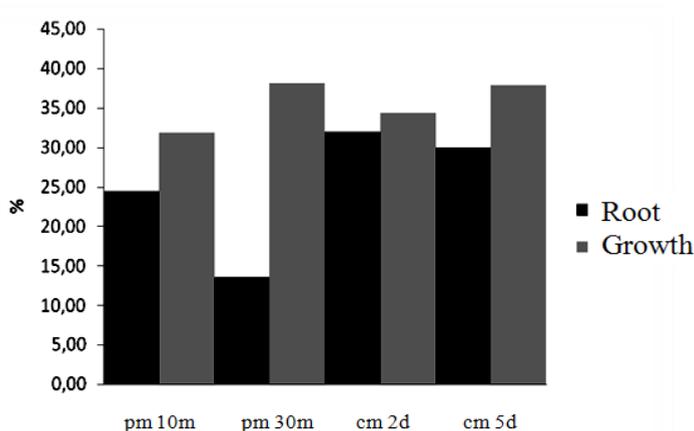


Figure 4 – Effect of modified vermiculites with Na₂H₂P₂O on a planetary mill (pm 10m, pm 30m) and centrifugal mill (cm 2d, cm 5d) on the germination of wheat seeds

As can be seen from figures 3, 4, vermiculites processed in a planetary mill with $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ showed a low result in comparison with vermiculite without additives, which is possibly associated with an increase in the acidity of the medium, which affects the germination of wheat, limiting the access of trace elements to the plant. At the same time, the changes in the centrifugal mill are insignificant, which is possibly associated with the destruction of salt into monophosphate and the separation of water, because the salt has a crystalline structure, and the mechanism of action of free impact has a more pronounced form.

The results of wheat germination with vermiculite samples processed in a centrifugal mill showed a low increase in shoot and root system, compared with a planetary mill, which is possibly related to the degree of particle grinding due to the difference in the mechanism of action during MX-processing [10].

Further, the influence of modified vermiculite with precipitated Cu^{2+} ions on the germination of wheat grains was studied, the concentration of 16 g/l was taken, the results results are shown in table 1.

Table 1 – Effect on the growth of wheat modified vermiculite with copper ions deposited on it

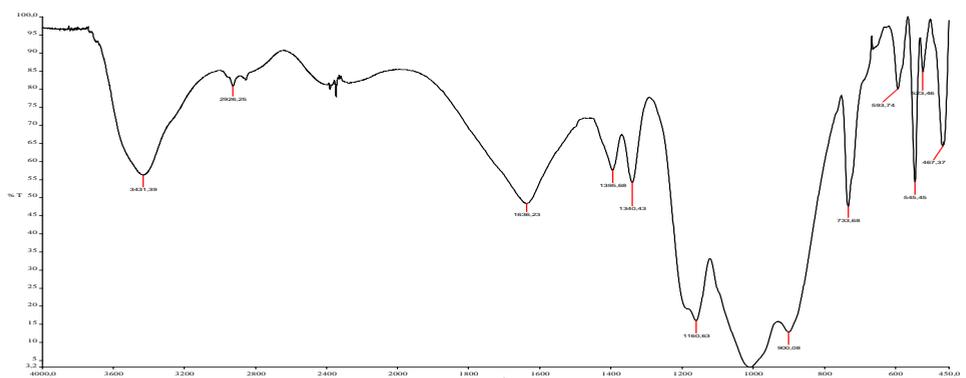
Mixture	ProcessingConditions	Growth	Root
Vermiculite	Withouttreatment	60,30	91,38
Vermiculite	Planetarymill 30 minutes	69,92	97,43
Vermiculite	Centrifugalmill 5 timesprocessing	39,65	71,35
Vermiculitewith $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Centrifugalmill 5 timesprocessing	63,34	84,99

As can be seen from the table, the best result was shown by a sample with deposited copper of modified vermiculite without salt treated in a planetary mill for 30 minutes.

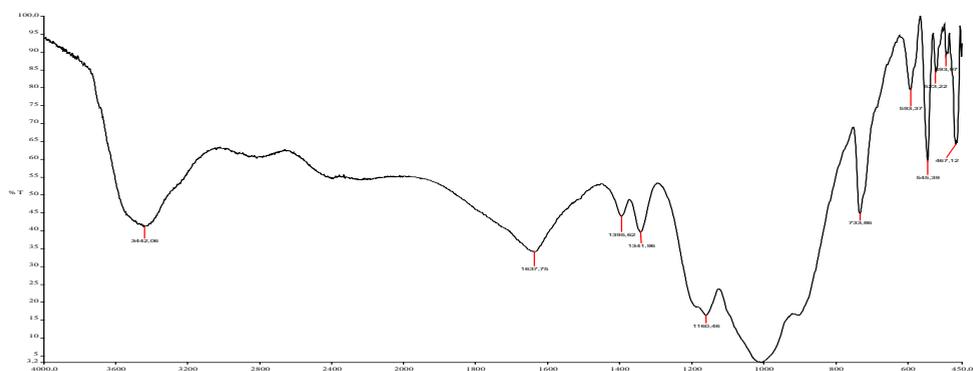
The most effective results were shown by MX-processing in a planetary mill with a concentration of 33 g / l with a processing time of 30 minutes, the effect on the root, 10 minutes on the growth.

The results of the IR analysis of the processing of vermiculites with $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ processed in a centrifugal mill are shown in figure 5.

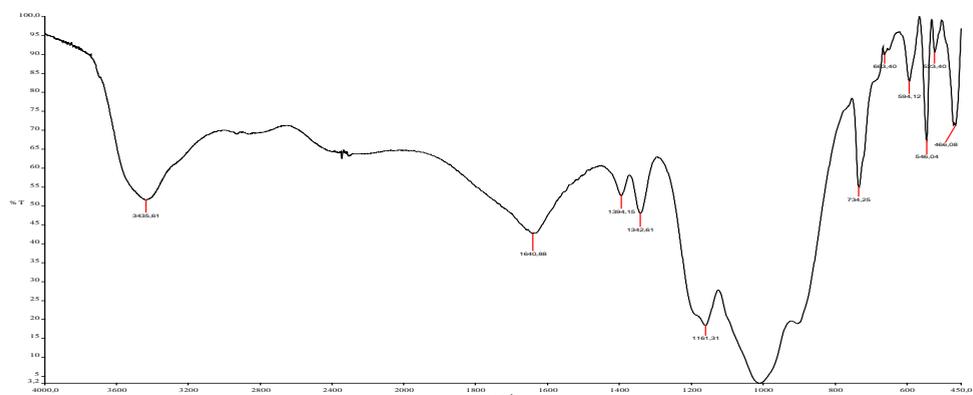
The IR spectrum during the modification of vermiculites with the $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ salt in a centrifugal mill, the absorption band disappears in the frequency range 670 cm^{-1} , which corresponds to the stretching vibrations of the Si – O bond, which appears after 5-fold treatment (663 cm^{-1}). Also, after 2-fold and further processing, the absorption band at 2926 cm^{-1} , associated with stretching vibrations of H_2O and PO-H bonds, disappears. Also, after a single treatment, the absorption band of 492 cm^{-1} disappeared, caused by vibrations of the HPO_4^{2-} anions, then it appears already after a double treatment. Despite the layered structure of vermiculite, along with changes in the absorption bands corresponding to the salt, changes in the absorption bands of the mineral are observed, which is consistent with the X-ray phase analysis results.



1



2



3

Figure 5 – IR spectrum of vermiculite with Na₂H₂P₂O₇ treated 1(1);2(2);5(3)-multiple on centrifugal mill

The specific surface was measured by the single-point BET method, the specific pore volume from the maximum filling. The measurement results are summarized in table 2.

Table 2 – Specific surface and pore volume of modified vermiculites

Sample composition	Processing conditions	Specific surface area, m ² /g	Specific pore volume, cm ³ /g	Average-pore size, nm
Vermiculite	Without treatment	10,565	0,005	1,717
Vermiculite	Planetary mill 30 minutes	11, 921	0,005	1,721
Vermiculite	Centrifugal mill 1 times processing	11,577	0,005	1,721
Vermiculite	Centrifugal mill 3 times processing	7,304	0,003	–
Vermiculite	Centrifugal mill 5 times processing	10,784	0,005	1,720
Vermiculite: Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇	Centrifugal mill 1 times processing	5,369	0,002	–
Vermiculite: Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇	Centrifugal mill 3 times processing	3,972	0,002	–
Vermiculite: Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇	Centrifugal mill 5 times processing	5,825	0,003	–

When using a centrifugal mill, the specific surface, depending on the processing ratio, increased or decreased, which can be explained by the process of aggregation of individual particles of material with the formation of flakes, intergrowths and other neoplasms, which significantly reduce the contact surface area of the material. This fact explains the results of sorption in terms of multiplicity, because when studying the degree of sorption by multiplicity, the degree of sorption first decreased, and then increased again. Because according to the results of sorption, modified vermiculites with Na₂H₂P₂O₇ have better sorption ability, it was assumed that the specific surface area will be larger in comparison with the initial one. Comparing the type of activator, the planetary mill 11.921 m²/g showed the best result on the specific surface.

The results of particle size measurements of modified vermiculites are shown in figures 6–8.

Particle size measurements showed that the average particle size of the powder, depending on the processing conditions on a planetary mill for vermiculite with Na₂H₂P₂O₇, was from 4.3 to 6.6 micrometers (figure 6), after a centrifugal mill for vermiculite from 14.3 to 25.7 micrometers (figure 7) and for vermiculite with Na₂H₂P₂O₇ from 27.4 to 45.5 micrometers (figure 8). It follows that the results of the BET analysis correlate with the results of the study of sorption properties and confirm the presence of aggregation processes during mechanochemical processing.

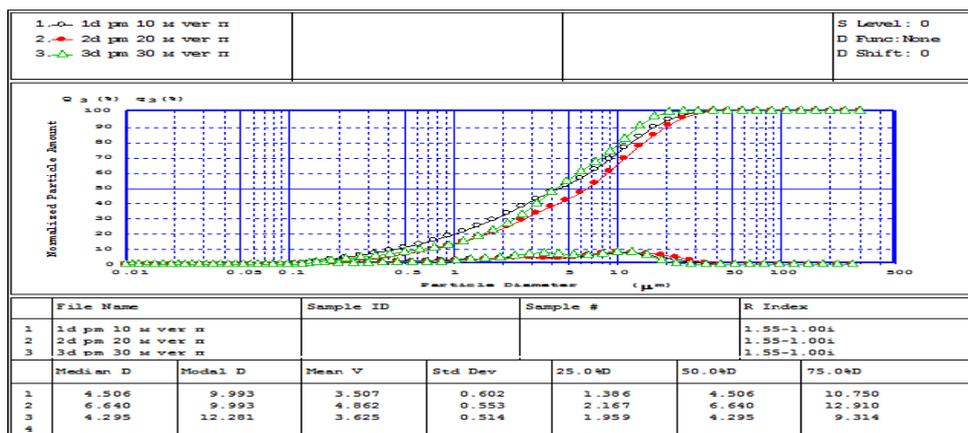


Figure 6 – Integral and differential distribution of particles of vermiculite processed in a planetary mill with Na₂H₂P₂O₇ 1-10 minutes, 2-20 minutes, 3-30 minutes in size in microns

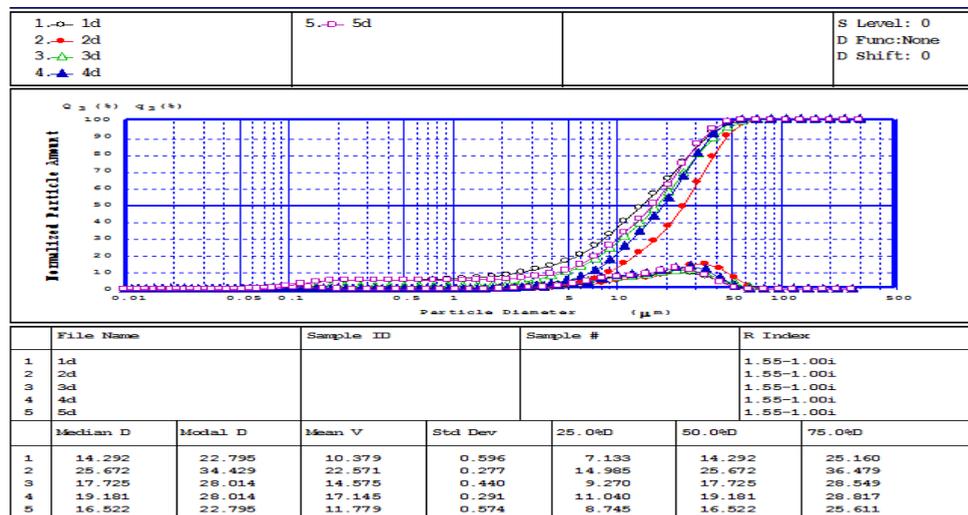


Figure 7 – Integral and differential distribution of vermiculite particles processed in a centrifugal mill 1-,2-,3-, 4- and 5-fold processing (1d, 2d, 3d, 4d and 5d respectively) in size in microns

The results of x-ray fluorescence analysis are shown in figures 9, 10.

The spectrum of x-ray fluorescence analysis showed an increased iron content of up to 70% relative to the initial composition. The reason could be the metal casing of a centrifugal mill, grinding jars and steel balls used when working on a planetary mill. The increase in iron content according to XRD results in the formation of biotite, which contributes to an increase in α -sorption. So, when using a planetary mill, the iron content is higher in comparison with centrifugal, corresponding to a high degree of sorption when using a planetary mill.

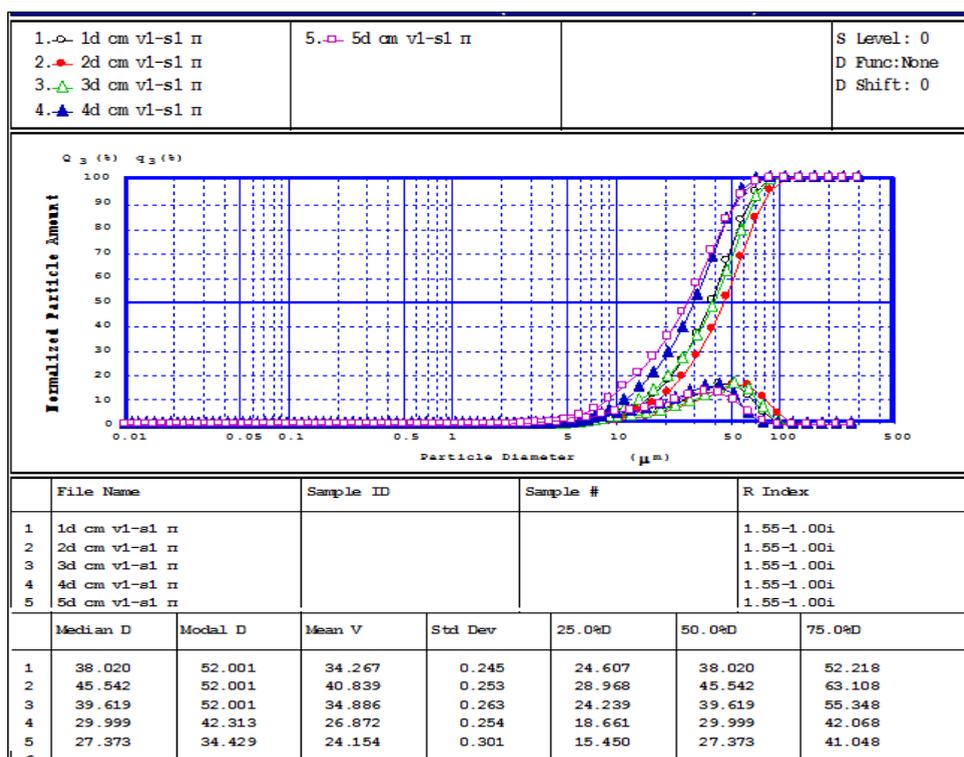


Figure 8 – Integral and differential distribution of vermiculite particles processed in a centrifugal mill with $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 1-,2-,3-,4- and 5-fold processing (1d, 2d, 3d, 4d and 5b respectively) in size in microns

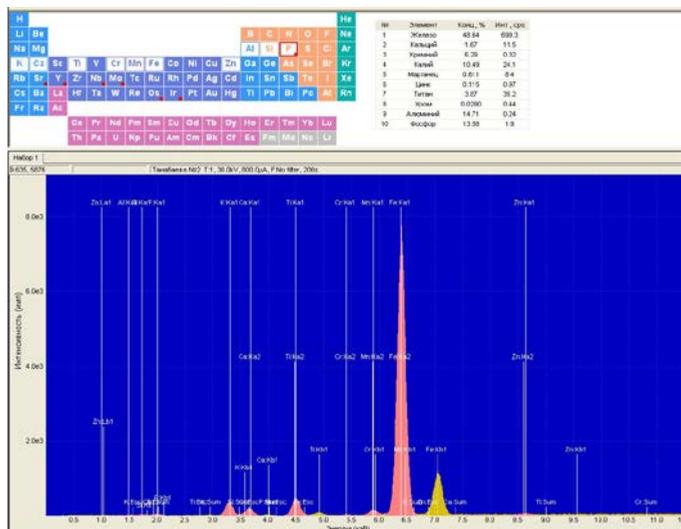


Figure 9 – The spectrum of processed 5-fold vermiculite in a centrifugal mill

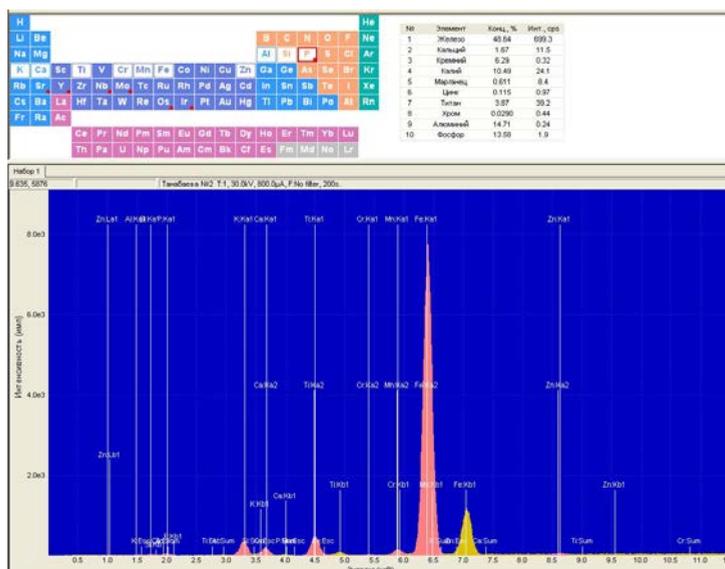


Figure 10 – The spectrum of treated 5-fold vermiculite with $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ in a centrifugal mill

Modified vermiculites can be used with respect to all the studied ions Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , so the lowest result was the degree of sorption with respect to chromium 90.2%, and the best with manganese 98.43%.

Conclusions.

1. The results of studies of MX processing of vermiculites, both in the presence and without acid phosphate of salts taken, contribute to an increase in sorption properties. First of all, the type of activator is centrifugal or planetary, of two mills, the planetary mill is more effective, because particle size measurement showed the smallest particle size (average particle size from 4.3 to 6.6 μm depending on the processing time), the specific surface area was the largest (11.921 m^2 / g). In the case of a planetary mill, the dependence of an increase in sorption properties associated with the participation of grinding media (Fe) in the vermiculite transformation was revealed.

2. Studies have shown the effect on the germination of wheat seeds showed the greatest effectiveness of modified vermiculites without salt during mechanochemical activation in a planetary mill.

REFERENCES

- [1] Tarasevich Yu.I. The use of natural dispersed minerals in the processes of pre-membrane water treatment. // Chemistry and technology of water. 1991. Vol. 13, Is. 7. 640 p. (in Russ.).
- [2] Krashennikov O.N. A method of producing vermiculite with a low expansion temperature // Bulletin of MSTU. 2006. Vol. 9, Is. 2 (in Russ.).
- [3] Kulinich V.B., Sagunov V.G., Gulyaeva N.Ya., Beyseev O.B., Vedernikov N.N., Antonenko A.A., Bayakhunova C.Ya Deposits of mining raw materials of Kazakhstan // The vermiculite. 2000. P. 89-96 (in Russ.).

[4] Avvakumov E.G. Mechanical methods for the activation of chemical processes. Novosibirsk: Nauka, 1986. 304 p. (in Russ.).

[5] Urakaev F.Kh., Assilov A.B., Balgysheva B.D., Kuanysheva G.S., Shevchenko V.S. Mechanochemical modification of glauconite, diatomite to obtain sorbents. Fifteenth Annual conference YUCOMAT. Belgrade: Materials Research Society of Serbia, 2013. 85 p.

[6] Baryshnikov S.V., Sharypov V.I., Beregovtsova N.G. Thermal Conversion of Mechanically Activated Aspen –Wood in Sub – and Supercritical Ethanol Medium // J. of Siberian Federal University. Chemistry. 2014. Vol. 7(3). P. 455-465 (in Russ.).

[7] Vosmerikov A.V., Velichkina L.M., Vosmerikov L.I. et.al. Application of Mechanochemical Technologies in Zeolite Catalysis // Chemistry for sustainable development. 2002. Vol. 10. P. 45-51 (in Russ.).

[8] Urakaev F.Kh., Orynbekov E.S., Nazarkulova Sh.N., Tyumentsova O.A., Chupakhin A.P. Prospects for the application of mechanical activation methods for producing pigments based on titanium dioxide from waste from titanium-magnesium production // Chemistry in the interests of sustainable development. 2005. Vol. 13, Is. 2. P. 335-341 (in Russ.).

[9] Minakouski A.F., Shatilo V.I. ()Proceedings of the National academy of sciences of Belarus // Chemical series. 2018. 3. P. 376-384 (in Russ.).

[10] Antipov S.V., Sokolov M.T. Mechanochemical activation in the processing of natural phosphates // Proceedings of the BSTU Chemistry and technology of inorganic substances. 2004. Vol. 12. P. 56-60 (in Russ.).

Резюме

Б. Д. Балғышева, И. А. Масалимов, Ф. Х. Уракаев, Д. Ф. Балтабаева

ҚЫШҚЫЛ ФОСФАТ ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) ҚАТЫСУЫМЕН МЕХАНОХИМИЯЛЫҚ АКТИВТЕНДІРУ ЖАҒДАЙЫНДА ӨНДЕЛГЕН ВЕРМИКУЛИТТІҢ ҚҰРАМЫ МЕН ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Вермикулиттерді қоспасыз және тұздың ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) қатысуымен МХ-өңдеу шарттары белгіленген. БЭТ Sorbtometer M және SALD 7071 лазерлік анализаторы әдістерімен МХ-өңдеу уақыты мен еселігіне байланысты бөлшектердің өздігінен агрегациясы туралы куәландыратын бөлшектердің үлестік беті мен өлшемдері сорбция дәрежесінің азаюына алып келеді.

Алынған тұздардың қышқыл фосфатының қатысуымен де, онсыз да вермикулиттерді МХ-өңдеудің жүргізілген зерттеулерінің нәтижелері сорбциялық қасиеттердің артуына ықпал етеді. Бірінші кезекте екі диірменнен ортадан тепкіш немесе планетарлық активатор түрі әсер етеді, планетарлық диірмен тиімдірек, себебі бөлшектердің өлшемін өлшеу бөлшектердің ең аз мөлшерін көрсетті, ал ең үлкенін ($11,921 \text{ м}^2/\text{г}$) меншікті бетін өлшеу көрсетті. Планетарлық диірмен жағдайында борлы денелердің (Fe) вермикулитіне трансформациялануына байланысты сорбциялық қасиеттердің ұлғаюы арасындағы тәуелділік анықталды.

Центрден тепкіш диірменде өнделген вермикулит үлгілерімен бидайды өсіру нәтижелері планетарлық диірменмен салыстырғанда өркен мен тамыр жүйесінің төмен өсуін көрсетті, бұл МХ-өңдеу кезіндегі әсер ету механизмінің айырмашылығынан бөлшектердің ұсақтау дәрежесіне байланысты.

Бидай тұқымдарының өнімділігіне әсер ету зерттеулерімен планетарлық диірменде механохимиялық активтендіру кезінде тұзсыз модификацияланған вермикулиттердің барынша тиімділігі көрсетілген (тамыр 110,52%, өркен 104,41%).

Түйін сөздер: вермикулит, механохимиялық өңдеу, планетарлық диірмен, сорбция, меншікті бет.

Резюме

Б. Д. Балгышева, И. А. Масалимов, Ф. Х. Уракаев, Д. Г. Балтабаева

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ВЕРМИКУЛИТА,
ОБРАБОТАННЫХ В УСЛОВИЯХ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ
В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОГО ФОСФАТА ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$)**

Установлены условия МХ-обработки вермикулитов без добавки и в присутствии соли ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$). Методами БЭТ Sorbtometer M и лазерного анализатора SALD 7071 показано, что удельные поверхности и размеры частиц, свидетельствующие о самопроизвольной агрегации частиц в зависимости от времени и кратности МХ-обработки, ведут к уменьшению степени сорбции.

Результаты проведенных исследований МХ-обработки вермикулитов как в присутствии кислого фосфата взятых солей, так и без них способствуют увеличению сорбционных свойств. В первую очередь влияние оказывает тип активатора центробежный или планетарный, из двух мельниц, планетарная мельница более эффективна, так как измерение размеров частиц показало наименьшие размер частиц, удельная поверхность наибольшей ($11,921 \text{ м}^2/\text{г}$). В случае с планетарной мельницей выявлена зависимость увеличения сорбционных свойств, связанное с участием в трансформировании вермикулита мелющих тел (Fe).

Результаты проращивания пшеницы образцами вермикулита, обработанного на центробежной мельнице, показали низкий прирост побега и корневой системы, в сравнении с планетарной мельницей, что связано со степенью измельчения частиц из-за разницы механизма воздействия при МХ-обработке.

Исследование влияния на всхожесть семян пшеницы показало наибольшую эффективность модифицированных вермикулитов без соли при механохимической активации на планетарной мельнице (корень 110,52%, побег 104,41%).

Ключевые слова: вермикулит, механохимическая обработка, планетарная мельница, сорбция, удельная поверхность.

*G. E. AZIMBAYEVA, A. K. KAMYSBAYEVA, N. O. MYRZAKHMETOVA,
B. M. IZTELEU, M. S. ABDIKERIM, K. S. SMAILOVA*

Kazakh National women's teacher training university,
Almaty, Republic of Kazakhstan

COMPARATIVE ASSESSMENT OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF RICE AND GROUND RICE

Abstract. The article studies the chemical composition of rice and ground rice growing in Kazakhstan for the production of ethyl alcohol. The results of the analysis of the study of the biochemical composition and content of macro - and micro elements in the composition of rice and ground rice are presented. The possibilities of obtaining ethyl alcohol from ground rice are also considered.

It is established that the accumulation of alcohol and volatile impurities depends on the characteristics of the enzyme preparation used at the stage of biotechnological processing, the state of the carbohydrate complex of raw materials and ways to prepare it for fermentation.

Key words: ethyl alcohol, rice, ground rice, biochemical composition, macro- and micro elements.

Introduction. Analysis of the state of the alcohol and liquor industry sets it difficult tasks, primarily to improve the technology and increase output; to reduce heat and power costs, to make more efficient use of raw materials, secondary resources and waste products, to increase the range, improve the quality, and competitive ability of products at the domestic and global level [1].

Kazakhstan has a great potential for implementing innovative projects in the rice industry, as the country has a strong research base and a developed field of education. If we consider the volume of rice production in Kazakhstan by region, we can see that the main areas engaged in rice production are the Kyzylorda, Almaty, Zhambyl and Turkestan regions. They account for more than 100 % of the gross rice harvest. It is safe to say that there is a "rice belt" in Kazakhstan, which unites the Kyzylorda, Almaty, Zhambyl and Turkestan regions.

The SWOT analysis of the rice industry allowed us to assess the possibilities of forming a rice cluster in Kazakhstan and characterize the situation as favorable based on the economic, organizational and resource prerequisites for creating a cluster. The calculated value of the coefficients of localization and per capita production for the rice industry in Kazakhstan is more than one, which allows us to conclude that the creation of a cluster in the rice industry is promising. Kazakhstan has significant advantages for creating a cluster in rice farming, for example, a large number of educational centers for training qualified specialists, a strong research base, and a positive role of the government in promoting cluster development. There are a sufficient number of enterprises in the Republic that can become the basis of a rice-growing cluster (Abzal and Kfull partnership, Nai-Mir limited

liability partnership, Region Of The Aral Sea rice research Institute, Zhalagash Elevator limited liability partnership, agro holding Baikonur limited liability partnership, etc.) [2].

It is known that the alcohol industry is a material-intensive industry. The share of grain in the cost of ethanol is more than 60%. At the same time, the reserves laid down in traditional grain processing technologies that do not provide for fractionation of raw materials and the production of several final products do not significantly increase the profitability of alcohol production [3].

As shown by domestic and foreign experience, the most effective way to use agricultural raw materials is the introduction of fundamentally new resource-saving technologies that provide deep complex processing. Such production methods make it possible to solve the problems of several processing industries simultaneously. The introduction of these technologies can increase the profitability of the main production by more than 30% [4,5].

The raw material for the production of alcohol is a variety of plant materials that contain sufficient amounts of fermentable sugars or other carbohydrates that can be sugared. The most widely used in the industry are starch-containing materials-grain (rye, wheat, corn, barley, oats, millet) and potatoes, sugar – containing materials-molasses (waste from sugar and starch production), defective sugar beet, as well as wood and waste from agricultural plants [6].

Rice is the most common cereal crop on our planet. They feed almost half of humanity and provide more than 30 % of the calories they consume. The use of rice is varied. The most valuable is grain, which is used for food and technical purposes. It contains 73-81 % carbohydrates, 6-9-protein, 0.6-2.6-fat, 0.8-2.0-ash, 0.2-1.0 % cellulose, vitamins. Rice protein is rich in lysine, valine, methionine and other essential amino acids. Rice groats are a valuable dietary product that has high nutritional properties. Hay and scrap obtained from processing raw rice are used to produce alcohol, special varieties of vodka (sake), beer, and starch, which is used in the cosmetics industry to produce rice powder [7].

One of the best accumulators of mineral compounds are plants. The main function of macronutrients is to build tissues, maintain a constant osmotic pressure, ion and acid-base composition. Microelements can increase the body's resistance to various influences [8,9]. Macro-and microelements have an undoubted therapeutic effect in the treatment of human and animal diseases [10]. In this regard, an urgent problem is the study of the mineral composition of rice and ground rice for the production of ethyl alcohol.

RESEARCH MATERIALS AND METHODS

The purpose of this work was to compare the chemical composition of rice and ground rice for the production of ethyl alcohol. Rice and ground rice from the Kyzylorda region were used as raw materials. The humidity of medicinal plant raw materials is the percentage of hygroscopic moisture and volatile substances. Air-dry raw materials usually contain 10-14% of hygroscopic water. Increased moisture

content in the raw material leads to its deterioration: the color of raw materials changes, there is a musty smell, mold, and active substances are destroyed. Such raw materials cannot be used. Therefore, the ND for each type of raw material sets the norm of moisture content (humidity) no higher than a certain value. For most types of medicinal plant raw materials, the permissible limit is up to 15%. Ash content represents the incombustible component remaining after a sample of the furnace oil is completely burned. Ash contains K, Na, MD, CA, Fe, C, Si, P, Si, Mn, Al and other elements. These elements are found in ash as oxides or salts of sulfur, phosphorus, and carbon dioxide [11, 12].

Determination of the mass fraction of protein by Kjeldahl method. The method is based on the mineralization of the product suspension when heated with concentrated sulfuric acid in the presence of catalysts. In this case, carbon and hydrogen of organic compounds are oxidized to carbon dioxide and water, nitrogen released as ammonia is combined in the flask with sulfuric acid, forming ammonium sulfate [13].

Methods for the determination of fatty oils. Fatty oils for analysis are extracted from vegetable raw materials in the Soxhlet Apparatus, however, they do not work with water, but with organic solvents (ether, chloroform, etc.). Then the solvent is distilled, and the resulting fat oil is analyzed qualitatively and quantitatively. Methods of refractometry, polarimetry, and gas-liquid chromatography are also widely used here, as well as determining the acid and ether numbers, the saponification number, the iodine number, etc. [14].

Determination of cellulose by the method of Kirschner and Haffer in the modification of A. I. Ermakov. The method is based on the oxidative destruction and dissolution of various compounds that are part of plants (including those that accompany cellulose) with solutions of nitric acid in alcohol and alcohol alkali. In this case, the cellulose is practically not dissolved, but filtered and weighed [15].

RESULTS AND DISCUSSION

Humidity and ash content of rice and ground rice were determined by gravimetric method. The mass fraction of protein was determined by the Kjeldahl method, cellulose by the Kirschner and Haffer method in the modification of A. I. Ermakov. The fatty oil content was determined by gravimetric method using the Soxhlet Apparatus. The content of macro- and micro elements was determined by the method of atomic emission spectral analysis on the AAnalyst 400 device.

The results of the study are shown in tables 1 and 2.

Table 1 – Biochemical composition of rice and ground rice

№	Object of research	Humidity, %	Ash content, g	Starch, %	Cellulose, %	Protein, %	Fatty oil, %
1	Rice	14	0,35	53,6	2,62	10,0	2,0
2	Ground rice	12	0,40	53,4	2,56	9,86	1,96

From the information shown in table 1, it can be noted that the biochemical composition of the substances under study is approximately.

Table 2 – Content of macro-micro elements in the rice and ground rice

Elements	Content, %	Rice	Ground rice
Mg	10 ⁰	>>1	>>1
Ca	10 ⁰	>1	>1
K	10 ⁰	>>1	>>1
Si	10 ⁰	>1	≥1
B	10 ⁰	1	≥1
Fe	10 ⁰	≤1	0,03
Al	10 ⁻²	100	100
Mn	10 ⁻²	15	0,7
Ti	10 ⁻²	2	10
Sr	10 ⁻²	2,5	1,5
Na	10 ⁰	>1	>1
Cu	10 ⁻³	5	5
Ni	10 ⁻³	0,5	0,3
Mo	10 ⁻⁴	3,5	5
V	10 ⁻³	0,3	0,35
Zn	10 ⁻³	30	25
Ag	10 ⁻⁴	1	0,7
Cr	10 ⁻³	≤1	≤1
Pb	10 ⁻³	0,35	<0,3

In the studied samples, 19 mineral compounds were found that were classified as macro-and micro elements (table 2). High content of macroelements of magnesium, calcium, potassium and microelements of silicon and boron was noted.

Conclusions. A comparative assessment of the chemical composition of rice and ground rice for the production of ethyl alcohol was carried out. It was found that the composition of rice and ground rice contains more starch. The analysis performed to identify the chemical composition of rice and ground rice showed the presence of 19 mineral compounds related to macro-and micro elements.

REFERENCES

- [1] Maximova E.M. Development of a complex resource-saving ethanol technology based on targeted changes in the rheological characteristics of grain. Dissertation, 2001. P. 4-5.
- [2] Smagulova Zh.B. Assessment of the potential for clusterization of the rice industry in Kazakhstan // Bulletin of the Astrakhan state technical University. Series: Economics. 2017. N 4. P. 92-98.

- [3] Maximova E.M. Development of complex resource-saving ethanol technology based on targeted changes in the rheological characteristics of grain. Dissertation, 2001. P. 4-5.
- [4] Alekseev V.P., Grunin E.A. Quality of rectified alcohol // Production of alcohol and alcoholic beverages. 2001. N 1. P. 34-35.
- [5] Yarinin S.V. About the possibilities of complex processing of wheat at the enterprises of the alcohol industry // Distillery and wine production. 2000. 9. P. 11-12.
- [6] Dudikova G.N., Kuznetsova E.S. Study of the influence of the morphological state of alcoholic yeast races when grown on various substrates on the main technological properties // Biotechnology. Theory and practice. 2009. N 1. P. 76-77.
- [7] Khurum Kh.D. Effectiveness of microelements in the system of rice crop rotation fertilization in Kuban conditions: Dis. ... doctor of agricultural sciences. Persianovsky, 2009. P. 5-7.
- [8] Sernov L.N. Elements of experimental pharmacology / Sernov L. N., Gatsura V. V. M., 2000. N 1. P. 352
- [9] Element composition of leaves and flowers of *Pentaphylloidesfruticosa* (L.) (L.) O. Schwarz of various ecotypes grown in Novosibirsk / E. p. Khramova [et al.] // Plant resources. 2002. Vol. 38, Issue 2. P. 85-92.
- [10] Kolomiets N.E. Evaluation of the prospects of some types of medicinal plant raw materials from the point of view of their ecological purity raw's // 2004. N 4. P. 25-28.
- [11] State Pharmacopoeia of the Republic of Kazakhstan, edition I. Methods of pharmacognosy. M.: Astana, 2008. P. 226.
- [12] Kamysbayeva A.K., Azimbayeva G.E., Kishibayev K.O. Determination of inulin and pectin substances in plants belonging to the ASTERACEAE family // Chemical journal of Kazakhstan. 2020. N 1(69). P. 205-213.
- [13] Methods for determining proteins in food products, Guidelines for performing laboratory work on the course "Technology of food production". Saratov 2009. P. 5-6.
- [14] Zayats. N.I. Organization and technology of tests "Laboratory practice". Minsk, 2010. P. 68-69.
- [15] Antsupova T.P., Endonova G.B. Methods of analysis of biologically active substances. Ulan-Ude, 2017. P. 33-35.

Резюме

*Г. Е. Азимбаева, А. К. Камысбаева, Н. О. Мырзахметова,
Б. М. Изтелеу, М. С. Әбдікерім, К. С. Смаилова*

КҮРІШ ЖӘНЕ КҮРІШ АУСАҒЫНЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ҚҰРАМЫН САЛЫСТЫРМАЛЫ ТҮРДЕ ЗЕРТТЕУ

Мақалада этил спиртіні алу үшін Қазақстанда өсетін күріш және күріш аусағының химиялық құрамы зерттелген. Күріш және күріш аусағының биохимиялық құрамы және макро-микро элементтер мөлшерін зерттеу нәтижелері көрсетілген. Сонымен қатар күріш аусағынан этил спиртіні алу мүмкіндіктері қарастырылған. Спирт және ұшқыш заттардың мөлшері биотехнологиялық өңдеу кезінде қолданылатын ферментті препараттың сипаттамасына, шикізат көмірсулар кешенінің күйіне және оны ашытуға дайындау тәсілдеріне байланысты екені анықталған.

Түйін сөздер: этил спирті, күріш, күріш аусағы, биохимиялық құрам, макро-микро элементтер.

Резюме

*Г. Е. Азимбаева, А. К. Камысбаева, Н. О. Мырзахметова,
Б. М. Изтелеу, М. С. Әбдікерім, К. С. Смаилова*

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РИСА
И РИСОВОЙ СЕЧКИ**

В статье изучен химический состав риса и рисовой сечки произрастающие в Казахстане для получения этилового спирта. Приведены результаты анализа исследования биохимического состава и содержание макро- и микро элементов в составе риса и рисовой сечки. А также рассмотрены возможности получения этилового спирта из рисовой сечки. Установлено, что накопление спирта и летучих примесей зависит от характеристик применяемого на стадии биотехнологической обработки ферментного препарата, состояния углеводного комплекса сырья и способов подготовки его к сбраживанию.

Ключевые слова: этиловый спирт, рис, рисовая сечка, биохимический состав, макро- и микроэлементы.

Н. С. МУРЗАКАСЫМОВА¹, Н. А. БЕКТЕНОВ¹, М. А. ГАВРИЛЕНКО²

¹Казахский национальный педагогический университет им. Абая,
Алматы, Республика Казахстан;

²Научно-исследовательский технический университет, Томск, Россия

СОРБЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ: ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Аннотация. Редкоземельные металлы (РЗМ) привлекли значительное внимание благодаря их уникальным свойствам и их использованию в спектре промышленного применения.

Редкоземельные металлы широко используются в химическом машиностроении, атомной промышленности, металлургии, медицине, электронике и компьютерных технологиях благодаря своим уникальным свойствам. Для удовлетворения постоянно растущих потребностей в этих металлах очень важна утилизация продуктов, содержащих редкоземельные металлы, а также их извлечение из сточных вод.

Есть много методов для восстановления редкоземельных металлов, таких как осадки, фильтрация, экстракция растворителем, но эти методы не являются экономически привлекательными.

Методы адсорбции привлекли более широкое внимание из-за своей простоты, высокой эффективности и низкой стоимости.

В статье представлена недавно опубликованная литература, касающаяся удаления редкоземельных металлов различными низкокзатратными адсорбентами.

Ключевые слова: сорбция, адсорбция, техногенные извлечение, модифицирование, изотерма, емкость сорбентов.

Редкоземельная группа состоит из семнадцати металлов и разделена на две категории (редкие и редкоземельные металлы). К первым относятся церий (Ce), лантан (La), неодим (Nd), празеодим (Pr), самарий (Sm) и последние включают гадолиний (Gd), европий (Eu), тербий (Tb), диспрозий (Dy), тулий (Tm), иттербий (Yb), лютеций (Lu), иттрий (Y), гольмий (Ho) и эрбий (Er) [1].

Редкоземельные металлы (РМ) принадлежат к нескольким применяемым группам, которые вносят вклад в важные сектора, такие как люминесцентные лампы, аккумуляторы, лазеры, супермагниты и высокотемпературная сверхпроводимость, хранение информации, сохранение и транспортировка энергии, из-за их разнообразных химических, электрических, металлургических, магнитных, оптических, и каталитических свойств [2].

Китай, (США) и Австралия являются ведущими производителями РЗМ, на долю Китая приходится 90% мирового производства [3].

Кроме того, радиоактивные отходы водной ядерной промышленности состоят из различных токсичных загрязнителей, в том числе долгоживущих радиотоксичных трехвалентных актинидов [4]. Трехвалентные актиниды имеют высокую радиотоксичность и их нелегко использовать в лабораторных условиях. [5].

В последние годы РЗМ высокой чистоты и их соединения привлекли значительное внимание [6,7]. Есть много методов, которые применяются для того, чтобы отделить, очистить и сконцентрировать РЗМ, такие как сорбция, экстракция, химическое осаждение и ионный обмен [8]. Среди них сорбция признана как один из наиболее перспективных методов, благодаря своей простоте, высокой эффективности и доступности [2,9–25]. Существуют различные сорбирующие материалы (природные и модифицированные), используемые для удаления РЗМ из водных растворов, таких как гранулированный гибридный [26] карбонизированные полидопаминовые нанолуглеродные оболочки [27], модифицированные красные глины [12], функционализированные цистеином магнитные частицы на основе хитозана [11], частицы силикагеля, модифицированные группами дигликольаминовой кислоты [9], морские отложения [28] и биополимерные микрокапсулы [29]. Но после детального просмотра литературы была опубликована только старая обзорная статья об использовании биосорбентов для сорбций РЗМ [30].

Основная цель литературного обзора - представить недавний прогресс в сорбции РЗМ различными сорбентами. Для этого только недавние исследования широко обсуждались с точки зрения сорбции. Емкость, изотерма, кинетические модели и термодинамические аспекты.

Равновесное моделирование. Для того, чтобы установить модель для удаления редкоземельных металлов из водных сред, имеют важное значение изотерма, кинетика, десорбция и термодинамические исследования (таблица 1). Изотерма с модели сорбции широко используется для предоставления информации о количестве адсорбированного иона определенным адсорбентом и о взаимодействии сорбентов и сорбата [36]. В статье [37] изучали использование двух, трех, четырех и пяти параметров изотерм моделей и пришли к выводу, что из параметров модели изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха лучше всего подходят. Изотерма Ленгмюра предполагает, что все связывающие сайты имеют одинаковое сродство к сорбату, что приводит к образованию монослой сорбированных молекул (насыщение адсорбента). Изотерма Фрейндлиха описывает сорбцию на гетерогенных поверхностях, которые обеспечивают сайты сорбции различной эффективности, а также с помощью в этой изотермической модели сорбент не будет насыщенным. Кинетическое исследование является полезным инструментом для поиска оптимальных условий полномасштабный адсорбционный процесс [38]. Кинетическое моделирование раскрывает механизм адсорбции и потенциальных шагов регулирования скорости, таких, как масса транспортные или химические реакционные процессы [38,39].

Стоит отметить, что вышеуказанные модели включают в себе все этапы сорбции (то есть диффузия в пленке, сорбция и диффузия внутри частиц); причина, почему они называются псевдомоделями. Таким образом, они не в состоянии идентифицировать сорбционный механизм [40]. Для этого многие исследователи используют диффузию модели для интерпретации кинетических данных, такие, как модель Вебера-Морриса [41] (или модель внутрочас-

Таблица 1 – Изотермы, кинетика и термодинамические уравнения

Выражение	Форма уравнения	Графика	Параметры
1	2	3	4
Нелинейный Ленгмюр [31]	$q_e = q_m \frac{b_l C_e}{1 + b_l C_e}$	–	q_m (мг/г): адсорбционная емкость насыщенного моно-слоя b_l (л/мг): постоянная, связанная с энергией сорбции и константой равновесия
Линейный Ленгмюр-1	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{b_l q_m}$	$\frac{C_e}{q_e} VS. C_e$	
Линейный Ленгмюр-2	$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{b_l q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e} VS. \frac{1}{C_e}$	
Линейный Ленгмюр-3	$q_e = q_m - \left(\frac{1}{b_l} \right) \frac{q_e}{C_e}$	$q_e VS. \frac{q_e}{C_e}$	
Линейный Ленгмюр-4	$\frac{q_e}{C_e} = b_l q_m - b_l q_e$	$\frac{q_e}{C_e} VS. q_e$	
Нелинейный Фрейндлих [32]	$q_e = K_F C_e^{1/n}$		K_F : константа, связанная с адсорбционной емкостью или сорбционным равновесием n : постоянная, связанная с интенсивностью адсорбции или степенью благоприятности адсорбция
Линейный Фрейндлих	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e VS. \ln C_e$	
Нелинейная кинетика псевдо-первого порядка	$q_t = q_e (1 - \exp^{-K_1 t})$	–	q_t (мг/г): количество, адсорбированное в момент времени t (мин) k_1 (мин ⁻¹): константа скорости псевдо-первого порядка
Линейная кинетика псевдо-первого порядка [33]	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$	$\ln(q_e - q_t) VS. t$	
Нелинейная кинетика псевдо-второго порядка [34]	$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t}$	–	q_t (мг/г): количество, адсорбированное в момент времени t (мин) k_2 (г/мг мин): константа скорости псевдо-второго порядка
Линейная кинетика псевдо-второго порядка [35]	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{t}{q_t} VS. t$	

<i>Продолжение таблицы 1</i>			
1	2	3	4
Гиббс	$\Delta G^0 = -RT \ln b_L^a$ <p style="text-align: center;">Or</p> $\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{q_e^b}{C_e} \right)$ $\Delta G^0 = -RT \ln K^e$ $\Delta G^0 = -RT \ln K_0^d$	–	Изменение свободной энергии
Вант Хофф	$\ln(b_L) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$ <p style="text-align: center;">Or</p> $\ln \left(\frac{q_e}{C_e} \right) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$ $\ln(K) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$ $\ln(K_0) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$	$\ln(b_L) \text{ VS. } \frac{1}{T}$ <p style="text-align: center;">Or</p> $\ln \left(\frac{q_e}{C_e} \right) \text{ VS. } \frac{1}{T}$ <p style="text-align: center;">Or</p> $\ln(K) \text{ VS. } \frac{1}{T}$ $\ln(K_0) \text{ VS. } \frac{1}{T}$	Изменение энтальпии Изменение энтропии
Клаузиус Клапейрон	ΔH^0 $= \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \left(\frac{\ln C_{e1}}{\ln C_{e2}} \right)$	–	Изменение энтальпии

точной диффузии) и модель Бойда [42]. Исследования сорбции необходимы для восстановления РЗМ, и они также предоставят информацию о механизме сорбции. Дистиллированная вода может сорбировать РЗМ, которые не сильно связаны (ограничены) на поверхность сорбентов, они физически сорбируются и поэтому легко высвобождаются в водный раствор [43]. Как правило, РЗМ при низких значениях pH находятся в ионной форме с положительным зарядом, а при более высоких значениях pH начинаются осажаться в виде гидроксида (предел, от которого металл образует металл-(ОН)₃, зависит от РЗМ) [5]. Исходя из того, что РЗМ имеют положительный заряд при низких значениях pH, использование HCl и HNO₃, растворов направлены на увеличение концентрации протонов. H⁺ может извлечь легче положительно заряженные РЗМ, что приводит к сорбции сорбированных РЗМ по ионообменному механизму [44–47]. ЭДТА является распространенным хелатором, который может извлекать РЗМ, которые сорбируются на сорбентах путем комплексообразования [48,49]. Термодинамический параметр предоставляет дополнительную информацию о природных энергетических изменениях, связанных с процессом сорбции. Наиболее распространенные уравнения, которые связаны с такими термодинамическими параметрами, как изменение свободной энергии (ΔG^0), энтальпии (ΔH^0) и энтропии (ΔS^0) [50]. Объемы и термодинамические результаты приведены в таблице 2.

Сорбция РЗМ различными адсорбентами

Сорбция Ce^{3+} , Dy^{3+} и Nd^{3+} . Способность гранулированных привитых гидрогелевых композитов, кожуры грейпфрута, модифицированные биогидрогели, растительные и животные материалы для адсорбции Ce^{3+} , было исследовано несколькими исследователями [26,51–53]. Патентные эксперименты и максимальная сорбционная емкость были найдены при pH 4–7 [26], 5 [51,52] и 6 [52,53]. Сорбционное равновесие было достигнуто в 40 [26], 60 [51,53], 80 [53], 240 [52] и 360 мин [52]. Кинетические исследования показали, что внутрочастичная диффузия и пленочная диффузия влияют на процесс сорбции [53]. ИК-Фурье-анализ показал, что карбоксил и гидроксил участвовал в процессе адсорбции [51]. После пяти адсорбционно-десорбционных циклов средняя эффективность десорбции поддерживается на уровне 95%, что говорит о хорошей возможности повторного использования привитых гранул гидрогелевых композитов [26].

Окисленные многослойные углеродные нанотрубки были использованы для изучения поглощения Dy^{3+} из водных сред [54]. Максимальная сорбционная емкость найдена при pH 5-6. Эксперименты по сорбции проводились путем изменения раствора pH и при pH 1,5 было обнаружено, что удаление составляет приблизительно 70%, в то время как при pH 5,0 сорбции не наблюдалась.

Магнитный нано-гидроксиапатит использован в качестве нового сорбента для поглощения Nd^{3+} [70]. Оптимальная сорбция при pH 5,0. Основными механизмами были химическая сорбция и ионный обмен. Исследования проводились с использованием растворов HCl и NaOH. Концентрация 0,5 моль / л обеспечивает самый высокий процент сорбции (98%). После трех циклов адсорбции-десорбции существенных изменений нет о сорбированном Nd^{3+} .

Сорбция Nd^{3+} на мочевины на основе диоксида кремния -формальдегид ($\text{SiO}_2/\text{УФ}$), пропитанная фосфорорганическим экстрагирующим композиционным материалом, была также протестирована А.Насер и соавт. [61]. Равновесие достигнуто в 120 мин. Обнаружено, что сорбция увеличивается при pH от 1 до 6. Повышение температуры от 25 до 50 °C привело к улучшению возможность удаления.

Кальций альгинат (ALG) и гибрид альгината кальция с поли глутаминовой кислотой гели (ALG-PGA) были удовлетворительно исследованы на адсорбцию Nd^{3+} [69]. По сравнению с ALG, адсорбент ALG-PGA оказался сильнее и показана более высокая адсорбционная способность ($\text{ALG-}q_{\text{max}} = 194,73$ мг / г, $\text{ALG-PGA-}q_{\text{max}} = 238$ мг / г). Кинетические эксперименты выявили равновесное время для обоих сорбентов и это было достигнуто за 6 ч.

Исследования проводились с использованием 0,01-2 моль/л HCl и результаты показали, что 0,1 моль / л достаточно для сорбции 99% Nd^{3+} в пределах 20 мин.

Альгинатное сырье в сочетании с двумя различными источниками кремнезема (тетраметилортосиликат-ТМОС и коммерческий порошок кремнезема М600) для производства микросфер альгинат-ТМОС и альгинат-диоксид кремния М600 исследовали на предмет удаления Nd^{3+} [77]. Максимальная адсорбция наблюдается при рН 5-6 и абсолютное адсорбированное количество Nd^{3+} имеет следующую последовательность: альгинат-М600 (влажный), N-альгинат-М600 (сухой) N альгинат-ТМОС. Одним из возможных объяснений является то, что доля органического (функционального) материала выше в микросферах альгинат-М600. Стоит отметить, что в альгинате-М600 более высокая масса. Соотношение состоит из кварцевого материала. На основании доли функциональных альгинатного материала, относительное адсорбированное количество Nd^{3+} было выше для альгинат-ТМОС, вероятно, из-за более высокой удельной площади альгината- ТМОС ($216,1 \text{ м}^2 / \text{г}$) по сравнению с микросферами альгинат-диоксид кремния М600 ($4,6 \text{ м}^2 / \text{г}$), соответственно. По сравнению с мокрыми микрошариками, высушенная на воздухе микросферы альгинат-диоксид кремния М600 имели более низкую адсорбционную способность к тому, что во время сухого процесса микросферы сокращаются, таким образом, ингибирован процесс адсорбции,

Адсорбция La^{3+} . Поглощение La^{3+} гидроксипатитом из водного раствора проверено Гранадос-Корреа и соавт. [63]. Адсорбция оказалась быстрой и равновесие достигнуто в течение 20-30 мин. Изотерм исследование показал многопользовательскую и кооперативную адсорбцию.

Биосорбенты, полученные от животных (панцирь крабов, панцирь креветок, рыба, яичная скорлупа) от растения (опилки ниима, кукурузный стиль, ананасовая корона, апельсиновой кожуры) материалы были использованы для удаления La^{3+} [64, 65]. Максимальную адсорбцию оценивали при оптимальных условиях, таких, как рН-6, и время контакта 3 ч (растительные материалы) и 4 ч (животные материалы).

Максимальная адсорбция была найдена при 50°C . По изотермическим исследованиям показана однородность и гетерогенный адсорбционный характер рыбьей чешуи и опилок. Анализ ИК-Фурье показал, что в процессе адсорбции приняли участие функциональные группы, такие как амид, амины, алкины.

Кожура грейпфрута использована в качестве нового биосорбента для дезактивации La^{3+} из воды [51]. По лабораторными данными оптимальная адсорбция получена при рН 5,0. Равновесие было достигнуто в течение 60 мин. ИК-спектры показывают, что карбоксил и гидроксильные функциональные группы участвуют в процессе удаления.

Бирунги и Чирвой также исследовали удаление La^{3+} пресноводными водорослями (*Stichococcus bacillaris*, *Desmodesmus multivariabilis*, *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus acuminatus*, *Chloroidium saccharophilum* и *Chlamydomonas reinhardtii*) [67]. *Desmodesmus multivariabilis* дал высокую адсорбционную способность и высокое сродство. В случае *Desmodesmus multiva-*

riabili, 0,1 M HNO₃ показал самое высокое восстановление до 99,63%, в то время как *Stichococcus bacillaris* представлен самым низким.

Окисленные многослойные углеродные нанотрубки были исследованы на удаление La³⁺ [54]. Максимальная адсорбция обнаружена при pH 5–6 и оптимальной адсорбционной дозировка составила 1 г / л. Исследования десорбции проводились путем изменения значения pH и максимальная десорбция была получена при pH 1,5 (приблизительно 65%) в то время как при pH 5,0 извлечения металла не наблюдалось.

Пакетные эксперименты адсорбции применялись для изучения поглощения La³⁺ из гранулированных привитых гидрогелевых композитов (различные соотношения акриловая кислота / аттапульгит) [26]. Максимальная адсорбционная емкость наблюдалась при соотношении акриловая кислота / аттапульгит составил 20: 1. Кинетические исследования показали, что 40 мин и при pH 3–7 было достаточно для уравнивания.

Таблица 2 – Перечень моделей для изотерм адсорбции и кинетики адсорбции РЗМ на различных материалах

Адсорбенты	РЗМ	Изо-терма модели	Кинети-ческий модели	Макси-мальная адсорбция емкость (мг/г)	Лите-рату-ра
1	2	3	4	5	6
Кожура грейпфрута	Ce ³⁺	L	Ps2	159,30	[51]
Гранулированные привитые гидрогелевые композиты	Ce ³⁺	L	Ps2	169,49-243,9	[26]
Раковина краба	Ce ³⁺	L	–	90,9	[52]
Панцирь креветок	Ce ³⁺	F	–	1000	[52]
Рыбья чешуя	Ce ³⁺	L	–	200	[52]
Яичная скорлупа	Ce ³⁺	L	–	166,6	[52]
Кукурузный стиль	Ce ³⁺	L	–	250	[52]
Ананасовая корона	Ce ³⁺	L	–	142,8	[52]
апельсиновая корка	Ce ³⁺	L	–	71,4	[52]
Ниим опилок	Ce ³⁺	L	–	200	[52]
Биогидрогель, модифициро-ванный спорополленином	Ce ³⁺	L	Ps2	333,3	[53]
Биогидрогель, модифициро-ванный ксиланом	Ce ³⁺	F	Ps2	200	[53]
ЭДТА-β-циклодекстрин	Ce ³⁺	L	Ps2	50,16	[2]
Окисленные многослойные углеродные нанотрубки	Dy ³⁺	F	Ps2	78,12	[54]
Солод потраченный рулетками	Eu ³⁺	L	Ps2	156	[55]
Активированный уголь	Eu ³⁺	L	E	86	[55]
Сырые кактусовые волокна	Eu ³⁺	L	Ps1	0,16 ^a	[56]

Продолжение таблицы 2					
1	2	3	4	5	6
Модифицированные кактусовые волокна (фосфорилированные)	Eu ³⁺	L	Ps1	0,045 ^a	[56]
Модифицированные кактусовые волокна (с покрытием MnO ₂)	Eu ³⁺	L	Ps1	0,46 ^a	[56]
Крабовые раковины	Eu ³⁺	L	Ps2	3,238	[57]
Хитозан наночастиц	Eu ³⁺	L	Ps2	114,9	[57]
Графен оксид	Eu ³⁺	L	Ps2	142,8	[58]
Сульфированный оксид графена	Eu ³⁺	L	Ps2	125,0	[58]
SBA-15 мезопористые кремнеземы, функционализированные N-пропил салицилальдимином	Eu ³⁺	L, F	Ps2	5,1	[59]
SBA-15 мезопористые кремнеземы, функционализированные этилендиаминпропилсалицилальдимином	Eu ³⁺	L	Ps2	15,6	[59]
Fe ₃ O ₄ @ циклодекстриновый магнитный композит (pH = 3,5)	Eu ³⁺	L	Ps2	5,03×10 ^{-5b} (моль/г)	[60]
Fe ₃ O ₄ @ циклодекстриновый магнитный композит (pH = 5,0)	Eu ³⁺	L	Ps2	8,35×10 ^{-5b} (моль/г)	[60]
SiO ₂	Eu ³⁺	–	–	0,12 ^e	[61]
SiO ₂ / UF композитный материал	Eu ³⁺	–	–	0,23 ^e	[61]
SiO ₂ /UF пропитанный фосфор-органическим экстрагентом	Eu ³⁺	–	Ps2	3,1 ^e	[61]
ЭДТА-β-циклодекстрин	Eu ³⁺	L	Ps2	55,62	[2]
Костный порошок	Eu ³⁺	L	–	12,7	[62]
гидроксиапатит	Eu ³⁺	F	Ps2	0,25 ^d	[63]
гидроксиапатит	La ³⁺	F	Ps2	0,94 ^d	[63]
Раковина краба	La ³⁺	F	–	90,9	[64]
Панцирь креветок	La ³⁺	F	–	200	[64]
Яичная скорлупа	La ³⁺	F	–	100	[64]
Кукурузный стиль	La ³⁺	F	–	76,9	[64]
Ананасовая корона	La ³⁺	F	–	100	[64]
апельсиновая корка	La ³⁺	F	–	125	[64]
Рыбья чешуя	La ³⁺	L	Ps1	250	[65]
Ниим опилок	La ³⁺	F	Ps1	16606	[65]
Кожура грейпфрута	La ³⁺	L	Ps2	171,20	[51]
<i>Pleurotus ostreatus</i> плодовые тела	La ³⁺	L	–	54,54	[66]
Окисленные многослойные углеродные нанотрубки	La ³⁺	F	Ps2	99,01	[54]
<i>Stichococcus bacillaris</i>	La ³⁺	L	Ps2	51,02	[67]
<i>Desmodesmus multivariabilis</i>	La ³⁺	L	Ps2	100	[67]

Продолжение таблицы 2					
1	2	3	4	5	6
<i>Chlorella vulgaris</i>	La ³⁺	L	Ps2	74,60	[67]
<i>Scenedesmus acuminatus</i>	La ³⁺	L	Ps2	111,1	[67]
<i>Chloroidium saccharophilum</i>	La ³⁺	L	Ps2	129,87	[67]
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	La ³⁺	L	Ps2	142,86	[67]
Гранулированные привитые гидрогелевые композиты	La ³⁺	L	Ps2	256,41-333,33	[26]
ЭДТА-β-циклодекстрин	La ³⁺	L	Ps2	47,78	[2]
Костный порошок	La ³⁺	L	–	8,70	[62]
Поверхностно-модифицированные наночастицы мезопористого кремнезема (двух ступенчатые) (MNSP-N-1)	Gd ³⁺	L	Ps2	56,22	[68]
Поверхностно-модифицированные наночастицы мезопористого кремнезема (одна ступенчатые) (MNSP-N-2)	Gd ³⁺	L	Ps2	85,38	[68]
Кальций альгинат	Nd ³⁺	L	Ps2	194,73	[69]
Кальций альгинат-поли-глутаминовая кислота гибридные гели	Nd ³⁺	L	Ps2	238,00	[69]
SiO ₂	Nd ³⁺	–	–	0,1 ^e	[61]
SiO ₂ / UF композитный материал	Nd ³⁺	–	–	0,18 ^e	[61]
SiO ₂ / UF пропитанный фосфор-органическим экстрагентом	Nd ³⁺	–	Ps2	2,8 ^e	[61]
Костный порошок	Nd ³⁺	L	–	10,9	[62]
Магнитный нано-гидроксиапатит	Nd ³⁺	L	Ps2	323	[70]
Магнитный нано-гидроксиапатит	Sm ³⁺	L	Ps2	370	[70]
Активированные биочары из волокон кактуса (pH = 3,0)	Sm ³⁺	L	Ps1	90	[71]
Активированные биочары из волокон кактуса (pH = 6,5)	Sm ³⁺	L	Ps1	350	[71]
Зеленые водоросли (<i>Ulva lactuca</i>)	Pr ³⁺	L, J, RP, S, T, K, RPZ, FS, H, KC, B	–	69,75	[72]
<i>Free Sargassum wightii</i> (бурые водоросли)	Pr ³⁺	L, F, S	Ps1	131,4	[73]
Полисульфон иммобилизован <i>Sargassum Wightii</i>	Pr ³⁺	L, F, S	Ps2	111,2	[73]
<i>Free Turbinaria conoides</i> (бурые водоросли)	Pr ³⁺	L, F, S	Ps1	146,4	[73]
Турбинария коноиды, иммобилизованные полисульфоном	Pr ³⁺	L, F, S	Ps2	119,5	[73]
Раковина краба	Pr ³⁺	L	Ps1	66,60	[74]

Окончание таблицы 2					
1	2	3	4	5	6
Апельсиновая корка	Pr ³⁺	L	Ps2	58,80	[74]
Лизин-функционализированный мезопористый материал (Fmoc-SBA-15)	Sc ³⁺	F	Ps2	30,51	[75]
Модифицированный NaOH <i>Pleurotus ostreatus</i>	Y ³⁺	L	Ps2	45,45	[76]
<p>L – Ленгмюра; F – Фрейндлих; S – Sips; J – Джованович; RP – Редлих-Петерсон; Т – Тос; К – Хан; РПЗ – Радке-Prausnitz; FS – Fritz-Schlunder; Н – Хилл; КС – Koble-Корриган; В – Baudu; FS – Fritz-Schlunder; Ps1 – псевдо-кинетическая модель первого порядка; Ps2 – псевдо-кинетическая модель второго порядка; E-Elovich.</p> <p>^aQ_{max} в (моль/кг), полученных из периодических исследований.</p> <p>^bQ_{max} в (моль/г), полученных из изотермических исследований.</p> <p>^cQ_e (exp) в мэкв/г, полученное из периодических исследований.</p> <p>^dQ_e (exp) в мг/г, полученное в результате кинетических исследований.</p>					

Пять адсорбционно-десорбционных циклов проводили с использованием 0,5 моль / л HCl в качестве десорбционного элюента. В пяти циклах средняя эффективность десорбции поддерживалась на уровне 95%. Более того, отмечается, что после 2 и 3-го цикла адсорбционная емкость был увеличен, указывая, что во время процесса регенерации новые активные адсорбционные сайты могли быть созданы. Наоборот, после 3-го цикла, поглощающая способность была немного уменьшена. *Pleurotus ostreatus basidiocarps* были также исследованы для удаления La³⁺ [66]. Оптимальные условия адсорбции возникали при pH 6 - 8, дозировка адсорбента 0,5 г / л, 6,8 и температура 40° С. Десорбционные эксперименты показали, что 0,1 М раствора HNO₃ было достаточно для достижения 96,89% десорбции ионов La³⁺.

Адсорбция Pr³⁺, Sm³⁺, Y³⁺, Sc³⁺ и Gd³⁺. Удаление Pr³⁺ из водных растворов бурыми водорослями (свободные и иммобилизованные с использованием полисульфоновые матрицы) [73], зеленые водоросли [72] и другие биоотходы (апельсиновая кожура и крабовая оболочка) [74] были тщательно изучены. Во всех случаях было установлено, что pH играет значительную роль. Роль в процессе адсорбции и оптимальной адсорбции при pH 5,0. ИК-Фурье выявил значительные изменения в спиртах и кетонах функциональные группы в раковине краба и апельсиновой кожуре, соответственно, с указанием убедительные доказательства участия этих групп в сорбции Pr³⁺ [74]. Что касается времени контакта, было установлено, что 240 мин для иммобилизованных биомассы морских водорослей и 90 мин для бесплатных биомасс морских водорослей, были достаточно для достижения равновесия [73]. Процент десорбции 99,1% было достигнуто с помощью 0,1 моль / л HCl для всех морских водорослей (бесплатно и иммобилизован), что говорит о хорошей возможности повторного использования адсорбентов. Тем не менее, при воздействии кислой среды потеря биомассы для свободных морских водорослей наблюдалось, когда иммобилизованные водоросли были стабильны и даже

после десять циклов (потеря массы составила 3,7% в конце 10 циклов) [73]. Варшини и др. [74] сообщили, что изученные биоматериалы (апельсиновая кожура и раковины крабов) выполнены удовлетворительно многократной до 7 циклов.

Из волокон кактуса были исследованы на предмет удаления Sm^{3+} [70,71]. Оптимальное удаление было отмечено при pH 5,5 [70] и 7 [71]. Система была уравновешена через 150 мин [70]. В результате повышение температуры с 20 до 50 °С повышается адсорбция [70]. ИК-Фурье измерения продемонстрировали формирование внутрисферных комплексов Sm^{3+} на поверхности биочара [71].

Хусейн и Десоки [76] исследовали использование модифицированного (с NaOH) *Pleurotus ostreatus* для адсорбции Y^{3+} . Оптимальная адсорбция было при pH 7,0, при 50° С, при 30-минутном контакте время и скорость перемешивания 175 об / мин. Высокий процент восстановления (94,89%) адсорбированного Y^{3+} достигали с помощью 0,1 моль/л HCl. Новый функционализированный лизином мезопористый материал (Fmoc-SBA-15) был изготовлен Ж.Ма и соавторами [75] и проверено на его способность удалять Sc^{3+} . Адсорбция Sc^{3+} была увеличена в течение первых 10 мин. до достижения равновесия.

Адсорбция Gd^{3+} мезопористым кремнеземом гибридных материалов была исследована Женг и соавт. [68]. Было обнаружено, что адсорбция является быстрой в первые 60 мин и равновесие было достигнуто в течение 2–4 ч. Среди испытанных адсорбентов, материал синтезирован одностадийным методом (напрямую модифицированный гибридный материал), сокращенно обозначенный как MSNP-N-2, показал самую высокую адсорбционную емкость. После 5 адсорбционно-десорбционных циклов можно предположить что MSNP-N-2 может быть перспективным адсорбентом с высокой химической стабильностью.

Адсорбция Eu^{3+} . Солод отработанных рулетов использовался в качестве перспективного адсорбента для удаления Eu^{3+} [55]. Максимальная адсорбция при pH 4,5. Однако адсорбция не исследовалась при более высоких значениях pH чем 4,5 во избежание осаждения металла $\text{Eu}(\text{OH})_3$. Удаление Eu^{3+} оказался быстрым, и 60 мин было достаточно достичь равновесия.

М. Продромой и А. Пашалидис [56] исследовали способность необработанных и обработанных волокон кактуса (фосфорилированные и покрытые MnO_2) для адсорбции Eu^{3+} . Необработанный материал показал максимальную адсорбционную способность при pH 4,0, а модифицированный материалы показали лучшую производительность при pH 6,0. Высочайшая адсорбционная емкость наблюдалась у покрытых MnO_2 волокон кактуса.

Удаление Eu^{3+} гидроксипатитом также исследовали Гранадос-Корреа 2013 г. [63]. Что касается времени контакта, 20–30 мин были достаточно, чтобы достичь равновесия.

Тип адсорбции. Изучены наночастиц хитозана и раковин крабов за их адсорбционные свойства для удаления Eu^{3+} из воды [57]. Адсорбция была

быстрой в первые 15 мин, и равновесие достиг в 60 мин. Кинетические данные показали, что внутримолекулярная диффузия не единственный шаг, ограничивающий скорость. Было обнаружено, что pH влияет на емкость удаления и оптимальная адсорбция была достигнута при pH 3,0. Адсорбционная способность наночастиц хитозана составляла намного выше, чем емкость частиц крабовых раковин, что указывает на превосходство и пригодность наночастиц хитозана в процессе адсорбции.

Яо и соавт. [58] исследовали использование сульфированного оксида графена и необработанный оксид графена для адсорбции Eu^{3+} . Необработанный оксид графена показал лучшую поглощающую способность благодаря наличию большего количества кислорода функциональной группы. Изoeлектрическая точка необработанного оксида графена и сульфированный графен оксид составили 2,06 и 1,87 соответственно максимальная адсорбция была получена при pH 9,0, возможно, из-за осадков Eu^{3+} в виде $\text{Eu}(\text{OH})_3$ (s). Адсорбция Eu^{3+} на сырье оксид графена и сульфированный оксид графена могут быть адекватно установлены двумя внутренними сферическими поверхностными комплексами, такими как SO Eu^{2+} и $(\text{SO})_2\text{Eu}(\text{OH})_2$.

Таблица 3 – Список термодинамических параметров для адсорбции РЗМ на разных материалах

Адсорбент	РЗМ	T	ΔG^0 (кДж/ моль)	ΔH^0 (кДж/ моль)	ΔS^0 (кДж/ моль К)	Ссылки
1	2	3	4	5	6	7
Биогидрогель, модифицированный спорополленином	Ce^{3+}	293	-0,1	17,48	0,060	[53]
		303	-0,7			
		313	-1,3			
Биогидрогель, модифицированный ксиланом	Ce^{3+}	293	-0,93	18,72	0,067	[53]
		303	-1,58			
		313	-2,25			
Кожура грейпфрута	Ce^{3+}	293	-19,32	39,09	0,199	[51]
		303	-21,32			
		313	-23,31			
		323	-25,30			
Сырые кактусовые волокна	Eu^{3+}	283	-28,5	39,7	0,237	[56]
		298	-31,1			
		313	-32,0			
		323	-33,0			
		333	-34,4			
Модифицированные кактусовые волокна (фосфорилированные)	Eu^{3+}	283	-31,8	80,9	0,397	[56]
		298	-38,2			
		313	-40,5			
		323	-42,5			
		333	-44,5			

Продолжение таблицы 3						
1	2	3	4	5	6	7
Модифицированные кактусовые волокна (с покрытием MnO ₂)	Eu ³⁺	283	-22,7	73,6	0,342	[56]
		298	-29,5			
		313	-32,3			
		323	-35,4			
		333	-38,4			
SBA-15 мезопористые кремнеземы, функционализированные N-пропил салицилальдимином	Eu ³⁺	298	-6,5	40,4	0,157	[59]
SBA-15 мезопористые кремнеземы, функционализированные этилендиаминпропилсалицилальдимином	Eu ³⁺	298	-8,0	34,5	0,143	[59]
Сульфированный оксид графена	Eu ³⁺	293	-23,34	3,733	0,096	[58]
		303	-25,29			
		313	-26,26			
Оксид графена	Eu ³⁺	293	-27,53	33,21	0,200	[58]
		303	-27,66			
		313	-29,82			
SiO ₂ / UF пропитанный фосфорорганическим экстрагентом	Eu ³⁺	298	-1,22	46,89	0,162	[61]
		303	-2,49			
		313	-3,93			
		323	-4,90			
Гидроксиапатит	Eu ³⁺	293	-15,2	34,1	0,17	[63]
		303	-16,9			
		313	-18,5			
		323	-20,2			
Гидроксиапатит	La ³⁺	293	-16,2	5,9	0,08	[63]
		303	-17,0			
		313	-17,8			
		323	-18,5			
Рыбья чешуя	La ³⁺	293	-24,17	13,04	0,038	[65]
		303	-24,55			
		313	-24,93			
		323	-25,31			
Ниим опилок	La ³⁺	293	-25,47	13,75	0,040	[65]
		303	-25,87			
		313	-26,27			
		323	-26,67			
Кожура грейпфрута	La ³⁺	293	-19,88	36,57	0,193	[51]
		303	-21,81			
		313	-23,74			
		323	-25,66			

Окончание таблицы 3						
1	2	3	4	5	6	7
<i>Pleurotus ostreatus</i> плодовые тела	La ³⁺	293	-11,56	6,65	0,039	[66]
		303	-12,00			
		313	-12,44			
		323	-12,75			
		333	-13,14			
SiO ₂ /UF пропитанный фосфор-органическим экстрагентом	Nd ³⁺	298	-1,14	38,27	0,141	[61]
		303	-1,47			
		313	-2,45			
		323	-4,45			
Магнитный нано-гидроксипатит	Nd ³⁺	293, 15	-21,8	87,7	0,374	[70]
		298, 15	-23,6			
		303, 15	-25,5			
		313, 15	-29,2			
		323, 15	-33,0			
Магнитный нано-гидроксипатит	Sm ³⁺	293, 15	-20,1	81,7	0,343	[70]
		298, 15	-21,8			
		303, 15	-23,6			
		313, 15	-27,0			
		323, 15	-30,5			
Модифицированный NaOH <i>Pleurotus ostreatus</i>	Y ³⁺	293	-11,94	7,18	0,040	[76]
		303	-12,35			
		313	-12,75			
		323	-13,07			
		333	-13,56			

Использование Fe₃O₄ и Fe₃O₄ @ циклодекстрин магнитного композита для его способности удалять Eu³⁺ была также исследована Гуо и соавт.[60]. Магнитный композит Fe₃O₄ @ циклодекстрин показал более высокую адсорбционную способность, чем Fe₃O₄. Механизм адсорбции при низких значениях pH был комплексобразование поверхности внутренней сферы. Данные показали, что 180 мин было достаточно для достижения равновесия.

SBA-15 мезопористые кремнеземы, функционализированные N-пропилом салицилальдимин (SBA/SA) и этилендиаминпропилсалицилальдимин (SBA / EnSA) были исследованы для адсорбции Eu³⁺ [59]. Были проведены исследования и результаты показали, что оптимальная адсорбция произошла при pH 4. Увеличение ионной силы (0–1 моль / л KNO₃) не влияет на адсорбционную емкость Eu³⁺. На основании вышеизложенного и с сильным влия-

нием pH в адсорбционной эффективности, доминирующим механизмом, как утверждается, внутрисферное комплексообразование с химическим природой. Исследования повторного использования были выполнены адсорбции - десорбции циклы через 0,1 моль/л HNO_3 и результаты показали, что адсорбенты можно использовать, как минимум, в течение девяти циклов.

Композитный мочевиноформальдегидный (SiO_2/UF) на основе диоксида кремния и SiO_2/UF , пропитанный фосфорорганическим экстрагентом, исследовали для удаления Eu^{3+} из водных растворов [61]. Метод пропитки для повышения адсорбционной способности. Максимальное удаление было найдено при pH 6 и 120 мин было достаточно для достижения равновесия. Повышение температуры от 25 до 50°C вызвало прироста эффективности. Казалось, что процесс сорбции контролируется внутримолекулярными диффузиями.

Многокомпонентные адсорбционные исследования. Модифицированные (формы H и Na) полимерные смолы (гидрогели) сокращенная форма как МПСН и МПСNa, так и кремнеземный композит (SC), были приготовлены для адсорбции La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} и Eu^{3+} [78]. Одним из возможных объяснений является то, что наличие кремнезема дает большие пустые каналы, которые могут способствовать движению РЗМ, опять же, кремнезем также предоставляет активные функциональные группы. Во всех сорбентах впервые адсорбция быстро увеличивалась до достижения равновесия через 3 ч. По поглощению металла оба сорбента следуют порядку: $\text{La}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Eu}^{3+}$ и эти результаты соответствуют электропористости, которая уменьшается от La^{3+} до Eu^{3+} .

Удаление La^{3+} , Ce^{3+} и Eu^{3+} с помощью EDTA- β -циклодекстрина также исследовано Жауо и соавт [2]. Оптимальная адсорбция наблюдалась при pH 4 и равновесие достигается в течение 240 мин. На основании изотермических исследований, процесс удаления оказывается однородной адсорбционной поверхностью. В одиночной системе адсорбция происходит в следующем порядке: $\text{Eu}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \text{La}^{3+}$, тогда как в многокомпонентной системе это выглядит так: $\text{Eu}^{3+} \gg \text{Ce}^{3+} > \text{La}^{3+}$, что свидетельствует о селективности в отношении Eu^{3+} . После 5 адсорбции циклы десорбции с использованием 1M HNO_3 , эффективность регенерации сохраняется на уровне 88,6%, 93,7% и 91,3% для La^{3+} , Ce^{3+} и Eu^{3+} соответственно. Костный порошок также был проверен на его способность адсорбировать Nd^{3+} , Eu^{3+} и La^{3+} из водного раствора [62]. Результаты адсорбции были проанализированы с помощью моделей изотермы Ленгмюра, Фрейндлиха и Редлиха-Петерсона. На основании R^2 данные следовали в следующем порядке: $\text{L} > \text{R} > \text{P} > \text{F}$. В соответствии с максимумом адсорбционная емкость: $\text{Eu}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{La}^{3+}$.

Термодинамические исследования. Общая информация. Как правило, явление адсорбции является спонтанными и экзотермически процесс с уменьшением энтропии [79]. Однако, в некоторых случаях адсорбционно-биосорбционные работы, в которых энтальпия и энтропия положительно предполагает эндотермичность и увеличивающуюся случайность в твердое вещество / раствор системной поверхности в процессе адсорбции [80]. Одно

из возможных объяснений эндотермичности с точки зрения энтальпия адсорбции заключается в том, что когда ионы или молекулы адсорбируются, они теряют часть своей гидратной оболочки. Этот процесс обезвоживания потребляет энергию, которая превышает экзотермичность ионов, прикрепленных к поверхности [43]. Более того, положительные значения ΔS^0 можно объяснить следующим образом: в процессе адсорбции металлов одномолекулярный ион вытесняется и в результате возрастает энтропия [81].

Величина ΔH^0 также может дать представление о типе сорбции. Тепло, выделяемое при физической адсорбции, имеет тот же порядок как теплоту конденсации, т.е. 2,1–20,9 кДж/моль [82-83]. Электростатические аттракционы могут быть в пределах 30–70 кДж / моль.

Энтальпия – энтропийная компенсация. Во всех вышеупомянутых адсорбционных исследованиях авторы без объяснения причин используют один способ (таблица 1) для оценки термодинамических параметров. Термодинамические параметры, полученные из рассмотренных работ, приведены в таблице 3. Во всех случаях общая точка зрения заключается в том, что ΔH^0 и ΔS^0 получены из того же уравнения (1).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1)$$

$$\Delta S^0 = -\left(-\frac{\Delta G^0}{T}\right) - \left(-\frac{\Delta H^0}{T}\right) \quad (2)$$

На основании уравнения (2), график зависимости ΔH^0 от ΔS^0 (рисунок), сильная линейная наблюдалась в связи ($R^2 > 0,914$), которая известна как энтальпия- энтропийная компенсация [80,84–86].

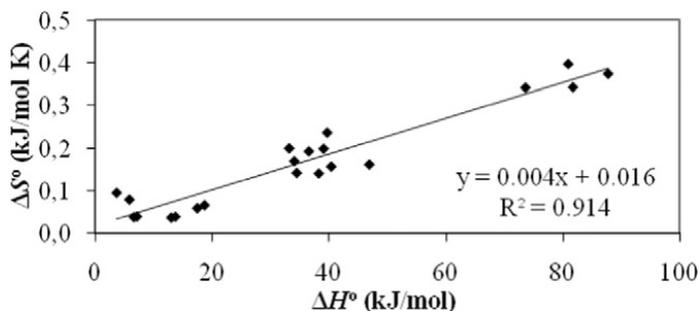


График компенсации энтальпии-энтропии для исследований адсорбентов редкоземельных металлов.

Это явление трудно объяснить, так как результаты пришли из различных исследований с различными экспериментальными условиями. Одним из возможных объяснений является то, что как ΔH^0 , так и ΔS^0 оцениваются из того же уравнения.

Заключение. Процесс адсорбции оказывается многообещающим, эффективным и экономичным способом восстановления редкоземельных

металлов. Обнаружено в процессе адсорбции влияние на время контакта, дозу адсорбента, начальную концентрацию, pH раствора и температуру. Среди проверенных изотермических и кинетических процессах были найдены модели Ленгмюра. Будущая работа должна быть ориентирована на применение адсорбентов на восстановление РЗМ из реальных сточных вод. Более того, периодические подходы к равновесию должны сопровождаться исследованиями колонок для лучшего понимания механизма и поведения между адсорбент и редкоземельный металл.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] G.A. Moldoveanu, V.G. Papangelakis. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals // I. Desorption mechanism, Hydrometallurgy. 2012. № 117. P. 71-78.
- [2] F. Zhao, E. Repo, Y. Meng, X. Wang, D. Yin, M. Sillanpää. An EDTA- β -cyclodextrin material for the adsorption of rare earth elements and its application in preconcentration of rare earth elements in seawater // J. Colloid Interface Sci. 2016. № 465. P. 215-224.
- [3] U.S.G. Survey, Rare Earths // Mineral Commodity Summaries. 2014. P. 128-129.
- [4] C. Kedari, S. Das, S. Ghosh. Biosorption of long lived radionuclides using immobilized cells of *Saccharomyces cerevisiae* // World J. Microbiol. Biotechnol. 2001. № 17. P. 789-793.
- [5] V. Anagnostopoulos, B. Symeopoulos. Significance of age, temperature, and aeration of yeast cell culture for the biosorption of europium from aquatic systems, Desalin // Water Treat. 2014. P. 1-7 (DOD).
- [6] K. Li, Q. Gao, G. Yadavalli, X. Shen, H. Lei, B. Han, K. Xia, C. Zhou. Selective adsorption of Gd^{3+} on a magnetically retrievable imprinted chitosan/carbon nanotube composite with high capacity // ACS Appl. Mater. Interfaces 7. 2015. 21047-21055.
- [7] M. Tian, N. Song, D. Wang, W. Liao, L. Lin. Applications of the binary mixture of sec-octylphenoxyacetic acid and 8-hydroxyquinoline to the extraction of rare earth elements // Hydrometallurgy. 2012. № 111. P. 109-113.
- [8] Y. Zhu. A simple approach to fabricate granular adsorbent for adsorption of rare elements // Int. J. Biol. Macromol. 2015. № 72. P. 410-420.
- [9] T. Ogata. Adsorption behavior of rare earth elements on silica gel modified with diglycol amic acid // Hydrometallurgy. 2015. № 152. P. 178-182.
- [10] T. Ogata, H. Narita, M. Hoshino, Y. Kon, Y. Watanabe. Selective recovery of heavy rare earth elements from apatite with an adsorbent bearing immobilized tridentate amido ligands // Sep. Purif. Technol. 2016. № 159. P. 157-160.
- [11] A.A. Galhoum, M.G. Mafhouz, S.T. Abdel-Rehem, N.A. Goma, A.A. Atia, T. Vincent, E. Guibal. Cysteine-functionalized chitosan magnetic nano-based particles for the recovery of light and heavy rare earth metals: uptake kinetics and sorption isotherms // Nanomaterials. 2015. № 5. P. 154-179.
- [12] A. Gładysz-Płaska, M. Majdan. Adsorption of La, Eu and Lu on raw and modified red clay // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2014. № 301. P. 33-40.
- [13] E. Kamio, M. Matsumoto, F. Valenzuela, K. Kondo. Sorption behavior of Ga (III) and In (III) into a microcapsule containing long-chain alkylphosphonic acid monoester // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. № 44. P. 2266-2272.
- [14] R. Kala, V. Biju, T.P. Rao. Synthesis, characterization, and analytical applications of erbium (III) ion imprinted polymer particles prepared via γ -irradiation with different functional and crosslinking monomers // Anal. Chim. Acta. 2005. № 549. P. 51-58.
- [15] S. Daniel, P.E. Babu, T.P. Rao. Preconcentrative separation of palladium(II) using palladium (II) ion-imprinted polymer particles formed with different quinoline derivatives and evaluation of binding parameters based on adsorption isotherm models // Talanta. 2005. № 65. P. 441-452.

- [16] C. Li, Z. Zhuang, F. Huang, Z. Wu, Y. Hong, Z. Lin. Recycling rare earth elements from industrial wastewater with flowerlike nano-Mg(OH)₂ // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. № 5. P. 9719-9725.
- [17] V. Diniz, B. Volesky. Biosorption of La, Eu and Yb using Sargassum biomass // *Water Res.* 2005. № 39. P. 239-247.
- [18] M.C. Palmieri, B. Volesky. Biosorption of lanthanum using Sargassum fluitans in batch system // *Hydrometallurgy*. 2002. № 67. P. 31-36.
- [19] S.K. Kazy, S.K. Das, P. Sar. Lanthanum biosorption by a *Pseudomonas* sp.: equilibrium studies and chemical characterization // *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 2006. № 33. P. 773-783.
- [20] X. Shuxia, S. ZHANG, C. Ke, H. Jinfeng. Biosorption of La³⁺ and Ce³⁺ by *Agrobacterium* sp // *HN1, J. Rare Earths*. 2011. № 29. P. 265-270.
- [21] N. Awwad, H. Gad, M. Ahmad, H. Aly. Sorption of lanthanum and erbium from aqueous solution by activated carbon prepared from rice husk // *Colloids Surf. B: Biointerfaces*. 2010. № 81. P. 593-599.
- [22] A. Vlachou, B. Symeopoulos. A comparative study of neodymium sorption by yeast cells // *Radiochim. Acta*. 2009. № 97. P. 437-441.
- [23] M.C. Palmieri, O. Garcia, P. Melnikov. Neodymium biosorption from acidic solutions in batch system // *Process Biochem.* 2000. № 36. P. 441-444.
- [24] C. Xiong, C. Xinyi. Enhanced adsorption behavior of Nd(III) onto D113-III resin from aqueous solution // *J. Rare Earths*. 2011. № 29. P. 979-985.
- [25] G.Z.K.I. Anastopoulos. Citrus Residues as Super-Adsorbents, in: D. Simmons (Ed.), *Citrus Fruits: Production, Consumption and Health Benefits* // Nova Science Publishers, USA. 2016. P. 119-134.
- [26] Y. Zhu, Y. Zheng, A. Wang. Preparation of granular hydrogel composite by the redox couple for efficient and fast adsorption of La(III) and Ce(III) // *J. Environ. Chem. Eng.* 2015. № 3. P. 1416-1425.
- [27] S. Xiaoqi, L. Huimin, S.M. Mahurin, L. Rui, H. Xisen, D. Sheng. Adsorption of rare earth ions using carbonized polydopamine nano carbon shells // *J. Rare Earths*. 2016. № 34. P. 77-82.
- [28] I. Liatsou, M. Efstathiou, I. Pashalidis. Adsorption of trivalent lanthanides by marine sediments // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. № 304. P. 41-45.
- [29] E. Delrish, A. Khanchi, M. Outokesh, A. Tayyebi. Study on the adsorption of samarium and gadolinium ions by a biopolymer microcapsules containing DEHPA/TOPO extract // *J. Appl. Chem. Res.* 2014. № 8. P. 61-69.
- [30] N. Das, D. Das. Recovery of rare earth metals through biosorption: an overview // *J. Rare Earths*. 2013. № 31. P. 933-943.
- [31] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum // *J. Am. Chem. Soc.* 1918. № 40. P. 1361-1403.
- [32] H. Freundlich. Over the adsorption in solution // *J. Phys. Chem.* 1906. № 57. P. 385-470.
- [33] S. Lagergren. About the theory of so-called adsorption of soluble substances // *Handlingar.* 1898. № 24. P. 1-39.
- [34] G. Blanchard, M. Maunay, G. Martin. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites // *Water Res.* 1984. № 18. P. 1501-1507.
- [35] Y.-S. Ho, G. McKay. Pseudo-second order model for sorption processes // *Process Biochem.* 1999. № 34. P. 451-465.
- [36] K. Bharathi, S. Ramesh. Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review // *Appl Water Sci.* 2013. № 3. P. 773-790.
- [37] S. Rangabhashiyam, N. Anu, M.G. Nandagopal, N. Selvaraju. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts // *J. Environ. Chem. Eng.* 2014. № 2. P. 398-414.
- [38] J. Febrianto, A.N. Kosasih, J. Sunarso, Y.-H. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies // *J. Hazard. Mater.* 2009. № 162. P. 616-645.

[39] D. Park, Y.-S. Yun, J.M. Park. The past, present, and future trends of biosorption // *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 2010. № 15. P. 86-102.

[40] G. Crini, P.-M. Badot. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature // *Prog. Polym. Sci.* 2008. № 33. P. 399-447.

[41] W.J. Weber, J.C. Morris. Kinetics of adsorption on carbon from solution // *J. Sanit. Eng. Div.* 1963. № 89. P. 31-60.

[42] G. Boyd. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites // *II. Kinetics*, *J. Am. Chem. Soc.* 1947. № 69. P. 2836-2848.

[43] I. Anastopoulos, I. Massas, C. Ehaliotis. Composting improves biosorption of Pb²⁺ and Ni²⁺ by renewable lignocellulosic materials. Characteristics and mechanisms involved // *Chem. Eng. J.* 2013. № 231. P. 245-254.

[44] N. Akhtar, M. Iqbal, S.I. Zafar, J. Iqbal. Biosorption characteristics of unicellular greenalga *Chlorella sorokiniana* immobilized in loofa sponge for removal of Cr (III) // *J. Environ. Sci.* 2008. № 20. P. 231-239.

[45] W.W. Ngah. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated-rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms // *J. Environ. Sci.* 2008. № 20. P. 1168-1176.

[46] A.E. Ofomaja. Effect of temperatures and pH on methyl violet biosorption by *Mansonia* wood sawdust // *Bioresour. Technol.* 2008. № 99. P. 5411-5417.

[47] Y. Zhang, W. Liu, M. Xu, F. Zheng, M. Zhao. Study of the mechanisms of Cu²⁺ biosorption by ethanol/caustic-pretreated baker's yeast biomass // *J. Hazard. Mater.* 2010. № 178. P. 1085-1093.

[48] L. Fang, C. Zhou, P. Cai, W. Chen, X. Rong, K. Dai, W. Liang, J.-D. Gu, Q. Huang. Binding characteristics of copper and cadmium by cyanobacterium *Spirulina platensis* // *J. Hazard. Mater.* 2011. № 190. P. 810-815.

[49] Y. Li. Adsorption kinetics and desorption of Cu (II) and Zn (II) from aqueous solution onto humic acid // *J. Hazard. Mater.* 2010. № 178. P. 455-461.

[50] M.J. Ahmed. Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: review // *J. Environ. Chem. Eng.* 2016. № 4. P. 89-99.

[51] M. Torab-Mostaedi, M. Asadollahzadeh. Biosorption of lanthanum and cerium from aqueous solutions by grapefruit peel: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies // *Res. Chem. Intermed.* 2015. № 41. P. 559-573.

[52] J.S.C. Varshini. Screening of biowaste materials for the sorption of cerium(III) from aqueous environment // *Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci.* 2014. № 5. P. 402-408.

[53] J.S.C. Varshini, D. Das, N. Das. Recovery of cerium(III) from electronic industry effluent using novel biohydrogel: batch and column studies // *Der Pharm. Lett.* 2015. № 7. P. 166-179.

[54] S.M.A. Koochaki-Mohammadpour. Adsorption isotherm, kinetic, thermodynamic, and desorption studies of lanthanum and dysprosium on oxidized multiwalled carbon nanotubes // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2014. № 35. P. 244-254.

[55] V. Anagnostopoulos. Sorption of europium by malt spent rootlets, a lowcost biosorbent: effect of pH, kinetics and equilibrium studies // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2013. № 295. P. 7-13.

[56] M. Prodromou, I. Pashalidis. Europium adsorption by non-treated and chemically modified *Opuntia ficus indica* cactus fibres in aqueous solutions // *Desalin. Water Treat.* 2016. № 57. P. 5079-5088.

[57] E.I. Cadogan, C.-H. Lee. Efficiencies of chitosan nanoparticles and crab shell particles in europium uptake from aqueous solutions through biosorption: synthesis and characterization // *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2014. № 95. P. 232-240.

[58] T. Yao, Y. Xiao. Adsorption of Eu (III) on sulfonated graphene oxide: combined macroscopic and modeling techniques // *J. Mol. Liq.* 2016. № 215. P. 443-448.

[59] L. Dolatyari. Adsorption characteristics of Eu (III) and Th (IV) ions onto modified mesoporous silica SBA-15 materials // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2015. P. 174-184 (DOI).

[60] Z. Guo. Fabrication of Fe₃O₄@ cyclodextrin magnetic composite for the high-efficient removal of Eu (III) // *J. Mol. Liq.* 2015. № 206. P. 272-277.

- [61] A. Naser, G.S. El-deen. Elaboration of impregnated composite for sorption of europium and neodymium ions from aqueous solutions // *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. № 32. P. 264-272.
- [62] M. Butnariu, P. Negrea, L. Lupa. Remediation of rare earth element pollutants by sorption process using organic natural sorbents // *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2015. № 12. P. 11278-11287.
- [63] F. Granados-Correa, J. Vilchis-Granados. Adsorption behaviour of La (III) and Eu (III) ions from aqueous solutions by hydroxyapatite: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies // *J. Chem.* 2013. P. 1-9.
- [64] J.S.C. Varshini, N. Das. Relevant approach to assess the performance of Biowastematerials for the recovery of lanthanum(III) from aqueous medium // *Res. J. Pharm., Biol. Chem. Sci.* 2014. № 5. P. 88-94.
- [65] D. Das. Recovery of lanthanum (III) from aqueous solution using biosorbents of plant and animal origin: batch and column studies // *Miner. Eng.* 2014. № 69. P. 40-56.
- [66] S.S. Hussien. Biosorption lanthanum pleurotus ostreatus basidiocarp // *Int. J. Biomed. Res.* 2014. № 2. P. 26-36.
- [67] Z. Birungi. The kinetics of uptake and recovery of lanthanum using freshwater algae as biosorbents: comparative analysis // *Bioresour. Technol.* 2014. № 160. P. 43-51.
- [68] X. Zheng. Design of mesoporous silica hybrid materials as sorbents for the selective recovery of rare earth metals // *J. Mater. Chem. A.* 2015. № 3. P. 10327-10335.
- [69] F. Wang, J. Zhao, X. Wei, F. Huo, W. Li, Q. Hu, H. Liu. Adsorption of rare earths (III) by calcium alginate-poly glutamic acid hybrid gels // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2014. № 89. P. 969-977.
- [70] C. Gok. Neodymium and samarium recovery by magnetic nano-hydroxyapatite // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2014. № 301. P. 641-651.
- [71] L. Hadjittofi, S. Charalambous, I. Pashalidis. Removal of trivalent samarium from aqueous solutions by activated biochar derived from cactus fibres // *J. Rare Earths.* 2016. № 34. P. 99-104.
- [72] K. Vijayaraghavan. Biosorption of lanthanide (praseodymium) using *Ulva lactuca*: mechanistic study and application of two, three, four and five parameter isotherm models // *J. Environ. Biotechnol. Res.* 2015. № 1. P. 10-17.
- [73] K. Vijayaraghavan. Entrapment of brown seaweeds (*Turbinaria conoides* and *Sargassum wightii*) in polysulfone matrices for the removal of praseodymium ions from aqueous solutions // *J. Rare Earths.* 2015. № 33. P. 1196-1203.
- [74] C.J.S. Varshini, D. Das, N. Das. Optimization of parameters for praseodymium(III) biosorption onto biowastematerials using response surface methodology: equilibrium, kinetic and regeneration studies // *Ecol. Eng.* 2015. № 81. P. 321-327.
- [75] J. Ma, Z. Wang, Y. Shi, Q. Li. Synthesis and characterization of lysine-modified SBA-15 and its selective adsorption of scandium from a solution of rare earth elements // *RSC Adv.* 2014. № 4. P. 41597-41604.
- [76] S.S. Hussien, O.A. Desouky. Biosorption studies on yttrium using low cost pretreated biomass of *Pleurotus ostreatus*, 4th International Conference on Radiation Sciences and Applications // *ESRA, Taba, Egypt.* 2014. P. 139-150.
- [77] J. Roosen. Shaping of alginate-silica hybrid materials into microspheres through vibrating-nozzle technology and their use for the recovery of neodymium from aqueous solutions // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. № 54. P. 12836-12846.
- [78] E. Borai. Template polymerization synthesis of hydrogel and silica composite for sorption of some rare earth elements // *J. Colloid Interface Sci.* 2015. № 456. P. 228-240.
- [79] R.C. Bansal, M. Goyal. *Activated Carbon Adsorption*, CRC press, Taylor & Francis // Boca Raton, FL, USA. 2005.
- [80] I. Anastopoulos. Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? // *J. Mol. Liq.* 2016. № 218. P. 174-185.
- [81] S.K. Sharma. *Green Chemistry for Dyes Removal from Waste Water: Research Trends and Applications* // Scrivener-Wiley, USA. 2015.

[82] P. Saha, S. Chowdhury, in: M. Tadashi (Ed.). Insight into Adsorption Thermodynamics // InTech, China. 2011. P. 349-365.

[83] A. Babarinde, J.O. Babalola, J. Adegoke. Biosorption of Ni (II), Cr (III), and Co (II) from solutions using *Acalypha hispida* leaf: kinetics, equilibrium, and thermodynamics // J. Chem. 2013.

[84] I. Anastopoulos, G.Z. Kyzas. Agricultural peels for dye adsorption: a review of recent literature // J. Mol. Liq. 2014. № 200. P. 381-389.

[85] I. Anastopoulos, G.Z. Kyzas. Composts as biosorbents for decontamination of various pollutants: a review // Water Air Soil Pollut. 2015. № 226. P. 1-16.

[86] I. Anastopoulos, I. Massas, C. Ehaliotis. Use of residues and by-products of the oliveoil production chain for the removal of pollutants from environmental media: a review of batch biosorption approaches // J. Environ. Sci. Health A. 2015. № 50. P. 677-718.

Резюме

Н. С. Мурзакасымова, Н. А. Бектенов, М. А. Гавриленко

СИРЕК ЖЕР МЕТАЛДАРЫНЫҢ СОРБЦИЯСЫ: ӘДЕБИЕТТІК ШОЛУ

Сирек жер металдары (СЖМ) өздерінің өнеркәсіптік қосымшалардың үлкен спектрлеріне қолданылуымен және қайталанбас қасиеттерімен ерекше назар аудартауда.

Олар түрлі салаларда кеңінен қолданылады, мысалы: атомдық энергетика, металлургияда, медицинада, машина жасауда, электроникада және компьютерлік өндірісте. Қазыргі таңда мағызды мәселенің бірі жерде сирек кездесетін металдарды қалпына келтіру.

СЖМ қалпына келтірудің көптеген әдістері бар, мысалы, тұнбаға түсіру, фильтрация, экстракция және т.б., бірақ бұл әдістер экономикалық жағынан тиімсіз.

Қол жетімді әдістер арасында адсорбция әдістері, бұл әдіс қарапайымдылығымен, жоғары тиімділігімен және арзан бағасымен көпшіліктің назарын аударды.

Бұл әдебиеттік шолуда, сирек кездесетін металдардың жойылуына қатысты жақында жарияланған әдебиеттер ұсынылған.

Және де, мақалада түрлі модельдер қолданылған (изотерма, кинетика), термодинамикалық зерттеулер және адсорбция процесіне әсер ететін басқа да факторлар (мысалы, рН ерітіндінің әсері, байланыс уақыты, температура және адсорбент мөлшері) туралы да айтылады.

Түйінді сөздер: сорбция, адсорбция, техногендік түзілімдер, экстракция, модификация, изотерма, сорбент сыйымдылығы.

Summary

N. S. Murzakassymova, N. A. Bektenov, M. A. Gavrilenko

RARE-EARTH METAL SORPTION: LITERARY REVIEW

Rare earth metals (REM) have attracted considerable attention due to their unique properties and their use in huge range of industrial applications.

They are widely used in various sectors, such as nuclear energy, metallurgy, medicine, chemical engineering, electronics and computer manufacturing. As a result, the restoration of REMs is a significant problem that requires appropriate attention.

There are many methods for recovering REM, such as precipitation, filtration, solvent extraction, etc., but these methods are not economically attractive.

Among the available methods, adsorption methods have attracted wider attention because of their simplicity, high efficiency and low cost.

The article presents the recently published literature relating to the removal of rare earth metals, an aqueous solution of various low-cost adsorbents.

It is also discussed for this to best apply the model (isotherm, kinetics), thermodynamic studies and other factors that affect the adsorption process (for example, the effect of a solution pH, contact time, temperature).

Key words: sorption, adsorption, technogenic formations, extraction, modification, isotherm, sorbent capacity.

В. Д. НАЗАРОВА, Н. С. САЛИКОВА, А. У. БЕКТЕМИСОВА

Северо-Казахстанский государственный университет им. М. Козыбаева,
Петропавловск, Республика Казахстан

ВЫДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ РАСТЕНИЯ *Linosyris villosa*

Аннотация. Исследование посвящено актуальной теме – выделению и идентификации биологически активных веществ флавоноидной структуры в растительном сырье Казахстана, с целью дальнейшего применения растений в фитохимии и в медицине. Наличие биологически активных веществ в различных растениях установлено и издавна применяется для лечения различных заболеваний. Список флавоноидов растительного происхождения постоянно расширяется и уточняется их биологическая активность. Объектом исследования являлось растение *Linosyris villosa*, произрастающее в Северном Казахстане и собранное в фазу цветения. Изучение качественного и количественного состава биологически активных веществ растения *Linosyris villosa*, произрастающего в Северном Казахстане осуществляется впервые. В исследовании применяли методы двумерной и одномерной бумажной хроматографии, адсорбционной хроматографии на колонках, газовой хроматографии, ИК-спектроскопии.

Получили экстракты из растения (гексановый, этанольный и водно-спиртовой) и изучили на присутствие флавоноидов с помощью качественных реакций. В полученных экстрактах определили количество экстрактивных веществ. Установили, что 70%-ый спирт является наилучшим экстрагентом веществ из растения *Linosyris villosa*. На оксиде алюминия отделили агликоны от всех присутствующих в экстракте веществ. В составе агликонов выявили кемпферол, кверцетин, мирицетин.

Ключевые слова: растение *Linosyris villosa*, флавоноиды, бумажная хроматография, разделение на сорбентах, качественный и количественный анализ, кемпферол, кверцетин, мирицетин, экстрактивные вещества.

Актуальность. Перспективными в настоящее время являются исследования по поиску и применению местного растительного сырья в медицине, фармакологии, косметологии, а также в качестве источника биомассы для корма сельскохозяйственных животных. Растительные материалы, пригодные для таких целей должны быть безопасными и обладать определенной биологической активностью. Исследования биологически активных компонентов растительного материала показывают, что из вторичных метаболитов растений, повсеместно встречаются в фотосинтезирующих клетках – биофлавоноиды. Флавоноиды могут быть использованы в качестве уникального компонента в борьбе с различными заболеваниями человека.

Список растительных флавоноидов постоянно расширяется, так в [1, 2] количество изученных растительных флавоноидов насчитывают около 6000. Nayat M., Abbas M., Munir F. в работе [3] пишут о регистрации 6500 разновидностей флавоноидов.

Механизмы действия флавоноидов все еще уточняются. Спектр их биологической активности постоянно пополняется новыми данными. Однако имеются сведения, что ответственность за различные фармакологические действия флавоноидов несет их полифенольная структура, то есть наличие в их структуре гидроксильных групп, благодаря которым существует возможность связывания свободных радикалов или хелатирования ионов металлов.

Известно, что некоторые флавонолы и флавоны, содержащие кратные связи, могут действовать в качестве преимущественных ингибиторов циклооксигеназы [4]. Эти данные были подтверждены для флавонолов, флавонов, флаванонов и изофлавонов. Это открытие привело к разработке селективных ингибиторов циклооксигеназ, которые представляют собой класс соединений с хорошей противовоспалительной активностью и уменьшенными желудочно-кишечными побочными эффектами [5].

Флавоноиды являются наиболее широко распространенными природными вторичными метаболитами, которые обладают широким спектром мощных физиологических активностей [6-10]. Установлено, что флавоноиды проявляют противовирусную, антигепатотоксическую, терапевтическую, антибактериальную и другие активности [11-14].

Флавоноиды обеспечивают защиту организма человека от многих заболеваний, таких как рак, сердечно-сосудистые и респираторные заболевания, артрит и раннее старение. Флавоноиды оказывают благоприятные биохимические и антиоксидантные эффекты, связанные с различными заболеваниями, такими, как болезнь Альцгеймера, атеросклероз [15, 16].

Учеными ведутся работы по выделению флавоноидов в новом растительном сырье и изучению их биологической активности. Химический состав и биологическая активность растения *Linosyris villosa*, произрастающего на территории Северного Казахстана, изучается впервые.

Объектом исследования являлось растение *Linosyris villosa*, произрастающее в Северном Казахстане и собранное в фазу цветения. Влажность сырья – 8,10%, зольность сырья – 4,45%.

Цель исследования – выделение, установление строения и изучение биологической активности флавоноидов присутствующих в экстрактах растения *Linosyris villosa*.

Методы исследования: двумерная и одномерная бумажная хроматография, адсорбционная хроматография на колонках, газовая хроматография, ИК-спектроскопия. Экстракцию биологически активных веществ из растения вели в аппарате Сокслета с применением различных растворителей. В процессе выполнения эксперимента для разделения флавоноидов, содержащихся в экстрактах растения *Linosyris villosa*, применяли адсорбенты: оксид алюминия и полиамид (капрон).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительная экстракция растения Linosyris villosa гексаном. Методом мацерации получили гексановый экстракт, который исследовали.

методом двумерной бумажной хроматографии в системе БУВ в соотношении (4:1:5) (I) и 2% уксусной кислоте (II). На хроматограмме обнаружили одно вытянутое пятно, которое в системе (I) имело $R_f = 0,89$, а в системе (II) $R_f = 0,00$. В УФ-свете пятно флюоресцировало желтым цветом, а в парах аммиака приобретало ярко желтую окраску.

Получение спиртового экстракта из растения Linosyris villosa. Сырье, после обработки гексаном, экстрагировали 96%-ым этанолом в аппарате Сокслета (при температуре 30°C). Получили экстракт желтоватого цвета, который исследовали методом двумерной бумажной хроматографии в системе (I) и (II). На хроматограмме обнаружили 6 пятен: пятно 1 флюоресцировало в УФ свете желто-зеленым цветом; пятно 2 – желтым; пятно 4 и 5 – коричневым; пятно 3 – фиолетовым; пятно 6 не флюоресцировало. Затем хроматограмму выдерживали в парах аммиака. Пятна 1, 2, 4, 5, 6 приобретали желтую окраску, а пятно 3 не проявлялось.

Одновременно провели экстракцию цветов растения спиртом в течение 7 часов методом мацерации. Спиртовый экстракт так же изучили методом двумерной бумажной хроматографии в системе (I) и (II). На хроматограмме так же обнаружили 6 пятен. При сравнении хроматограмм спиртовых экстрактов установили, что пятна спиртового экстракта предварительно не обработанного гексаном, были более вытянуты, менее четки, что свидетельствовало о наличии в экстракте различной природы липидов, смол, жиров, которые не позволяли четко проявиться пятнам на хроматограмме, поэтому в дальнейшем вели дробную экстракцию сырья.

Получение водно-спиртового экстракта из растения Linosyris villosa. Цветы растения *Linosyris villosa* (после гексана и спирта) экстрагировали 70%-ым этанолом. Водно-спиртовый экстракт упаривали досуха, получили коричневый осадок, который растворяли в спирте и исследовали методом двумерной бумажной хроматографии в системе (I) и (II). На хроматограмме обнаружили пять пятен. Результаты хроматографии приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты хроматографии водно-спиртового экстракта

Номера пятен	Системы растворителей, значения R_f	
	БУВ (4 : 1 : 5) (I)	2%-ая уксусная кислота (II)
1	0,52	0,00
2	0,85	0,00
3	0,70	0,22
5	0,27	0,25
6	0,54	0,55

Согласно цели исследования, полученные экстракты (гексановый, этанольный и водно-спиртовый) изучили на присутствие флавоноидов с помощью качественных реакций (таблица 2).

Таблица 2 – Качественное исследование экстрактов

Экстракт	Окраска при применении реактива:				
	NH ₃ (пары)	AlCl ₃ 1%-ый спирт. р-р	Pb(CH ₃ COO) ₂ 1%-ый водн. р-р	нингидрин 1%-ый спиртовый раствор	ЖАК 1%-ый водный раствор
Гексановый	желтая	желтая	желтая	–	–
96%-ый этанол	желтая	желтая	желтая	фиолетовая	зеленая
70%-ый этанол	желтая	желтая	желтая	фиолетовая	зеленая

Анализируя результаты, представленные в таблице 2, сделали вывод, что флавоноиды содержатся во всех экстрактах, полученных из растения *Linosyris villosa*.

В полученных растворах (гексан, этанол, водный спирт) определили количество экстрактивных веществ (таблица 3).

Таблица 3 – Количество экстрактивных веществ в зависимости от растворителя

Органы растения	Содержание экстрактивных веществ в растворах (%)		
	гексан	96%-ый этанол	70%-ый спирт
Растение в целом	3,79	10,10	16,88

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что 70%-ый спирт является наилучшим экстрагентом веществ из растения *Linosyris villosa*.

Разделение веществ на колонке с оксидом алюминия привело к формированию четырех фракций, которые исследовали методом двумерной бумажной хроматографии в системах (I) и (II).

Разделение веществ на колонке с полисорбтом привело к формированию 4-х фракций, которые также исследовали методом двумерной бумажной хроматографии в системах (I) и (II). Установили, что разделения веществ на полисорбе не произошло.

Разделение веществ водно-спиртового экстракта вели на колонке с капроном. Водно-спиртовый экстракт упаривали досуха, растворяли в 96%-ом спирте и наносили на колонку с капроном. Элюирование вели водой, спиртом и водным спиртом. Собрали 4 фракции: фракция 1 – водный элюат; фракция 2 – спиртовой элюат; фракции 3, 4 – водно-спиртовой элюат. Полученные фракции также исследовали методом двумерной бумажной хроматографии в системах (I) и (II).

Анализируя результаты двумерной бумажной хроматографии, полученные на оксиде алюминия, полисорбе и капроне, пришли к заключению, что наилучшие результаты разделения веществ водно-спиртового экстракта из растения *Linosyris villosa* достигнуты на оксиде алюминия и капроне.

Следовательно, в дальнейшем для разделения веществ флавоноидной природы в качестве адсорбента использовали оксид алюминия и капрон.

Исследование водно-спиртового экстракта. Водно-спиртовой экстракт темно-желтого цвета, полученный из растения *Linomyrsis villosa*, упаривали досуха. Получили зеленоватый осадок, который последовательно обрабатывали следующими растворителями: хлороформом, бензолом, этилацетатом, ацетоном, этанолом, эфиром, бутанолом (схема).

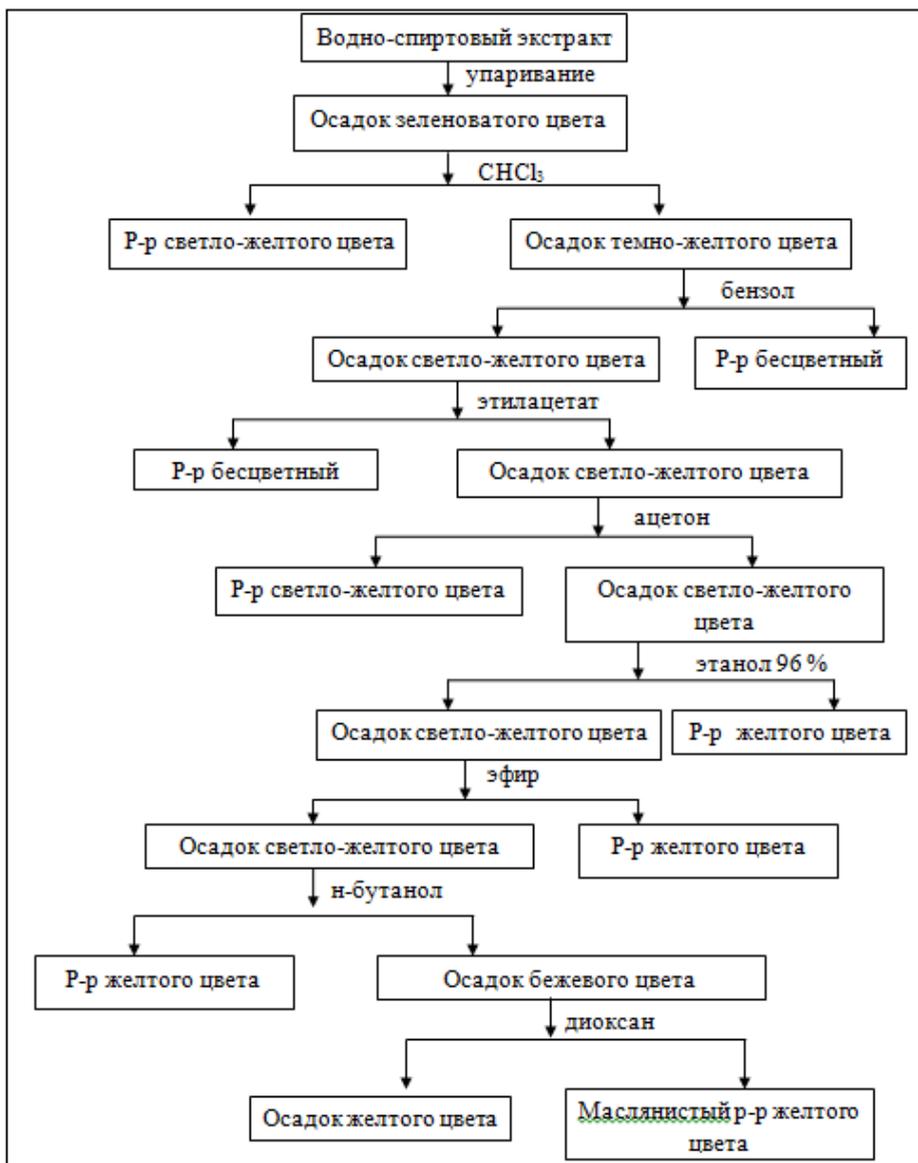


Схема дробной экстракции водно-спиртового экстракта из растения *Linomyrsis villosa*

Осадок темно-желтого цвета обрабатывали бензолом. Получили бесцветный экстракт, который так же исследовали в системах (I) и (II). На хроматограмме не обнаружили никаких веществ.

Оставшийся после обработки бензолом осадок светло-желтого цвета многократно обрабатывали этилацетатом. Этилацетатный экстракт исследовали методом двумерной бумажной хроматографии в системах (I) и (II). На хроматограмме не обнаружили никаких веществ.

Осадок светло-желтого цвета обработали ацетоном, получили экстракт желтого цвета, который так же исследовали методом двумерной бумажной хроматографии в системах (I) и (II), на хроматограмме обнаружили 5 пятен.

Светло-желтый осадок, после обработки хлороформом, бензолом, этилацетатом и ацетоном, обработали 96%-ым этиловым спиртом. Получили светло-желтый раствор, который исследовали методом двумерной бумажной хроматографии в системах (I) и (II), на хроматограмме обнаружили 4 пятна.

Оставшийся светло-желтый осадок, обработали диэтиловым эфиром. Получили раствор желтого цвета, который исследовали методом двумерной бумажной хроматографии в системах (I) и (II), на хроматограмме обнаружили 3 пятна.

Осадок светло-желтого цвета многократно обработали н-бутанолом. Получили раствор светло-желтого цвета и осадок бежевого цвета. В бутанольном экстракте обнаружили три вещества, в количественном отношении их содержание было незначительным, поэтому в дальнейшем с данным экстрактом не работали.

Экстракты эфирный и бутанольный по качественному составу были идентичны.

Осадок, после обработки хлороформом, бензолом, этилацетатом, ацетоном, спиртом, эфиром и н-бутанолом, экстрагировали диоксаном. Получили маслянистую жидкость светло-желтого цвета, которую исследовали методом двумерной бумажной хроматографии в системах (I) и (II). Хроматограмму выдерживали в парах аммиака. Пятно 1 проявлялось ярко-желтым цветом, а пятно 2 слабо желтым. Предполагаем, что пятно 3 представляет собой смесь веществ, гликозидов флавоноидной природы и эфирного масла, а пятно 1 представляет собой смесь агликонов флавоноидной природы.

Исследование осадка. Оставшийся осадок так же исследовали методом двумерной бумажной хроматографии в системах I и II. На хроматограмме обнаружили 4 пятна.

Разделение флавоноидов осадка осуществили на оксиде алюминия и полиамиде (капрон). Получили 2 фракции, изучили методом двумерной бумажной хроматографии в системах растворителей (I) и (II). На хроматограмме идентифицировали хлорофилл и агликоны флавоноидной природы. Для разделения хлорофилла и агликона фракцию 1 упаривали досуха, многократно обрабатывали горячей дистиллированной водой ($t = 85^{\circ}\text{C}$), наблюдали появление вязкой массы, которую отфильтровывали, сушили на воздухе, растворяли в спирте и хроматографировали в системах (I) и (II).

Полученное пятно красновато-оранжевого цвета соответствовало хлорофиллу.

Водный фильтрат желтого цвета упаривали досуха, получили осадок желто-зеленого цвета, который исследовали методом двумерной бумажной хроматографии в системах (I) и (II). Полученное пятно соответствовало агликону – кемпферолу, который в растении *Linomyris villosa* нами был идентифицирован ранее [17, 18].

Следовательно, на оксиде алюминия можно отделить агликоны от всех присутствующих в экстракте веществ.

Колонку, заполненную капроном, элюировали сначала водой до отрицательной реакции с α -нафтолом, а затем спиртом. Собрали 2 фракции и изучили методом двумерной бумажной хроматографии в системах растворителей (I) и (II). На хроматограмме фракции 1 в УФ-свете наблюдали одно пятно, которое имело $R_f = 0,60$ в системе (I) и $R_f = 0,30$ в системе (II). Пятно 1 в УФ-свете флюоресцировало синеватым цветом. Предположили, что это вещество является фенолокислотой.

На двумерной хроматограмме фракции 2 наблюдали одно вытянутое пятно в системе (I) $R_f = 0,80$, а в системе (II) $R_f = 0,00$. По положению на хроматограмме вещество отнесли к агликону флавоноидной природы. Сравнение агликона с метчиком кверцетина показало, что они идентичны, поэтому дальнейшее исследования не проводили. Кверцетин в растении *Linomyris villosa* нами был изучен ранее [19, 20].

Для разделения агликонов и гликозидов флавоноидной природы на капроне использовали колонку $h = 30$ см, $d = 1,0$ см, которую на $2/3$ заполняли капроном. В колонку вносили спиртовой раствор осадка.

Элюирование колонки водой вели до отрицательной реакции с α -нафтолом. Затем колонку промывали 96%-ым этанолом. Собрали 4 фракции по 5 мл. Каждую фракцию изучили методом двумерной бумажной хроматографии. Во фракции 4 присутствовал агликон, который представлял интерес для дальнейшего исследования. Фракцию наносили на колонку с оксидом алюминия, элюировали абсолютным спиртом. Элюат упаривали досуха и многократно кристаллизовали из 80%-го этанола.

Получили кристаллы желтоватого цвета с температурой плавления равной 318-320°C. Вещество исследовали методом двумерной бумажной хроматографии в системах (I) и (II). Получили одно пятно с $R_f = 0,50$ в системе (I) и $R_f = 0,00$ в системе (II). Для полученного агликона сняли ИК-спектр в таблетках КВг.

В ИК-спектре присутствовали полосы поглощения в области 1650 см^{-1} , соответствующие колебаниям карбонильной групп (C=O); и в области 3450 см^{-1} соответствующие гидроксильным группам (-OH); в области $2850, 2940\text{ см}^{-1}$, соответствующее колебаниям (C-H) ароматического цикла; в области $1480, 1520, 1610\text{ см}^{-1}$, соответствующие колебания (C=C) ароматического кольца. Полученное вещество изучили методом одномерной бумажной хроматографии в системе (I) в сравнении с метчиком – мирицетин (пред-

варительно многократно перекристализованный). Вещества оказались идентичными.

Таким образом, на основании температуры плавления, качественных реакций, сравнения с метчиком – мирицетином, литературных данных и ИК-спектроскопии, полученный агликон идентифицировали как мирицетин.

Известна биологическая активность кверцитина, флавоноидное ядро которого способно к гликозилированию, также как и другие подобные флавоноидные гликозиды (кемпферол, рутин, катехин, эпикатехин, мирицетин, антоцинидины и лютеолин) [21-23]. Установлено, что агликоны флавоноидной природы кверцетин, мирицетин способны к ингибированию фермента ацетилхолинэстеразы [24, 25], защищающих липопротеины низкой плотности от окислительной модификации [26], и проявляют противовоспалительные свойства [27].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Dixon R., Pasinetti G. Flavonoids and isoflavonoids: from plant biology to agriculture and neuroscience // *Plant Physiol.* – 2010. – № 154. – P. 453-457.
- [2] Kumar S., Pandey A. Chemistry and biological activities of flavonoids: an overview // *Scientific World Journal.* – 2013. – P. 162-750.
- [3] Hayat M., Abbas M., Munir F. Potential of plant flavonoids in pharmaceuticals and nutraceuticals // *J. Biomol. Biochem.* – 2017. – № 1(1). – P. 12-17.
- [4] Kujubu D., Fletcher B., Varnum B. TIS10, a phorbol ester tumor promoter-inducible mRNA from Swiss 3T3 cells, encodes a novel prostaglandin synthase/cyclooxygenase homologue // *J. Biol. Chem.* – 1991. № 266. – P. 12866-12872.
- [5] Wu C., Wu S., Chung W. Antiplatelet effect and selective binding to cyclooxygenase (COX) by molecular docking analysis of flavonoids and lignans // *Int. J. Mol. Sci.* – 2007. – № 8. – P. 830-841.
- [6] Borevitz J.O., Xia Y., Blount J., Dixon R.A., Lamb C. Activation tagging identifies a conserved MYB regulator of phenylpropanoid biosynthesis // *Plant Cell.* – 2000. – № 12. – P. 2383-2394.
- [7] Falcone Ferreyra M.L., Casas M.I., Questa J., Herrera L., Deblasio S., Wang J., Jackson D., Grotewold E., Casati P. Evolution and expression of tandem duplicated maize flavonol synthase genes // *Front. Plant Sci.* – 2012. – № 3: 101. doi: 10.3389/fpls.2012.00101.
- [8] Ferreyra M.L.F., Rius S.P., Emiliani J., Pourcel L., Feller A., Morohashi K., Casati P., Grotewold E. Cloning and characterization of a UV-B-inducible maize flavonol synthase // *Plant. J.* – 2010. – № 62. – P. 77-91.
- [9] Feild T.S., Lee D.W., Holbrook N.M. Why leaves turn red in autumn. The role of anthocyanins in senescing leaves of red-osier dogwood // *Plant Physiol.* – 2001. – № 127. – P. 566-574.
- [10] Bovy A.G., De Vos R., Kemper M., Schijen E., Pertejo M.A., Muir S.R., Collins G., Robinson S., Verhoeyen M., Hughes S. High flavonol tomatoes resulting from the heterologous expression of the maize transcription factor genes Lc and C1 // *Plant Cell.* 2002. № 14. P. 2509-2526.
- [11] Feller A., Machemer K., Braun E.L., Grotewold E. Evolutionary and comparative analysis of MYB and bHLH plant transcription factors // *Plant J.* – 2011. – № 66. – P. 94-116.
- [12] Bowles D., Isayenkova J., Lim E.K., Poppenberger B. Glycosyltransferases: managers of small molecules // *Curr. Opin. Plant. Biol.* – 2005. – № 8. – P. 254-263.
- [13] Ferrer J., Austin M., Stewart C.J., Noel J. Structure and function of enzymes involved in the biosynthesis of phenylpropanoids // *Plant Physiol. Biochem.* – 2008. – № 46. – P. 356-370.
- [14] Bogs J., Jaffe F.W., Takos A.M., Walker A.R., Robinson S.P. The grapevine transcription factor VvMYBPA1 regulates proanthocyanidin synthesis during fruit development // *Plant Physiol.* – 2007. – № 143. – P. 1347-1361.
- [15] Burak M., Imen Y. Flavonoids and their antioxidant properties // *Turkiye Klin. Tip. Bil. Derg.* – 1999. – № 19. – P. 296-304.

- [16] Ovando C., Hernandez D., Hernandez E. Chemical studies of anthocyanins: a review // *Food. Chem.* – 2009. – № 113. – P. 859-871.
- [17] Назарова В.Д., Бакумова Е.В. Флавоноиды растения *Linomyrsis villosa* // *Химический журнал Казахстана.* – 2008. – № 2. – P. 348-353.
- [18] Назарова В.Д., Бектемисова А.У., Аханькова Е.В. Полифенолы растения *Linomyrsis villosa* и их биологическая активность // *Материалы X Международного симпозиума «Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты».* – Москва, 2018. – С. 487-491.
- [19] Аханькова Е.В., Назарова В.Д., Музычкина Р.А. Выделение кверцетина из растения *Linomyrsis villosa* // *Материалы VII международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки и образования в области естественных и сельскохозяйственных наук», посвященной 90-летию академика Ташенова К.* – Петропавловск, 2019. – Т. 1. – С. 132-136.
- [20] Назарова В.Д., Аханькова Е.В., Бектемисова А.У. Extraction of quercetin from *Linomyrsis villosa* // *Химический журнал Казахстана.* – 2018. – № 2. – С. 158-164.
- [21] Star A.E. Frond exudate flavonoids as allelopathic agents in *Pityrogramma* // *Bull. Torrey Botanical Club.* – 1980. – № 107. – P. 146-153.
- [22] Cooper-Driver G. The role of flavonoids and related compounds in fern systematics // *Bull. Torrey Botanical Club.* – 1980. – № 107. – P. 116-127.
- [23] Kong C.H., Zhao H., Xu X.H., Wang P., Gu Y. Activity and allelopathy of soil of flavone O-glycosides from rice // *J. Agric. Food Chem.* – 2007. – № 55. – P. 6007-6012.
- [24] Khan M.T., Orhan I., Enol S.S. Cholinesterase inhibitory activities of some flavonoid derivatives and chosen xanthone and their molecular docking studies // *Chem. Biol. Interact.* – 2009. – № 181. – P. 383-389.
- [25] Smith R., DeWitt D., Garavito R. Cyclooxygenases: structural, cellular and molecular biology // *Ann. Rev. Biochem.* – 2000. – № 69. – P. 145-182.
- [26] Fuhrman B., Lavy A., Aviram M. Consumption of red wine with meals reduces the susceptibility of human plasma and low-density lipoproteins to lipid peroxidation // *Am. Soc. Nutr.* – 1995. – № 61. – P. 549-554.
- [27] Nishida R. Oviposition stimulant of a Zeryntine swallowtail butterfly, *Luehdorfia japonica* // *Phytochemistry.* – 1994. – № 36. – P. 873-877.

REFERENCES

- [1] Dixon R., Pasinetti G. Flavonoids and isoflavonoids: from plant biology to agriculture and neuroscience // *Plant Physiol.* 2010. № 154. P. 453-457.
- [2] Kumar S., Pandey A. Chemistry and biological activities of flavonoids: an overview // *Scientific World Journal.* 2013. P. 162-750.
- [3] Hayat M., Abbas M., Munir F. Potential of plant flavonoids in pharmaceuticals and nutraceuticals // *J. Biomol. Biochem.* 2017. № 1(1). P. 12-17.
- [4] Kujubu D., Fletcher B., Varnum B. TIS10, a phorbol ester tumor promoter-inducible mRNA from Swiss 3T3 cells, encodes a novel prostaglandin synthase/cyclooxygenase homologue // *J. Biol. Chem.* 1991. № 266. P. 12866-12872.
- [5] Wu C., Wu S., Chung W. Antiplatelet effect and selective binding to cyclooxygenase (COX) by molecular docking analysis of flavonoids and lignans // *Int. J. Mol. Sci.* 2007. № 8. P. 830-841.
- [6] Borevitz J.O., Xia Y., Blount J., Dixon R.A., Lamb C. Activation tagging identifies a conserved MYB regulator of phenylpropanoid biosynthesis // *Plant Cell.* 2000. № 12. P. 2383-2394.
- [7] Falcone Ferreyra M.L., Casas M.I., Questa J., Herrera L., Deblasio S., Wang J., Jackson D., Grotewold E., Casati P. Evolution and expression of tandem duplicated maize flavonol synthase genes // *Front. Plant Sci.* 2012. № 3: 101. doi: 10.3389/fpls.2012.00101.
- [8] Ferreyra M.L.F., Rius S.P., Emiliani J., Pourcel L., Feller A., Morohashi K., Casati P., Grotewold E. Cloning and characterization of a UV-B-inducible maize flavonol synthase // *Plant. J.* 2010. № 62. P. 77-91.
- [9] Feild T.S., Lee D.W., Holbrook N.M. Why leaves turn red in autumn. The role of anthocyanins in senescing leaves of red-osier dogwood // *Plant Physiol.* 2001. № 127. P. 566-574.

- [10] Bovy A.G., De Vos R., Kemper M., Schijen E., Pertejo M.A., Muir S.R., Collins G., Robinson S., Verhoeven M., Hughes S. High flavonol tomatoes resulting from the heterologous expression of the maize transcription factor genes Lc and C1 // *Plant Cell*. 2002. № 14. P. 2509-2526.
- [11] Feller A., Machemer K., Braun E.L., Grotewold E. Evolutionary and comparative analysis of MYB and bHLH plant transcription factors // *Plant J*. 2011. № 66. P. 94-116.
- [12] Bowles D., Isayenkova J., Lim E.K., Poppenberger B. Glycosyltransferases: managers of small molecules // *Curr. Opin. Plant. Biol.* 2005. № 8. P. 254-263.
- [13] Ferrer J., Austin M., Stewart C.J., Noel J. Structure and function of enzymes involved in the biosynthesis of phenylpropanoids // *Plant Physiol. Biochem.* 2008. № 46. P. 356-370.
- [14] Bogs J., Jaffe F.W., Takos A.M., Walker A.R., Robinson S.P. The grapevine transcription factor VvMYBPA1 regulates proanthocyanidin synthesis during fruit development // *Plant Physiol.* 2007. № 143. P. 1347-1361.
- [15] Burak M., Imen Y. Flavonoids and their antioxidant properties // *Turkiye Klin. Tip. Bil. Derg.* 1999. № 19. P. 296-304.
- [16] Ovando C., Hernandez D., Hernandez E. Chemical studies of anthocyanins: a review // *Food. Chem.* 2009. № 113. P. 859-871
- [17] Nazarova V.D., Bakumova E.V. Flavonoidy rasteniya *Linosyris villosa* // *Khimicheskiy zhurnal Kazakhstana*. 2008. № 2. P. 348-353.
- [18] Nazarova V.D., Bektemisova A.U., Akhankova E.V. Polifenoly rasteniya *Linosyris villosa* i ikh biologicheskaya aktivnost // *Materialy X Mezhdunarodnogo simpoziuma «Fenolnyye soyedineniya: fundamentalnyye i prikladnyye aspekty»*. Moskva, 2018. P. 487-491.
- [19] Akhankova E.V., Nazarova V.D., Muzychkina R.A. Vydeleniye kvartetina iz rasteniya *Linosyris villosa* // *Materialy VII mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Aktualnyye problemy nauki i obrazovaniya v oblasti estestvennykh i selskokhozyaystvennykh nauk»*. posvyashchennoy 90-letiyu akademika Tashenova K. Petropavlovsk. 2019. Vol.1. P. 132-136.
- [20] Nazarova V.D., Akhankova E.V., Bektemisova A.U. Extraction of quercetin from *Linosyris Villosa* // *Khimicheskiy zhurnal Kazakhstana*. 2018. № 2. P. 158-164.
- [21] Star A.E. Frond exudate flavonoids as allelopathic agents in *Pityrogramma* // *Bull. Torrey Botanical Club*. 1980. № 107. P. 146-153.
- [22] Cooper-Driver G. The role of flavonoids and related compounds in fern systematics // *Bull. Torrey Botanical Club*. 1980. № 107. P. 116-127.
- [23] Kong C.H., Zhao H., Xu X.H., Wang P., Gu Y. Activity and allelopathy of soil of flavone O-glycosides from rice // *J. Agric. Food Chem.* 2007. № 55. P. 6007-6012.
- [24] Khan M.T., Orhan I., Enol S.S. Cholinesterase inhibitory activities of some flavonoid derivatives and chosen xanthone and their molecular docking studies // *Chem. Biol. Interact.* 2009. № 181. P. 383-389.
- [25] Smith R., DeWitt D., Garavito R. Cyclooxygenases: structural, cellular and molecular biology // *Ann. Rev. Biochem.* 2000. № 69. P. 145-182.
- [26] Fuhrman B., Lavy A., Aviram M. Consumption of red wine with meals reduces the susceptibility of human plasma and low-density lipoproteins to lipid peroxidation // *Am. Soc. Nutr.* 1995. № 61. P. 549-554.
- [27] Nishida R. Oviposition stimulant of a Zeryntine swallowtail butterfly, *Luehdorfia japonica* // *Phytochemistry*. 1994. № 36. P. 873-877.

Резюме

В. Д. Назарова, Н. С. Саликова, А. Ә. Бектемисова

LINOSYRIS VILLOSA ӨСІМДІГІНЕН ФЛАВОНОИДТАРДЫ БӨЛІП АЛУ ЖӘНЕ ИДЕНТИФИКАЦИЯЛАУ

Зерттеу өзекті тақырыпқа – Қазақстанның өсімдіктекті шикізатындағы флавоноидты құрылымды биологиялық белсенді заттарды, оларды ары қарай фитохимияда

және медицинада қолдану мақсатында, бөліп алуға және идентификациялауға арналған. Өртүрлі өсімдіктерде биологиялық белсенді заттардың болатыны анықталған және бұрыннан бері әртүрлі аурулардан емдеу үшін қолданылады. Өсімдік текті флавоноидтардың тізімі үнемі кеңейуде және олардың биологиялық белсенділігі анықталуда. Зерттеу нысаны Солтүстік Қазақстанда өсетін және гүлдену фазасында жиналып алынған *Linomyrsin villosa* өсімдігі болды. Солтүстік Қазақстанда өсетін *Linomyrsin villosa* өсімдігінің биологиялық белсенді заттарының сапалық және мөлшерлік құрамын зерттеу алғаш жүзеге асырылып отыр. Зерттеуде екі- және бірөлшемді қағаз хроматографиясы, колонкалардағы адсорбциялық хроматография, газды хроматография, ИҚ-спектроскопия әдістері қолданылды.

Өсімдіктен сығындылар (гександы, этанолды және сулы-спиртті) алынып, сапалық реакциялардың көмегімен флавоноидтардың бар екендігіне зерттелді. Алынған сығындыларда экстрактивті заттардың мөлшері анықталды. 70%-ды спирт *Linomyrsin villosa* өсімдігіндегі заттар үшін ең жақсы экстрагент екені белгілі болды. Алюминий оксидінде агликондарды сығындыда болатын барлық заттардан бөліп алдық. Агликондар құрамында кемпферол, кверцетин, мирицетин айқындалды.

Түйін сөздер: *Linomyrsin villosa* өсімдігі, флавоноидтар, қағаз хроматографиясы, сорбенттерде бөлу, сапалық және мөлшерлік талдау, кемпферол, кверцетин, мирицетин, экстрактивті заттар.

Summary

V. Nazarova, N. Salikova, A. Bektemissova

ISOLATION AND IDENTIFICATION OF FLAVONOIDS FROM LINOMYRSIN VILLOSA PLANT

The study is devoted to an urgent topic - the isolation and identification of biologically active substances of the flavonoid structure in plant materials of Kazakhstan with the aim of further use of plants in medicine and pharmacology. The presence of biologically active substances in various plants has been established and has long been used to treat various diseases. The list of flavonoids of plant origin is constantly expanding and their biological activity is being studied. The object of the study was the plant *Linomyrsin villosa*, growing and harvested in northern Kazakhstan in the flowering phase. The study of the qualitative and quantitative composition of biologically active substances of the *Linomyrsin villosa* plant growing in Northern Kazakhstan is carried out for the first time. The study applied the methods of two-dimensional and one-dimensional paper chromatography, column adsorption chromatography, gas chromatography, and IR spectroscopy.

Plant extracts (hexane, ethanol, and water-alcohol) were obtained and studied for the presence of flavonoids using qualitative reactions. The amount of extractives was determined in the obtained extracts. Found that 70% alcohol is the best extractant of biologically active substances from the *Linomyrsin villosa* plant. Aglycones from all substances present in the extract were separated by alumina separation. As part of the aglycons, kempferol, quercetin, and myricetin were detected.

Keywords: *Linomyrsin villosa* plant, Flavonoids, Paper Chromatography, Sorbent Separation, Qualitative and Quantitative Analysis, Kempferol, Quercetin, Myricetin, Extractive substances.

УДК 54.057

*Т. Қ. ЖҰМАДІЛОВ¹, З. Б. МАЛИМБАЕВА²,
И. С. САПАРБЕКОВА², О. В. СУБЕРЛЯК³*

¹«Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ,
Алматы, Қазақстан Республикасы;

²Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан Республикасы;

³ «Львовская политехника» ұлттық университеті, Львов, Украина

НЕОДИМ ИОНДАРЫН СІЦІРУГЕ АРНАЛҒАН МОЛЕКУЛАЛЫҚ ТАҢБАЛЫ ПОЛИМЕРЛЕР СИНТЕЗИ

Аннотация. Сулы жүйелерден металл иондарын алудың селективті технологиясын әзірлеу мақсатында молекулалық таңбалы полимерлер (МТП) синтезделді және зерттелді. Зерттеу барысында Nd^{3+} шаблонды МТП (екіншілік полимерлік тор) және шаблонсыз псевдоматрица (біріншілік полимерлік тор) синтезделді. Неодим (III) ионының «таңбасымен» алынған МТП функционалды екі мономер метакрил қышқылы және 4-винилпиридиннен алынды. Функционалды топтары іртүрлі мономерлердің де иондық әрекеттесу арқылы неодимнің матрицалық ионымен комплекс түзуі зерттелді.

Алынған мәліметтер синтезделген МТП $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ тұзының ерітіндісінде Nd^{3+} ионына жоғары сорбциялық қасиет, ал шаблонсыз псевдоматрица көрсеткіштері төмен сорбциялық қасиет көрсететінін дәлелдеді.

МТП-ның Nd^{3+} ионына селективтілігін анықтау үшін концентрациялары $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ және $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ тұздарының ерітінділерінде зерттелді. Синтезделген МТП сынаққа алынған тұздарды зерттеу жұмыстары жоғары селективтілікті итрий нитраты көрсетті. Ең төменгі рН мәнін $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ тұзының ерітіндісі 24 сағат өткеннен соң көрсеткен. Оның барлық уақыттағы көрсеткіш интервалы 5,40–4,88 аралығында анықталды. Ең жоғары электр-өткізгіштікті $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ тұзының ерітіндісі 24 сағат өткеннен кейін көрсетті. Барлық уақыттағы электрөткізгіштік мәні 794–819 мкСм/см интервалында анықталды.

Алынған МТП зерттелген ертініділердің құрамындағы неодим және итрий иондарына қатысты жақсы сорбциялық қасиет көрсетті. Ал шаблонсыз псевдоматрица елеусіз сорбциялық қасиеттер көрсетсе, иондық радиустары үлкен лантан мен церийге қатысты сорбция процесі де аса үлкен нәтиже бермеді.

Түйін сөздер: молекулалық таңбалы полимер, псевдоматрица, сорбция, сорбент, сұрыптылық, иондар.

Кіріспе. Аналитикалық мақсатта пайдаланылатын сорғыш материалдарға қойылатын басты талаптардың бірі олардың жоғары сұрыптылығы. Бұл талап полимерлерде белгілі бір заттарға қатысты таңдаулы сорбциясы бар функционалды топтарды құрастыру жолымен шешіледі. Бірақ мұндай полимерлердің синтезі берілген зат сорбциясының тиімділігі үшін сәйкес функционалды топтарды таңдауда қиындық туғызуына байланысты күрделі әрі қымбат процесс болып табылады. Қиындықты шешудің ең тиімді жолы полимерлі жүйелер негізінде наноденгейдегі жоғары селективті сорбенттер

алу. Мұндай полимерлі жүйелерге молекулалық импринтинг әдісі бойынша алынатын молекулалық таңбалы полимерлерді жатқызуға болады [1].

Псевдоматрица – МТП синтезінде пайдаланылатын мономерлерді қолдана отырып синтезделетін, МТП-ға ұқсас шаблонсыз полимерлік тор. Молекулалық импринтинг – бұл арнайы енгізілген молекула-шаблондардың қатысуымен функционалды мономерлердің полимеризациясына негізделген молекулалық таңбалы материалдар алу әдісі. Молекулалық таңбалы полимерлер (МТП) молекулалық импринтингтің арнайы техникасын пайдалана отырып өңделген полимер. Мұндай техниканың әсерінен полимерлі матрицада молекуланың таңдалған шаблоннаға ұқсас кеңістіктер пайда болады [2]. Алынған полимерлер бастапқы молекулаға ұқсас қасиетке ие болып, химиялық бөлу, катализ, молекулалық сенсор т.б. салада кең қолданылады.

Молекулалық таңбалы полимерлер технологиясы полимерлік құрылымы байланыстырушы топтарға ие, импринтирленген молекулалардың үшөлшемді формаларына бейімделген селективті адсорбенттерді алудың жаңа әдісі болып табылады [3-5].

ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

Материалдар және зерттеу әдістері. Зерттеу нысандарына метакрил қышқылы, 4-винилпиридин, азобисизобутиронитрил, толуол және гидроксипроцеллюлоза (Sigma-Aldrich), 6-молекулалық сулы неодим (III) нитраты ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich) жатады

Неодим (III) ионының «таңбасымен» алынған МТП бір функционалды екі мономерлерден алынды: метакрил қышқылы, көптеген молекула-шаблондармен комплекс түзуге бейім және 4-винилпиридин, карбоксил топтарын байланыстырушы. Функционалды екі мономер де иондық әрекеттесу арқылы неодимнің матрицалық ионымен комплекс түзеді. Неодим ионының көзі ретінде $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тұзы алынды. Алынған комплекс торлаушы (байланыстырушы) агент этиленгликольдиметакрилатпен полимеризацияланды. Реакция инициаторы ретінде азобисизобутиронитрил алынса, полимеризация реакциясының стабилизаторы ретінде гидроксипроцеллюлоза алынды. Толуол кеуек түзуші ретінде қолданылды.

Шаблонсыз псевдоматрица жоғарыда көрсетілген жағдайда, көрсетілген реагенттермен синтезделді, бірақ $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тұзы қолданылмады.

Зерттеу барысында полимеризация нәтижесінде алынды:

1) Nd^{3+} шаблонды МТП (полимер құрылымына мақсатты Nd^{3+} молекула-шаблонның енгізу жолымен алынған екіншілік полимерлік тор)

2) Шаблонсыз псевдоматрица (полимер құрылымына мақсатты Nd^{3+} молекула-шаблонның енгізу жолымен алынған біріншілік полимерлік тор)

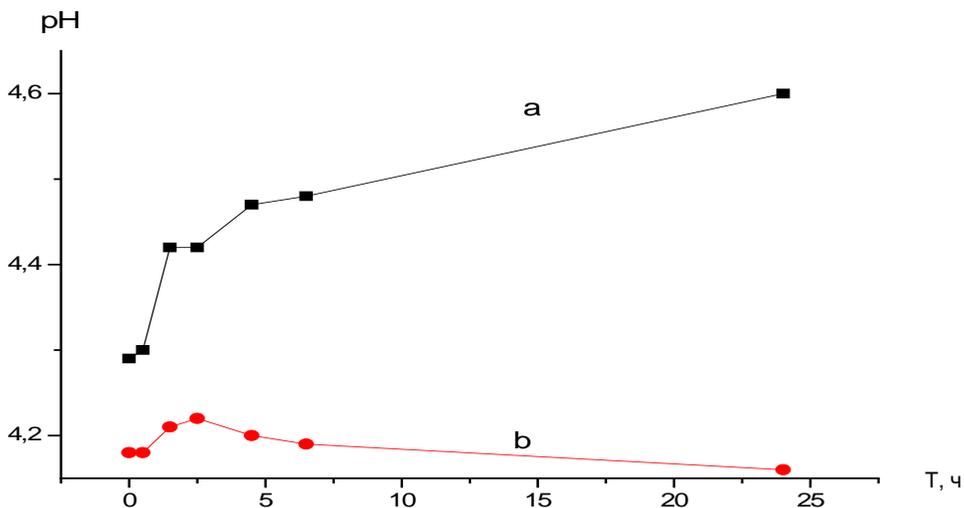
МТП-ның селективті сорбциясын зерттеу мақсатында алдын ала полимер торларынан неодим иондарын тазарту жұмыстары жүргізілді. Ол үшін ацетон және дионизацияланған су пайдаланылды.

МТП ның сорбциялық қасиеттерін зерттеу мақсатында массасы 0,1 грамм МТП (Nd^{3+}) үлгісі 100 мл концентрациясы $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ерітіндісіне салынды. Шаблонсыз псевдоматрица үлгісі дәл осындай массада, дәл осындай көлемде концентрациясы $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ерітіндісіне салынды. МТП-ның Nd^{3+} ионына сұрыптылығын анықтау үшін концентрациялары $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ және $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тұздарының ерітінділері дайындалды.

Ерітінділерде иондардың шоғырлануы рН-метрия және кондуктометрия әдістерімен зерттелді.

ЗЕРТТЕУДІҢ НӘТИЖЕСІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

Зертханада неодим (III) ионды шаблонды МТП және шаблонсыз псевдоматрица синтезделді. рН-метрия және кондуктометрия әдістерінің көмегімен алынған мәліметтер синтездеген МТП-ның неодим иондарын сіңіру қабілетінің барын дәлелдеп отыр.



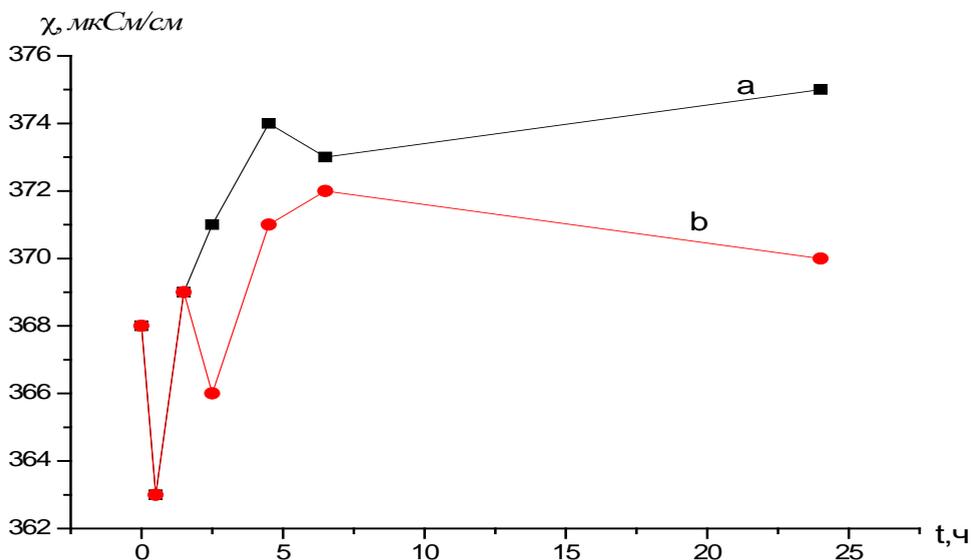
1-сурет – Шаблонсыз псевдоматрица (а) және неодим (III) ионды шаблонды (б) МТП-ның рН көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі

Сурет бойынша келтірілген дәлелдер псевдоматрица мен металл ионды шаблонды МТП-ның рН көрсеткіштерінің мәндері бір-бірінен алшақ жатқаны көрсетеді. Неодим (III) ионды шаблонды МТП-ның рН параметрінің төмендеуі сорбция процесі нәтижесінде ерітіндінің қышқылдылығының өсуімен түсіндіріледі. Оған себеп МТП құрылымында Nd^{3+} иондарының сіңірілу нәтижесінде бөлінген H^+ иондарының болуы. 24 сағат өткен соң шаблонсыз псевдоматрица максималды рН мәнін көрсетсе ($\text{pH}=4,60$), металл ионды шаблонды МТП керісінші ең төменгі мәнге ($\text{pH}=4,16$) ие болды.

Шаблонсыз псевдоматрица үлгісінің рН көрсеткішінің өсуінде 2 түрлі көз-қарас туындауы мүмкін:

1. Үлгіде қышқылдық мономерлердің іздерінің болуы;
2. Молекулаішілік байланыстардың түзілуі.

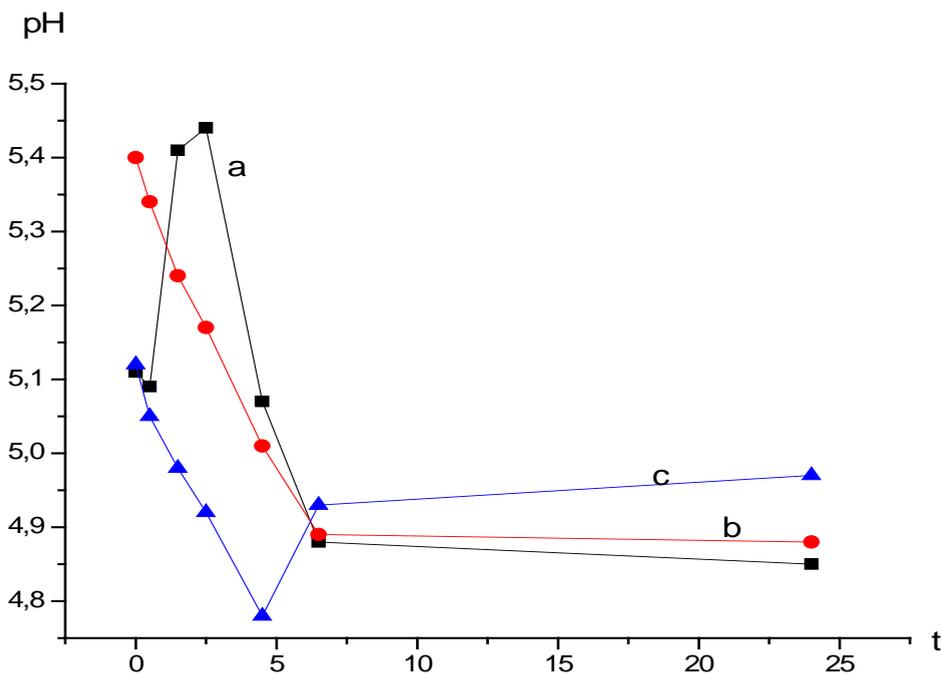
Ал электрөткізгіштік мәндеріндегі өзгерістер (2-сурет) матрицадан кішімолекулалық иондардың бөлінуі себебінен болуы мүмкін. Екі үлгіде де 0,5 сағат өткен соң электрөткізгіштік мәні төмендеген. Оған себеп сорбция процесінің жүруі болуы мүмкін. Ал 4,5 сағат уақыт өткенде псевдоматрицаның электрөткізгіштігінің мәні күрт жоғарылап, 24 сағатта максималды мәнге ие болғанын көруге болады. Бұл ерітіндідегі зарядталған иондардың концентрациясының өскенін көрсетеді. Ол иондар функционалды топтардан диссоциация нәтижесінде босап шыққан иондар болуы мүмкін.



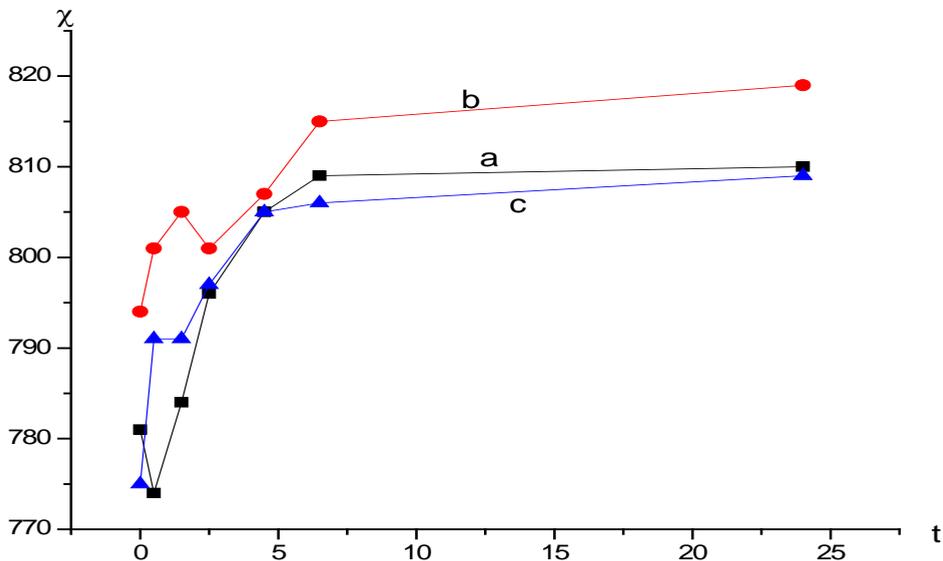
2-сурет – Шаблонсыз псевдоматрица (а) және неодиmia (III) ионды шаблонды (b) МТП-ның электрөткізгіштік көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі

Неодиmia (III) ионды шаблонды МТП-ның Nd^{3+} ионына селективтілігін анықтау үшін концентрациялары $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ және $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тұздарының ерітінділерінде зерттелді (3, 4-суреттер).

Алынып отырған МТП неодиmia қатысында синтезделгендіктен өлшемі өзінен жоғары және төмен тұзды нашар сорады. Бұл нәтиже синтез барысында түзілген полимерлік қуыстардың неодиmia тұзының кеңістік өлшемдеріне сәйкес келетіндіктен синтезделген МТП неодиmia ионына жоғары сұрыптылық көрсетіп тұр. Суреттерде көрініп тұрған заңдылықтар тандалып алынған тұздардың құрамындағы металл ионының радиусына тікелей байла-



3-сурет – Неодим (III) ионды шаблонды МТП-ның әртүрлі тұз ерітінділеріндегі (a - $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, b - $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, c - $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) pH көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі



4-сурет – Неодим (III) ионды шаблонды МТП-ның әртүрлі тұз ерітінділеріндегі (a - $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, b - $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, c - $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) электрөткізгіштік көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі

нысты. Лантан мен церийдің металдарының иондық радиусы неодимнің иондық радиусынан әлдеқайда жоғары ($r(\text{La}^{3+})=1,061$, $r(\text{Ce}^{3+})=1,034$), ал итрийдікі төмен ($r(\text{Y}^{3+})=0,88$) болып келеді. Сол себепті полимерлі матрицадағы неодим шаблонның кеңістіктеріне итрий ионы оңай сіңіріледі. Нәтижесінде H^+ иондарының концентрациясы көбейіп, ерітіндінің қышқылдылығы артады (рН мәні төмендейді). Ең төменгі рН мәнін $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тұзының ерітіндісі 24 сағат өткеннен соң көрсеткен. Оның барлық уақыттағы көрсеткіш интервалы 5,40-4,88 аралығында анықталды.

Ерітіндідегі зарядталған иондардың көбеюі сәйкесінше электрөткізгіштік мәнінің өсуіне әкеліп соғады. Ерітіндіге бөлінген H^+ иондарының шекті қозғалысы металл иондарымен салыстырғанда өте үлкен ($349,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{экв}^{-1}$) [6]. Бұл өз кезегінде ерітіндінің электрөткізгіштік көрсеткішінің өсуімен түсіндіріледі. Ең жоғары электрөткізгіштікті $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тұзының ерітіндісі 24 сағат өткеннен кейін көрсетіп отыр. Барлық уақыттағы электрөткізгіштік мәні 794-819 мкСм/см интервалында анықталды.

Қарастырылып отырған тұздар ерітінділерінің электрөткізгіштіктерін сипаттау үшін эквивалентті электрөткізгіштікті пайдалану шарт емес. Себебі, бұл тұздардың катиондарының барлығы III валентті. Өртүрлі валентті тұздарды зерттегенде эквивалентті электрөткізгіштікті қолданған дұрыс. Біздің жағдайда барлық тұздар III валентті болғандықтан қасиеттерін меншікті электрөткізгіштікпен сипаттаған жеткілікті.

Қорытынды. Зерттеу барысында тігуші агент этиленгликольдиметакрилатты пайдалана отырып молекулалық таңбалы полимер (Nd^{3+}) алынды. Алынған МТП зерттелген ертінділердің құрамындағы неодим және итрий иондарына қатысты жақсы сорбциялық қасиет көрсетті. Ал шаблонсыз псевдоматрица елеусіз сорбциялық қасиеттер көрсетсе, иондық радиустары үлкен лантан мен церийге қатысты сорбция процесі де аса үлкен нәтиже бермеді.

Алынған мәліметтерге сүйенсек, молекулалық таңбалы полимерлерді зерттеу болашақта өнеркәсіптерде металл иондарының сұрыпты сорбция технологиясын тиімді пайдалануға жол ашады.

Жұмыс ҚР БҒМ ҒК қаржыландыруымен атқарылды (AP05131302 және AP05131451 проектілері).

ӘДЕБИЕТ

- [1] Джумадилов Т.К. Кондауров Р.Г. Полимеры с молекулярными отпечатками – основа будущих технологий: монография. – Алматы, 2017. – С. 5-14.
- [2] Takagishi T., Klotz I.M. Macromolecule-small molecule interactions; introduction of additional binding sites in polyethyleneimine by disulfide cross-linkages // Biopolymers. – 1972. – № 11(2). – P. 483-491. – DOI:10.1002 /bip.1972.360110213
- [3] Shakerian F., Dadfarnia S., A.M. Haji Shabani Synthesis and characterization of nano-pore antimony imprinted polymer and its use in the extraction and determination of antimony in water and fruit juice samples // Food Chem. – 2014. – № 145 – P. 571-577. – DOI:10.1016/j.foodchem.2013.08.110

[4] Branger C., Meouche W., Margailan A. Recent advances on ion-imprinted polymers // *Reactive and Functional Polymers*. – 2013. – № 73(6). – P. 859-875. – DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2013.03.021

[5] Джумадилов Т.К., Имангазы А.М., Кондауров Р.Г., Хиберсен Х. Разработка технологии селективной сорбции ионов металлов полимерами с «молекулярными отпечатками» // 84-я научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием) (Минск, 3-4 февраля 2020 г.). – Минск: Издательство Белорусского государственного технологического университета, 2020.

[6] <http://chem.msu.ru/rus/teaching/eremin/10.html> Учебные материалы по физической химии. Задачи по физической химии. Часть 2. Химическая кинетика. Электрохимия.

REFERENCES

[1] Dzhumadilov T.K. Kondaurov R.G. Polimery s molekulyarnymi otechatkami – osnova budushchih tekhnologij: monografiya. Almaty, 2017. P. 5-14.

[2] Takagishi T., Klotz I.M. Macromolecule-small molecule interactions; introduction of additional binding sites in polyethyleneimine by disulfide cross-linkages // *Biopolymers*. 1972. № 11(2). P. 483-491. DOI:10.1002 /bip.1972.360110213

[3] Shakerian F., Dadfarnia S., A.M. Haji Shabani Synthesis and characterization of nano-pore antimony imprinted polymer and its use in the extraction and determination of antimony in water and fruit juice samples // *Food Chem*. 2014. № 145 P. 571-577. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.08.110

[4] Branger, C., Meouche, W., & Margailan, A. Recent advances on ion-imprinted polymers // *Reactive and Functional Polymers*. 2013. № 73(6). P. 859-875. DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2013.03.021

[5] Dzhumadilov T.K., Imangazy A.M., Kondaurov R.G., Himersen H. Razrabotka tekhnologii selektivnoy sorbicii ionov metallov polimerami s «molekulyarnymi otechatkami» // 84-ya nauchno-tekhnicheskaya konferenciya professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnyh sotrudnikov i aspirantov (s mezhdunarodnym uchastiem) (Minsk, 3-4 fevralya 2020 g.). Minsk: Izdatel'stvo Belorusskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta, 2020.

[6] <http://chem.msu.ru/rus/teaching/eremin/10.html> Uchebnye materialy po fizicheskoy himii. Zadachi po fizicheskoy himii. CHast' 2. Himicheskaya kinetika. Elektrohimiya

Резюме

Т. К. Джумадилов, З. Б. Малимбаева, И. С. Сапарбекова, О. В. Суберляк

СИНТЕЗ МОЛЕКУЛЯРНО -ИМПРИНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ СОРБЦИИ ИОНОВ НЕОДИМА

В целях разработки селективной технологии получения ионов металлов из водных систем синтезированы и исследованы молекулярно импринтированные полимеры (МИП). Синтезированы шаблонные МИП Nd^{3+} (вторичная полимерная сетка) и псевдоматрица без шаблона (первичная полимерная сетка). МИП, полученные с «опечатком» иона неодима (III) из двух функциональных мономеров метакриловой кислоты и 4-винилпиридина. Изучено комплексное образование с матричными ионами неодима при ионном взаимодействии двух функциональных мономеров.

Ключевые слова: молекулярно- импринтированные полимеры, псевдоматрица, сорбция, сорбент, селективность, ионы.

Summary

T. K. Jumadilov, Z. B. Malimbayeva, I. S. Saparbekova, O. V. Suberlyak

**SYNTHESIS OF MOLECULAR IMPRINTED POLYMERS
FOR THE SORPTION OF NEODYMIUM IONS**

In order to develop a selective technology for obtaining metal ions from water systems, molecular imprinted polymers (MIP) were synthesized and studied. In the course of the study, template MIPs Nd³⁺ (secondary polymer mesh) and pseudomatrix without a template (primary polymer mesh) were synthesized. The MIP obtained with the "misprint" of the neodymium (III) ion was obtained from two functional monomers of methacrylic acid and 4-vinylpyridine. Complex formation with matrix neodymium ions in the ionic interaction of two functional monomers is studied.

Key word: molecular imprinted polymers, pseudomatrix, sorption, sorbent, selectivity, and ions.

ПОЗДРАВЛЕНИЯ

Коллектив АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова» сердечно поздравляет главного научного сотрудника лаборатории синтеза и физикохимии полимеров, доктора химических наук, профессора **Джумадилова Талкыбека Кожатаевича** с присвоением ученого звания академика Российской академии естествознания и желает крепкого здоровья и дальнейших творческих успехов!



Ұлы ғалымның жарқын бейнесі.....	6
<u>Ерғожин Е.Е.</u> , Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Бегенова Б.Е., Мельников Е.А. Стронций (II) иондарына қатысты анилин, эпихлоргидрин және полиэтиленполиамин негізіндегі аниониттің физика-химиялық және сорбциялық қасиеттері.....	10
Калмуратова К.М., <u>Ерғожин Е.Е.</u> , Чалов Т.К., Садықов К.А. Глицидилметакрилат сополимерлері негізінде хелат түзгіш катиониттермен мыс (II) иондарын сіңіріп алу.....	22
Қайыңбаева Р.Ә., Сұлтанбаева Г.Ш., Азатаева А.А., Чернякова Р.М., Жүсіпбеков Ә.Ж., Шәкірова А.К. Сөндіру сұйықтығының коррозиялық белсенділігін зерттеу.....	27
Харламова Т.В. Табиғи фторорганикалық заттар. 1-хабарлама.....	35
<u>Батырбеков Е.О.</u> , Өмерзакова М.Б. Ісікке қарсы препарат - цитоксанның, альгинат/хитозан микробөлшектерінен босатылу мерізімін ұзарту.....	56
Қалдыбаева А.Б., Малмакова А.Е., Ю В.К., Пірәлиев Қ.Ж. Кейбір α -аминофосфонаттар синтезі және биологиялық қасиеттері.....	63
Харламова Т.В. Масс-спектрометрияғы прогресс: электронды ашудан бастап протеомды зерттеуге дейін. Хабарлама 1.....	85
Өмірзақова М.Б., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б. Алкилденген монтмориллонит қосылған сополиимид негізіндегі композициялардың қасиеттерің зерттеу.....	107
Жұмаділов Т.Қ., Малимбаева З.Б., Сапарбекова И.С., Суберляк О.В. Катионит КУ-2-8 және анионит АВ-17 гидрогельдерінен тұратын интергельді жүйенің өзара активтелу ерекшеліктері.....	116
Харламова Т.В. Антрахинонның жаңа туындыларын антибактериалды белсенділігімен сәй кестендіру.....	122
Қайырбеков Ж., Джелдыбаева И.М., Суймбаева С.М., Сариева Ш. Ацетилен қосылыстарын көп компонентті қаңқалы никельді катализаторларда гидрлеу.....	154
Азимбаева Г.Е., Әбдікерім М.С., Изтелеу Б.М., Смаилова К.С., Камысбаева А.К. Xanthium strumarium өсімдігі жер үсті бөлігінің амин қышқылдық және элементтік құрамын зерттеу.....	161
Жунусова М.А., Сарсенбекова А.Ж., Абдуллабекова Р.М. Инверсионды вольтамперометрия әдісімен <i>Scabiosa ochroleuca</i> L. көмірқышқылды экстракциясы қалдықтарының антиоксидантының белсенді экстракциясын зерттеу.....	165
Мейрамқұлова К.С. Құс фабрикасының шайынды суларын электрлік коагуляция әдісімен әртүрлі электродтарды пайдаланып тазартуды салыстыру.....	173
Қалиева Ә., Тілеуберді Е. Нанокұрылымды металл алюминийді қолдану арқылы экзотермиялық композитті алу.....	181
Қайырбеков Ж., Джелдыбаев И.М., Ахметов Т., Қайырбеков А.Ж. Тақтатас қосылған мұнай қалдықтарын жоғарытемпературалық өңдеу.....	189
Балғышева Б.Д., Масалимов И.А., Уракаев Ф.Х., Балтабаева Д.Ф. Қышқыл фосфат ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$) қатысуымен механохимиялық активтендіру жағдайында өңделген вермикулиттің құрамы мен қасиеттерін зерттеу.....	196
Азимбаева Г.Е., Камысбаева А.К., Мырзахметова Н.О., Изтелеу Б.М., Әбдікерім М.С., Смаилова К.С. Күріш және күріш аусағының химиялық құрамын салыстырмалы түрде зерттеу.....	208
Мурзакасьмова Н.С., Бектенов Н.А., Гавриленко М.А. Сирек жер металдарының сорбциясы: әдебиеттік шолу.....	214
Назарова В.Д., Саликова Н.С., Бектемісова А.Ө. <i>Linomyris villosa</i> өсімдігінен флавоноидтарды бөліп алу және идентификациялау.....	236
Жұмаділов Т.Қ., Малимбаева З.Б., Сапарбекова И.С., Суберляк О.В. Неодим иондарын сіңіруге арналған молекулалық таңбалы полимерлер синтезі.....	247
Құттықтау.....	255

СОДЕРЖАНИЕ

Светлой памяти великого ученого.....	6
Ергожин Е.Е. , Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Бегенова Б.Е., Мельников Е.А. Физико-химические и сорбционные свойства анионита на основе анилина, эпихлоргидрина и полиэтиленполиамины по отношению к ионам стронция (II).....	10
Калмуратова К.М., Ергожин Е.Е. , Чалов Т.К., Садыков К.А. Извлечение ионов меди (II) хелатообразующими катионитами на основе сополимеров глицидилметакрилата.....	22
Кайынбаева Р.А., Султанбаева Г.Ш., Агатаева А.А., Чернякова Р.М., Джусупбеков У.Ж., Шакирова А.К. Исследование коррозионной активности жидкостей глушения.....	27
Харламова Т.В. Природные фторорганические соединения. Сообщение 1.....	35
Батырбеков Е.О. , Умерзакова М.Б. Пролонгированное высвобождение противоракового препарата цитоксана из микрочастиц альгината/хитозана.....	56
Қалдыбаева А.Б., Малмакова А.Е., Ю В.К., Пралиев К.Д. Синтез и биологические свойства некоторых α -аминофосфонатов.....	63
Харламова Т.В. Прогресс масс-спектрометрии: от открытия электрона до исследования протеома. Сообщение 1. Предпосылки зарождения метода масс-спектрометрии и создание первого спектрографа парабол.....	85
Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б. Изучение свойств композиций на основе сополиимидов с добавками алкилированного монтмориллонита.....	107
Джумадилов Т.К., Малимбаева З.Б., Сапарбекова И.С., Суберляк О.В. Особенности взаимной активации интергелевой системы на основе катионита КУ-2-8 и анионита АВ-17.....	116
Харламова Т.В. Идентификация новых производных антрахинона с антибактериальной активностью.....	122
Каирбеков Ж., Джелдыбаева И.М., Суймбаева С.М., Сариева Ш. Гидрирование ацетиленовых соединений на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах....	154
Азимбаева Г.Е., Әбдікерім М.С., Изтелеу Б.М., Смаилова К.С., Камысбаева А.К. Изучение аминокислотного и элементного состава надземной части растений <i>Xanthium strumarium</i>	161
Жунусова М.А., Сарсенбекова А.Ж., Абдуллабекова Р.М. Изучение антиоксидантной активности экстрактов из отхода углекислотной экстракции <i>Scabiosa ochroleuca</i> l. методом инверсионной вольтамперометрии.....	165
Мейрамкулова К.С. Сравнительный анализ электрокоагуляционной очистки сточных вод птицефабрики с применением различных электродов.....	173
Калиева А., Тилеуберди Е. Получение экзотермического композита с применением наноструктурного металлического алюминия.....	181
Каирбеков Ж., Джелдыбаев И.М., Ахметов Т., Каирбеков А.Ж. Высокотемпературная переработка нефтяного остатка с добавками сланца.....	189
Балгышева Б.Д., Масалимов И.А., Уракаев Ф.Х., Балтабаева Д.Г. Исследование состава и свойств вермикулита, обработанных в условиях механохимической активации в присутствии кислого фосфата ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$).....	196
Азимбаева Г.Е., Камысбаева А.К., Мырзахметова Н.О., Изтелеу Б.М., Әбдікерім М.С., Смаилова К.С. Сравнительная оценка химического состава риса и рисовой сечки.....	208
Мурзакасымова Н.С., Бектенов Н.А., Гавриленко М.А. Сорбция редкоземельных металлов: литературный обзор.....	214
Назарова В.Д., Саликова Н.С., Бектемисова А.У. Выделение и идентификация флавоноидов из растения <i>linosyris villosa</i>	236
Джумадилов Т.К., Малимбаева З.Б., Сапарбекова И.С., Суберляк О.В. Синтез молекулярно-импринтированных полимеров для сорбции ионов неодима.....	247
Поздравления.....	255

CONTENTS

Blessed memory of the great scientist.....	6
<u>Ergozhin E.E.</u> , <i>Chalov T.K., Kovrigina T.V., Bezenova B.Ye., Melnikov Ye.A.</i> Physico-chemical and sorption properties of anionite based on aniline, epichlorohydrin and polyethylene polyamine in relation to strontium (II) ions.....	10
<i>Kalmuratova K.M., Ergozhin E.E., Chalov T.K., Sadykov K.A.</i> Extraction of copper (II) ions by chelate-forming cationites based on glycidylmetacrylate copolymers.....	22
<i>Kayinbayeva R.A., Sultanbayeva G.S., Agatayeva A.A., Chernyakova R.M., Jussipbekov U.Zh., Shakirova A.K.</i> Investigation of the corrosion activity of silencing fluids.....	27
<i>Kharlamova T.V.</i> Natural fluororganic compounds. 1-st Report.....	35
<u>Batyrbekov E.O.</u> , <i>Umerzakova M.B.</i> Prolonged release of anticancer drug cytoxane from alginate/chitosan microparticles.....	56
<i>Kaldybayeva A.B., Malmakova A.Ye., Yu V.K., Praliyev K.D.</i> Synthesis and biological properties of some α -aminophosphonates.....	63
<i>Kharlamova T.V.</i> Progress of mass spectrometry: from discovery of electron to research of proteom. 1-st Report.....	85
<i>Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sariyeva R.B.</i> Study of properties of compositions based on copoliimides with additives of alkylated montmorillonite.....	107
<i>Jumadilov T.K., Malimbayeva Z.B., Saparbekova I.S., Suberlyak O.V.</i> Features of mutual activation of an intergel system based on KU-2-8 cationite and AB-17 anionite.....	116
<i>Kharlamova T.V.</i> Identification of new anthraquinone derivatives with antibacterial activity.....	122
<i>Kairbekov Zh.K., Jeldybayeva I.M., Suimbaeva S.M., Sariyeva Sh.</i> Hydrogenation of acetylene compounds on multicomponent raney nickel (skeleton catalyst).....	154
<i>Azimbaeva G.E., Abdikerim M.S., Iztelev B.M., Smailova K.S., Kamysbaeva A.K.</i> Study of the amino acid and elemental composition of the aboveground part of <i>Xanthium strumarium</i> plants.....	161
<i>Zhunuossova M.A., Sarsenbekova A.Zh., Abdullabekova R.M.</i> Study of antioxidative activity of extracts from wastes of carbon dioxide extraction of <i>Scabiosa ochroleuca</i> l. by way of inverse voltammetry.....	165
<i>Meiramkulova K.S.</i> Comparative analysis of electrocoagulation treatment of waste water from a poultry farm using various electrodes.....	173
<i>Kaliyeva A., Tileuberdi Ye.</i> Obtaining an exothermic composite with the use of nanostructured metal aluminum.....	181
<i>Kairbekov Zh.K., Jeldybayeva I.M., Akhmetov T., Kairbekov A.Zh.</i> High grade petroleum residue recycling with shale additive.....	189
<i>Balgysheva B.D., Massalimov I.A., Urakayev F.Kh., Baltabayeva D.G.</i> Study of the composition and properties of vermiculite treated under mechanochemical activation in the presence of acid phosphate ($\text{NA}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$).....	196
<i>Azimbayeva G.E., Kamysbayeva A.K., Myrzakhmetova N.O., Iztelev B.M., Abdikerim M.S., Smailova K.S.</i> Comparative assessment of the chemical composition of rice and ground rice.....	208
<i>Murzakassymova N.S., Bektenov N.A., Gavrilenko M.A.</i> Rare-earth metal sorption: literary review.....	214
<i>Nazarova V., Salikova N., Bektemissova A.</i> Isolation and identification of flavonoids from <i>linosyris villosa</i> plant.....	236
<i>Jumadilov T.K., Malimbayeva Z.B., Saparbekova I.S., Suberlyak O.V.</i> Synthesis of molecular imprinted polymers for the sorption of neodymium ions.....	247
Congratulations.....	255

Требования для оформления статей в журнале «ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА»

Научный журнал открытого доступа «Химический журнал Казахстана» издается ордена Трудового Красного Знамени Институтом химических наук имени А.Б. Бектурова с периодичностью 4 номера в год.

Цель Журнала – освещение новых научных результатов и идей, проблемных вопросов науки и техники, последних разработок и исследований по актуальным проблемам фундаментальных и прикладных исследований в области неорганической и органической химии, химии и технологии мономеров и высокомолекулярных соединений, ионного обмена, нефтехимии и нефтехимического синтеза, химии лекарственных веществ и физиологически активных соединений, химической экологии, химии удобрений и солей, физической химии для широкого круга специалистов. В Журнале публикуются научные статьи и обзоры ученых, докторантов, магистрантов, производственников, имеющие теоретическое и практическое значение.

Статьи, представленные в редакцию Журнала, должны удовлетворять следующим требованиям:

Общие требования. Редакционная коллегия принимает статьи, набранные в текстовом редакторе MS Word в электронном виде, а также на бумажном носителе, причем, последняя страница подписывается всеми авторами с проставлением даты.

Рисунки представляются с разрешением минимум 300 dpi, в формате *.bmp, .tiff. Схемы, графики выполняются во встроенной программе MS Word или в MS Excel.

Язык статьи. Статьи принимаются на казахском, русском или английском языках, однако, в целях популяризации Журнала, редакционной коллегией приветствуется прием статей на английском языке.

Параметры страницы. Формат страницы: А4 (210x297 мм).

Поля: верхнее – 2 см, нижнее – 2 см, левое – 3 см, правое – 1,5 см. Расстановка переносов не допускается. Абзацный отступ – 1,0 см.

УДК. В начале статьи, в верхнем левом углу, указывается номер по Универсальной десятичной классификации (УДК), соответствующий заявленной теме. Далее, после отступа строки, указываются инициалы и фамилии автора(-ов), еще через строку следуют названия организации(-й), в которой(-ых) работают авторы, название города и страны. Еще ниже, через строку указывается название статьи прописными буквами. Шрифт - полужирный.

Аннотация. Предоставляется на языке статьи (объем не менее 150 слов).

Ключевые слова. Слова и словосочетания (6-8), обеспечивающие наиболее полное раскрытие содержания статьи, представляются на языке статьи.

Гарнитура. Текст статьи набирается в гарнитуре Times New Roman, размер кегля 14 пт, межстрочный интервал - одинарный, форматирование - по ширине.

Структура и объём статьи. Структурирование статьи производится в соответствии с общепринятыми стандартами: "**Введение**" (должно включать в себя пояснение, в связи с чем проведено данное исследование, обзор актуальной литературы, обоснование выбора методологии исследований), "**Экспериментальная часть**" (описание проводимых исследований), "**Результаты и их обсуждение**" (полученные в ходе исследования результаты), "**Выводы**" (касательно полученных

результатов, в том числе соответствуют ли они ожиданиям или нет). Объем статьи, включая аннотацию и список литературы: от 6 до 10 страниц. Обзорные статьи могут быть до 20 страниц.

Ссылки на использованные источники. Ссылки на использованные источники приводятся после цитаты в квадратных скобках, с указанием порядкового номера источника цитирования, в соответствии с ГОСТ 7.1–2003 «Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления».

Список литературы. Располагается после текста статьи. Нумерация начинается с первого номера, предваряется словом «ЛИТЕРАТУРА» и оформляется в порядке упоминания или цитирования в тексте статьи. Рекомендуемое количество ссылок – не менее 20, в том числе не менее 50% – ссылки на международные источники (журналы, входящие в международные базы данных Clarivate Analytics, Scopus, Springer Nature). Далее в том же порядке приводится транслитерация списка. Под одним номером указывается только один источник. Список литературы должен быть представлен наиболее свежими и актуальными источниками.

Резюме. После списка литературы должны быть представлены резюме. К примеру, если статья написана на казахском языке, то на русском и английском языках даются резюме, состоящее из ФИО автора (-ов), названия, текста (не менее 150 слов), ключевых слов, организации, где выполнялась работа.

Сопроводительные документы, прилагаемые к статье. К статье прилагаются сопроводительные документы (на казахском или русском языке):

1. Письмо-направление в редакционную коллегию Журнала от организации, в которой данное исследование выполнено.

2. Акт экспертизы.

3. Сведения об авторах: Фамилия, имя и отчество каждого автора с указанием ученой степени и ученого звания, служебные и домашние номера телефонов, домашние адреса с указанием почтового индекса, адрес электронной почты (в 2-х экземплярах).

4. Рецензия.

5. Научные учреждения, высшие учебные заведения, промышленные предприятия и каждый автор научной статьи представляют ксерокопию или сканверсию квитанции о **годовой подписке** на «Химический журнал Казахстана». (Подписной индекс в каталоге АО «КазПочта» или в дополнении к нему – 75 241). Без этого документа статьи не принимаются.

Материалы, не соответствующие указанным требованиям, возвращаются на доработку.

Решение о публикации статьи принимает редакционная коллегия Журнала.

Электронная версия представляется на электронном носителе либо отправляется по электронной почте: (ics_rk@mail.ru, lena.yanevskaya47@mail.ru).

Датой принятия к печати считается дата поступления версии, удовлетворяющей всем требованиям Журнала. Очередность публикации устанавливается по дате принятия статьи к печати.

Редакционная коллегия Журнала

Редактор *Н. Ф. Федосенко*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 11.09.2020.
Формат 70x100 ¹/₁₆. 16,4 п.л. Бумага офсетная. Тираж 500.

