

ISSN 2518-718X



№ 4(84)/2016

ХИМИЯ сериясы

Серия ХИМИЯ

CHEMISTRY Series

ҚАРАҒАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ

ВЕСТНИК
КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

BULLETIN
OF THE KARAGANDA
UNIVERSITY

ISSN 2518-718X

Индексі 74617

Индекс 74617

**ҚАРАҒАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ**

ВЕСТНИК
КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

BULLETIN
OF THE KARAGANDA
UNIVERSITY

ХИМИЯ сериясы

Серия **ХИМИЯ**

CHEMISTRY Series

№ 4(84)/2016

Қазан–қараша–желтоқсан
30 желтоқсан 2016 ж.

Октябрь–ноябрь–декабрь
30 декабря 2016 г.

October–November–December
December, 30, 2016

1996 жылдан бастап шығады
Издается с 1996 года
Founded in 1996

Жылына 4 рет шығады
Выходит 4 раза в год
Published 4 times a year

Қарағанды, 2016
Караганда, 2016
Karaganda, 2016

Бас редакторы

ЖМ ХҒА академигі, заң ғыл. д-ры, профессор

Е.Қ. Көбеев

Бас редактордың орынбасары
Жауапты хатшы

Х.Б. Омаров, техн. ғыл. д-ры
Г.Ю. Аманбаева, филол. ғыл. д-ры

Редакция алқасы

М.И. Байкенов,	ғылыми редактор хим. ғыл. д-ры (Қазақстан);
З.М. Мұлдахметов,	ҚР ҰҒА акад., хим. ғыл. д-ры (Қазақстан);
А.М. Ғазалиев,	ҚР ҰҒА акад., хим. ғыл. д-ры (Қазақстан);
С.М. Әдекенов,	ҚР ҰҒА акад., хим. ғыл. д-ры (Қазақстан);
А.П. Прокофьев,	хим. ғыл. д-ры (Ресей);
Ма Фэн-Юнь,	профессор (ҚХР);
Р.Р. Рахимов,	хим. ғыл. д-ры (АҚШ);
М.Б. Баткибекова,	хим. ғыл. д-ры (Қырғызстан);
С.А. Безносюк,	физ.-мат. ғыл. д-ры (Ресей);
Б.Ф. Минаев,	хим. ғыл. д-ры (Украина);
Н.У. Алиев,	хим. ғыл. д-ры (Қазақстан);
Р.Ш. Еркасов,	хим. ғыл. д-ры (Қазақстан);
В.П. Малышев,	техн. ғыл. д-ры (Қазақстан);
Л.К. Салькеева,	хим. ғыл. д-ры (Қазақстан);
Е.М. Тажбаев,	хим. ғыл. д-ры (Қазақстан);
А.К. Ташенов,	хим. ғыл. д-ры (Қазақстан);
А.С. Уәли,	жауапты хатшы хим. ғыл. канд. (Қазақстан)

Редакцияның мекенжайы: 100028, Қазақстан, Қарағанды қ., Университет к-сі, 28

Тел.: (7212) 77-03-69 (ішкі 1026); факс: (7212) 77-03-84.

E-mail: vestnick_kargu@ksu.kz. Сайты: vestnik.ksu.kz

Редакторы

Ж.Т. Нурмуханова

Компьютерде беттеген

В.В. Бутяйкин

Қарағанды университетінің хабаршысы. «Химия» сериясы.

ISSN 2518-718X.

Меншік иесі: «Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті» РММ.

Қазақстан Республикасының Мәдениет және ақпарат министрлігімен тіркелген. 23.10.2012 ж. № 13110–Ж тіркеу куәлігі.

Басуға 29.12.2016 ж. қол қойылды Пішімі 60×84 1/8. Қағазы офсеттік. Көлемі 9,37 б.т. Таралымы 300 дана. Бағасы келісім бойынша. Тапсырыс № 461.

Е.А. Бөкетов атындағы ҚарМУ баспасының баспаханасында басылып шықты.

100012, Қазақстан, Қарағанды қ., Гоголь к-сі, 38. Тел. 51-38-20. E-mail: izd_kargu@mail.ru

Главный редактор
академик МАН ВШ, д-р юрид. наук, профессор
Е.К. Кубеев

Зам. главного редактора **Х.Б. Омаров**, д-р техн. наук
Ответственный секретарь **Г.Ю. Аманбаева**, д-р филол. наук

Редакционная коллегия

М.И. Байкенов,	научный редактор д-р хим. наук (Казахстан);
З.М. Мулдахметов,	акад. НАН РК, д-р хим. наук (Казахстан);
А.М. Газалиев,	акад. НАН РК, д-р хим. наук (Казахстан);
С.М. Адекенов,	акад. НАН РК, д-р хим. наук (Казахстан);
А.П. Прокофьев,	д-р хим. наук (Россия);
Ма Фэн-Юнь,	профессор (КНР);
Р.Р. Рахимов,	д-р хим. наук (США);
М.Б. Баткибекова,	д-р хим. наук (Кыргызстан);
С.А. Безносюк,	д-р физ.-мат. наук (Россия);
Б.Ф. Минаев,	д-р хим. наук (Украина);
Н.У. Алиев,	д-р хим. наук (Казахстан);
Р.Ш. Еркасов,	д-р хим. наук (Казахстан);
В.П. Малышев,	д-р техн. наук (Казахстан);
Л.К. Салькеева,	д-р хим. наук (Казахстан);
Е.М. Тажбаев,	д-р хим. наук (Казахстан);
А.К. Ташенов,	д-р хим. наук (Казахстан);
А.С. Уали,	отв. секретарь канд. хим. наук (Казахстан)

Адрес редакции: 100028, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская, 28
Тел.: (7212) 77-03-69 (внутр. 1026); факс: (7212) 77-03-84.
E-mail: vestnik_kargu@ksu.kz. Сайт: vestnik.ksu.kz

Редактор

Ж.Т. Нурмуханова

Компьютерная верстка

В.В. Бутяйкин

Вестник Карагандинского университета. Серия «Химия».
ISSN 2518-718X.

Собственник: РГП «Карагандинский государственный университет имени академика Е.А. Букетова».
Зарегистрирован Министерством культуры и информации Республики Казахстан. Регистрационное
свидетельство № 13110–Ж от 23.10.2012 г.

Подписано в печать 29.12.2016 г. Формат 60×84 1/8. Бумага офсетная. Объем 9,37 п.л. Тираж 300 экз.
Цена договорная. Заказ № 461.

Отпечатано в типографии издательства КарГУ им. Е.А. Букетова.
100012, Казахстан, г. Караганда, ул. Гоголя, 38, тел.: (7212) 51-38-20. E-mail: izd_kargu@mail.ru

Main Editor

Academician of IHEAS, Doctor of Law, Professor

Ye.K. Kubeyev

Deputy main Editor

Kh.B. Omarov, Doctor of techn. sciences

Responsible secretary

G.Yu. Amanbayeva, Doctor of phylol. sciences

Editorial board

M.I. Baikenov ,	Science editor Doctor of chem. sci. (Kazakhstan);
Z.M. Muldakhmetov ,	Academician of NAS RK, Doctor of chem. sci. (Kazakhstan);
A.M. Gazaliev ,	Academician of NAS RK, Doctor of chem. sci. (Kazakhstan);
S.M. Adekenov ,	Academician of NAS RK, Doctor of chem. sci. (Kazakhstan);
A.P. Prokofiev ,	Doctor of chem. sci. (Russia);
Ma Feng Yung ,	Professor (China);
R.R. Rakhimov ,	Doctor of chem. sci. (USA);
M.B. Batkibekova ,	Doctor of chem. sci. (Kyrgyzstan);
S.A. Beznosyuk ,	Doctor of phys.-math. sci. (Russia);
B.F. Minaev ,	Doctor of chem. sci. (Ukraine);
N.U. Aliev ,	Doctor of chem. sci. (Kazakhstan);
R.Sh. Erkasov ,	Doctor of chem. sci. (Kazakhstan);
V.P. Malyshev ,	Doctor of techn. sci. (Kazakhstan);
L.K. Salkeeva ,	Doctor of chem. sci. (Kazakhstan);
E.M. Tazhbaev ,	Doctor of chem. sci. (Kazakhstan);
A.K. Tashenov ,	Doctor of chem. sci. (Kazakhstan);
A.S. Uali ,	Secretary Candidate of chem. sci. (Kazakhstan)

Postal address: 28, University Str., Karaganda, 100028, Kazakhstan

Tel.: (7212) 77-03-69 (add. 1026); fax: (7212) 77-03-84.

E-mail: vestnick_kargu@ksu.kz. Web-site: vestnik.ksu.kz

Editor

Zh.T. Nurmukhanova

Computer layout

V.V. Butyaikin

Bulletin of the Karaganda University. «Chemistry» series.

ISSN 2518-718X.

Proprietary: RSE «Academician Ye.A. Buketov Karaganda State University».

Registered by the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan. Registration certificate No. 13110–Zh from 23.10.2012.

Signed in print 29.12.2016. Format 60×84 1/8. Offset paper. Volume 9,37 p.sh. Circulation 300 copies. Price upon request. Order № 461.

Printed in the Ye.A. Buketov Karaganda State University Publishing house.

38, Gogol Str., Karaganda, 100012, Kazakhstan. Tel.: (7212) 51-38-20. E-mail: izd_kargu@mail.ru

МАЗМҰНЫ

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Жакина А.Х., Байкенова Г.Г., Базарбаев М., Шайымбетова А.К., Дюсенов С.М., Айткенова А.А., Акжунусова И.К., Садиқова Д.Р. N-3-(2-(2-гидроксibenзоил) гидразинил)-3-(оксопропил)-изоникотиногидразид және 3-(2-(2-гидроксibenзоил)-гидразинил)-пропионил-(морфолин-4)-дитиокарбамат химиялық қоспаларын синтездеу және олардың туберкулоустатикалық белсенділігі 8

Сәлкеева Л.К., Тайшибекова Е.К., Минаева Е.В., Сугралина Л.М., Макин Б.К., Абайдилин Т.С., Омашева А.В., Кумаков Ф.Е. Полифункционалды гликолурил туындыларын синтезі және зерттеуі 14

Қаржаубекова Ж.Ж., Гемеджиева Н.Г. Оңтүстік Балқаштың *Rheum tataricum* L. тұқымдасының элементтік, амин және май қышқылдарының құрамын зерттеу 21

ФИЗИКАЛЫҚ ЖӘНЕ АНАЛИТИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Масалимов А.С., Кобелькова М.Н., Рахимжанова А.С., Тур А.А., Пустолайкина И.А., Никольский С.Н. Квантты-химиялық әдістермен кішігірім молекулалардың қышқыл-негіздік қасиеттерін зерттеу 27

Қутжанова К.Ж., Курманова А.Ф., Пустолайкина И.А., Ксинтай Су. Аминсірке қышқылының циклді димерлерін квантты-химиялық зерттеу 33

Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Уали А.С., Татибаева М.С. Кадмий (II), қорғасын (II) және сынап (I, II) иондарын түрлендірілген ағаш сорбентіндегі адсорбциясы арқылы шоғырландыру 38

Сағымбаева А.Е., Жақсибаева Ж.М., Камиева Г.С., Жұмағалиева Ж.Ж. Электрод материалының композиттің электркаталитикалық белсенділігіне әсері 44

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Рустембеков К.Т., Тойбек А.А., Стоев М. Диспрозий қос теллуридтерінің синтезі, кристаллохимиясы және құрылысы 49

Рустембеков К.Т., Лазарева Е.С. $\text{HoCaTeO}_{4,5}$ теллуриті: синтезі және рентгенографиялық сипаттамалары 55

Әмірбекова А.К., Жылысбаева Г.Н. Кальций хлоратын синтездеу 60

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР 65

2016 жылғы «Қарағанды университетінің хабаршысында» жарияланған мақалалардың көрсеткіші. «Химия» сериясы 67

СОДЕРЖАНИЕ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Жакина А.Х., Байкенова Г.Г., Базарбаев М., Шайымбетова А.К., Дюсенов С.М., Айткенова А.А., Акжунусова И.К., Садикова Д.Р.* Синтез и туберкулостатическая активность N-3-(2-(2-гидроксибензоил)гидразинил)-3-(оксопропил)-изоникотиногидразида и 3-(2-(2-гидроксибензоил)-гидразинил)-пропионил-(морфолин-4)-дитиокарбамата 8
- Салькеева Л.К., Тайшибекова Е.К., Минаева Е.В., Сугралина Л.М., Макин Б.К., Абайдильдин Т.С., Омашева А.В., Кумаков Ф.Е.* Синтез и исследование полифункциональных производных гликолурила..... 14
- Каржаубекова Ж.Ж., Гемеджиева Н.Г.* Элементный, amino- и жирнокислотный состав *Rheum tataricum* L. из Южного Прибалхашья 21

ФИЗИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Масалимов А.С., Кобелькова М.Н., Рахимжанова А.С., Тур А.А., Пустолайкина И.А., Никольский С.Н.* Исследование кислотно-основных свойств некоторых небольших молекул квантово-химическими методами 27
- Кутжанова К.Ж., Курманова А.Ф., Пустолайкина И.А., Ксинтай Су.* Квантово-химическое изучение циклических димеров аминокислотной кислоты..... 33
- Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Уали А.С., Татибаева М.С.* Концентрирование ионов кадмия (II), свинца (II) и ртути (I, II) путем адсорбции на модифицированном древесном сорбенте..... 38
- Сагимбаева А.Е., Жаксибаева Ж.М., Камиева Г.С., Жумагалиева Ж.Ж.* Выбор оптимальных способов приготовления композитных электродов и изучение их физико-химических свойств 44

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Рустембеков К.Т., Тойбек А.А., Стоев М.* Синтез, кристаллохимия и строение двойных теллуридов диспрозия..... 49
- Рустембеков К.Т., Лазарева Е.С.* Теллурит $\text{HoCaTeO}_{4.5}$: синтез и рентгенографические характеристики 55
- Амирбекова А.К., Жылысбаева Г.Н.* Синтез хлората кальция..... 60

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ..... 65

- Указатель статей, опубликованных в «Вестнике Карагандинского университета» в 2016 году. Серия «Химия» 67

CONTENTS

ORGANIC CHEMISTRY

- Zhakina A.Kh., Baikenova G.G., Bazarbaev M., Shaiymbetova A.K., Dyusenov S.M., Aitkenova A.A., Akzhunusova I.K., Sadikova D.R.* Synthesis and tuberculostatic activity N-3-(2-(2-hydroxybenzoyl) hydrazinyl)- 3-(oxopropyl)-isonicotinehydrazide and 3-(2-(2-hydroxybenzoyl)-hydrazinyl)-propionyl-(morpholine-4)-dithiocarbamate..... 8
- Salkeeva L.K., Taishibekova Ye.K., Minaeva Ye.V., Sugralina L.M., Makin B.K., Abaidil'din T.S., Omasheva A.V., Kumakov F.E.* Synthesis and research of polyfunctional derivatives of glycouril 14
- Karzhaubekova Zh.Zh., Gemejiyeva N.G.* The elements, amino- and fatty acids composition of *Rheum tataricum* L. from Southern Peri-Balkhash region 21

PHYSICAL AND ANALYTICAL CHEMISTRY

- Masalimov A.S., Kobelkova M.N., Rachimzhanova A.S., Tur A.A., Pustolaikina I.A., Nikolskiy S.N.* The investigations of acid-base properties of the several small molecules by quantum chemical methods 27
- Kutzhanova K.Zh., Kurmanova A.F., Pustolaikina I.A., Xintai Su.* Quantum-chemical study of aminoacetic acid cyclic dimers..... 33
- Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Uali A.S., Tatibayeva M.S.* The concentration of cadmium (II), lead (II) and mercury (I, II) ions by adsorption on the wood-modified sorbent..... 38
- Sagimbayeva A.E., Zhaksibayeva Zh.M., Kamieva G.S., Zhumagalieva Zh.Zh.* Influence of a material of an electrode on electrocatalytic activity of a composite..... 44

INORGANIC CHEMISTRY

- Rustembekov K.T., Toibek A.A., Stoev M.* Synthesis, crystal chemistry and the structure of the double dysprosium tellurites..... 49
- Rustembekov K.T., Lazareva Ye.S.* Tellurite $\text{HoCaTeO}_{4.5}$: Synthesis and Radiographic Characteristics 55
- Amirbekova A.K., Zhylysbayeva G.N.* Synthesis of calcium chlorate..... 60
- INFORMATION ABOUT AUTHORS..... 65
- Index of articles published in «Bulletin of the Karaganda University» in 2016. «Chemistry» Series. 67

УДК 547.79:615

А.Х. Жакина¹, Г.Г. Байкенова², М. Базарбаев³, А.К. Шайымбетова³,
С.М. Дюсенов³, А.А. Айткенова³, И.К. Акжунусова⁴, Д.Р. Садикова³

¹Институт органического синтеза и углеродной РК, Караганда;

²Карагандинский экономический университет Казпотребсоюза;

³Казахский научно-исследовательский ветеринарный институт, Алматы;

⁴Карагандинский государственный медицинский университет
(E-mail: bazarbaev48@mail.ru)

**Синтез и туберкулостатическая активность
N-3-(2-(2-гидроксибензоил)гидразинил)-3-(оксопропил)-
изоникотиногидразида и 3-(2-(2-гидроксибензоил)-гидразинил)-
пропионил-(морфолин-4)-дитиокарбамата**

В статье приведены результаты испытания туберкулостатической активности химических соединений N-3-(2-(2-гидроксибензоил)гидразинил)-3-(оксопропил)-изоникотиногидразида (ГЖА-45) и 3-(2-(2-гидроксибензоил)-гидразинил)-пропионил-(морфолин-4)-дитиокарбамата (ГЖА-47) по отношению к штаммам: *M.bovis-8* (эталонный штамм), *M.bovis* (эпизоотический штамм), *M.Scrofulaceum* и *M. Phlei* (атипичные штаммы). Установлено, что соединение ГЖА-45 проявило туберкулостатическую активность по отношению к эталонному штамму *M. bovis-8*, эпизоотическому штамму *M. bovis* и атипичному штамму *M. scrofulaceum*, а ГЖА-47 — по отношению к эпизоотическому штамму *M.bovis*, а также к атипичным штаммам *M. phlei* и *M. scrofulaceum*. Полученные результаты показали, что ГЖА-45 и ГЖА-47 являются перспективными соединениями в плане создания противотуберкулезных препаратов и служат основой для дальнейшего изучения защитной эффективности этих соединений.

Ключевые слова: N-3-(2-(2-гидроксибензоил)гидразинил)-3-(оксопропил)-изоникотиногидразид, 3-(2-(2-гидроксибензоил)-гидразинил)-пропионил-(морфолин-4)-дитиокарбамат, туберкулостатическая активность, микобактерии.

Введение

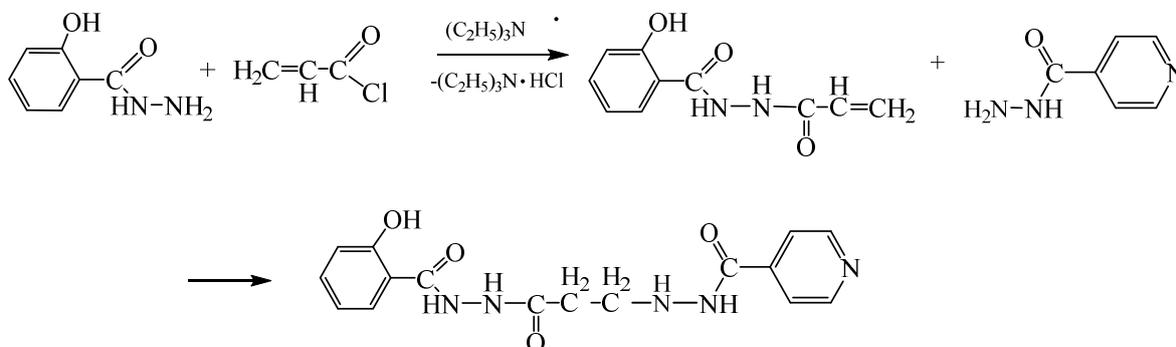
Разработка новых и недорогих лекарственных средств отечественного производства для лечения многих заболеваний на сегодняшний день в Республике Казахстан остается актуальной. Среди многочисленных соединений, обладающих различными противовоспалительными, жаропонижающими, анальгезирующими, противомикробными, антисептическими и противотуберкулезными свойствами, салициловая кислота и ее производные в настоящее время привлекают внимание исследователей всего мира [1–8].

Целесообразность изучения свойств модифицированных производных салициловой кислоты обусловлена широкими перспективами, которые открывают границы для дальнейшей реализации потенциальных возможностей химической модификации, заложенных в самой структуре этих новых фармакофорных групп, зачастую приводящих к возникновению новой высокой физиологической активности и снижению токсичности.

Экспериментальная часть

В продолжение поиска новых биологически активных соединений и установления зависимости «структура–активность» среди производных салициловой кислоты осуществлен синтез аминопро-

пионильного производного салициловой кислоты N-3-(2-(2-гидроксибензоил)гидразинил)-3-оксопропил)-изоникотиногидазида взаимодействием салициловой кислоты с хлорангидридом акриловой кислоты в присутствии триэтиламина — акцептора галогеноводорода в среде диоксана с дальнейшим образованием N-акрилоил-2-гидроксибензогидазида с выходом 82 %. Далее N-акрилоил-2-гидроксибензогидазид подвергли нуклеофильному присоединению с гидразидом изоникотиновой кислоты в спиртовой среде с образованием N-3-(2-(2-гидроксибензоил)гидразинил)-3-оксопропил)-изоникотиногидазида с выходом 56 %:



Синтезированное соединение N-3-(2-(2-гидроксибензоил)гидразинил)-3-оксопропил)-изоникотиногидазид (ГЖА-45) представляет собой кристаллический продукт, растворимый в полярных органических растворителях. В ИК-спектре синтезированного соединения ГЖА-45 наблюдается исчезновение полос поглощения, характерных для C=C при 1635–1625 см⁻¹, проявляются полосы деформационных колебаний C–H в области 1470–1350 см⁻¹, а также присутствуют полосы поглощения для C=O группы в области 1697–1680 см⁻¹, для NH и OH групп — 3320–3260 см⁻¹. Вычислено, %: C 55,97; H 4,99; N 20,40; O 18,64. Найдено, %: C 55,94; H 4,90; N 20,37; O 18,67.

В целях изучения возможности использования синтезированного соединения в практике лечения различных заболеваний проведено исследование на туберкулостатическую активность соединения N-3-(2-(2-гидроксибензоил)гидразинил)-3-оксопропил)-изоникотиногидазида.

Определение туберкулостатической активности N-3-(2-(2-гидроксибензоил)гидразинил)-3-оксопропил)-изоникотиногидазида проводили в филиале «Карагандинская научно-исследовательская ветеринарная станция» ТОО «Казахский научно-исследовательский ветеринарный институт» с использованием модифицированной питательной среды Гельберга-М (Инновационный патент № 23875 от 21.09.2009 г.).

Далее питательную среду Гельберга-М для проведения опыта с содержанием испытуемого соединения (ГЖА-45) в соотношении 1:2500 готовили по Б.Я. Хайкину (1988). Полученную смесь вносили в стерильные колбы с бусами и тщательно перемешивали, разливали в пробирки по 5–6 см³ и свертывали при температуре 85 °С в течение одного часа. Взвесь микобактерий готовили на физиологическом растворе хлорида натрия по стандарту мутности Государственного научно-исследовательского института стандартизации и контроля им. проф. Л.А. Тарасевича из расчета 500 млн м.к. в см³. В каждую пробирку со средой с соблюдением стерильности произвели посевы по 0,1 см³ бактериальной взвеси. Для каждого штамма брали по три пробирки среды с ГЖА-45. Пробирки выдерживали в течение трех часов в горизонтальном положении при температуре 37 °С. После чего их помещали в термостат, где инкубировали в течение 30 дней.

Для сравнения результатов испытания туберкулостатической активности изучаемых химических соединений одновременно были произведены посевы взвеси микобактерий (МТ) на среду Гельберга-М без добавления химических соединений (контрольный опыт).

Туберкулостатическую активность N-3-(2-(2-гидроксибензоил)гидразинил)-3-оксопропил)-изоникотиногидазида в опытах определяли по отношению к культурам эталонного штамма *M. bovis*-8, эпизоотических штаммов: *M. bovis*, *M. phlei* и *M. scrofulaceum*. Данные, характеризующие туберкулостатическую активность соединения ГЖА-45 по отношению к различным штаммам микобактерий, представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

Результаты испытания туберкулостатической активности ГЖА-45 по отношению к различным штаммам МТ

№ пробирки	Среда Гельберга-М							
	Дни наблюдения							
	5	7	10	12	15	20	25	30
	Эталонный штамм <i>M. bovis-8</i>							
	–	–	–	–	–	–	–	–
1	–	–	–	–	–	–	–	–
2	–	–	–	–	–	–	–	–
3								
	Эпизоотический <i>M. bovis</i>							
1	–	–	–	–	–	–	–	–
2	–	–	–	–	–	–	–	–
3	–	–	–	–	–	–	–	–
	<i>M. phlei</i>							
1	–	–	–	–	–	–	+	++
2	–	–	–	–	–	–	+	+
3	–	–	–	–	–	–	++	++
	<i>M. scrofulaceum</i>							
1	–	–	–	–	–	–	–	–
2	–	–	–	–	–	–	–	–
3	–	–	–	–	–	–	–	–

Примечание. + — от 10 до 20 колоний; ++ — от 20 до 50 колоний.

Как видно из таблицы 1, соединение ГЖА-45 проявило туберкулостатическую активность по отношению к штаммам *M. bovis-8*, *M. bovis* и *M. scrofulaceum*, так как в дни наблюдений на поверхности питательной среды с ГЖА-45 не отмечался рост колоний названных штаммов. Между тем эпизоотический штамм *M. phlei* обладал некоторой устойчивостью к испытываемому соединению ГЖА-45, и к 20–25 суткам на поверхности питательной среды наблюдалось появление от 20 до 50 колоний названного штамма.

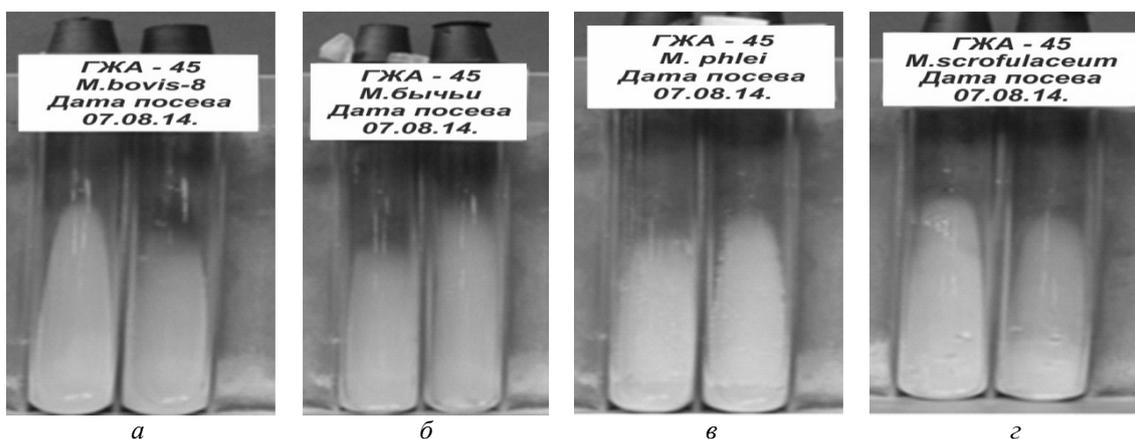
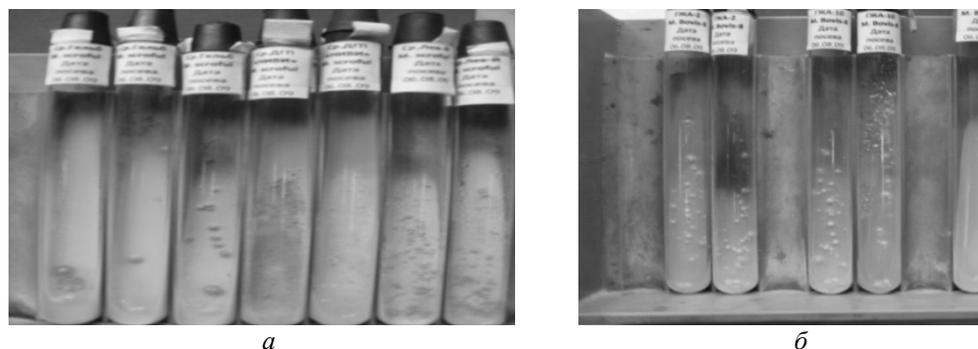


Рисунок 1. Результаты испытания туберкулостатической активности ГЖА-45 по отношению к различным штаммам микобактерий

На рисунке 1а, б, г видно отсутствие на поверхности питательной среды с испытываемым соединением ГЖА-45 характерного роста культур как эталонного (*M. bovis-8*), так и эпизоотических (*M. bovis*, *M. scrofulaceum*) штаммов, что указывает на туберкулостатическую активность испытываемого соединения по отношению к указанным штаммам. Между тем на поверхности питательной среды с испытываемым соединением ГЖА-45 наблюдается рост характерных мелких, нежных светлокремового цвета колоний культуры штамма *M. phlei*.

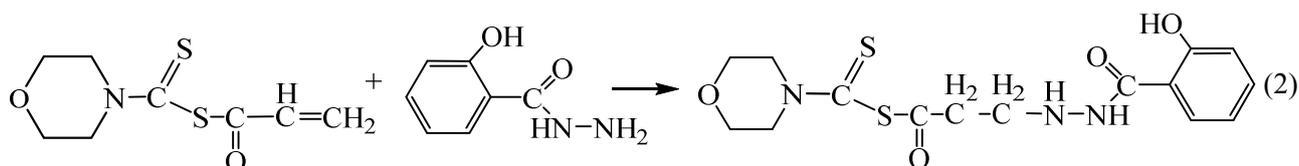
Результаты контрольного опыта проиллюстрированы на рисунке 2, где виден характерный рост культур атипичных штаммов: *M. scrofulaceum* и *M. phlei* (эпизоотические штаммы), а также *M. bovis-8* (эталонный штамм) и *M. bovis* (эпизоотический штамм) на среде Гельберга-М без добавления испытуемого химического соединения ГЖА-45.



а — атипичные микобактерии *M. scrofulaceum*;
б — штаммы бычьего вида *M. bovis-8* (эталонный штамм) и *M. bovis* (эпизоотический штамм)

Рисунок 2. Характерный рост культур различных штаммов микобактерий на среде Гельберга-М без ГЖА-45

Как известно, решающее влияние на физиологическую активность соединения оказывает содержание различных фармакофобных групп в структуре соединения. В продолжение исследования зависимости «структура–активность» среди производных салициловой кислоты осуществлен синтез 3-(2-(2-гидроксибензоил)-гидразинил)-пропионил-(морфолин-4)-дитиокарбамата (ГЖА-47). Синтез соединения ГЖА-47 осуществляли взаимодействием морфолина с сероуглеродом в среде диоксана в присутствии триэтиламина без выделения промежуточного соединения из реакционной среды с дальнейшим взаимодействием с хлорангидридом акриловой кислоты. Выпавший осадок гидрохлорида триэтиламина отфильтровали. К фильтрату добавили гидразид салициловой кислоты. Выпавший осадок отфильтровали и перекристаллизовали из этилового спирта. Полученный продукт 3-(2-(2-гидроксибензоил)-гидразинил)-пропионил-(морфолин-4)-дитиокарбамат представляет собой кристаллическое вещество с выходом 64 %.



В ИК-спектре синтезированного соединения ГЖА-47 наблюдаются полосы поглощения для С=О группы в области 1695–1710 см⁻¹, характерные для С=S при 1250–1320 см⁻¹, для NH и OH групп — 3420–3260 см⁻¹. Вычислено, %: С 48,77; Н 5,18; N 11,37; О 17,32; S 17,36. Найдено %: С 48,70; Н 5,10; N 11,35; О 17,20; S 17,35.

Туберкулоостатическая активность соединения ГЖА-47 по отношению к культурам *M. bovis-8*, *M. bovis*, *M. phlei* и *M. scrofulaceum* была изучена по методике, которая использовалась при изучении туберкулоостатической активности соединения ГЖА-45. Результаты испытания соединения ГЖА-47 приведены в таблице 2.

Из данных таблицы 2 видно, что на поверхности питательной среды с соединением ГЖА-47 первичный рост культуры *M. bovis-8* наблюдался на 15-е сутки с последующим переходом в фазу интенсивного роста на 25–30-е сутки. Испытуемое соединение ГЖА-47 несколько задерживало сроки появления первичного роста культур эпизоотического штамма *M. bovis* и атипичных штаммов *M. phlei* и *M. scrofulaceum*, где единичный рост колоний отмечался только на 25-е сутки.

Туберкулоостатическая активность ГЖА-47 по отношению к различным штаммам МТ

№ пробирки	Среда Гельберга-М							
	Дни наблюдения							
	5	7	10	12	15	20	25	30
	Эталонный штамм <i>M. bovis-8</i>							
1	–	–	–	–	+	++	+++	++++
2	–	–	–	–	+	+++	++++	++++
3	–	–	–	–	–	+++	++++	++++
	Эпизоотический штамм <i>M. bovis</i>							
1	–	–	–	–	–	–	е.к.	++++
2	–	–	–	–	–	–	е.к.	е.к.
3	–	–	–	–	–	–	е.к.	е.к.
	<i>M. phlei</i>							
1	–	–	–	–	–	–	++	++
2	–	–	–	–	–	–	++	++
3	–	–	–	–	–	–	++++	++++
	<i>M. scrofulaceum</i>							
1	–	–	–	–	–	–	–	–
2	–	–	–	–	–	–	е.к.	е.к.
3	–	–	–	–	–	–	–	–

Примечание. е.к. — единичные колонии; + — от 10 до 20 колоний; ++ — от 20 до 50 колоний; +++ — более 100 колоний; ++++ — сплошной рост.

На рисунке 3 проиллюстрирован характер роста культур различных штаммов микобактерий на поверхности питательной среды с химическим соединением ГЖА-47.

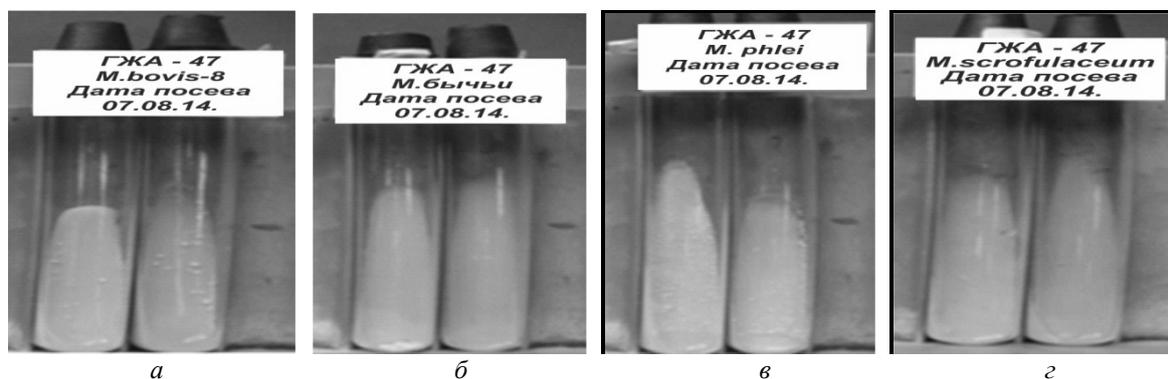


Рисунок 3. Результаты испытания туберкулоостатической активности ГЖА-47 по отношению к штаммам микобактерий *M. bovis-8*, *M. bovis*, *M. phlei* и *M. scrofulaceum*

На рисунке 3а виден характерный рост культур эталонного штамма *M. bovis-8* (колонии S-типа с приподнятым, пуговчатым центром, светло-желтоватым оттенком). На рисунке 3в заметен рост культуратипичного штамма *M. phlei* (колонии мелкозернистые S-типа, с беловато-кремовым цветом). На рисунке 3б, з наблюдается отсутствие роста культур штаммов *M. bovis* и *M. scrofulaceum*, что указывает на туберкулоостатическую активность испытуемого соединения ГЖА-47 по отношению к названным штаммам.

Заключение

Таким образом, результаты исследования показывают, что соединение N-3-(2-(2-гидроксибензоил)гидразинил)-3-(оксипропил)-изоникотиногидразид проявило туберкулоостатическую активность по отношению к штаммам *M. bovis-8* (эталонный штамм), *M. bovis* (эпизоотический штамм) и *M. scrofulaceum* (атипичный штамм), а 3-(2-(2-гидроксибензоил)-гидразинил)-пропионил-(морфолин-4)-дитиокарбамат — по отношению к эпизоотическому штамму *M. bovis*, а также к атипичным штаммам *M. phlei* и *M. scrofulaceum*.

Полученные результаты показали, что ГЖА-45 и ГЖА-47 являются перспективными соединениями в плане создания противотуберкулезных препаратов и служат основой для дальнейшего изучения защитной эффективности этих соединений.

Список литературы

- 1 Лазовская Л.А. Специфическая химиотерапия при туберкулезе как антропоознозе // Ветеринарная патология. — 2012. — № 1, 2. — С. 154–156.
- 2 Dolin P.J., Raviglione M.C., Kochi A. Global tuberculosis incidence and mortality during 1990–2000 // Bull. World Health Organ. — 1994. — Vol. 72. — P. 213–220.
- 3 Сигидин Я.А. Салицилаты // Современная медицина. — 1972. — № 9. — С. 50–55.
- 4 Машковский М.Д. Простагландины // Фармакология и токсикология. — 1974. — № 1. — С. 109–116.
- 5 Чернух А.М. Воспаление (очерки патологии и экспериментальной терапии). — М.: Медицина, 1979. — 448 с.
- 6 Машковский М.Д. Современные анальгетики и эндогенные механизмы боли и обезболивания // Вестн. АМН СССР. — 1980. — № 9. — С. 52–57.
- 7 Комаров Ф.И., Марквардт Ф., Бокарев И.Н. и др. Лечение ишемической болезни сердца препаратом микрестин // Современная медицина. — 1979. — № 10. — С. 66–70.
- 8 Хайкин Б.Я. Рекомендации // Лабораторная диагностика туберкулеза. — Омск, 1988. — 26 с.

А.Х. Жакина, Г.Г. Байкенова, М. Базарбаев, А.К. Шайымбетова,
С.М. Дюсенов, А.А. Айткенова, И.К. Акжунусова, Д.Р. Садикова

N-3-(2-(2-гидроксибензоил)гидразинил)-3-(оксопропил)-изоникотиногидразид және 3-(2-(2-гидроксибензоил)-гидразинил)-пропионил-(морфолин-4)-дитиокарбамат химиялық қоспаларын синтездеу және олардың туберкулостатикалық белсенділігі

Мақалада N-3-(2-(2-гидроксибензоил)гидразинил)-3-(оксопропил)-изоникотиногидразид және 3-(2-(2-гидроксибензоил)-гидразинил)-пропионил-(морфолин-4)-дитиокарбамат химиялық қоспаларының микобактериялардың *M. bovis-8* (эталондық штамм), *M. bovis* (эпизоотиялық штамм) штамдарына және де атипті микобактериялардың *M. phlei* және *M. scrofulaceum* штамдарына қарсы туберкулостатикалық белсенділігін анықтау бағытында жүргізілген зерттеулер қорытындысын келтірілген.

A.Kh. Zhakina, G.G. Baikenova, M. Bazarbaev, A.K. Shaiymbetova,
S.M. Dyusenov, A.A. Aitkenova, I.K. Akzhunusova, D.R. Sadikova

Synthesis and tuberculostatic activity N-3-(2-(2-hydroxybenzoyl)hydrazinyl)-3-(oxopropyl)-isonicotinehydrazide and 3-(2-(2-hydroxybenzoyl)-hydrazinyl)-propionyl-(morpholine-4)-dithiocarbamate

In the article authors provide the results of tuberculostatic activity research of the following chemical compounds: N-3-(2-(2-hydroxybenzoyl)hydrazinyl)-3-(oxopropyl)-isonicotinehydrazide and 3-(2-(2-hydroxybenzoyl)-hydrazinyl)-propionyl-(morpholine-4)-dithiocarbamate as related to strains: *M. bovis-8* (reference strain), *M. bovis* (epizootic strain) and *M. scrofulaceum*, *M. phlei* (atypical strains).

References

- 1 Lazovskaya L.A. *Veterinary Pathology*, 2012, 1–2, p. 154–156.
- 2 Dolin P.J., Raviglione M.C., Kochi A. *Bull. World Health Organ.*, 1994, 72, p. 213–220.
- 3 Sigidin Ya.A. *Modern medicine*, 1972, 9, p. 50–55.
- 4 Mashkovsky M.D. *Pharmacology and toxicology*, 1974, 1, p. 109–116.
- 5 Chernukh A.M. *Inflammation (Essays on pathology and experimental therapy)*, Moscow: Meditsina, 1979, 448 p.
- 6 Mashkovsky M.D. *Bull. of Academy of medical sciences of the USSR*, 1980, 9, p. 52–57.
- 7 Komarov F.I., Markwardt F., Bokarev I.N. et al. *Modern medicine*, 1979, 10, p. 66–70.
- 8 Khaikin B.Ya. *Laboratory diagnostics of tuberculosis*, Omsk, 1988, 26 p.

Л.К. Салькеева, Е.К. Тайшибекова, Е.В. Минаева, Л.М. Сугралина,
Б.К. Макин, Т.С. Абайдильдин, А.В. Омашева, Ф.Е. Кумаков

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова
(E-mail: lsalkeeva@mail.ru)

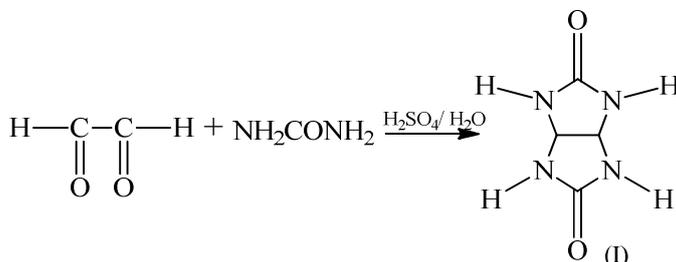
Синтез и исследование полифункциональных производных гликолурила

В статье изучена функционализация бициклической бисмочевины — гликолурила и его метилольных производных с целью синтеза новых азаетероциклов. Впервые осуществлено переамидирование тетраэтилдиамидо-трет-бутилфосфита гликолурилом с образованием гликолурилзамещенного диэтиламидо-трет-бутилфосфита; подобраны оптимальные условия реакции. Также впервые проведено фосфорилирование тетра-N-метилолгликолурила различными реагентами. Структура всех новых синтезированных производных гликолурила установлена и подтверждена данными ЯМР ^1H -, ^{13}C - и ^{31}P -спектров, ИК-спектров, физико-химическими константами.

Ключевые слова: бициклические бисмочевины, гликолурил, тетра-N-метилолгликолурил, тетраэтилдиамидо-трет-бутилфосфит, переамидирование, фосфорилирование.

В настоящее время химия бициклических бисмочевин является одной из перспективных и интенсивно развивающихся областей современной химии гетероциклических соединений и охватывает множество направлений, основные аспекты которых отражены в ряде обзоров и многочисленных периодических публикациях отечественных и зарубежных специалистов.

Гликолурил (2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион) (I) является чрезвычайно привлекательным бициклическим соединением для разнообразных реакций его функционализации с целью синтеза и исследования новых азаетероциклов. Химия гликолурилов находится лишь на старте своего развития и имеет множество перспектив [1].



Предметом данных исследований являются соединения ряда гликолурила, которые, как известно, имеют огромное значение для фармацевтического производства, биохимии, техники, сельского хозяйства, клинической и экспериментальной медицины. Некоторые производные гликолурила заняли важное место в качестве промежуточных продуктов для синтеза моющих средств, поверхностно-активных веществ. Также следует отметить фармакологическую значимость соединений ряда гликолурила, которые широко применяются в медицине в качестве психотропных, ноотропных веществ и транквилизаторов нового поколения.

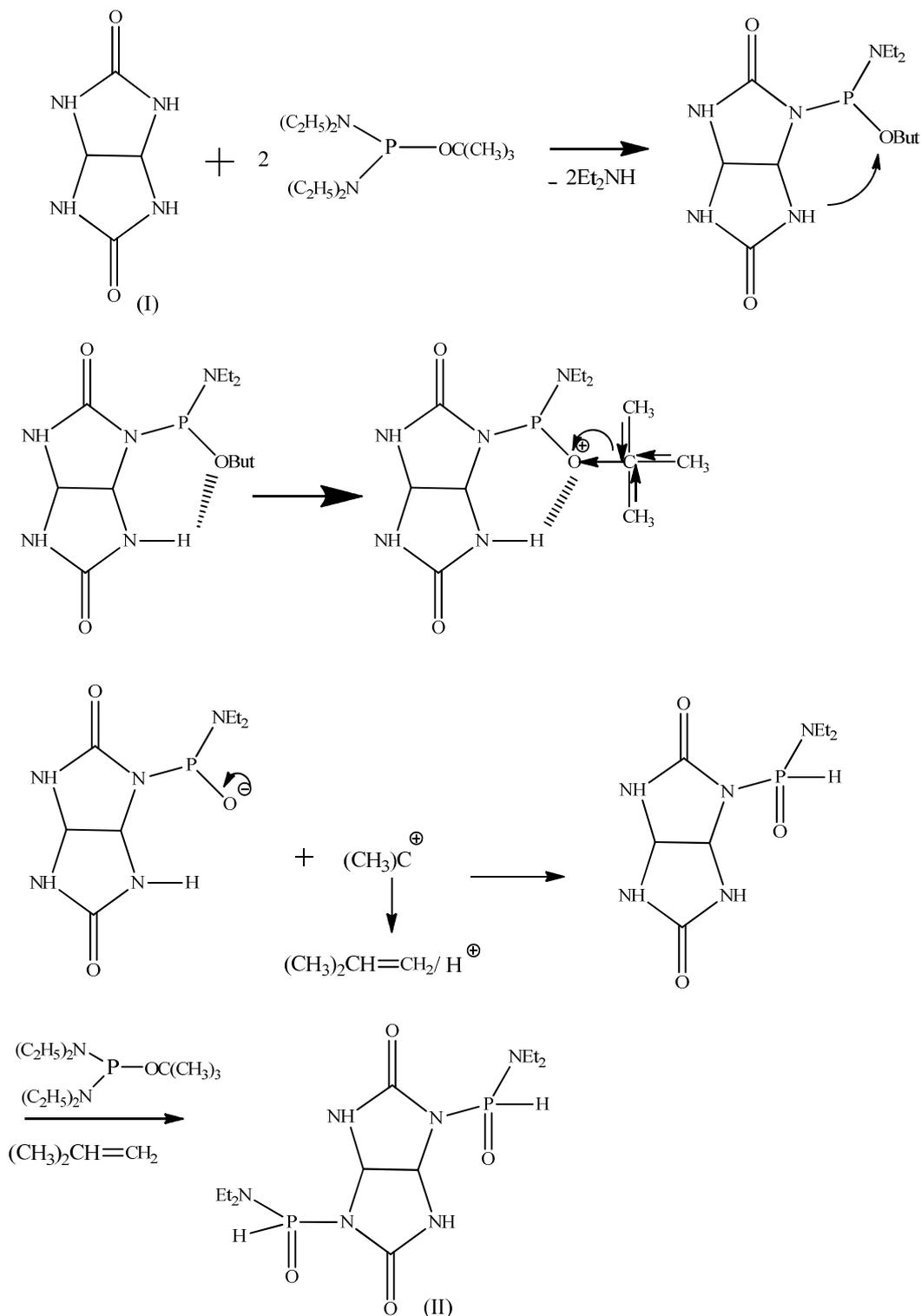
Принимая во внимание многогранные полезные свойства бициклических мочевин, нами были синтезированы некоторые соединения этого класса для исследования химических свойств и прогноза биологической активности [2].

Как показывает анализ литературных данных, сведения о взаимодействии соединений трехвалентного фосфора с гликолурилом или его производными практически отсутствуют. Несомненно, принципиальное отличие в реакционной способности соединений трехвалентного фосфора делает результат взаимодействия не очевидным. Однако производные гликолурила, содержащие атом трехвалентного фосфора, могут быть окислены до производных пятивалентного фосфора, что делает их уникальными синтонами для дальнейших химических превращений.

Известно, что в ряду соединений трехвалентного фосфора эфирами фосфористых кислот представляют особый интерес. Они достаточно легко обменивают амидогруппу под действием спир-

тов, аминов и фенолов. Подобный способ очень удобен для получения труднодоступных в прямом синтезе амидофосфитов [3]. С этой целью нами была исследована реакция переамидирования тетраэтилдиамидо-трет-бутилфосфита гликолурилом, приводящая к образованию гликолурилзамещенного диэтиламино-трет-бутилфосфита.

Реакцию проводили нагреванием в соотношении 1:2 массы гликолурила и тетраэтилдиамидо-трет-бутилфосфита в среде этилацетата с одновременной отгонкой выделяющегося диэтиламина, идентифицированного в виде гидрохлорида. Количество выделившегося диэтиламина свидетельствует о полноте протекания реакции.



Образовавшийся эфиромид фосфористой кислоты, очищенный перекристаллизацией из этилацетата, представляет собой белое кристаллическое вещество, растворимое в полярных и неполярных органических растворителях и в воде.

Структура полученного соединения ди-2,6-N-диэтиламино-2,4,6,8-тетра-азобикало[3.3.0.]октан-3,7-дионфосфооксида (II) достоверно доказывается данными ЯМР ^1H -, ^{13}C - и ^{31}P -спектров. Синтезированное соединение необычной структуры представляет собой маслоподобное соединение, которое кристаллизуется при длительном стоянии. Структура соединения также подтверждается комплексом физико-химических констант.

Таким образом, в результате реакции переамидирования тетраэтилдиамидо-трет-бутилфосфитом гликолурила получены результаты, которые показывают зависимость направления протекания реакции от условий проведения и соотношения реагентов. Так, проведение реакции при соотношении реагентов 1:1 приводит к переамидированию по одной вторичной аминогруппе (положение 2).

При соотношении реагентов 2:1, т.е. два эквивалента трет-бутилфосфита на один эквивалент гликолурила, достигается желаемый результат. Такое соотношение позволяет скоординироваться двум молекулам трет-бутилфосфита к двум аминогруппам (положения 2, 6). При этом сохраняется валентность атома фосфора, что вызывает значительный интерес к данному продукту для дальнейших исследований.

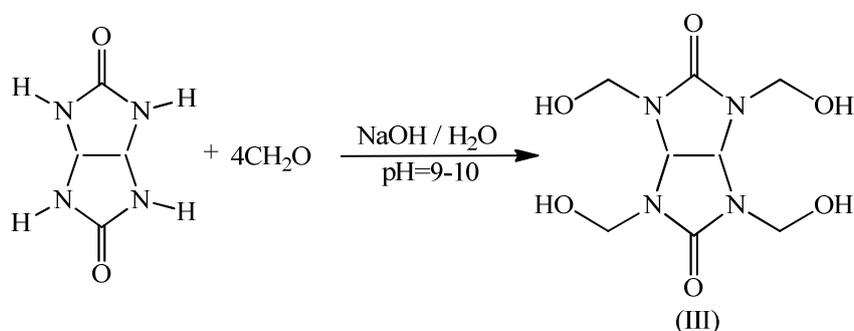
Известно, что реакции N-гидроксиалкилирования являются удобным приемом для функционализации первичных и вторичных азотистых оснований благодаря высокой реакционной способности целевых или промежуточных N-гидроксиалкилпроизводных. Одностадийный вариант выполнения такого типа превращений известен как реакция Манниха.

Гликолурил, являясь по своей природе бициклической бисмочевинной, может вступать по аналогии с мочевиной в сходный процесс поликонденсации с формальдегидом, давая в последующем высокомолекулярные продукты. Но, в отличие от мочевины, гликолурил полифункционален и представляет собой каркасное соединение. Следовательно, он будет давать полимеры с принципиально новыми свойствами, изучение которых может привести к созданию нового поколения макромолекулярных соединений.

В настоящее время наименее изучены бициклические бисмочевины, которые в своей структуре содержат N-метилольные группы. N-метиллолпроизводные бициклических бисмочевин прежде всего привлекательны тем, что благодаря высокой реакционной способности они могут выступать, с одной стороны, синтонами для новых гетероциклических систем, а с другой — превосходными мономерами для новых полимеров.

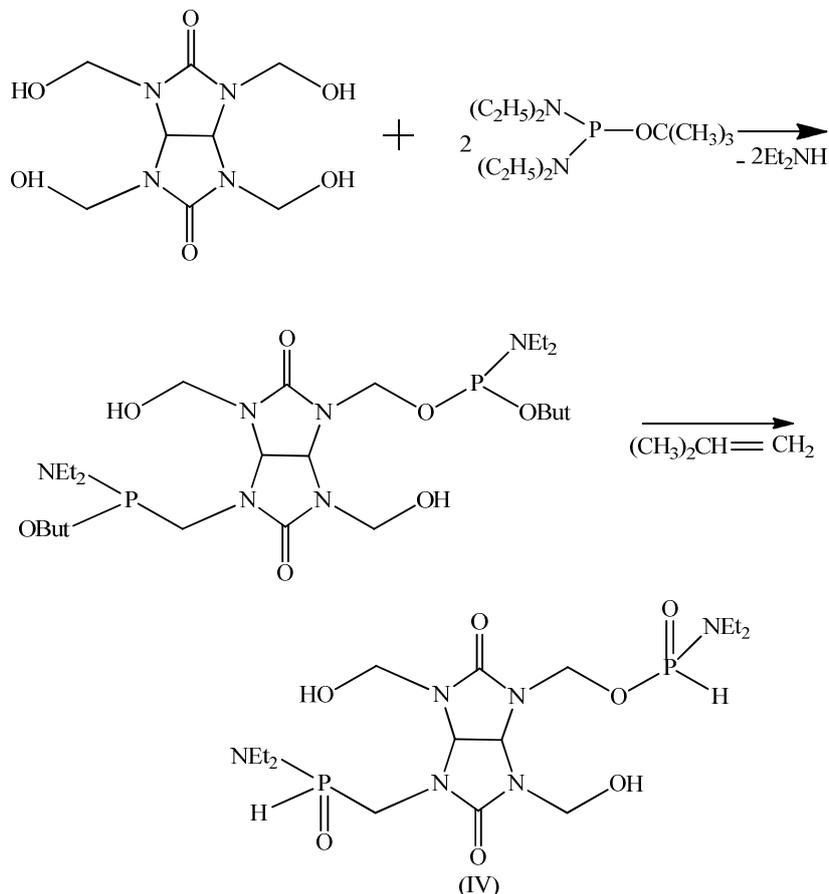
На сегодняшний день, несмотря на относительную доступность, сравнительно мало изученными являются метилольные производные гликолурила, которые могут представлять самостоятельный интерес для практического применения.

N-гидроксиметилгликолурил легко образуется взаимодействием гликолурила и формальдегида в щелочной среде. Исследователи показали, что гликолурил при взаимодействии с 40-процентным водным раствором формалина при температуре $50\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии NaOH до установления показателя pH 9–10 и перемешивании в течение 2 ч с достаточно высоким выходом (70 %) образует тетраметиллолгликолурил (III).



Необходимо отметить, что тетра-N-метиллолгликолурил является водорастворимым, что отличает его от большинства производных 2,4,6,8-тетраазабикало[3.3.0.]октан-3,7-диона, но плохо растворим в большинстве органических растворителей.

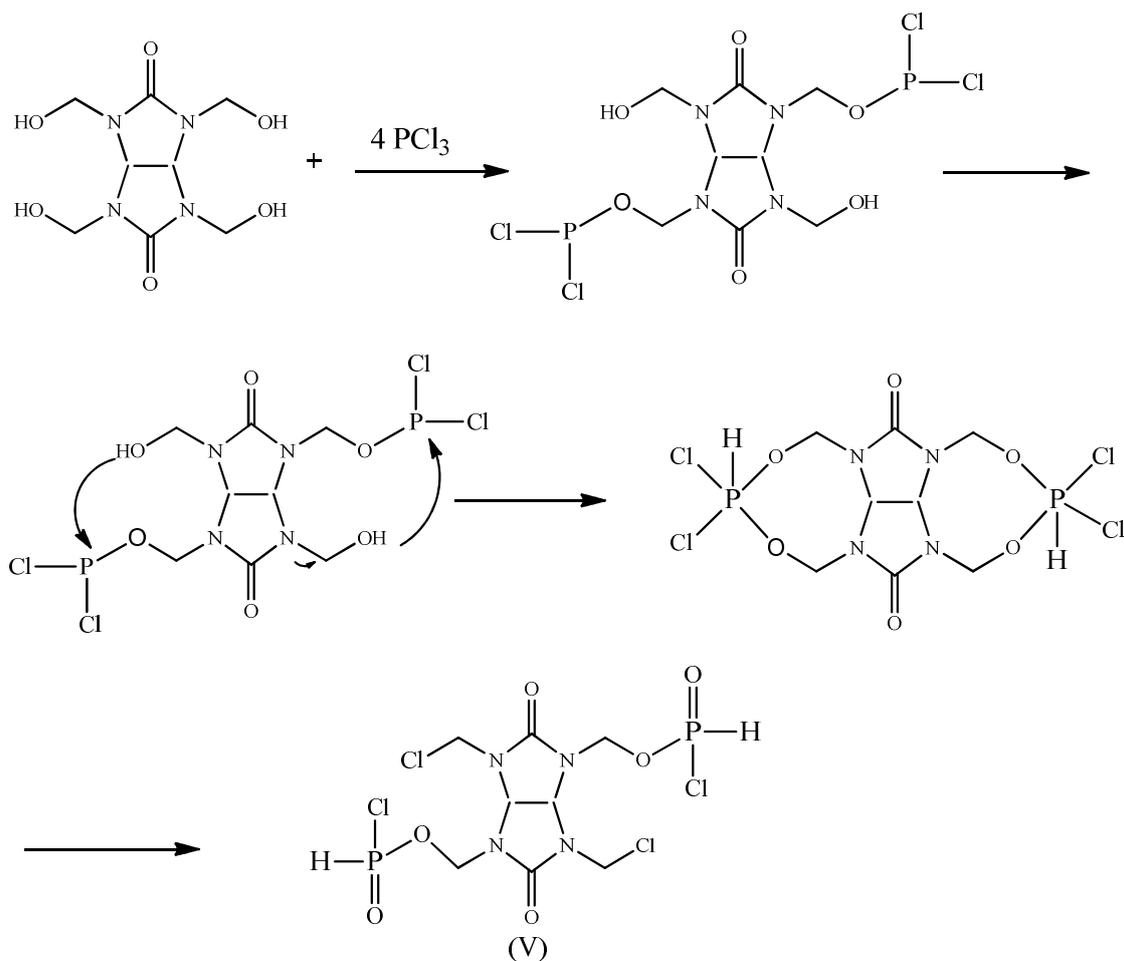
Ранее [4] нами была показана возможность фосфорилирования 2-амино-4-фенилтиазола реакцией переамидирования тетраэтилдиамидо-трет-бутилфосфитом. Проведение аналогичной реакции переамидирования с тетра-N-метилолгликолурилом представляло значительный интерес. Реакцию фосфорилирования тетра-N-метилолгликолурила тетраэтилдиамидо-трет-бутилфосфитом проводили в среде этилацетата с одновременной отгонкой диэтиламина. В ходе реакции нами были установлены условия фосфорилирования. Выделенный в процессе получения диэтиламин был идентифицирован с помощью пропускания сухого HCl. Полученный гидрохлорид диэтиламина соответствует стехиометрии реакции. Это значит, что реакция фосфорилирования протекает с участием двух атомов водорода.



В результате был выделен маслянистый продукт 2,6-ди-(N-диэтиламидометилолфосфато)-2,4,6,8-тетраазобицикло[3.3.0.]октан-3,7-дион (IV). В ходе подборки растворителя для кристаллизации была использована смесь этилацетата и этилового спирта в соотношении 1:1. В ИК-спектре соединения полученного вещества присутствуют полосы поглощения в области 1100 см^{-1} и 1274 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям C–O–C и P=O связей соответственно. Полоса поглощения C=O проявляется в области 1700 см^{-1} , полоса поглощения P–H связи — в области 2573 см^{-1} . Колебаниям N–H связи соответствует полоса поглощения в области 3109 см^{-1} . Температура плавления полученного соединения составляет $168\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Реакции замещения наиболее характерны для хлорангидридов кислот трехвалентного фосфора. Эти реакции чрезвычайно легко протекают с большинством обычных нуклеофильных реагентов: спиртов, меркаптанов, фенолов и аминов. Необходимо отметить, что взаимодействие хлорангидридов кислот трехвалентного фосфора и соединений типа P–Э (где Э = N, O, S) имеет противоположные зависимости легкости протекания от нуклеофильности реагента.

С целью дальнейшего изучения реакционной способности тетра-N-метилолгликолурила в реакциях фосфорилирования проведено взаимодействие исходного вещества с треххлористым фосфором. Фосфорилирование проводилось в достаточно мягких условиях в среде гексана при нагревании. В ходе реакции был замечен незначительный экзо-эффект. Реакцию проводили до полного растворения полученного вещества в гексане.



Контроль реакции вели методом ТСХ. В ИК-спектре полученного вещества (V) присутствует полоса поглощения в области 1242 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям $\text{P}=\text{O}$. Полоса поглощения в области 1700 см^{-1} свидетельствует о присутствии $\text{C}=\text{O}$ связи. В области 2250 см^{-1} обнаруживается полоса поглощения, отнесенная к колебаниям $\text{P}-\text{H}$.

Более детальный подход к подборке условий реакции позволил нам провести реакцию в течение двух недель. Было выделено кристаллическое вещество желтого цвета 2,6-ди-(N-метилхлорфосфато)-4,8-хлорметил-2,4,6,8-тетраазобицикло[3.3.0.]октан-7-дион (V), температура плавления которого $240\text{ }^\circ\text{C}$.

Таким образом, проведенные исследования привели к синтезу новых полифункциональных производных гликолурила, подобраны оптимальные условия реакций переамидирования и фосфорилирования, полученные соединения охарактеризованы с привлечением современных физико-химических методов исследования.

Экспериментальная часть

Синтез 2,4,6,8-тетраазобицикло[3.3.0.]октан-3,7-диона (гликолурил) (I). В трехгорлую колбу вместимостью 500 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, загрузили 60 г (1 моль) мочевины, 60 г воды, перемешивали до растворения. При перемешивании добавили 5,4 мл (0,1 моль) концентрированной серной кислоты ($d=1,840$) и 58 г 40 %-ного водного раствора глиоксаля (0,4 моль). Нагрели до кипения и кипятили 20 мин. Реакционную массу охладили до комнатной температуры, осадок отфильтровали, промыли 60 мл воды, высушили. Получили 48,4 г белого кристаллического порошка, что составляет 85 % гликолурила от теоретического по глиоксालю. Т. пл. $360\text{ }^\circ\text{C}$, ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3330 (NH), 1690 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 5,45 (CH).

Синтез ди-2,6-N-диэтиламино-2,4,6,8-тетраазобицикло[3.3.0.]октан-3,7-дионфосфооксида (II). К 7,78 г (0,028 моль) тетраэтилдиамино-трет-бутилфосфита добавили 2,0 г (0,015 моль) гликолурила

в 500 мл этилацетата. Реакционную смесь нагревали до полной отгонки выделяющегося диэтиламина, количество которого соответствует стехиометрии реакции 3,08 г (93 %). Выделяющийся диэтиламин был идентифицирован в виде гидрохлорида диэтиламина с т. пл. 222 °С (справ. данные: т. пл. 221 °С). Свободный диэтиламин с т. кип. 54–55 °С, $n_d^{20}=1,3894$ получили нейтрализацией щелочью (справ. данные: т. кип. 55,5 °С, $n_d^{20}=1,3873$). Полученное вещество очищали перекристаллизацией из бензола. Выход продукта составил 1,6 г (80 %), т. пл. 193 °С.

Синтез 2,4,6,8-тетраметилол-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-диона(тетра-N-метилолгликолурил) (III). А) Тетра-N-метилолгликолурил получали при взаимодействии гликолурила с 40 %-ным водным раствором формалина при температуре 50 °С в присутствии NaOH до установления показателя pH 9–10 и перемешивании в течение 2 ч. При этом с достаточно высоким выходом (70 %) образуется 2,4,6,8-тетраметилол-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион (тетраметилолгликолурил), который выделяется из реакционной среды отгонкой воды.

Б) К суспензии 28,4 г (0,2 моль) гликолурила и 80 г 40 %-ного раствора формальдегида добавляли 20 %-ный раствор гидроксида натрия до установления показателя pH 9–10, затем реакционную смесь выдерживали при температуре 50 °С и перемешивали в течение 2 ч. Из раствора выделили тетра-N-гидроксиметилгликолурил. Выход 26,2 г (50 %), т. пл. 136,5 °С, ИК-спектр (KBr), ν , см⁻¹: 1718,31 (C=O), 3337,39 (OH). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆), δ , м.д.: 5,68 (N–CH), 4,8 (N–CH₂), 4,93 (HO–CH₂).

Синтез 2,6-ди(N-диэтиламидометилолфосфато)-2,4,6,8-тетраазобицикло[3.3.0]октан-3,7-диона (IV). К 3,77 г (0,0152 моль) тетраэтилдиамидо-трет-бутилфосфита добавляли 6,0 г (0,0076 моль) тетра-N-метилолгликолурила в 500 мл этилацетата. Реакционную смесь нагревали до полной отгонки выделяющегося диэтиламина, количество которого соответствует стехиометрии реакции 1 г (93 %). Выделяющийся диэтиламин был идентифицирован в виде гидрохлорида диэтиламина с т. пл. 222 °С (справ. данные 221 °С). Свободный диэтиламин получили нейтрализацией щелочью, т. кип. 54–55 °С, $n_d^{20}=1,3894$ (справ. данные: т. кип. 55,5 °С, $n_d^{20}=1,3873$). Полученное вещество очищали перекристаллизацией из бензола. Выход продукта составил 2,6 г (80 %), т. пл. 168 °С.

Синтез 2,6-ди(N-метилхлорфосфато)-4,8-хлорметил-2,4,6,8-тетраазобицикло [3.3.0]октан-3,7-диона (V). В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, поместили 8 г тетра-N-метилолгликолурила (0,007 моль) и налили сухой гексан. Охладили данную суспензию от 0 до 10 °С и постепенно приливали 8,296 г треххлористого фосфора (0,061 моль). Реакционную смесь нагревали в течение часа при перемешивании. Через час, после того как температура реакционной смеси стала соответствовать комнатной температуре, начали нагревание при перемешивании. Реакцию проводили 70 ч до полного растворения полученного продукта в гексане. Было выделено кристаллическое вещество желтого цвета, т. пл. которого составила 240 °С.

Список литературы

- 1 Зимакова И.Е., Гумеров Р.Х., Карпов А.М., Зимаков А.Ю., Галиуллина Т.Н. Уникальная совокупность терапевтических эффектов дневного транквилизатора мебикара // *Terra medica nova*. — 2000. — № 4. — С. 30–31.
- 2 Кравченко А.Н., Сигачев А.С., Максарева Е.Ю. и др. Синтез новых хиральных моно-, ди-, три- и тетраалкилгликолурилов // *Изв. АН. Сер. хим.* — 2005. — № 3. — С. 680–692.
- 3 Газизов Т.Х., Салькеева Л.К. О реакциях эфиромидов кислот Р(III) с галогенангидридами карбоновых кислот // *Журн. общ. химии.* — 1990. — Т. 60, № 9. — С. 2173, 2174.
- 4 Салькеева Л.К., Нурмаганбетова М.Т. Новые эфиромиды кислот Р(III) на основе 2-амино-4-фенилтиазола // *Журн. общ. химии.* — 2005. — Т. 75, № 12. — С. 2065, 2066.

Л.К. Салькеева, Е.К. Тайшибекова, Е.В. Минаева, Л.М. Сугралина,
Б.К. Макин, Т.С. Абайдильдин, А.В. Омашева, Ф.Е. Кумаков

Полифункционалды гликолурил туындылары синтезі және зерттеуі

Мақалада жаңа азагетероциклдерді синтездеу мақсатымен — гликолурил және оның метилолды туындыларының бициклді бисмочевинаның қызметі зерттелді. Алғаш рет тетраэтилдиамид-трет-бутилфосфиттің гликолурилмен қайта амидтеу реакциясы өтіп, гликолурил орынбасылған диэтил-амид-трет-бутилфосфитті алу және реакцияның оңтайлы жағдайлары таңдалды. Алғаш рет тетра-N-

метилолгликолурилдің әр түрлі реагенттермен фосфорилреуі жүргізілді. Барлық жаңа синтезделген гликолурил туындыларының құрылысы ЯМР ^1H -, ^{13}C - және ^{31}P -спектрлермен, УҚ-спектрімен және физика-химиялық тұрақтылығымен анықталды және дәлелденді.

L.K. Salkeeva, Ye.K. Taishibekova, Ye.V. Minaeva, L.M. Sugralina,
B.K. Makin, T.S. Abaidil'din, A.V. Omasheva, F.E. Kumakov

Synthesis and research of polyfunctional derivatives of glycouril

Article deals with functionalization of bicyclic bisurea, i.e glycoluril and its methylol derivatives for the purpose of synthesis of novel azaheterocycles. For the first time transamidation of tetraethyldiamino-tert. -butylphosphite by glycoluril with the formation of glucoluril substituted diethylamido-tert. -butylphosphite was carried out; optimal conditions for reaction were chosen. Firstly phosphorylation of tetra-N-methylolglycoluril by various reagents was carried on. The structure of all novel synthesized derivatives of glycoluril was established and confirmed by NMR ^1H -, ^{13}C - и ^{31}P spectra data and physical and chemical constants.

References

- 1 Zimakova I.E., Gumerov R.Kh., Karpov A.M., Zimakov A.Yu., Galiullina T.N. *Terra medica nova*, 2000, 4, p. 30–31.
- 2 Kravchenko A.N., Sigachev A.S., Maksareva E.Yu. et al. *Russian Chemical Bull.*, 2005, 3, p. 680–692.
- 3 Gazizov T.Kh., Salkeeva L.K. *Journal of General Chemistry*, 1990, 60(9), p. 2173–2174.
- 4 Salkeeva L.K., Nurmaganbetova M.T. *Journal of General Chemistry*, 2005, 75(12), p. 2065–2066.

Ж.Ж. Каржаубекова, Н.Г. Гемеджиева

Институт ботаники и фитоинтродукции КН МОН РК, Алматы
(E-mail: zhanna1322@mail.ru)

Элементный, amino- и жирнокислотный состав *Rheum tataricum* L. из Южного Прибалхашья

Впервые исследован макро- и микроэлементный состав, содержание amino- и жирных кислот в надземной и подземной частях *Rheum tataricum* L. (сем. *Polygonaceae* Juss.) из Южного Прибалхашья. Элементный анализ надземной и подземной частей растения показал наибольшее содержание макроэлементов К и Са, а из микроэлементов Zn. Выявлено 14 аминокислот и 8 жирных кислот. Из выявленных аминокислот в надземной части преобладают пролин, глицин и фенилаланин, а в подземной — тирозин, фенилаланин, глицин. Жирные кислоты представлены преимущественно олеиновой, стеариновой и пальмитиновой кислотами. Представлены современные результаты количественного содержания флавоноидов и дубильных веществ в сырье *Rheum tataricum*, заготовленном из различных популяций на территории Южного Прибалхашья.

Ключевые слова: *Rheum tataricum*, минеральный состав, amino- и жирнокислотное содержание.

Освоение лекарственной флоры и интенсивный поиск новых источников биологически активных веществ с широким спектром фармакологического действия весьма актуальны для развития отечественной фармацевтической промышленности. К числу перспективных источников растительного сырья относятся представители рода ревень *Rheum* L. из семейства Гречишные *Polygonaceae* Juss.

Так, многие виды рода ревень используются как кровоостанавливающее, вяжущее, противолихорадочное, слабительное, противоопухолевое, витаминное средство, применяются в официальной и народной медицине [1]. Род насчитывает около 50 видов, из них подавляющее большинство встречается в Азии [2]. Во флоре Казахстана род представлен 9 видами [3], из которых не менее 7 обладают лекарственными свойствами [3], два из них *Rheum altaicum* Losinsk и *Rh. Wittrockii* Lundstr. занесены в «Красную книгу Казахстана» [4].

Rheum tataricum L., түйе жапырақ, ревень татарский, — хозяйственно ценный вид, наиболее распространенный на территории республики. Значительные запасы его были выявлены в 60-е годы прошлого столетия в Приаралье [5] и Прибалхашье [6]. В рамках проекта 0939/ГФ «Ресурсная характеристика некоторых хозяйственно-ценных растений (солодка, гармала, ревень) Прибалхашья» (2015–2017 гг.) начаты современные исследования по выявлению распространения, урожайности, фитоценотической характеристике, сырьевой базы ревеня татарского [7].

Фитохимические исследования видов рода *Rheum* L. проводились в середине прошлого столетия на кафедре химии природных соединений КазНУ им. аль-Фараби под руководством д.х.н., профессора Т.К. Чумбалова [8–12]. Л.С. Алюкиной изучено влияние сезона заготовки на доброкачественность сырья. Так, автор отмечает, что в летний период в зависимости от вида ревеня происходит снижение доброкачественности сырья и накопление таннидов. Кроме того, показано влияние «глубины копки, способа рубки, дробления корня и условий сушки» на содержание таннидов [13]. У *Rh. tataricum* (чукры песчаной или равнинной) в подземной части отмечено высокое содержание дубильных веществ — до 25,7 %, в стеблях — 2,3 %, в листьях — 7,7 % [14], в кожуре плодов — 13 % [15]. В.П. Байгозиной исследована динамика накопления простых фенольных соединений, дубильных веществ и антрахиноновых красителей, установлена обратная зависимость между накоплением органических кислот и дубильных веществ [16].

Более современные химические исследования выполнены китайскими исследователями [17], которыми выделены хризофанол, эмодин, фисцион, алое-эмодин, 1,3,8-тригидроксиантрахинон, глюкопиранозиды эмодина, фисциона и хризофанолола, реосмин, ранее идентифицированные и выделенные Г.М. Нурғалиевой [18]. Китайскими исследователями показано ингибирующее действие антрахинонов, выделенных из корней ревеня татарского, на рост HeLa клеток [19].

Цель наших исследований — изучение макро- и микроэлементного состава, качественного и количественного содержания amino- и жирных кислот в сырье ревеня татарского из Южного Прибалхашья — потенциального источника сырья для получения отечественных фитопрепаратов.

Определяли содержание воды в корнях в период цветения (конец апреля — начало мая), средняя влажность составила 69,1 %, тогда как по литературным данным [13, 15] средняя влажность достигала 64,84 %. Нами проведен сравнительный анализ водно-спиртовых извлечений исследуемых образцов, собранных из разных мест популяций Южного Прибалхашья. Качественными реакциями с ДзПНА, ЖАК, $AlCl_3$ и парами NH_3 установили, что качественный состав веществ фенольного характера в надземной части исследуемых образцов практически одинаков и совпадает с ранее выполненными работами [18].

Содержание дубильных веществ, определяемое методом перманганатометрии, обнаружено в пределах 4,9–5,8 %, флавоноидов в пересчете на кверцетин — 2,7–3,8 % в надземной части. В корнях ревеня татарского выявлено 2,2–3,4 % флавоноидов и 4,2–12,3 % дубильных веществ.

В таблице 1 впервые приводятся данные по минеральному составу надземной и подземной частей ревеня татарского. Сырье *Rheum tataricum* было собрано 28.04.2015 г. в 5,5 км юго-восточнее пос. Бура Балхашского района Алматинской области.

Т а б л и ц а 1

Содержание макро- и микроэлементов в исследуемых образцах *Rheum tataricum* L.

Часть растения	Содержание макро- и микроэлементов, мг/кг										
	K	Na	Mg	Ca*	Al	Fe	Zn	Cu	Ni	Cd	Cr
Надземная	47,59	10,33	6,28	3,75	14,27	4,21	39,8	4,95	2,45	0,02	3,34
Подземная	45,8	10,13	10,01	4,23	15,62	4,41	32,92	4,17	0,54	0,01	0,53

Примечание. Содержание Ca в %.

В исследуемых частях растения нами обнаружено 11 макро- и микроэлементов. Наблюдается высокое содержание калия, цинка, натрия как в надземной, так и в подземной частях растения. Содержание таких микроэлементов, как Fe и Cu совпадает в исследуемых органах растения, тогда как содержание Ni и Cr на порядок выше в надземной части по сравнению с подземной.

Нами проводилось определение amino- и жирных кислот в исследуемых частях ревеня татарского, которое позволило выявить 14 аминокислот и 8 жирных кислот (табл. 2, 3). Из 14 аминокислот, найденных в надземной части ревеня татарского, максимальными по содержанию являются пролин, сумма лейцина и изолейцина, треонин, глицин (0,352–0,196 %), а также фенилаланин, аланин, валин (0,185–0,176 %).

В подземной части сумма аминокислот значительно ниже, преобладают тирозин, глицин, фенилаланин и пролин (0,157–0,128 %). Содержание остальных обнаруженных аминокислот ниже 0,1 % (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Содержание аминокислот в растительном сырье *Rheum tataricum* L.

Аминокислота	Массовая доля аминокислот, %	
	в надземной части	в подземной части
Аргинин	0,092	0,038
Лизин	0,098	0,025
Тирозин	0,117	0,157
Фенилаланин	0,185	0,138
Гистидин	0,117	0,068
Лейцин + изолейцин	0,215	0,087
Метионин	0,05	0,077
Валин	0,176	0,051
Пролин	0,352	0,128
Треонин	0,205	0,075
Серин	0,147	0,098
Аланин	0,185	0,098
Глицин	0,196	0,138

Определение содержания жирных кислот в ревене татарском, произрастающем на территории Южного Прибалхашья, проводилось нами впервые (табл. 3). В исследуемом сырье обнаружено восемь жирных кислот (табл. 3). Результаты содержания насыщенных жирных кислот в надземной части растения, таких как масляной, капроновой, каприновой, миристиновой, составляют менее 0,004 %, тогда как пальмитиновой и стеариновой на порядок выше — 0,02–0,05 %. Из ненасыщенных жирных кислот обнаружены линолевая (0,03 %) и олеиновая (0,05 %).

Т а б л и ц а 3

Содержание жирных кислот в *Rheum tataricum*, собранном в 5,5 км юго-восточнее пос. Бура

Часть растения	Кислота, % *10 ⁻²							
	C _{4:0}	C _{6:0}	C _{10:0}	C _{14:0}	C _{16:0}	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}
Надземная	0,14	0,39	0,15	0,17	4,49	2,14	4,54	3,01
Подземная	0,010	0,027	0,11	0,15	4,93	2,51	9,84	7,75

Примечание. C_{4:0} — масляная; C_{6:0} — капроновая; C_{10:0} — каприновая; C_{14:0} — миристиновая; C_{16:0} — пальмитиновая; C_{18:0} — стеариновая; C_{18:1} — олеиновая; C_{18:2} — линолевая.

В подземной части растения масляная и капроновая кислоты содержатся в следах, тогда как содержание миристиновой, пальмитиновой и стеариновой кислот практически одинаково с их содержанием в надземной части растения. Отмечено преобладание ненасыщенных кислот в два раза в подземной части по сравнению с надземной частью исследуемого образца. Выявленные жирные кислоты представлены насыщенными жирными кислотами пальмитиновой и стеариновой, а из обнаруженных ненасыщенных — в основном олеиновой кислотой.

Экспериментальная часть

Исследуемые образцы *Rh. tataricum* были собраны в фазе начала плодоношения в конце апреля — начале мая 2015 г. в саксаульниках Южного Прибалхашья на территории Балхашского административного района Алматинской области.

Заготовленные образцы ревеня татарского отделяли по органам, сушку осуществляли воздушно-теневым способом, разложив нарезанное сырье одним слоем, периодически перемешивая. Полученное сухое сырье измельчали и просеивали. Количественный анализ исследуемых БАВ проводили по общепринятым методикам [20, 21].

Количественное определение amino- и жирных кислот, макро- и микроэлементов проводили в аккредитованной испытательной лаборатории «Пищевая безопасность» Алматинского технологического университета.

Определение аминокислот осуществляли на системе капиллярного электрофореза «Капель 105 М» (РФ) (М-04-38-2009) после предварительного гидролиза растительного сырья соляной кислотой (1:1) при 105 °С в течение 14–16 ч [22]. Кислотный гидролизат упаривали до минимального объема на роторном испарителе и далее переводили в фенилизотиокарбамильные производные. После разделяли и количественно определяли методом капиллярного электрофореза. Детектирование проводили в УФ области при 254 нм.

Содержание жирных кислот определяли на газо-жидкостном хроматографе «Кристал-4000» (РФ) после предварительного извлечения липидов из исследуемого материала гексаном на аппарате Соксклета в течение 5 ч [23]. Экстракт упаривали досуха в круглодонной колбе на роторном испарителе при температуре 30–40 °С. Этилирование проводили в смеси 2 мл гексана, 400 мкл 0,5М этилата натрия в этаноле, 50 мкл уксусной кислоты. После интенсивного перемешивания в течение 2 мин реакционную смесь отстаивали некоторое время и фильтровали через бумажный фильтр. Полученный раствор анализировали на ГЖХ «Кристал-4000» с детектором пламенной ионизации и программным обеспечением «NetChrom» [24]. Хроматографическое разделение проводили при следующих условиях: температура инжектора — 188 °С, температура детектора — 230 °С, температура термостата — 188 °С; содержимое колонки: полиэтиленгликольадипинат (20 %) на целите-545.

Содержание макро- и микроэлементного состава определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре с электрической атомизацией «КВАНТ-Z.ЭТА-Т» (РФ), с программным обеспечением. Подготовка и проведение атомно-абсорбционных измерений макро- и микроэлементов производили согласно нормативной документации [25, 26].

В результате выполненных фитохимических анализов установлено качественное и количественное содержание некоторых групп БАВ, проведен макро- и микроэлементный анализ, опреде-

лены аминокислоты и жирные кислоты в надземной и подземной частях ревеня татарского, собранного в фазе плодоношения во время экспедиционного обследования в 2015 году саксаульников Южного Прибалхашья в пределах Балхашского административного района Алматинской области.

Содержание флавоноидов и дубильных веществ у *Rheum tataricum* в надземной части варьирует в пределах 2,7–3,8 % и 4,9–5,8 %, в корнях — 2,2–3,4 % и 4,2–12,3 % соответственно. Элементный анализ показал, что в исследованных частях растения наблюдается накопление К, Zn, Са с заметным преобладанием К и Zn по сравнению с другими элементами. Определен аминокислотный состав в *Rheum tataricum*, выявлено 14 аминокислот и 8 жирных кислот. Из выявленных аминокислот надземной части преобладают пролин, глицин и фенилаланин, тогда как в подземной — тирозин, фенилаланин, глицин. Жирные кислоты представлены преимущественно олеиновой, стеариновой и пальмитиновой кислотами.

Исследования проводились в рамках проекта 0939/ГФ «Ресурсная характеристика некоторых хозяйственно-ценных растений (солодка, гармала, ремень) Прибалхашья» (2015–2017 гг.).

Список литературы

- 1 Грудзинская Л.М., Гемеджиева Н.Г., Нелина Н.В., Каржаубекова Ж.Ж. Аннотированный список лекарственных растений Казахстана: справ. изд. — Алматы: Luxe media group, 2014. — 200 с.
- 2 Байтенов М.С. Флора Казахстана. — В 2 т. — Т. 2. Родовой комплекс флоры. — Алматы: Ылым, 2001. — 280 с.
- 3 Абдулина С.А. Список сосудистых растений Казахстана. — Алматы: Стека, 1999. — 187 с.
- 4 Красная книга Казахстана. Растения. — Астана: ArtPrintXXI, 2014. — 452 с.
- 5 Кашкарова Н.Ф. Ревень татарский в Приарале // Тр. Ин-та ботаники АН КазССР. — Алма-Ата, 1963. — Т. 15. — С. 119–162.
- 6 Кашкарова Н.Ф. Сырьевые запасы ревеня татарского в Прибалхашье // Тр. Ин-та ботаники АН КазССР. — Алма-Ата, 1965. — Т. 21. — С. 40–73.
- 7 Гемеджиева Н.Г., Мусаев К.Л., Каржаубекова Ж.Ж., Лесова Ж.Т., Рамазанова М.С., Кириенко В.А. Распространение и запасы *Rheum tataricum* L. в долине р. Или // Изв. НАН РК. Сер. биол. и мед. — Алматы, 2016. — № 2 (314). — С. 72–79.
- 8 Чумбалов Т.К., Нурғалиева Г.М. Углеводы *Rheum tataricum* I // Химия природных соединений. — 1966. — № 1. — С. 284, 285.
- 9 Чумбалов Т.К., Нурғалиева Г.М. Флавоноиды *Rheum tataricum* V // Химия природных соединений. — 1967. — № 5. — С. 345, 346.
- 10 Чумбалов Т.К., Нурғалиева Г.М. Антоцианы семян *Rheum tataricum* II // Химия природных соединений. — 1967. — № 1. — С. 59–60.
- 11 Чумбалов Т.К., Нурғалиева Г.М. Антрохиноновые красители семян и листьев *Rheum tataricum* III // Химия природных соединений. — 1967. — № 2. — С. 144.
- 12 Чумбалов Т.К., Нурғалиева Г.М. Катехины *Rheum tataricum* // Химия природных соединений. — 1967. — № 4. — С. 282.
- 13 Алюкина Л.С. Биохимическое исследование некоторых таннидоносных видов ревеней Казахстана: автореф. дис. ... канд. биол. наук. — Алма-Ата, 1955. — 20 с.
- 14 Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование. — Л.: Наука, 1984/1985. — С. 275.
- 15 Михайлова В.П. Дубильные растения Казахстана. — Алма-Ата: Академия наук Казахской ССР, 1952. — 60 с.
- 16 Байгозина В.П. Качественный состав и количественное содержание фенольных соединений у некоторых видов ревеня: автореф. дис. ... канд. биол. наук. — Алма-Ата, 1968. — 21 с.
- 17 Fu Sh., Day W., Fi H., Say J., Yao Ch., Gao C. Primary Study on Chemical Constituents of Rheum Tataricum L.F. and Their Cytotoxic Activity // J. of world Chinese medicine. DOI:10.3969/j.issn.1673-7202.2015.01.029.
- 18 Нурғалиева Г.М. Полифенолы ревеня татарского (*Rheum tataricum* L. fill.): дис. ... канд. хим. наук. — Алма-Ата, 1968. — 150 с.
- 19 Dai W., Robles A.J., Rohena C., Peng J., Mooberry S.L., Yan X., Gao Z. Cytotoxic effects of anthraquinones from the rhizome of *Rheum tataricum* on HeLa and MDA-MB-435 cells // Planta Med. — 2015. — Vol. 81 — P. 9. (<https://www.thieme-connect.de/products/ejournals/abstract/DOI:10.1055/s-0035-1556250>)
- 20 Мамонов Л.К., Музыкакина Р.А., Корулькин Д.Ю. Краткие характеристики основных групп природных соединений растений // Введение в фитохимические исследования и выявление биологической активности веществ растений. — Алматы: Школа XXI века, 2008. — 215 с.
- 21 Музыкакина Р.А., Корулькин Д.Ю. Методология исследования растительных метаболитов. — Алматы: MV-Print, 2012. — 324 с.
- 22 Комарова Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза. — СПб.: Веста, 2006. — 212 с.

23 Nabiyeva Zh., Kizatova M., Merdzhanov P., Angelova-Romova M., Zlatanov M., Antova G., Stoyanova A., Karadzhov G. Lipid Composition during the germination of Kazakhstan maize hybrid // Bulgarian Journal of Agricultural Science. — 2013. — No. 4. — P. 780–784.

24 ГОСТ Р 51483–99. Масла растительные и жиры животные. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров индивидуальных жирных кислот к их сумме. Введ. 1999–12–22. — М.: Стандартинформ, 2005. — 8 с.

25 ГОСТ 30178–96. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов. — Введ. 1998-01-01. — М.: Изд-во стандартов, 2003. — 32 с.

26 ГОСТ 26929–94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов. Введ. 1996-01-01. — М.: Стандартинформ, 2010. — 11 с.

Ж.Ж. Қаржаубекова, Н.Г. Гемеджиева

Оңтүстік Балқаштың *Rheum tataricum* L. тұқымдасының элементтік, амин және май қышқылдарының құрамын зерттеу

Мақалада Оңтүстік Балхашта өсетін *Polygonaceae* Juss. тұқымдасының *Rheum tataricum* L. жер үсті және жер асты бөліктерінде амин және май қышқылы, сондай-ақ макро- және микроэлемент құрамдары алғаш рет зерттелді. Өсімдіктің жерүсті және жерасты бөлігіне жасалған элементті талдаудан макроэлементтерден К және Са, ал микроэлементтен Zn біршама жоғары көрсеткіш көрсетті. 14 аминқышқылдар мен 8 май қышқылдары айқындалды. Жерүсті бөлігінен айқындалған аминқышқылдарынан пролин, глицин және фенилаланин, ал жерасты бөлігінен тирозин, фенилаланин және глицин басымдылық көрсетті. Май қышқылдары ішінен олеин, стеарин және пальмитин қышқылдары артықшылығымен ерекшеленді. Оңтүстік Балхаш аймағынан әртүрлі популяциясынан дайындалған *Rheum tataricum* L. шикізатында флавоноид және илік заттарының сандық құрамының заманауи нәтижелері берілген.

Zh.Zh. Karzhaubekova, N.G. Gemejiyeva

The elements, amino- and fatty acids composition of *Rheum tataricum* L. from Southern Peri-Balkhash region

For the first time macro- and microelements, amino and fatty acids constituents are investigated on the aerial and underground parts of *Rheum tataricum* L. (*Polygonaceae* Juss.) from the Southern Peri-Balkhash. Element analysis show high amount such macroelements as K and Ca and from microelements Zn. There were found 14 amino- and 8 fatty acids. From evaluated aminoacids in the aerial part prevails such as proline, glycine and phenylalanine as in underground part tyrosine, phenylalanine and glycine found. Fatty acids essentially presented as oleic, stearic and palmitic acids. This paper shows the contemporary results of the quantitative analysis of flavonoids and tannins in *Rheum tataricum* from different populations in the Southern Peri-Balkhash area.

References

- 1 Grudzinskaya L.M., Gemejiyeva N.G., Nelina N.V., Karzhaubekova Zh.Zh. *Annotated list of medicinal plant of Kazakhstan*, Reference edition, Almaty: Luxe media group, 2014, 200 p.
- 2 Baitenov M.S. *Flora of Kazakhstan. Vol. 2. Generic complex flora*, Almaty: Gylym, 2001, 2, 280 p.
- 3 Abdulina S.A. *The list of vascular plants of Kazakhstan*, Almaty: Steka, 1999, 187 p.
- 4 *Red data book of Kazakhstan. Plants*, Astana: AptPrintXXI, 2014, 452 p.
- 5 Kashkarova N.F. *Proceedings of the Institute of Botany of the Academy of Sciences of the Kazakh SSR*, Almaty, 1963, 15, p. 119–162.
- 6 Kashkarova N.F. *Proceedings of the Institute of Botany of the Academy of Sciences of the Kazakh SSR*, Almaty, 1965, 21, p. 40–73.
- 7 Gemejiyeva N.G., Musayev K.L., Karzhaubekova Zh.Zh., Lesova Zh.T., Ramazanova M.S., Kirienko V.A. *Proceedings of NAS RK. Ser. biol. and med.*, 2016, 2(314), p. 72–79.
- 8 Chumbalov T.K., Nurgalieva G.M. *Chemistry of natural compounds*, 1966, 1, p. 284–285.
- 9 Chumbalov T.K., Nurgalieva G.M. *Chemistry of natural compounds*, 1967, 5, p. 345–346.
- 10 Chumbalov T.K., Nurgalieva G.M. *Chemistry of natural compounds*, 1967, 1, p. 59–60.
- 11 Chumbalov T.K., Nurgalieva G.M. *Chemistry of natural compounds*, 1967, 2, p. 144.

- 12 Chumbalov T.K., Nurgalieva G.M. *Chemistry of natural compounds*, 1967, 4, p. 282.
- 13 Alyukina L.S. *Abstract of the candidate thesis work*, 1955, 20 p.
- 14 *Plant resources of USSR*, Leningrad: Nauka, 1984/1985, p. 275.
- 15 Mihailova V.P. *Tanning plant in Kazakhstan*, Almaty: AS of Kazakhstan, 1952, 60 p.
- 16 Baigozina V.P. *Abstract of the candidate thesis work*, Alma-Ata, 1968, 21 p.
- 17 Fu Sh., Day W., Fi H., Say J., Yao Ch., Gao C. *J. of world Chinese medicine* (DOI:10.3969/j.issn.1673-7202.2015.01.029)
- 18 Nurgalieva G.M. *Polyphenols rhubarb Tatar*, Dissertation, 1968, 150 p.
- 19 Dai W., Robles A.J., Rohena C., Peng J., Mooberry S.L., Yan X., Gao Z. *Planta Med*, 2015; 81, p. 19. ([https://www.thieme-connect.de/products/ejournals/abstract/ DOI:10.1055/s-0035-1556250](https://www.thieme-connect.de/products/ejournals/abstract/DOI:10.1055/s-0035-1556250))
- 20 Mamonov L.K., Muzichkina R.A., Korulkin D.U. *Introduction in phytochemical studies and determination of biological active compounds*, Almaty: Shkola XXI veka, 2008, 215 p.
- 21 Muzichkina R.A., Korulkin D.U. *Methodological studies of plants metabolites*, Almaty: MV-Print, 2012, 324 p.
- 22 Komarova N.V., Kamentsev Ya.S. *Practical guidance on the use of capillary electrophoresis systems*, Saint Petersburg: Veda, 2006, 212 p.
- 23 Nabiyeva Zh., Kizatova M., Merdzhanov P., Angelova-Romova M., Zlatanov M., Antova G., Stoyanova A., Karadzhov G. *Bulgarian Journal of Agricultural Science*. 2013, 4, p. 780-784.
- 24 *GOST R 51483-99*, Moscow: Standartinform, 2005, 8 p.
- 25 *GOST 30178-96*, Moscow: Publ. of Standards, 2003, 32 p.
- 26 *GOST 26929-94*, Moscow: Standartinform, 2010, 11 p.

UDC 541.515

A.S. Masalimov, M.N. Kobelkova, A.S. Rachimzhanova,
 A.A. Tur, I.A. Pustolaikina, S.N. Nikolskiy

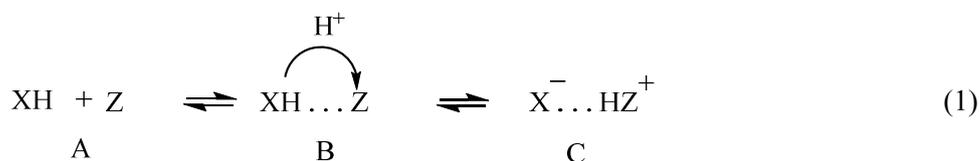
*Ye.A. Buketov Karaganda State University
 (E-mail: masalimov-as@mail.ru)*

The investigations of acid-base properties of the several small molecules by quantum chemical methods

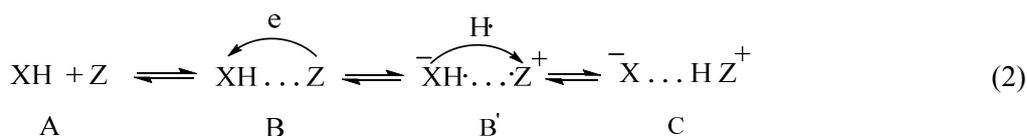
The values of ionization potentials calculated for several hydrides and fluorides were obtained by UHF 3–21, UHF 3–21+G and UHF 3–21++G *ab initio* methods. Quantum chemical calculations show that protonation reactions of the four-atomic hydrides of nitrogen subgroup elements give cations with tetrahedron geometry. Protonation reaction of molecules of the boron subgroup elements follow form with undefined structure.

Key words: proton transfer, acid-base system, intermolecular hydrogen bond, electron transfer, ionization potentials, electron affinity.

There is generally known, the elementary proton transfer in acid-base system with intermolecular hydrogen bonds runs in accordance with scheme:



Here are: XH — H-acid; Z — base; B — molecular complex with hydrogen bond (MCHB) and C — reaction product; salt or ion pair — ionic complex with hydrogen bond (ICHB). But our EPR-investigations have showed that for formation salt C base Z has to the appropriate ionization potential. For example: the stable paramagnetic H-acid semiquinone radical 3,6-di-tert.buthyl-2-oxyphenoxyl (I) is formed with the very strong proton-acceptor as hexametapol only MCHB. The ionic pair C or ICHB is generated by addition donors of electron: alkaline metals, amines to I — hexametapol mixture. On the basis of available data and acid-base theory of M.I. Usanovitch may be suppose the next alternative scheme of the proton transfer reaction [1, 2]:



In according to this scheme (2) the quantum transfer of electron from base molecule to acid provokes the fast decoupling and transfer of hydrogen atom and formation ICHB C.

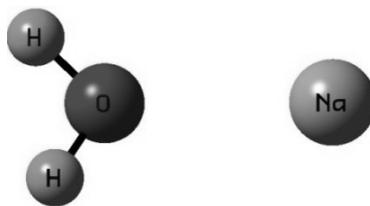


Figure 1. Calculating model for water-sodium system corresponding to reactionary atom-molecular distance $R_{\text{ONa}} = 2,4 \text{ \AA}$

The MO-computing of the potential curve for simple acid-base model system as $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}$, presented on Figure 1, shows the accurate division of charge in reaction. The separate MO-calculations of dissociation for different particles type of XH and HZ^+ demonstrated the energy profitability of homolytic decoupling of hydrogen atoms. This data were early obtained by us with using semi-empirical UHF PM3 method of quantum chemical program package MOPAC 7 presented on Figure 2 [3]. The artifact of this calculating method is the demonstration of one-electron giving of sodium atom to water molecule begins already at large distance between reactants more than $R_{\text{ONa}} = 5 \text{ \AA}$. This quantum chemical data show that such properties of molecules as ionization potentials are the fundamental parameters ruling the direction of passing for red-ox or acid-base chemical reactions.

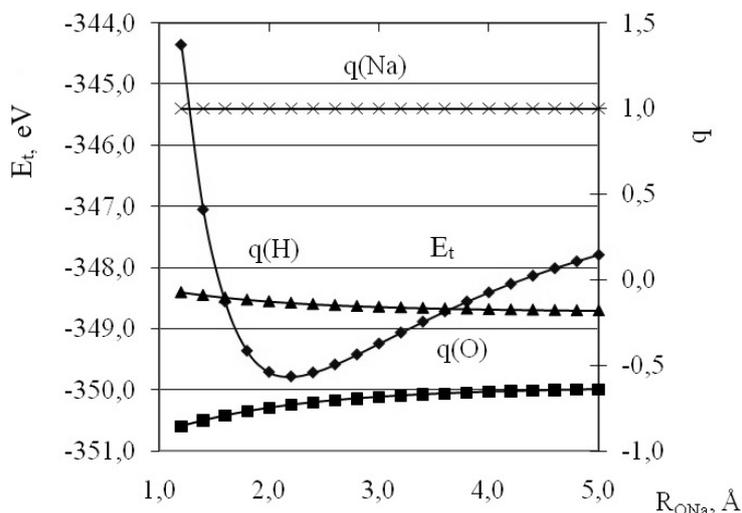


Figure 2. Dependencies of total energy and charges on reference atoms for acid-base reaction between sodium atom and water molecule, obtained by UHF AM1 quantum chemical method

In this work we investigated the values of ionization potentials for a certain simple molecules with known Brönsted — Lewis acid and base properties by using *ab initio* calculating methods of quantum chemical program package «Gaussian-2009» [4]. The counting parameters of adiabatic (IP_a) and vertical (IP_v) ionization potentials presented in Table 1. You see here the values of molecular electron affinities obtained also by UHF 3–21G non-empirical methods. It was interested to analyse the changes of these physical parameters and protonation specificities under transition from molecules of simple Brönsted bases to Lewis acids.

For counting of adiabatic ionization potential values of the molecules (M) the known formula was used:

$$\text{IP}_a = E_t(\text{M}) - E_t(\text{M}^+), \quad (3)$$

where $E_t(\text{M})$ is the full optimized value of total energy for molecule M, obtained by mentioned *ab initio* quantum chemical method and $E_t(\text{M}^+)$ is the analogous parameters for this ionized molecule. Calculation of vertical ionization potentials is carried out without optimization of total energy of cation M^+ .

The expression for determination of electron affinity values has the next form:

$$\text{EA} = E_t(\text{M}^-) - E_t(\text{M}). \quad (4)$$

Here $E_t(\text{M}^-)$ is the quantum-chemical optimized value of total energy for corresponding anion.

Table 1

**The values of ionization potentials for several hydrides and fluorides
obtained by UHF 3–21 *ab initio* method**

Molecule	IP-a, eV	IP-v, eV	EA, eV
Subgroup of nitrogen			
NH ₃	-8,053123362	-8,735889041	-6,541158517
PH ₃	-8,713114230	-8,350384801	-3,596868282
AsH ₃	-6,990082772	-6,967110130	-1,924056298
SbH ₃	-6,556301450	-6,548478273	-0,930385627
NF ₃	-12,42701180	-11,60640836	-0,375076602
PF ₃	-8,426575135	-8,167906843	2,463388614
AsF ₃	-8,497538045	-8,754888187	1,950047568
SbF ₃	-8,288269057	-8,431184304	1,918899080
Subgroup of boron			
BH ₃	-11,58105657	-12,69066778	-1,408854495
AlH ₃	-9,262907927	-10,78132855	-0,520527191
GaH ₃	-9,635543068	-10,61045814	-0,551374986
InH ₃	–	-9,801563752	-0,331320794
BF ₃	-16,54787898	-16,40642148	-3,763387490
AlF ₃	-12,37690471	-14,66207541	-1,901988455
GaF ₃	-12,01797489	-12,45765061	-1,437478526
InF ₃	–	–	-0,575937626

It is known that derivatives of nitrogen subgroup elements have Brønsted basicity connected with proton-accepted properties of the lone-electron pairs of corresponding atoms. Compounds of boron subgroup elements own the Lewis acids nature and are the strong oxidizers. It was interested to see the influence of existence or absence of lone-electron pairs in investigated model acid-base molecules on character their red-ox properties and protonations.

The calculated values of ionization potentials and electron affinities presented in Table 1 show that they for all molecules vary depending on central atomic radius and decrease with growth of the molecular mass values of concerned compounds. This data demonstrate also that presented in Table 1 four-atomic Lewis acid molecules have more large values of ionization potentials then analogous Brønsted bases — four-atomic compounds of nitrogen subgroup elements.

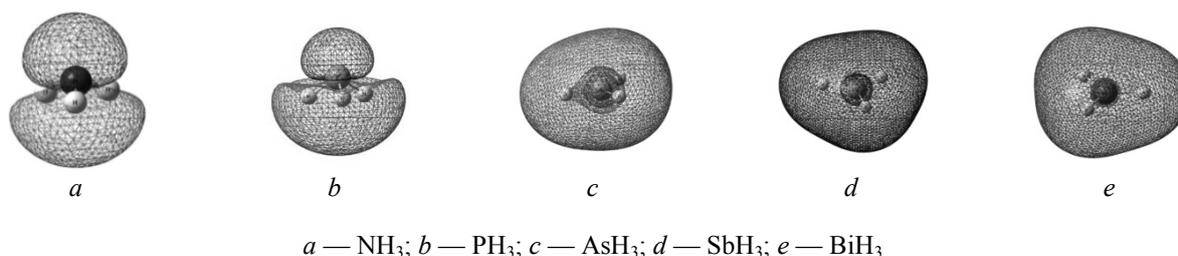


Figure 3. The electronic structure of HOMO of the molecules,
obtained by UHF 3–21G *ab initio* method

The Figure 3 illustrates the spatial structure and wave function of higher occupied molecular orbital (HOMO) with lone-electron pairs for hydrides of nitrogen subgroup elements. We can see that if molecules of ammonia and phosphine have pyramidal structure while the molecules of arsinestibine and bismuthine are plane triangle. The disappearance of lone-electron pairs in these molecules is determined by property of As-, Sb- and Bi-atoms which valence s-electron promote to higher-level p- and d-orbitals and make their hydrides structural like to analogous molecules of boron subgroup elements [5]. It is interesting to note that all fluorides of these compounds have planar structure except the nitrogen derivative (see Fig. 4).

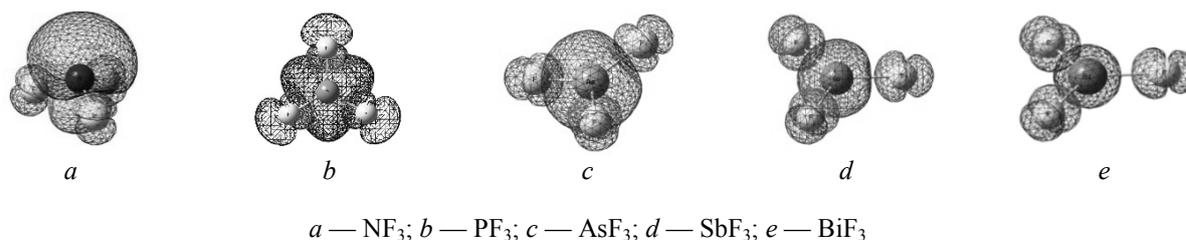


Figure 4. The electronic structure of HOMO of the fluorides of nitrogen subgroup element, obtained by UHF 3–21G *ab initio* method

The data of Table 1 show that the values of ionization potentials for boron subgroup element hydrides and fluorides larger than for analogous compounds of nitrogen subgroup elements. The Figures 5 and 6 show that all of these molecules have planar geometric structure since their central atoms have not lone-electron pairs as correspondent compounds of nitrogen subgroup elements.

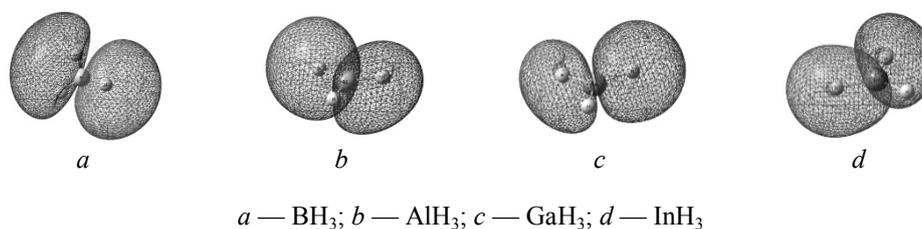


Figure 5. The electronic structure of HOMO of the hydrides of boron subgroup elements, obtained by UHF 3–21G *ab initio* method

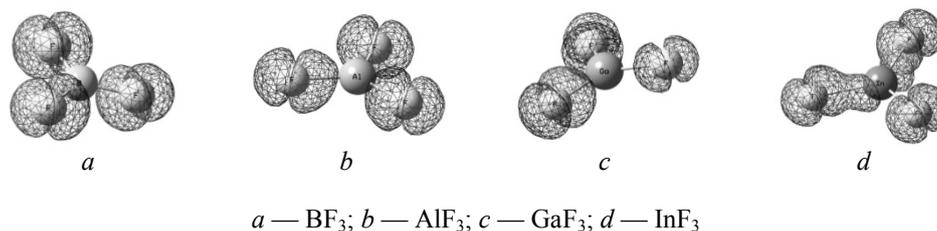


Figure 6. The electronic structure of HOMO of the fluorides of boron subgroup elements, obtained by UHF 3–21G *ab initio* method

It is known the free proton is most strong H-acid and our quantum chemical calculations show that protonation reactions of all represented in Table 1 the four-atomic hydrides of the nitrogen subgroup elements give cations with tetrahedron geometry. Protonation reaction of analogous molecules of boron subgroup elements follow form with undefined structure. The such effect obtained in the investigated molecules of the fluorides.

In the Tables 2 and 3 similar parameters for above shown molecules are presented but obtained by UHF *ab initio* method with accounting of diffuse functions in basis sets 3–21+G and 3–21++G of quantum chemical calculations [4].

Table 2

The values of ionization potentials for several hydrides and fluorides obtained by UHF 3–21+G *ab initio* method

Molecule	IP-a, eV	IP-v, eV	EA, eV
1	2	3	4
Subgroup of nitrogen			
NH_3	-8,500638036	-9,129992274	-2,971613532
PH_3	-8,581889802	-8,276219311	-1,665882720
AsH_3	-7,192469029	-7,164029223	-1,328474329

1	2	3	4
SbH ₃	–	–	–
NF ₃	–12,58624445	–12,02901834	–
PF ₃	–12,63763350	–11,56198259	0,437208129
AsF ₃	–10,37844455	–10,28899761	4,093003997
SbF ₃	–	–	–
Subgroup of boron			
BH ₃	–11,29320096	–12,57223680	–0,739783799
AlH ₃	–	–10,82773099	–0,246205740
GaH ₃	–9,203207520	–10,77361912	–0,212760287
InH ₃	–	–	–
BF ₃	–17,07865230	–17,08566565	–1,719291713
AlF ₃	–16,07819768	–15,79191629	0,065521054
GaF ₃	–12,46018976	–13,61590734	0,665290405
InF ₃	–	–	–

Table 3

**The values of ionization potentials for several hydrides and fluorides
obtained by UHF 3–21++G *ab initio* method**

Molecule	IP-a, eV	IP-v, eV	EA, eV
Subgroup of nitrogen			
NH ₃	–8,495280265	–9,128818348	–1,19460462
PH ₃	–8,578321493	–8,271293395	–1,07699436
AsH ₃	–7,178162592	–7,147352349	–1,26907407
SbH ₃	–	–	–
NF ₃	–12,58624445	–12,02901834	–
PF ₃	–12,63763350	–11,56198259	0,437208129
AsF ₃	–10,37844455	–10,28899761	4,093003997
SbF ₃	–	–	–
Subgroup of boron			
BH ₃	–11,28893222	–12,56792125	–0,73660979
AlH ₃	–	–10,81909935	–0,23378237
GaH ₃	–9,806925877	–10,76245294	–0,19892543
InH ₃	–	–	–
BF ₃	–17,07865230	–17,08566565	–1,719291710
AlF ₃	–16,07819768	–15,79191629	0,065521054
GaF ₃	–12,46018976	–13,61590734	0,665290405
InF ₃	–	–	–

The mark «–» in the Tables 1–3 means impossibility of calculations connected with quantum chemical instability of corresponding ionic structures indicated in formulas 3 and 4.

In summary we can say that the presented in this work quantum chemical data, that described such physical molecules property as ionization potential are the most principal parameters which determine their basic or acid behavior in correspondent bimolecular reactions. As a rule the molecules of bases have more less values of ionization potentials then acids molecules and they can lose our one electron, for example, in the first elementary step of protolytic reaction with acids molecule, which will play here the role of oxidizing agent.

References

- 1 Масалимов А.С. Кинетические аспекты теории кислот и оснований М.И. Усановича // Исследование кислотно-основного взаимодействия в двойных и тройных системах. — Алма-Ата: Изд-во КазГУ, 1984. — С. 92.
- 2 Masalimov A.S. The electron transfer in protolytic reactions // The 13-th V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry: Book of abstracts. — Astana, 2012. — P. 59.

3 Бочарова А.В. ЭПР-спектроскопия и квантовая химия реакций протонного и электронного переноса в семихиноновых радикалах: автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Караганда, 2009.

4 Foresman J.B., Frisch A.E. *Exploring Chemistry with Electronic Structures Methods*. — 2nd Edition. — Pittsburg: Gaussian Inc., 1996, — P. 302.

5 Киселёв Ю.М. Химия координационных соединений: учебник и задачник для бакалавриата и магистратуры. — М.: Юрайт, 2014. — С. 423.

А.С. Масалимов, М.Н. Кобелькова, А.С. Рахимжанова,
А.А. Тур, И.А. Пустолайкина, С.Н. Никольский

Квантты-химиялық әдістермен кішігірім молекулалардың қышқыл-негіздік қасиеттерін зерттеу

Мақалада *ab-initio* әдісімен UHF жуықтауының 3–21, UHF 3–21⁺ және UHF 3–21⁺⁺ базистерінде кейбір гидридтер мен фторидтердің иондану потенциалы есептелді. Квантты-химиялық есептеулер азот топшасының элементтері протондау кезінде тетраэдрлік геометриялы гидрид-катиондар беретіндігін көрсетті. Бор топшасының элементтері протондау кезінде нақты құрылысы жоқ молекулалар түзетіндігі анықталды.

А.С. Масалимов, М.Н. Кобелькова, А.С. Рахимжанова,
А.А. Тур, И.А. Пустолайкина, С.Н. Никольский

Исследование кислотно-основных свойств некоторых небольших молекул квантово-химическими методами

Ab-initio методом в приближении UHF с базами 3–21, UHF 3–21⁺ и UHF 3–21⁺⁺ рассчитаны значения потенциалов ионизации для некоторых гидридов и фторидов. Квантово-химические расчеты показывают, что реакции протонирования элементов подгруппы азота дают гидрид-катионы с тетраэдрической геометрией. Реакция протонирования элементов подгруппы бора приводит к образованию молекул с неопределенной структурой.

References

- 1 Masalimov A.S. *The study of acid-base interactions in binary and ternary systems*, Alma-Ata, KazSU Publ., 1984, p. 92–96.
- 2 Masalimov A.S. *The 13-th V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry*: Book of abstracts, Astana, 2012, p. 59.
- 3 Bocharova A.V. *The EPR-spectroscopy and quantum chemistry of proton and electron transfer reactions in semoquinone radicals*: Abstract of dis. ... cand. of chem. sci., Karaganda, 2009.
- 4 Foresman J.B., Frisch A.E. *Exploring Chemistry with Electronic Structures Methods*, 2nd Ed., Gaussian Inc., Pittsburg, 1996, p. 302.
- 5 Kiselyov Yu.M. *Chemistry of coordinating compounds*, Moscow: Yurait, 2014, p. 423.

K.Zh. Kutzhanova¹, A.F. Kurmanova¹, I.A. Pustolaikina¹, Xintai Su²

¹Ye.A. Buketov Karaganda State University;

²Xinjiang University, Urumqi, China

(E-mail: kutzhanovak@mail.ru)

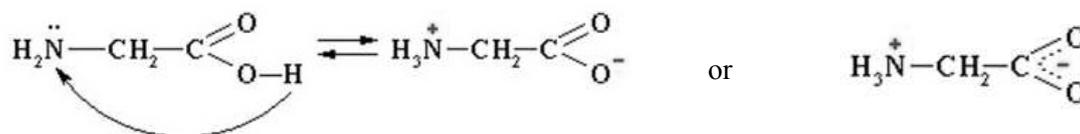
Quantum-chemical study of aminoacetic acid cyclic dimers

Cyclic dimers of aminoacetic acid were investigated by *ab initio* UHF 3–21G method using the Gaussian-2009 program. Four types of aminoacetic acid cyclic dimers were registered by quantum-chemical method. Comparative analysis of geometry, charge and energy parameters of aminoacetic acid dimers and individual molecule was performed. Complexation energy of studied dimers was estimated.

Key words: quantum chemical calculations, *ab initio* UHF 3–21G, hydrogen bond, aminoacetic acid, glycine, dimers, associates, cyclic complexes by hydrogen bonding, geometric and energy parameters, charge distribution, complexation energy, hydrogen bond energy.

It is known that in real conditions a number of oxygen- and nitrogen-containing compounds forms dimers with different intermolecular interaction mechanism. Carboxylic acids, water, ammonia and other substances with a hydrogen bond refer to them [1]. As a result, between the interacting particles complexes by hydrogen bonding, geometrical parameters and energy characteristics of which influence on the acid-base properties of initial molecule are formed.

Amino acids are known to possess both acidic and basic properties. Acidic properties are attached by carboxyl group, basic ones are given by amino group [2]. Aminoacetic acid or glycine is the simplest of amino acids. In a separate molecule of glycine amino and carboxyl groups neutralize each other mutually forming bipolar ions [3]:



The aim of this work is to study the geometric, charge and energy characteristics of hydrogen bonding cyclic complexes of aminoacetic acid by quantum chemical methods.

Quantum chemical calculations of aminoacetic acid individual molecules were carried out primarily using the program Gaussian-2009 [4]. The full optimization of the geometry was carried out in a split-valence basis set 3–21G, one of the most popular and cost-effective basis set where atomic orbitals of inner shells electrons are approximated by three Gaussian functions of the valence shell orbitals and described by the two ($N = 2$) and the one ($P = 2$) of the Gaussian function conformably [5].

The existence a minimum of two glycine rotamers can be assumed due to the possibility of hydroxyl group rotation around of the C-C bond (Fig. 1) [6].

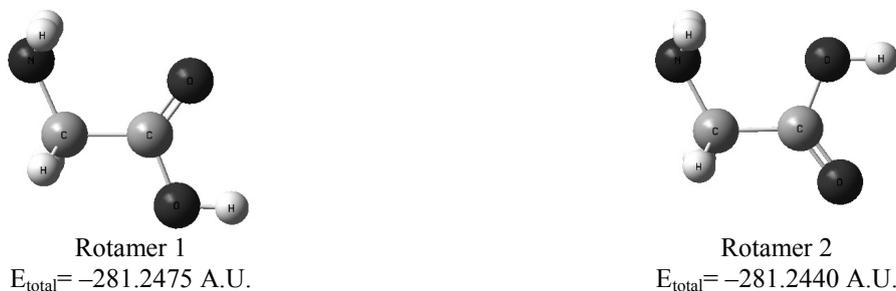


Figure 1. Rotamers of aminoacetic acid

Quantum chemical estimation of the total energies of these glycine rotamers was showed that rotamer 1 ($E_{\text{total}} = -281.2475 \text{ A.U.}$) is thermodynamically more stable in comparison with rotamer 2 ($E_{\text{total}} = -281.2440 \text{ A.U.}$). Further calculations were performed for the rotamer 1. Geometric parameters and charge distribution for rotamer 1 of aminoacetic acid are shown in Figure 2.

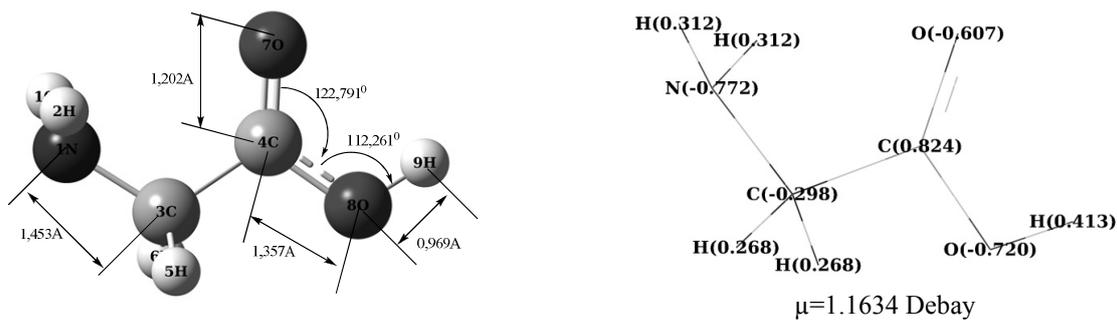


Figure 2. Geometric parameters and charge distribution for Rotamer 1 of aminoacetic acid

As the Figure 2 demonstrates the charge distribution of the hydrogen atoms depends on its position in the molecule and varies depending on the functional group they belong to: the hydrogen carboxyl group has the highest positive charge ($q = 0.413$) over the hydrogen amino group ($q = 0.312$).

The similar charges on hydrogen related to nitrogen should be drawn to the fact indicating their equal and symmetrical structure. The dipole moment of the molecule according to UHF 3–21G calculations is $\mu = 1.1634$ Debye. A molecule with a nonzero dipole moment is known to be called polar.

It was interested to study by quantum chemical methods the ability of aminoacetic acid for complex formation by hydrogen bonds in dimeric molecules and identify the most thermodynamic stable complexes.

Figure 3 shows the cyclic complexes by hydrogen bond formed by hydroxyl groups oriented to each other (Fig. 3a, b) and with participation of the amino groups (Fig. 3c, d).

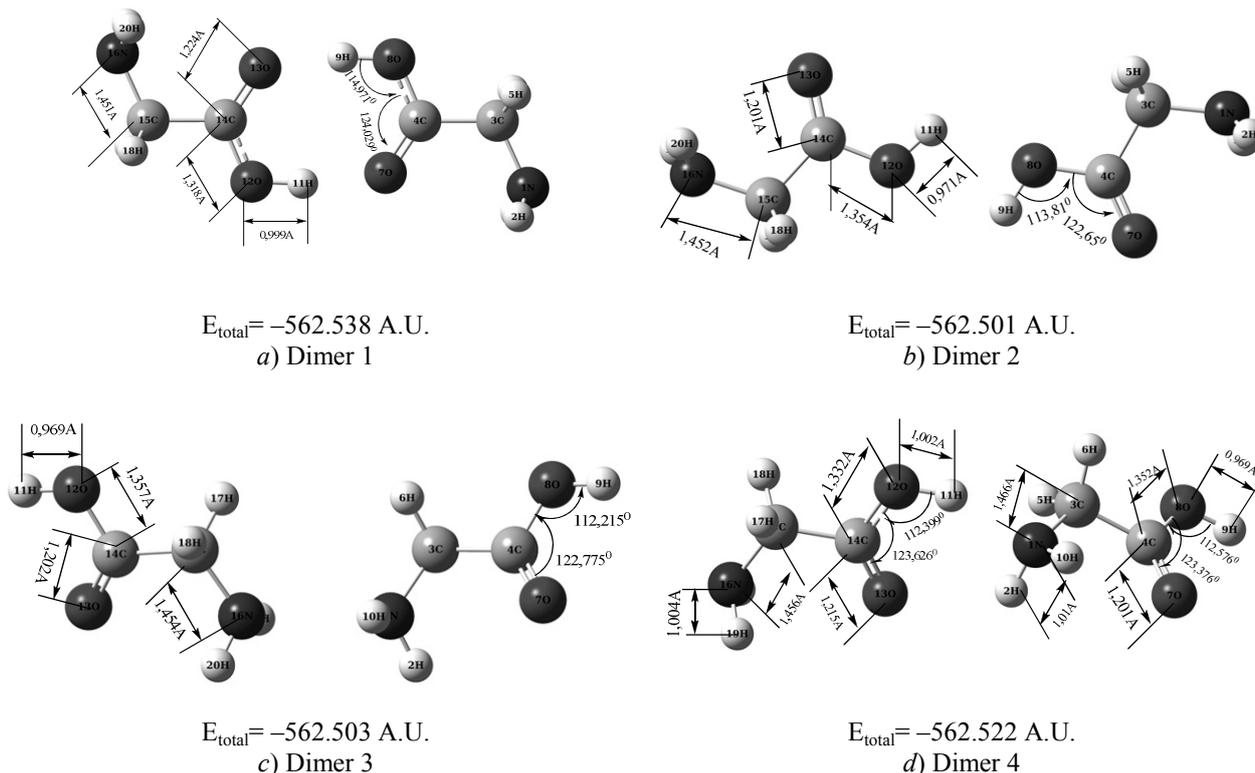


Figure 3. Geometric and energy parameters of aminoacetic acid cyclic dimers

Data on the Figure 3 show that Dimer 1 is thermodynamically more stable in comparison with other structures. It was interesting to compare the complexation energy of discussed dimers.

The complexation energy of the dimer can be estimated by quantum chemical methods as the difference between total energy of two individual molecules and total energy of the complex:

$$\Delta E_{\text{complex}} = 2 \cdot E_{\text{total}}(\text{Rotamer 1}) - E_{\text{total}}(\text{Dimer}) = 2 \cdot (-281.2475) - E_{\text{total}}(\text{Dimer}) = 562.495 - E_{\text{total}}(\text{Dimer}).$$

Original and calculated data are presented in Table 1.

Table 1

Energy characteristics of aminoacetic acid and its dimers. Calculation method — UHF 3–21G

№	Calculated structure	-E _{total} , A.U.		ΔE _{complex}	
		2·E _{total} (Rotamer 1)	E _{total} (Dimer)	A.U.	kJ/mol*
1	Dimer 1	562.495	562.538	0.043	112.897
2	Dimer 2	562.495	562.501	0.006	15.753
3	Dimer 3	562.495	562.503	0.008	21.004
4	Dimer 4	562.495	562.522	0.027	70.889

* 1 A.U. = 2625.5 kJ/mol.

Table 1 shows that the maximum energy of complexation is fixed for Dimer 1. It is also the most thermodynamically stable dimer. It should be noted the specific structure of the Dimer 1, which reminds chelate geometry and involves two hydrogen bonds formed by hydroxyl groups of both aminoacetic acid molecules. Structure of Dimer 1 is differs by planarity and symmetry against other associates.

Complexation energy of glycine dimers varies from 15.752 kJ/mol to 112.897 kJ/mol. This value is comparable with the experimental data of hydrogen bond energy, which is varies widely from 1 to 160 kJ/mole, but generally hydrogen bonds are much weaker than covalent bonds [7].

The difference in the relative position of two identical aminoacetic acid molecules affects strongly the values and geometric characteristics of the considered complexes. It was interesting to see how change the dimers geometrical characteristics according to mutual orientation of the glycine molecules. Geometric characteristics of aminoacetic acid and its dimers are shown in Table 2.

Table 2

Geometric characteristics of aminoacetic acid and its dimers

Characteristic	Aminoacetic acid	Dimer 1	Dimer 2	Dimer 3	Dimer 4
R(O8H9), Å	0.9690	0.999	0.971	0.969	0.969
R(O8C4), Å	1.357	1.318	1.354	1.357	1.352
R(O7C4), Å	2.202	1.224	1.201	1.202	1.201
R(C3N1), Å	1.453	1.451	1.452	1.454	1.466
R(C3N1), Å	1.003	1.00338	1.00378	1.00443	1.007
∠(C4O8H9), °	112.261	114.971	113.81	112.215	112.576
∠(O7C4O8), °	122.974	124.029	122.65	122.775	123.376

Evidently in Figure 2 the involvement in the formation of cyclic complex by hydrogen bond of the carboxyl group integrally (Dimer 1) leads to an increase in the interatomic distances R(O8H9) and R(O12H11) and bond angles with the atoms involved in the formation of intermolecular hydrogen bonds as opposed to a single molecule (Table 2). The analysis of the geometric characteristics of dimer 2 where only OH-groups of carboxyl groups were involved also shows their increase and might be interpreted in favor of dimer structures stability.

While comparing geometric characteristics of dimers peak value belongs to structure 1. Similar dependence might indicate less strong interatomic reaction in a molecule, and, therefore, stronger intermolecular reactions in appropriate dimers because of high hydrogen mobility. It was interesting to observe changes in geometrical parameters of Dimer 4, wherein hydrogen bonds were formed by interaction between carboxyl group of one molecule and amino group of another molecule. In the «acid» molecule the bonds of OH, C=O are longer and NH, NC, C-O bonds are shorter in comparison with the «basic» one. Similar relationships can be traced to the values of valent and dihedral angles.

Table 3 shows charge distribution and dipole moments for studied dimers of aminoacetic acid. Table 3 shows that although the total charge of each structure is equal to 0 the dipole moment is increased from Dimer 1 to Dimer 4. It should be noted a small well-compensated dipole moment of the Dimer 1, that is possible due to the specific symmetric structure of this cyclic complex.

Moreover, the charges on the atoms participating in creation of hydrogen bond complex are higher than those untapped in complexation. Hence, the charge on H11 (H9) in Dimer 1 is 0.471 Debay and in Dimer 3 the given characteristic is reduced to 0.413 Debay, and 0.419 Debay in dimer 4. Similarly the charge on H₂₀(H₁₉) and H₂(H₁₀) changes from 0.312 Debay in Dimer 1 to 0.366 Debay in Dimer 4.

Charge distribution and dipole moments for studied dimers of aminoacetic acid

Dimer	Atomic charge	Dipole moment, Debye
1		0.0062
2		1.8168
3		1.9694
4		3.1819

Thus cyclic dimers of aminoacetic acid were investigated by *ab initio* UHF 3–21G method using the Gaussian-2009 program. Four types of aminoacetic acid cyclic dimers were registered by quantum-chemical method. Comparative analysis of geometry, charge and energy parameters of aminoacetic acid dimers and individual molecule was performed. Complexation energy of studied dimers was estimated.

It was shown that complexation energy of glycine dimers varies from 15.753 kJ/mol to 112.897 kJ/mol. This value is comparable with the hydrogen bond energy. Maximum energy of complexation is fixed for Dimer 1. It is also the most thermodynamically stable dimer. It was noted the specific structure of the Dimer 1, which reminds chelate geometry and involves two hydrogen bonds formed by hydroxyl groups of both aminoacetic acid molecules.

References

- 1 Pimentel G.C., McClellan A.L. The hydrogen bond. — San Francisco: W.H. Freeman, 1960. — 475 p.
- 2 Vladimirov Y.A. Physico-chemical properties of amino acids and peptides // Journal of General Chemistry. — 2010. — Vol. 80, No. 2. — P. 425–430.
- 3 Bonaccorsi R., Palla P., Tomasi J. Conformational energy of glycine in aqueous solutions and relative stability of the zwitterionic and neutral forms. An ab initio study // Journal of the American Chemical Society. — 1984. — Vol. 106, No. 7. — P. 1945–1950.
- 4 Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian 09, Revision C.01. — Wallingford: Gaussian, Inc., 2009. — 245 p.
- 5 Binkley J.S., Pople J.A., Hehre W.J. Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements // Journal of the American Chemical Society. — 1980. — Vol. 102, No. 3. — P. 939–947.
- 6 Suenram R.D., Lovas F.J. Millimeter wave spectrum of glycine. A new conformer // Journal of the American Chemical Society. — 1980. — Vol. 102, No. 24. — P. 7180–7184.
- 7 Smith J.D. et al. Energetics of hydrogen bond network rearrangements in liquid water // Science. — 2004. — Vol. 306, No. 5697. — P. 851–853.

К.Ж. Кутжанова, А.Ф. Курманова, И.А. Пустолайкина, Ксинтай Су

Аминсірке қышқылының циклді димерлерін квантты-химиялық зерттеу

Мақалада Gaussian-2009 бағдарламалық кешенінің UHF *ab initio* 3–21G әдісі көмегімен аминсірке қышқылының циклді димерлері зерттелді. Аминсірке қышқылының циклді димерлерінің төрт түрі квантты-химиялық анықталды. Димерлердегі және жеке аминсірке қышқылының молекуласындағы зарядтардың таралуына, геометриялық және энергиялық өлшемдеріне салыстырмалы талдау жүргізілді. Зерттеліп отырған димерлердің кешентүзілу энергиялары бағаланды.

К.Ж. Кутжанова, А.Ф. Курманова, И.А. Пустолайкина, Ксинтай Су

Квантово-химическое изучение циклических димеров аминоуксусной кислоты

В статье исследованы циклические димеры аминоксусной кислоты UHF *ab initio* 3–21G методом с помощью программного комплекса Gaussian-2009. Квантово-химически идентифицированы четыре типа циклических димеров аминоксусной кислоты. Выполнен сравнительный анализ геометрических и энергетических параметров, распределения зарядов в димерах и отдельной молекуле аминоксусной кислоты. Для исследуемых димеров оценена энергия комплексообразования.

Sh.K. Amerkhanova¹, R.M. Shlyapov¹, A.S. Uali¹, M.S. Tatibayeva²

¹*Ye.A. Buketov Karaganda State University;*

²*The University of Manchester, United Kingdom
(E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru)*

The concentration of cadmium (II), lead (II) and mercury (I, II) ions by adsorption on the wood-modified sorbent

This article discusses the results of FT-IR spectroscopy, X-ray diffraction, and sorption properties of activated carbons from dry pine cones common in relation to of Cd (II), Pb (II), Hg (I, II) ions. The results indicate the higher efficiency of the sorbent that is based on softwood followed by modification for wastewater treatment from toxic heavy metals such as lead, cadmium and mercury with purity from 90 % to 99 %.

Key words: pine cones, phosphoric acid, iodine adsorption capacity, adsorption, Cd (II), Pb (II), Hg (I, II) ions.

The problem of water purification from heavy metals continues to be relevant. Experts on environmental protection allocated priority group among metal-toxicants, it includes cadmium, copper, arsenic, nickel, mercury, lead, zinc and chromium as the most dangerous to human and animal health. Among them mercury, lead and cadmium are the most toxic [1–3].

Additional techniques have been successfully applied for wastewater purification can be called sorption after treatment using porous materials. And recently, the possibility of replacing expensive unconventional adsorbents of available and cheap materials, both artificial and natural origin, is researched. For such materials, developed specific surface area of the high absorbency pairs, liquids and solutes is characterized; they can serve as carriers for mounting on the surface of various compounds for their modification. Widespread sorbents also include activated carbons that may be derived from wood, lignite and coal, etc.

The large share of plant material, growing in the territory of central and northern Kazakhstan and Siberia (Russia), consists of coniferous trees (pine, spruce, fir), which are waste bark, cones, and others.

The aim of this work is to obtain the carbon-based sorbent softwood and its use in the sorption concentration of cadmium (II), lead (II) and mercury (I, II).

Experimental part

As a raw material it was used crushed mass (0.5–2 mm) obtained on the basis of the dry residue (cones) of softwood which humidity is 8 % [4], the volatile content is 12.2 % [5].

Modification of the feedstock was carried out by impregnation with a modifier followed by stirring at constant temperature of 70 °C. The weight ratio of raw material to the modifier is 1:5. As the modifier a solution of phosphoric acid (10 mole·L⁻¹) was used. Evaporation leads to the formation of wet residue. Thermal treatment was carried out at temperatures of 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 °C at a rate of temperature increase of 10 °C·min⁻¹ and holding at final temperature for 60 minutes. After heat treatment, the carbonized material obtained was washed with distilled water (3 times) and dried at 105 °C.

Investigation of the porous structure and the specific surface was performed on gas adsorption analyzer TriStar II.

FT-IR spectroscopic analysis of the samples was conducted on the FSM 1201 device.

X-ray diffraction analysis was performed by DRON-2.

Determination of the sorption capacity for iodine were performed by as described [6]. Sorption with respect to metal ions was carried out under static conditions by the method of [7] based on the method of the experiment planning [8].

The initial concentration of metal ions was 25, 50, 100 mg·L⁻¹. Solutions of metal ions were prepared from the reagents of the brand «analytical grade» in bidistilled water.

Discussion of the results

It has been established that the moisture of adsorbent is 8 % and volatile content is 12.2 %.

FT-IR spectroscopy technique was used for the analysis of samples of the sorbent before and after modification (Fig. 1) in order to identify the functional groups existing on the surface of the sorbent.

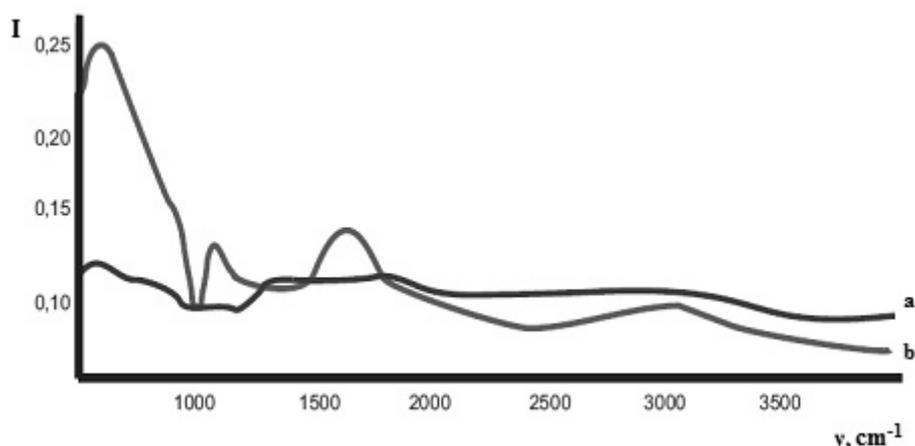


Figure 1. FT-IR-spectrum of the initial material (a), carbonized modified sorbent (b)

In the FT-IR spectra of the modified sorbent absorption bands at 1085, 1571 and 3117 cm^{-1} were registered. Intense band in the region 1580–1660 cm^{-1} corresponds to stretching vibrations of C=C bonds of the aromatic rings, although in this area in some cases olefinic C=C bond included in the linear system of conjugation can absorb. Absorption peak at 3117 cm^{-1} can be attributed to the stretching vibrations of aromatic C–H bonds. Absorption in the 1085 cm^{-1} indicates the presence on the surface of the sorbent inorganic ions PO_4^{2-} , HPO_4^- indicating that passage of the modification process sorbent phosphate ions (Fig. 1).

The results of studies of porosity and specific surface. In the case of heat treatment at a sorbent has elapsed 800 °C specific surface area was 870 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, a total pore volume is 0.09 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, average pore size is 3.7 nm, hence the sorbent being studied can be classified as a mesoporous one.

XRD analysis of the modified materials showed that treatment of the starting material with phosphoric acid, followed by carbonization facilitates formation of amorphous carbon, which upon heat treatment forms a porous carbon material. It can be seen from the wide smooth hillocks 5 to 30° degrees of diffraction, which is also characteristic of the amorphous material. From this it follows that during the carbonization of cellulose crystal structure, one of the components of wood material, becomes an amorphous, disordered structure, capable of adsorption (Fig. 2).

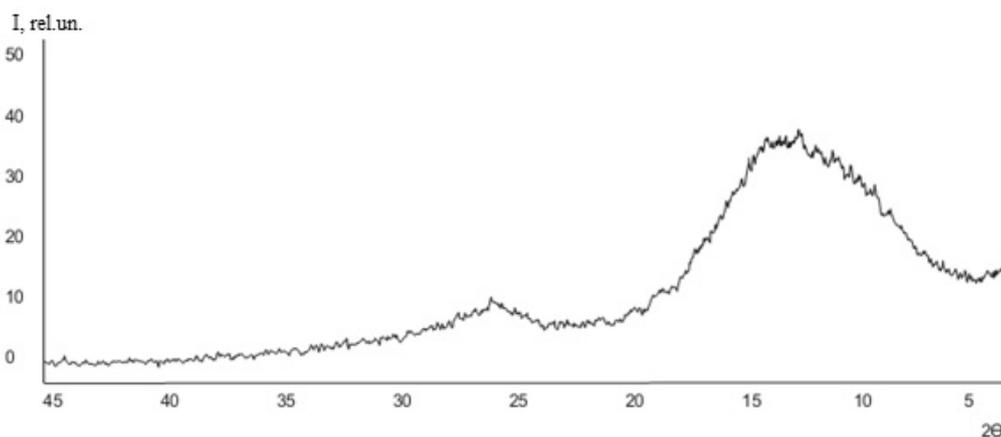


Figure 2. Diffractogram of the modified sorbent

Further the investigation of the sorption properties of the sorbent with respect to iodine was carried out. The results are shown in Figure 3.

It is established that the most of the sorption capacity of the sorbent has an iodine heat treated at 800 °C.

Adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} ions on carbon sorbents from model solutions. The investigations of sorption capacity of the sorbent prepared for Pb^{2+} , Cd^{2+} ions under static conditions were conducted.

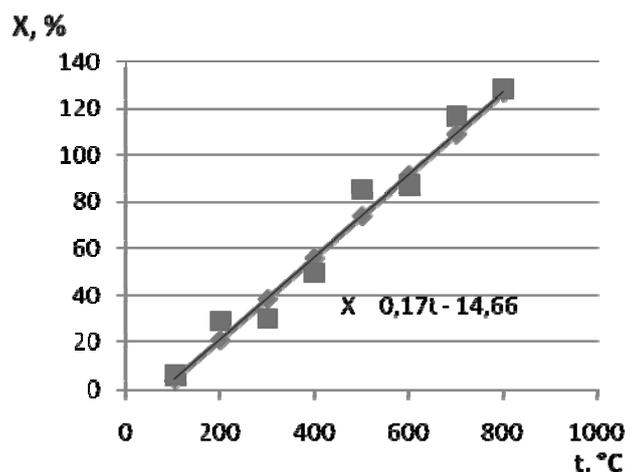


Figure 3. Dependence of the sorption capacity of the sorbent with respect to iodine from heat treatment temperature

Experiments to study the sorption under static conditions were carried out by the method of mathematical planning, the results of which were obtained by the generalized equations of Protodyakonov [8] describing influence of all factors: pH, contact time of sorbent with solution, initial concentration of metal ions (Table 1).

Table 1

Equations of Protodyakonov describing the influence of all factors (pH, contact time of sorbent with solution, initial concentration of metal ions)

Ions	Equations
Pb ²⁺	$a = \frac{(0.01pH^2 - 0.15pH + 5.26) \cdot (-2E - 05C_{init}^2 + 0.48 \cdot 10^{-2} C_{init} + 4.68)}{\bar{a}^3} \times$ $\times \frac{(-0.110 \cdot 10^{-3} T^2 + 0.09T - 8.56) \cdot (-1E - 04\tau^2 + 6.110 \cdot 10^{-3} \tau + 4.80)}{\bar{a}^3}$
Cd ²⁺	$a = \frac{(-1.10 \cdot 10^{-3} pH^2 + 0.02pH + 4.76) \cdot (7E - 05\tau^2 - 5.2 \cdot 10^{-3} \tau + 4.92)}{\bar{a}^3} \times$ $\times \frac{(-6E - 05C_{init}^2 + 9,10 \cdot 10^{-3} C_{init} + 4.56) \cdot (8E - 05T^2 - 46.30 \cdot 10^{-3} T + 11.81)}{\bar{a}^3}$
Hg ²⁺	$a = \frac{(24.00 \cdot 10^{-3} pH^2 - 0.28pH + 5.66) \cdot (4.10 \cdot 10^{-3} \tau + 4.72)}{\bar{a}^3} \times$ $\times \frac{(-4E - 05C_{init}^2 + 6.40 \cdot 10^{-3} C_{init} + 4.72) \cdot (-0.510 \cdot 10^{-3} T^2 + 0.32T - 45.03)}{\bar{a}^3}$
Hg ⁺	$a = \frac{(5.90 \cdot 10^{-3} pH^2 - 0.07pH + 5.13) \cdot (-9E - 05\tau^2 + 0.01\tau + 4.67)}{\bar{a}^3} \times$ $\times \frac{(-2E - 05C_{init}^2 + 2,00 \cdot 10^{-3} C_{init} + 4.89) \cdot (0.40 \cdot 10^{-3} T^2 - 0.26T + 45.35)}{\bar{a}^3}$

The above equations are possible to predict the sorption capacity of the sorbent being studied by varying the above factors. In the table below (Table 2) the optimal conditions for the heavy metal ions and the value of adsorption at these conditions are presented.

Table 2

Optimal conditions for the concentration of heavy metals and sorption value

Ions	pH	Contact time, min	C_{init} , $mg \cdot L^{-1}$	Temperature, K	Sorption value, a , $mg \cdot g^{-1}$
Pb^{2+}	8	30	100	318	10.18
Cd^{2+}	8	30	100	298	4.55
Hg^{2+}	4	30	100	298	3.89
Hg^+	4	30	100	298	4.46

As a result of calculations it is established that in the case of the sorption of lead (II) the minimum value of the degree of purification is 93.14 % under the conditions of pH = 4, the initial concentration of sorbate is $25 mg \cdot L^{-1}$, a contact time is 60 min and a temperature of 298 K, while the maximum purity (99.11 %) of lead (II) ions is observed in the adsorption purification process under the following conditions that are pH = 8 and $T = 298 K$, $C_{init} = 100 mg \cdot L^{-1}$, $\tau = 60 min$.

Analysis of the experimental data obtained by the sorption of cadmium (II) ions on activated carbons based on the modified softwood, shows that the maximum degree of purification (90.86 %) achieved during the sorption concentration at pH = 8, the initial concentration of sorbate is $100 mg \cdot L^{-1}$, contact time is 60 min and a temperature of 298 K.

The maximum purification degree of model solutions of wastes from of mercury (I, II) ions under the optimal conditions is about $\approx 97.50 \%$.

The sorption capacity of the sorbent with respect to the lead (II) and cadmium (II) ions was studied as a function of pH under static conditions. With decreasing of pH of solutions in range pH = 4-9 sorption of ions passes through a minimum, reached a minimum at pH~6 and equal, then increases. Most optimum pH is 8. Lead (II) ions sorbed in the form of $PbOH^+$ at pH ≥ 8 . Such ions because of the smaller and larger radius of charge and the degree of hydration less easily enter the electrostatic interactions and ion exchange with adsorbent surface in comparison with Pb^{2+} ion [9].

For cadmium (II) ions the sorption capacity of the sorbent increases when acidity of the medium increases. A relatively small degree of sorption in more acidic environments (pH < 5) is caused, presumably, the fact that in this pH region the sorbent is in the protonated state and adsorption occurs as a result of interaction with the coordinating P = O groups. However, these groups are also absorbed protons due to the formation of hydrogen bonds, $P = O \cdots H^+$, resulting in the displacement of lead ions. In this pH range of aqueous solutions of cadmium ions are in the form aqua complexes ($[Cd(H_2O)_n]^{2+}$). Thus, the results show that slightly alkaline pH 8 is the most favorable for the occurrence of the sorption process.

Figure 4 presents a diagram showing the comparative analysis of heavy metal ions on the degree of purification in the investigated sorbent.

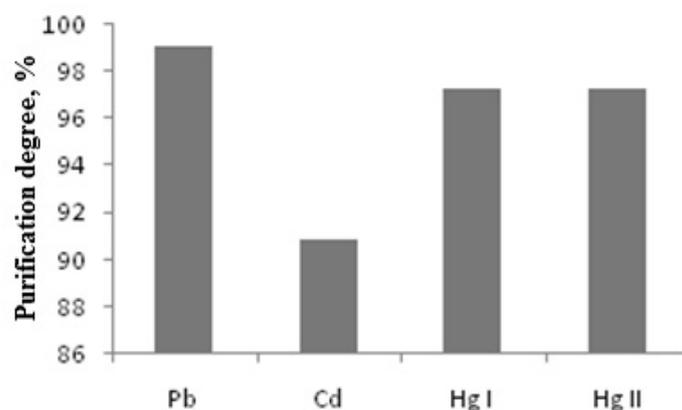


Figure 4. The comparative analysis of purification degree of heavy metal ions

Thus, as a result of experimental study of the adsorption processes occurring at concentration of heavy metals ions from model solutions, it is found that from all of these metals the investigated sorbent has the highest sorption capacity with respect to the lead ions.

The integral kinetic curves of sorption are presented on the Figure 5.

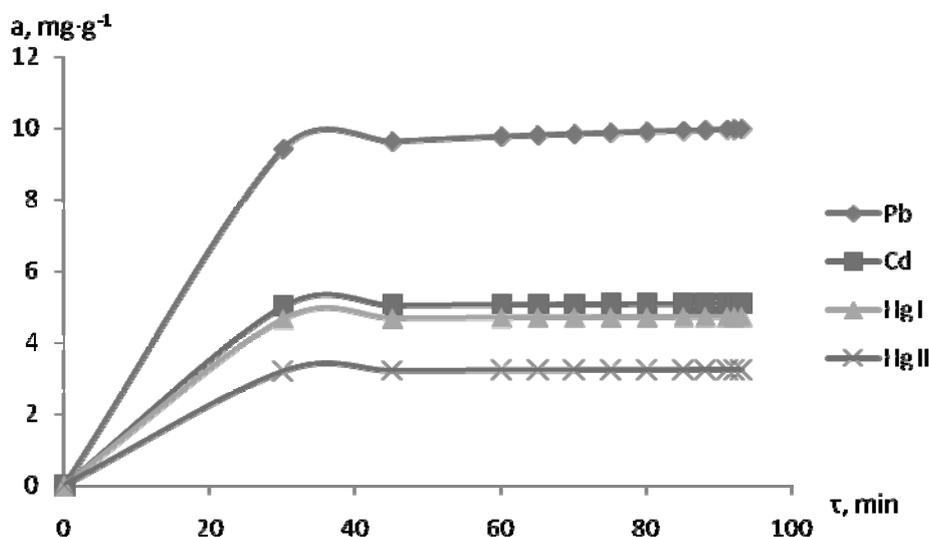


Figure 5. Integral kinetic curves of sorption of metals on wood carbonized sorbent

As seen in Figure 5, the total sorption equilibrium is achieved at all temperatures after 45 minutes of contact. According to the literature [10], this suggests that several steps determine the rate of the sorption process. The data were processed by the method of Boyd [11] for determination of sorption process mode (external or internal diffusion). The convex dependence $F - \tau^{1/2}$ also shows that the rate-limiting step of the sorption of metals is external diffusion.

Next the dependence of $-\ln(1-F)$ from τ is constructed. In our conditions, a linear portion of the entire time interval at all temperatures is fixed. Thus, the main limiting process is external diffusion. The Boyd model based on the fact that the ion exchange step occurs substantially instantaneously and can't control the speed of the overall process.

To identify the contribution of the chemical stage in the overall speed of the process of sorption kinetic curves were processed by applying a pseudo-model of the first order. Parameters calculated based on the integral curve using kinetic models of pseudo-first order, the results are presented in Table 3.

Table 3

Equation of pseudo-first order model of chemical kinetics and the rate constant of adsorption process, the initial concentration is 100 mg·g⁻¹, 298 K

Metal ions	Equation	$a, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (exp)	$a, \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (calc)	Rate constant $k_1 \cdot 10^{-2} (\text{min}^{-1})$
Pb ²⁺	$a_t = a_c (1 - e^{-k_1 t})$	11.00	11.16	$k_1=3.23$
Cd ²⁺		7.00	8.15	$k_1=1.51$
Hg ⁺		6.00	6.48	$k_1=2.00$
Hg ²⁺		5.00	7.06	$k_1=0.95$

From the data presented in Table 3 and in Figure 5 it is seen that in this case the sorption of metals is well described by the pseudo-first order. It should be noted that the model equation of pseudo-first-order equation is identical to the diffusion membrane. However, in the case of diffusion rate in the film depends on the size of the sorbent particles and the film thickness.

Thus, in the case when the kinetics of the process is described by the pseudo-first order, diffusion precedes sorption.

Thus, the results clearly indicate the higher efficiency of the sorbent that is based on softwood followed by modification, for wastewater treatment from toxic heavy metals such as lead, cadmium and mercury, with purity from 90 % to 99 %.

References

- 1 Abadin H.G., Wheeler J.S., Jones D.E. et al. A framework to guide public health assessment decisions at lead sites // *J. Clean Technol. Environ. Toxicol. Occup. Med.* — 1997. — Vol. 6, No. 3. — P. 225–237.
- 2 Abdelghani A.A., Prammar Y.V., Mandal T.K. et al. Levels and toxicities of selected inorganic and organic contaminants in a swamp environment // *J. Environ. Sci. Health.* — 1995. — Vol. B30, No. 5. — P. 717–731.
- 3 Peters J.L., Perlstein T.S., Perry M.J., McNeely E., Weuve J. Cadmium exposure in association with history of stroke and heart failure // *Environmental Research.* — 2010. — Vol. 110, Iss. 2. — P. 199–206.
- 4 ГОСТ 16483.7–71. Древесина. Методы определения влажности.
- 5 ГОСТ 6382–2001. Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ.
- 6 ГОСТ 6217–74. Уголь активный. Древесный дробленый. Технические условия.
- 7 Амерханова Ш.К., Уали А.С., Жаслан Р. Изучение свойств активных углей, полученных из сухих шишек сосны обыкновенной // *Химия раст. сырья.* — 2015. — № 1. — С. 285–289.
- 8 Малышев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. — Алма-Ата: Наука, 1977. — 37 с.
- 9 Кондратюк Е.В., Лебедев И.А., Комарова Л.Ф. Очистка сточных вод от ионов свинца на модифицированных базальтовых сорбентах // *Ползуновский вестник.* — 2006. — № 1–2.
- 10 Karaca S., Gürses A., Ejder M. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite // *J. Colloid Interf. Sci.* — 2004. — Vol. 277, No. 1. — P. 257–263.
- 11 Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics // *J. Am. Chem. Soc.* — 1947. — Vol. 69, No. 11. — P. 2836–2848.

Ш.К. Амерханова, Р.М. Шляпов, А.С. Уали, М.С. Татибаева

Кадмий (II), қорғасын (II) және сынап (I, II) иондарын түрлендірілген ағаш сорбентіндегі адсорбциясы арқылы шоғырландыру

Мақалада Cd(II), Pb(II), Hg(I, II) иондарының қатысында ИК-Фурье-спектроскопиялық, рентгенофазалық талдау, сонымен қатар кәдімгі қарағайдың құрғақ бүрлерінің негізінде белсенді көмірлерді сорбциялық қасиеттерінің нәтижелері талқыланды. Алынған нәтижелер кадмий және сынап, қорғасын сияқты ауыр ұйғты металдардан ағынды суларды тазартуда қылқан жапырақты ағаштың негізінде құрылған сорбенттің жоғары тиімділігін анықтап, тазарту дәрежесі 90–99 % аралығында жататынын көрсетті.

Ш.К. Амерханова, Р.М. Шляпов, А.С. Уали, М.С. Татибаева

Концентрирование ионов кадмия (II), свинца (II) и ртути (I, II) путем адсорбции на модифицированном древесном сорбенте

В статье приведены результаты ИК-Фурье-спектроскопического, рентгенофазового анализа, а также исследований сорбционных свойств активных углей из сухих шишек сосны обыкновенной по отношению к ионам Cd (II), Pb (II), Hg (I, II). Результаты свидетельствуют о высокой эффективности использования сорбента, созданного на основе хвойной древесины с последующей модификацией, для очистки сточных вод от тяжелых токсичных металлов, таких как свинец, кадмий и ртуть, со степенью очистки от 90 % до 99 %.

References

- 1 Abadin H.G., Wheeler J.S., Jones D.E. et al. *J. Clean Technol. Environ. Toxicol. Occup. Med.*, 1997, 6(3), p. 225–237.
- 2 Abdelghani A.A., Prammar Y.V., Mandal T.K. et al. *J. Environ. Sci. Health.*, 1995, B30(5), p. 717–731.
- 3 Peters J.L., Perlstein T.S., Perry M.J., McNeely E., Weuve J. *Environmental Research*, 2010, 110, 2, p. 199–206.
- 4 GOST 16483.7–71. *Wood. Methods for determination of moisture content.*
- 5 GOST 6382–2001. *Solid mineral fuel. Methods for determining the release of volatile substances.*
- 6 GOST 6217–74. *Active Coal. Wood crushed. Specifications.*
- 7 Amerkhanova Sh.K., Uali A.S., Zhaslan R. *Vegetable raw materials chemistry*, 2015, 1, p. 285–289.
- 8 Malyshev V.P. *Mathematical planning of metallurgical and chemical experiments*, Alma-Ata: Nauka, 1977, 37 p.
- 9 Kondratyuk E.V., Lebedev I.A., Komarova L.F. *Polzunov bull.*, 2006, 2–1.
- 10 Karaca S., Gürses A., Ejder M. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2004, 277(1), p. 257–263.
- 11 Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69(11), p. 2836–2848.

А.Е. Сагимбаева¹, Ж.М. Жаксимаева¹, Г.С. Камиева¹, Ж.Ж. Жумагалиева²

¹Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Алматы;

²Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова
(E-mail: sagimbaeva70@mail.ru)

Выбор оптимальных способов приготовления композитных электродов и изучение их физико-химических свойств

В статье рассмотрено влияние материала электрода на электрокаталитическую активность композита. Для исследования влияния природы подложки на электрохимические свойства никелевого композитного электрода $Ni + Al_2O_3$ были выбраны стальная и никелевая сетки, рифленая пластинка. Была определена истинная никелевая поверхность этих электродов. Наибольшее значение стационарного тока электровосстановления нитробензола наблюдается у $Ni + Al_2O_3$ композита, осажденного на стальной сетке.

Ключевые слова: электрохимическое восстановление, композитные электроды, стальная и никелевая сетки, рифленая пластинка, истинная никелевая поверхность, стационарные токи, нитробензол, адсорбционная способность.

Интерес к применению электролиза для получения ценных органических соединений обусловлен тем, что данный метод не связан с расходом дорогих химических восстановителей или окислителей, обладает высокой селективностью, дает продукт хорошего качества. Подавляющее большинство реакций электросинтеза органических соединений протекает при обычных температурах и нормальных давлениях в электролизерах достаточно простой конструкции. Одним из преимуществ электрохимического синтеза является отсутствие отходов и загрязнения окружающей среды [1; 284].

Электрохимическое восстановление органических соединений дает возможность избежать применения промышленного водорода, получение которого сопряжено со сложным оборудованием и большими материальными затратами. При навязывании электроду-катализатору соответствующего катодного потенциала можно остановить процесс на желаемой стадии. Кроме того, процесс электровосстановления поддается полной автоматизации и является экономически выгодным.

Отметим также, что электрокаталитическое восстановление должно протекать с большими скоростями по сравнению с химическим восстановлением вследствие того, что химический процесс состоит из двух сопряженных стадий: адсорбции водорода и его диссоциации и взаимодействия органического вещества с атомарным водородом. Первая стадия является более медленной и определяет кинетику процесса. При электрокаталитическом процессе стадии адсорбции водорода и его диссоциации исключаются и кинетика реакции определяется только скоростью взаимодействия атомарного водорода с органическим веществом.

Одним из важных процессов электросинтеза органических соединений является получение ароматических аминов. Последние являются весьма ценными продуктами для многих отраслей химической промышленности. Высокая реакционная способность ароматических аминов позволяет применять их не только для получения синтетических красителей, но и в производстве синтетических лекарственных препаратов, взрывчатых веществ, инсектицидов, гербицидов, антисептиков [1; 284].

Влияние материала электрода на ход электрохимической реакции — один из самых сложных вопросов электрохимии органических соединений. Течение электродного процесса определяют физическое состояние и предыстория приготовления электрода, его природа и каталитические свойства, адсорбируемость органического соединения на электроде и величина перенапряжения выделения водорода. Большие перспективы для электросинтеза органических соединений открываются благодаря применению композитных электродов [2].

Композитный электрод представляет собой систему из электрохимически осажденного никеля с вкраплениями дисперсной фазы сплава или оксида. В качестве сплава были выбраны никель Ренея, медь Дебарда, С-3, которые широко используются в катализе, а также оксиды.

В композите между металлом и оксидом могут возникать электронные взаимодействия (особенно если частицы металла очень малы), которые окажут влияние на его активность.

Возможно, что поверхность раздела между металлом и дисперсной фазой окажет влияние на электрокаталитическую реакцию. Известно, что состояние поверхности электрода определяет, в свою очередь, энергию адсорбции начальных, конечных и промежуточных продуктов реакции, степень заполнения поверхности электрода и тем самым механизм электрокаталитического процесса. В этой связи представляет интерес изучить способ формирования композитного покрытия, природы металлической подложки и ее вклад в электрокаталитическую активность композита.

Методика приготовления композитного электрода предполагает электроосаждение никеля из смеси солей никеля на металлическую сетку (первое покрытие) и затем осаждение ионов никеля в присутствии дисперсной фазы (второе покрытие).

На стальную сетку по методике [2] был электрохимически осажден металлический никель из водного раствора его солей. Была проведена предварительная обработка никелевого электрода по методике [3;1555–1558].

Но, как и следовало ожидать, нам не удалось навязать $\varphi = 0$ В, так как при размыкании цепи потенциал электрода смещался от нулевого значения в анодную сторону. Поскольку поверхность электрода очень мала, соответствует геометрической поверхности и, соответственно, на ней адсорбировано мало водорода, то потенциал $\varphi = 0$ В не навязывался и поэтому кривую зарядки не удалось снять.

Далее на стальную сетку совместно осаждался никель из электролита и тонкодисперсный порошок сплава Ni Ренея. Полученный композитный электрод-катализатор выщелачивался 20 %-ным раствором КОН, а модифицирование палладием Ni электрода и композитного Ni + Ni Ренея электрода проводили путем кратковременного погружения их в 1 %-ный раствор H_2PdCl_4 .

Перед опытом изучаемые электроды подвергались предобработке по методике [4; 348–352, 5; 256–263], которая включала следующие стадии:

- 1) катодная поляризация при $E = -0,05$ В до установления постоянного значения тока;
- 2) анодная поляризация при $E = +0,1$ В до значения тока, практически равного нулю;
- 3) катодная поляризация при потенциале $E = +0,005$ В до установления постоянного значения тока.

Затем ячейку отключали, вводили нитробензол и фиксировали изменение потенциала электрода до установления стационарного значения.

В таблице 1 приведены величины смещения потенциала в фоновом электролите и при адсорбции нитробензола. Адсорбционная способность нитробензола на этих электродах оценивалась по величине смещения потенциала до стационарного значения.

Т а б л и ц а 1

**Величины смещения потенциалов никелевых и композитных электродов
в фоновом электролите при адсорбции нитробензола**

t, мин	E, В							
	Ni-электрод		(Ni)Pd-электрод		Ni + Ni Ренея		(Ni + Ni Ренея)Pd	
	Фон	Нитробензол	Фон	Нитробензол	Фон	Нитробензол	Фон	Нитробензол
1	0,01	0,05	0,01	0,15	0,03	0,52	0,03	0,74
5	0,01	0,07	0,01	0,16	0,03	0,58	0,03	0,75
10	0,01	0,08	0,02	0,17	0,03	0,61	0,04	0,77
20	0,01	0,08	0,02	0,17	0,03	0,63	0,04	0,79
30	0,01	0,08	0,02	0,17	0,03	0,64	0,04	0,80

Как видно из таблицы 1, в фоновом электролите стационарный потенциал никелевого электрода равен 0,015 В, а на композитном Ni + Ni Ренея — 0,035 В. После введения нитробензола на Ni-электроде потенциал смещался на 0,055 В, а на Ni + Ni Ренея — на 0,525 В.

Электрохимическая активность электрода и композитного электрода Ni + Ni Ренея оценивалась по величине стационарных токов электровосстановления нитробензола.

В таблице 2 приведены величины стационарных токов электровосстановления нитробензола никелевых и композитных электродов.

Величины стационарных токов электровосстановления нитробензола

E, В	I, мА							
	Ni-электрод		(Ni)Pd-электрод		Ni + Ni Ренея		(Ni + Ni Ренея)Pd	
	Фон	Нитробензол	Фон	Нитробензол	Фон	Нитробензол	Фон	Нитробензол
0,8	–	–	–	–	–	–	0,01	0,03
0,7	–	–	–	–	–	–	0,08	0,3
0,6	–	–	–	–	–	0,03	0,1	1,1
0,5	–	–	–	–	0,08	0,5	0,2	3,3
0,4	0,004	–	–	–	0,2	2,4	0,4	10,1
0,3	0,01	0,02	0,04	0,05	0,5	4,3	0,5	28,5
0,2	0,1	0,1	0,2	0,3	1,3	12,2	0,9	70,1
0,1	0,3	0,9	0,4	2,1	2,0	26,0	2,1	100,8
0	0,8	2,2	1,0	6,3	4,6	48,1	6,1	136,5
0,1	1,0	6,1	2,1	13,5	6,7	57,6	11,0	210,2
0,2	1,9	12,5	4,0	28,6	11,2	86,4	20,3	246,0

Как видно из таблицы 2, стационарный ток электровосстановления нитробензола при потенциале $-0,2$ В на никелевом электроде равен $10,6$ мА, тогда как на никелевом композитном электроде Ni + Ni Ренея — $75,2$ мА. Модифицирование палладием увеличило электрокаталитическую активность никелевого электрода в 2 раза, а композита Ni + Ni Ренея почти в 3 раза.

Для исследования влияния природы подложки на электрохимические свойства никелевого композитного электрода Ni + Al₂O₃ были выбраны стальная и никелевая сетки и никелевая рифленая пластинка. Композит был приготовлен по методике [2].

В таблице 3 приведены значения истинной никелевой поверхности никелевого композита Ni + Al₂O₃ на различных подложках.

Т а б л и ц а 3

Изменение истинной никелевой поверхности композитного электрода Ni + Al₂O₃ на различных подложках в процессе электровосстановления нитробензола

Материал электрода (S _{вид} = 12 см ²)	S _{ист} , м ²			
	Концентрация нитробензола, C · 10 ⁻² моль/л			
	1,0	2,5	5,0	7,5
Рифленая пластинка	0,06	0,06	0,04	0,04
Стальная сетка	0,12	0,10	0,08	0,06
Никелевая сетка	0,10	0,07	0,07	0,05

Исследования показали (табл. 3), что истинная никелевая поверхность композитов, осажденных на сетке, независимо от ее природы, никелевой или стальной, одинакова и в 2 раза превышает никелевую поверхность композита, сформированного на никелевой рифленой пластинке.

В таблице 4 приведены значения стационарных потенциалов адсорбции композитных электродов при различной концентрации нитробензола.

Т а б л и ц а 4

Значения стационарных потенциалов адсорбции композитных электродов при различной концентрации нитробензола

Композитный электрод	E, В			
	Концентрация нитробензола, C · 10 ⁻² моль/л			
	1,0	2,5	5,0	7,5
Ni + Al ₂ O ₃ (никелевая сетка)	0,64	0,69	0,70	0,71
Ni + Al ₂ O ₃ (стальная сетка)	0,67	0,70	0,76	0,78
Ni + Al ₂ O ₃ (рифленая пластинка)	0,60	0,63	0,66	0,67

На всех электродах с ростом концентрации нитробензола величины смещения потенциалов адсорбции увеличиваются. Значение стационарных потенциалов адсорбции нитробензола на композит-

ных электродах изменяется в небольшом пределе — 0,67–0,78 В при концентрации нитробензола $7,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Наибольшее значение стационарного потенциала наблюдается на композите со стальной сеткой. Таким образом, природа подложки не оказывает заметного влияния на адсорбционную способность к нитробензолу.

От потенциала, установившегося при адсорбции нитробензола, измеряли стационарные токи его электровосстановления. Величины удельных стационарных токов электровосстановления при различной концентрации нитробензола на композитных электродах приведены в таблице 5.

Таблица 5

Зависимость величин удельных стационарных токов электровосстановления от потенциала композитного электрода, при различной концентрации нитробензола

E, В	J , мА/м ²			
	$C_{\text{нб}} \cdot 10^{-2}$ моль/л			
	1,0	2,5	5,0	7,5
Ni + Al ₂ O ₃ (рифленая пластинка)				
0,6	0,1	0,1	0,2	0,3
0,5	2,1	2,6	3,0	3,2
0,4	6,4	7,5	8,7	9,3
0,3	18,5	20,0	24,3	29,2
0,2	32,3	38,5	45,8	50,5
0,1	52,0	60,8	70,5	80,8
0	67,3	83,5	98,3	110,5
-0,1	80,0	96,8	120,6	130,8
-0,2	90,5	110,0	135,5	156,2
Ni + Al ₂ O ₃ (стальная сетка)				
0,7	0,1	0,1	0,2	0,2
0,6	3,2	4,0	4,8	5,0
0,5	9,6	10,2	11,6	12,8
0,4	19,5	20,7	22,3	25,0
0,3	35,0	45,0	49,5	52,2
0,2	58,5	61,2	70,8	81,5
0,1	70,8	80,6	98,5	112,8
0	81,3	112,5	128,3	125,3
-0,1	92,0	130,3	145,3	160,8
-0,2	100,8	148,5	160,2	180,3
Ni + Al ₂ O ₃ (никелевая сетка)				
0,7	0,1	0,2	0,1	0,2
0,6	1,0	1,3	1,3	1,4
0,5	4,6	5,3	6,1	6,2
0,4	11,1	16,5	18,2	19,4
0,3	30,2	43,8	49,5	50,5
0,2	49,8	60,1	73,4	83,4
0,1	61,4	80,7	100,9	110,5
0	70,2	100,5	120,3	132,3
-0,1	85,0	121,2	140,8	153,1
-0,2	96,5	130,8	157,6	169,3

Удельные стационарные токи восстановления нитробензола на изученных композитах наблюдаются уже в положительной области потенциалов. Величины токов электровосстановления заметно возрастают в области потенциалов выделения водорода 0-(-0,2) В. На всех электродах величина стационарного тока электровосстановления нитробензола увеличивается с ростом концентрации нитробензола. Наибольшее значение тока в отрицательной области потенциалов наблюдается у Ni + Al₂O₃ композита, осажденного на стальной сетке [6; 161–163].

Таким образом, природа подложки композитного электрода не оказала заметного влияния на его адсорбционную способность и электрокаталитическую активность в реакции восстановления нитробензола. Стальная сетка способствует формированию композита с большей поверхностью, чем другие изученные подложки.

Список литературы

- 1 Кириллос И.В. Электрокаталитическое гидрирование органических соединений. — Алма-Ата: Наука, 1990. — 284 с.
- 2 Патент США. № 4536259; Патент Японии. № 2907179.
- 3 Абрамзон О.С., Чернышов С.Д., Пшеничников А.Г. Удельная поверхность и токи обмена реакции ионизации — выделения водорода для различных никелевых катализаторов // Электрохимия. — 1986. — Т. 27, Вып. 12. — С. 1555–1558.
- 4 Петрий О.А., Васина С.Я., Жирнова М.И. Исследование модифицированных электрокатализаторов. Влияние адатомов на состояние адсорбированного водорода на поверхностном скелетном никеле. — М.: Электрохимия, 1990. — Т. 16. — С. 348–352.
- 5 Пшеничников А.Г., Кудрявцев З.И., Буркальцева Л.А., Жучкова Н.А., Шумилова Н.А. Исследование состояния поверхности никелевого электрода эллипсометрическим и потенциодинамическим методами. — М.: Электрохимия, 1998. — Т. 16. — С. 256–263.
- 6 Sagimbaeva A., Nurakhmetova A., Zhaksibayeva Zh., Manapov N. Electroreduction of nitrobenzene on (Ni + Al₂O₃)Pd and Ni + (3 % Pd/Al₂O₃) electrodes-catalysts // Science and Education in XXI century: Intern. Conf. — Bozeman, Montana, USA, 2014. — P. 161–163.

А.Е. Сағымбаева, Ж.М. Жақсыбаева, Г.С. Камиева, Ж.Ж. Жұмағалиева

Электрод материалының композиттің электркаталитикалық белсенділігіне әсері

Мақалада композитті электродтың электркаталитикалық белсенділігіне электрод материалының әсері зерттелген. Ni + Al₂O₃ композитті электродының электркаталитикалық қасиетіне металдық пластинканың әсерін анықтау үшін болат, никельді торлы және рифленген пластинкалар таңдап алынды. Бұл электродтардың беттік қабаты анықталды, барлық электродтарда нитробензолды электрототықсыздандыру кезінде стационарлы тоқтың жоғарғы мәні болат пластинкаға отырғызылған Ni + Al₂O₃ электродында байқалды.

A.E. Sagimbayeva, Zh.M.Zhaksibayeva, G.S. Kamieva, Zh.Zh.Zhumagalieva

Influence of a material of an electrode on electrocatalytic activity of a composite

In article influence of a material of an electrode on electrocatalytic activity of a composite is studied. For research of influence of the nature of a substrate on electrochemical properties of nickel composite electrode Ni + Al₂O₃ have been chosen a steel and nickel corrugated plate. Were defined a true nickel surface of these electrodes. The greatest value of a stationary current electroreduction nitrobenzene is observed at Ni + Al₂O₃ a composite besieged on a steel grid.

References

- 1 Kirilyus I.V. *Electro-catalytic hydrogenizing of organic compounds*, Alma-Ata: Nauka, 1990, p. 284.
- 2 Patent of USA, № 4536259; Patent of Japan, № 2907179.
- 3 Abramzon O.S., Chernyshov S.D., Pshenichnikov A.G. *Electrochemistry*, 1986, 27, 12, p. 1555–1558.
- 4 Petriy O.A., Vasina S.Ya., Zhirnova M.I. *Research of the modified electro-catalysts. Influence of ad-atoms on the state of the adsorbed hydrogen on a superficial skeletal nickel*, Moscow: Electrochemistry, 1990, 16, p. 348–352.
- 5 Pshenichnikov A.G., Kudryavtsev Z.I., Burkal'tseva L.A., Zhuchkova N.A., Shumilova N.A. Research is the state of electrode nickeliferous net, Moscow: Electrochemistry, 1998, 16, p. 256–263.
- 6 Sagimbaeva A., Nurakhmetova A., Zhaksibayeva Zh., Manapov N. *Science and Education in XXI century: Intern. Conf.*, Bozeman, Montana, USA, 2014, p. 161–163.

К.Т. Рустембеков¹, А.А. Тойбек¹, М. Стоев²

¹Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті;
²«Неофит Рильский» Оңтүстік-Батыс университеті, Благоевград, Болгария
(E-mail: rustembekov_kt@mail.ru)

Диспрозий қос теллуриітерiнiң синтезі, кристаллохимиясы және құрылысы

Мақалада қатты фазалық әдіспен диспрозий (III), теллур (IV) оксидтері және сілтілік-жер металдары карбонаттарының әрекеттесуі нәтижесінде диспрозийдің s-элементтерімен жаңа қос теллуриітерін алудың мүмкіндігі көрсетілген. РФА әдісімен теллуриітердің сингония түрлері, элементар ұяшықтарының көрсеткіштері, рентгендік және пикнометрлік тығыздықтары анықталған. Сондай-ақ РФА және квантты-химиялық есептеулерінің нәтижесінде диспрозий қос теллуриітерінiң құрылымдық модельдері ұсынылған.

Кілт сөздер: диспрозийдің қос теллуриітері, рентгенфазалық талдау, сингония, квантты-химиялық есептеулер, құрылымдық модельдері.

Теллур және оның қосылыстары бүгінгі таңда жаңа жартылай өткізгіш және сегнетоэлектрлік материалдарды іздеуде маңызды рөл атқарады. Әсіресе бұл аз зерттелген күрделі оксоқосылыстарға қатысты, атап айтқанда, маңызды физика-химиялық қасиеттері бар қосылыстар ретінде бейорганикалық химия және технология үшін теориялық және практикалық қызығушылық тудыра алатын s-f-элементтерінің қос теллуриітері жатады [1, 2].

Бұл жұмыстың мақсаты — диспрозий қос теллуриітерін синтездеу, рентгенографиялық және квантты-химиялық зерттеу.

Қатты фазалық әдіспен бағалы физика-химиялық қасиеттерге ие жаңа фазалар алу үшін $M^{II}CO_3-Dy_2O_3-TeO_2$ (M^{II} — сілтілік-жер металдары) жүйесінде түзілетін қосылыстардың синтезіне зерттеу жүргізілді.

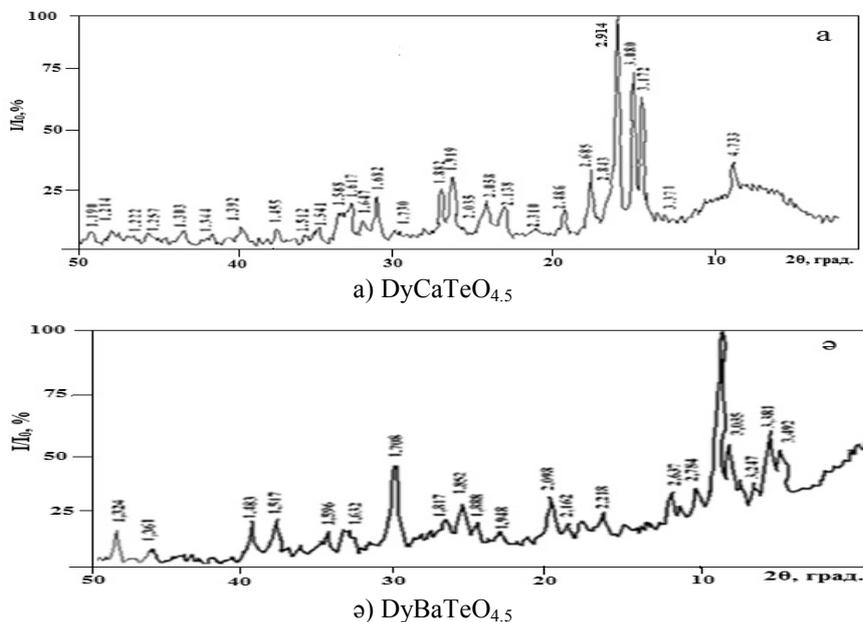
Қос теллуриітті синтездеу үшін «химиялық таза» маркалы сілтілік-жер металдары карбонаттары және «химиялық таза» диспрозий (III), теллур (IV) оксидтері қолданылды. Бастапқы заттардың үлгілері өлшеніп, стехиометриялық мөлшері ағат келіде мұқият араластырылып, алунд тигельдерінде ауада силиттік пеште термоөңделді. Термоөңдеу төмендегі жағдайларда жүргізілді: 400 °С температурада 15 сағ, әрі қарай 800 °С-та 20 сағ, 1200 °С-та 23 сағ ұсталды, одан соң төменгі температурада тұрақты қосылыс алу үшін 400 °С-та 10 сағ қыздырылды. Әр сатыдан кейін қосылыстар ағат келіде үгітіліп, аналитикалық таразыда өлшеніп отырды.

Алынған аралас металдар теллуриітерін қатты фазалық әдіспен синтездеудің химиялық реакцияларының жиынтық теңдеуін келесідей көрсетуге болады:



Қосылыстың құрамының біртектілігін рентгенфазалық талдау арқылы анықтауға болады. Синтезделіп алынған құрамдары біртекті қосылыстардың түзілуі ДРОН-2,0 аппаратында CuK_{α} -сәулесі арқылы Ni-сүзгімен фильтрленген ($U = 30$ кВ, $I = 10$ мА, импульс санауыш шкаласы 1000 имп/с, санауыштың айналу жылдамдығы 2 град/мин, уақыт тұрақтысы $\tau = 5$ с, бұрыш аралығы $2\theta, 10^\circ$ -тан 90° -қа дейін) рентгенфазалық талдау әдісімен зерттелді.

Төменде 1-суретте синтезделген теллурииттердің рентгенограммалары көрсетілген. Дифракциялық максимумдардың қарқындылығы (1-сур.) жүз баллды шкаламен бағаланды. Зерттеліп отырған қосылыстардың рентгенограммаларын индицирлеу гомология әдісі арқылы жүргізілді [3]. Гомолог ретінде перовскиттің құрылымдық типі қолданылды.



1-сурет. Синтезделген теллурииттердің рентгенограммалары

Индицирлеу нәтижелерінің дұрыстығы тәжірибелік және есептеу арқылы алынған $10^4/d^2$ шамаларының, сол сияқты рентгендік және пикнометрлік тығыздықтарының бір-біріне сай келуі арқылы тексерілді. Зерттелетін фазаның пикнометрлік тығыздығын анықтауда индифферентті сұйық ретінде сыйымдылығы 3,0 мл шыны пикнометрдегі «а.ү.т» маркалы тетрабромэтан қолданылды. Әр үлгінің тығыздығы белгілі әдістеме бойынша [4] 5 реттен өлшенді.

Кейін зерттелетін қосылыстардың ұнтағын индицирлеу нәтижелері келтірілген (1-кесте). Онда берілген тәжірибелік және есептелген $10^4/d^2$ шамаларының қанағаттанарлықтай сәйкес келуі, сол сияқты зерттелетін қосылыстардың рентгендік және пикнометрлік тығыздықтарының үйлесуі (2-кесте), зерттелетін қосылыстардың рентгенограммаларын индицирлеу нәтижелерінің дұрыстығын және дәлдігін көрсетті.

1 - кесте

Синтезделген диспрозий қос теллурииттерінің рентгенограммасын индицирлеу

$I/I_0, \%$	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{тәж}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{есеп}}$
1	2	3	4	5
DyCaTeO _{4,5}				
30	4,733	446,4	203	450,8
10	3,371	880,0	322	879,3
62	3,172	993,9	323	995,3
74	3,080	1054,1	411	1051,7
100	2,914	1177,7	403	1176,8
16	2,843	1237,2	413	1237,3
10	2,821	1256,6	117	1257,8
30	2,685	1387,1	414	1399,7
14	2,486	1618,1	227	1620,8
6	2,310	1874,0	009	1879,2
16	2,138	2187,7	219	2181,7
19	2,058	2361,1	229	2363,2
30	1,919	2715,5	517	2709,8
25	1,882	2823,3	615	2818,5

1 - кестенің жалғасы

1	2	3	4	5
7	1,730	3341,2	007	3340,8
22	1,682	3534,7	371	3532,2
9	1,658	3637,7	259	3633,7
12	1,647	3686,5	650	3690,5
21	1,617	3824,5	227	3824,8
16	1,608	3867,5	080	3872,0
15	1,588	3965,5	548	3965,3
9	1,541	4211,1	368	4207,3
6	1,512	4374,2	539	4377,0
9	1,455	4723,6	664	4727,2
10	1,392	5160,9	921	5165,7
6	1,344	5536,1	932	5537,8
8	1,303	5889,9	941	5891,7
7	1,257	6328,9	488	6324,8
7	1,222	6696,6	195	6690,5
8	1,214	6785,2	594	6784,2
8	1,190	7061,6	777	7065,8
DyBaTeO _{4,5}				
51	3,492	820,1	215	815,1
60	3,381	874,8	116	865,8
37	3,247	948,5	400	947,5
38	3,124	1024,7	411	1027,5
53	3,035	1085,6	331	1086,7
100	2,960	1141,3	332	1149,0
34	2,784	1290,2	325	1288,9
26	2,688	1384,0	108	1387,9
32	2,637	1438,1	118	1447,1
23	2,218	2032,7	531	2034,2
19	2,162	2139,4	109	2135,2
31	2,098	2271,9	319	2273,8
14	1,948	2635,3	446	2642,4
17	1,888	2805,4	219	2808,1
24	1,852	2915,5	071	2922,5
18	1,817	3028,9	537	3030,7
39	1,708	3427,9	730	3434,8
14	1,632	3754,6	548	3756,7
14	1,596	3925,9	812	3932,3
19	1,517	4345,4	639	4346,5
17	1,483	4546,9	285	4546,0
6	1,361	5398,6	757	5399,5
14	1,324	5704,6	829	5708,5

Сонымен қоса кальций-диспрозий қос теллуриітінің тетрагоналды сингонияда кристалданатыны анықталды.

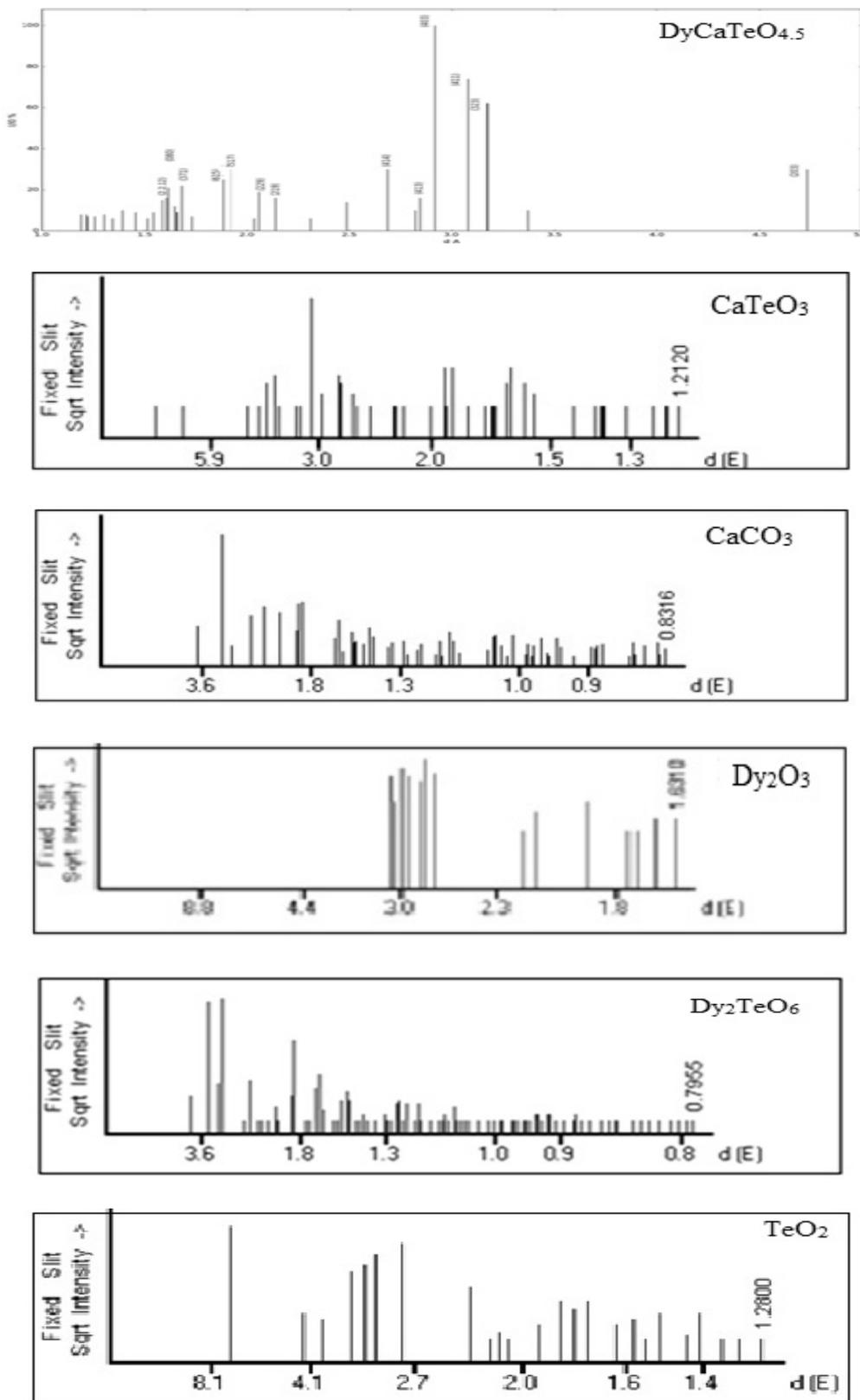
2 - кесте

DyCaTeO_{4,5} теллуриітінің сингония түрі және элементар ұяшығының параметрлері

Қосылыс	Сингония түрі	Тор параметрлері, Å		$V^0, \text{Å}^3$	$V^{\text{эл}}, \text{Å}^3$	Z	Тығыздық, г/см ³	
		a	c				$\rho_{\text{рент.}}$	$\rho_{\text{пикн.}}$
DyCaTeO _{4,5}	Тетрагон.	8,86	16,54	1316,64	164,58	8	8,04	7,95±0,10

2-суретте ASTM картотекасындағы бастапқы заттардың, болуы мүмкін теллуриітердің және синтезделген диспрозий-кальций DyCaTeO_{4,5} қос теллуриітінің штрихрентгенограммалары келтірілген. Бұл мәліметтерді салыстыру синтезделген қос теллуриіттің шыңдары бастапқы заттардың және кальций мен диспрозий теллуриітерінің пиктерінен өзгеше екендігін көрсетті. Сонымен, қатты

фазалық синтез нәтижесінде жаңа диспрозий-кальций қос теллуриті $DyCaTeO_{4.5}$ алынды деп айтуға болады.



2-сурет. $DyCaTeO_{4.5}$ және бастапқы заттармен қоса кальций, диспрозий теллуриттерінің штрихрентгенограммалары

Диспрозий қос теллурииттерінің квантты-химиялық зерттеулері Gaussian-2003 квантты-химиялық бағдарлама жүйесімен орындалды, ал пиктографикалық талдау графикалық драйвер Gauss View-2003 көмегімен жүргізілді.

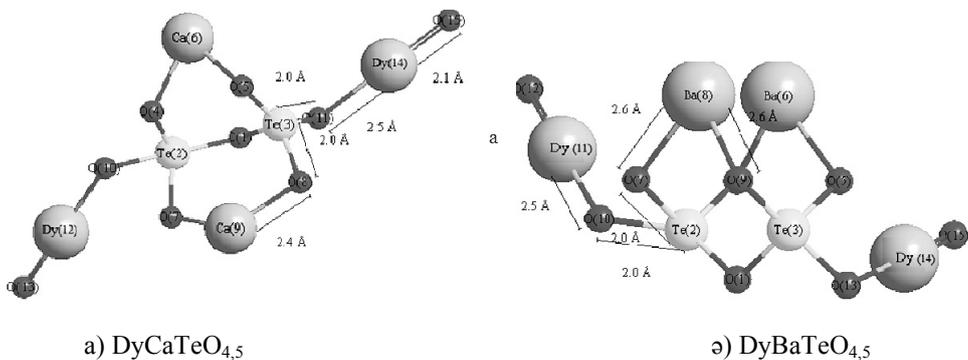
3-кестеде зерттелген DyCaTeO_{4,5} және DyBaTeO_{4,5} қос теллурииттерінің тұрақты күйіне сәйкес келетін құрылымының квантты-химиялық есептеулерінің нәтижелері келтірілген (байланыс ұзындықтары (*d*), валенттілік бұрыш мәндері (ω)).

3 - кесте

DyCaTeO_{4,5} және DyBaTeO_{4,5} құрылымының квантты-химиялық есептеу нәтижелері

Байланыс	<i>d</i> , Å	Валенттік бұрыштары	ω , град.
DyCaTeO _{4,5}			
O(1)-Te(2)	2,0180	Te(3)-O(1)-Te(2)	109
Te(3)-O(1)	2,0180	O(4)-Te(2)-O(1)	109
O(4)-Te(2)	2,0180	O(7)-Te(2)-O(1)	109
O(7)-Te(2)	2,0180	O(5)-Te(3)-O(1)	109
O(5)-Te(3)	2,0180	O(8)-Te(3)-O(1)	109
O(8)-Te(5)	2,0180	Ca(6)-O(4)-Te(2)	109
Ca(6)-O(4)	2,3800	Ca(9)-O(7)-Te(2)	109
Ca(9)-O(7)	2,3800	O(10)-Te(2)-O(1)	180
O(10)-Te(2)	2,0180	O(11)-Te(3)-O(1)	68
O(11)-Te(3)	2,0180	Dy(12)-O(10)-Te(2)	120
Dy(12)-O(10)	2,4900	Dy(14)-O(11)-Te(3)	120
Dy(14)-O(11)	2,4900	O(13)-Dy(12)-O(10)	180
O(13)-Dy(12)	2,1414	O(15)-Dy(14)-O(11)	180
O(15)-Dy(14)	2,1414		
DyBaTeO _{4,5}			
O(1)-Te(3)	2,0180	O(5)-Te(3)-O(1)	109
O(5)-Te(3)	2,0180	O(9)-Te(3)-O(1)	109
O(9)-Te(3)	2,0180	O(13)-Te(3)-O(1)	78
O(13)-Te(3)	2,0180	Dy(14)-O(13)-Te(3)	120
Dy(14)-O(13)	2,4900	Te(2)-O(1)-Te(3)	109
Te(2)-O(1)	2,0180	O(4)-Te(2)-O(1)	109
O(4)-Te(2)	2,0180	O(7)-Te(2)-O(1)	109
O(7)-Te(2)	2,0180	O(10)-Te(2)-O(4)	115
O(10)-Te(2)	2,0180	Dy(11)-O(10)-Te(2)	109
Dy(11)-O(10)	2,4900	Ba(6)-O(5)-Te(3)	109
Ba(6)-O(5)	2,6167	Ba(8)-O(7)-Te(2)	109
Ba(8)-O(7)	2,6200	O(12)-Dy(11)-O(10)	180
O(12)-Dy(11)	2,1414	O(15)-Dy(14)-O(13)	180
O(15)-Dy(14)	2,1414		

Синтезделген қосылыстардың құрылысы әдеби мәліметтерге және квантты-химиялық есептеулерге негізделіп жасалды және оның сұлбасын келесі түрде көрсетуге болады (3-сур.).



3-сурет. Диспрозий қос теллурииттерінің құрылымдық модельдері

Сонымен, алғашқы рет зерттелетін қосылыстардың кристалл құрылымындағы байланыс ұзындығы мен валенттік бұрышы бойынша жүргізілген квантты-химиялық есептеулер жаңадан алынған қос теллурииттердің құрылымдық модельдерін ұсынуға мүмкіндік берді.

Осы мақала шеңберінде зерттеу нәтижелері бойынша алғашқы рет қатты фазалық тәсілмен диспрозий-сілтілік жер металдарының $DyMe^{II}TeO_{4,5}$ (Me^{II} — Ca, Sr, Ba) құрамды қос теллурииттері синтезделді. Рентгенфазалық анализ әдісімен синтезделген теллурииттердің құрамы, сингония түрлері және кристалдық тор параметрлері, рентгендік, пикнометрлік тығыздықтары анықталды. РФА және квантты-химиялық есептеулерінің нәтижесінде диспрозий-кальций, диспрозий-барий теллурииттерінің құрылымдық модельдері ұсынылды.

Синтезделген жаңа теллурииттердің құрылымы бұрмаланған перовскит R_mZ_m құрылымына ұқсас екендігі айқындалды. Бұл жаңа қосылыстардың айырықша электрфизикалық қасиеттерге ие болуы мүмкін деген болжам жасауға негіз болады [5].

Әдебиеттер тізімі

- 1 Рустембеков К.Т., Дюсекеева А.Т. Теллурииты некоторых *s-f*-элементов: синтез, рентгенографические и электрофизические свойства // Журн. общей химии РАН. — 2012. — Т. 82, № 8. — С. 1272–1276.
- 2 Рустембеков К.Т., Бектурганова А.Ж., Шостова Е.С., Тойбек А.А. Двойной теллуриит цинка: рентгенографические и электрофизические характеристики // Настоящи исследования и развитие: Материалы за 12-а междунар. науч.-практ. конф. — София: «Бялград-Б» ООД, 2016. — Т. 8. — С. 43–46.
- 3 Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. — М.: Изд-во МГУ, 1976. — 256 с.
- 4 Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. — М.: Стандартгиз, 1959. — 191 с.
- 5 Дюсекеева А.Т., Рустембеков К.Т., Жумадилев Е.К. и др. Электрофизические свойства теллуриита калия-церия // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Химия. — 2012. — № 4(68). — С. 48–53.

К.Т. Рустембеков, А.А. Тойбек, М. Стоев

Синтез, кристаллохимия и строение двойных теллуриитов диспрозия

В статье показана возможность синтеза твердофазным способом новых двойных теллуриитов диспрозия с *s*-элементами взаимодействием оксидов диспрозия (III), теллура (IV) с карбонатами щелочноземельных металлов. Методом РФА определены тип сингонии, параметры элементарной ячейки, рентгеновские и пикнометрические плотности. На основании РФА и квантово-химических расчетов предложены структурные модели двойных теллуриитов диспрозия.

K.T. Rustembekov, A.A. Toibek, M. Stoev

Synthesis, crystal chemistry and the structure of the double dysprosium tellurites

The article shows the possibility of synthesis of new double dysprosium tellurites with *s*-elements interacted with dysprosium oxide (III), by the method of solid phase tellurium (IV) and alkali-earth metals. XRFA method helped to determine the type of syngony, unit cell parameters and radiographic and pycnometrical density. The structural models of double tellurites dysprosium were proposed with the method of XRFA and quantum chemical calculations.

References

- 1 Rustembekov K.T., Dyusekeeva A.T. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2012, 82, 8, p. 1272–1276.
- 2 Rustembekov K.T., Bekturganova A.Zh., Shostova E.S., Toibek A.A. *Actual research and development: Conf. Materials, Sofia: BialGrad-B*, 2016, 8, p. 43–46.
- 3 Kovba L.M., Trunov V.K. *X-Ray phase Analysis*, Moscow: MSU Publ., 1976, 256 p.
- 4 Kivilis S.S. *Appliances density measurements of liquids and solids*, Moscow: Standartgiz, 1959, 191 p.
- 5 Dyusekeeva A.T., Rustembekov K.T., Zhumadilov E.K. et al. *Bull. of Karaganda Univ. Ser. Chem.*, 2012, 4(68), p. 48–53.

K.T. Rustembekov, Ye.S. Lazareva

*Ye.A. Buketov Karaganda State University
(E-mail: rustembekov_kt@mail.ru)*

Tellurite $\text{HoCaTeO}_{4.5}$: Synthesis and Radiographic Characteristics

The article shows the possibility of synthesizing new double holmium-calcium tellurite by solid phase method from oxides of holmium (III), tellurium (IV) and calcium carbonate. X-ray analysis shows that tellurite $\text{HoCaTeO}_{4.5}$ crystallizes in the tetragonal structure. The parameters of the tellurite's unit cell, X-ray and pycnometric densities were determined by X-ray analysis as well.

Key words: holmium tellurite-calcium, X-ray analysis, syngony, unit cell parameters.

The discovery of high-temperature superconductivity in 1986 gave a powerful impetus to the development of solid state chemistry. Due to this fact metal oxide systems with a perovskite-like structure are of great interest.

Compounds of rare earth metal oxides possess a unique combination of electrical, magnetic, thermal, optical, and other properties due to the peculiarities of the electronic structure of lanthanides and can find extensive use in modern microelectronics and many fields of new technology to create multi-purpose systems [1].

Double tellurites, consisting of rare earth elements, alkali and alkaline earth metals, produce some theoretical and practical interest [2–4].

In this context the aim of this work is the synthesis and investigation of radiographic characteristics of tellurite $\text{HoCaTeO}_{4.5}$.

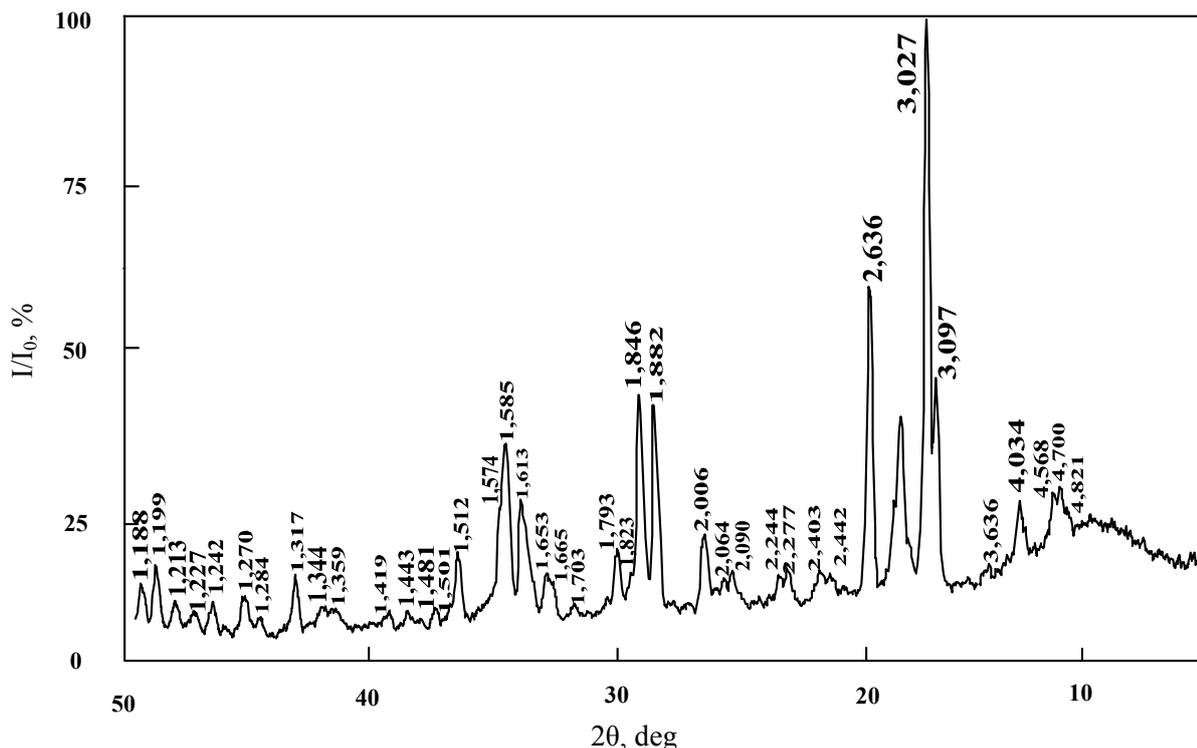
The starting components for the synthesis were oxides of holmium (III), tellurium (IV) and calcium carbonate («reagent grade») in a stoichiometric ratio. Stoichiometric amounts of starting materials were thoroughly grinded in an agate mortar. Then material was placed in alundum crucibles and subjected to heat treatment for the solid-phase interaction in air in the Silit furnace. The following heat treatment regime was used: annealing for 15 hours at a temperature of 400 °C, 20 hours at a temperature of 800 °C with occasional grinding in a mortar; and further annealing for 23 hours at a temperature of 1200 °C with periodic grinding of compounds; final annealing step within 10 hours at a temperature of 400 °C to produce a stable compound at low temperatures.

Formation of the equilibrium composition of the compound was monitored by X-ray analysis at the DRON 2.0 using CuK_α that is radiation filtered with Ni-filter ($U = 30$ kV, $I = 10$ mA, the range of the pulse counter 1000 counts/s, rotational speed counter 2°/min, the time constant $\tau = 5$, the angular 2θ range from 10 to 90°). The roentgenogram of the synthesized tellurite is presented in Figure 1.

Based on data from X-ray diffraction of the compound (Fig. 1), the intensity of the diffraction peaks was estimated. Indexing of the X-ray picture of the test compound powder was determined by homology [5].

Reliability of indexing was controlled by satisfactory agreement between the experimental and calculated values ($10^4/d^2$), as well as the consistency of the values of X-ray and pycnometric densities of the test compound. Toluene of analytical grade was selected as an indifferent fluid. Toluene is chemically inert to the test compound and wets an agent reasonably well. Pycnometric density tellurite was measured in a 3-ml pycnometer. The density of the analyte was measured 5 times by the known procedure [6].

The following operations were performed consistently. The mass of the empty pycnometer M_0 was determined. Then mass of the pycnometer filled with distilled water M_1 was found. Further pycnometer was filled with toluene and its mass M_2 was determined. Then the test substance was placed in a pycnometer and its mass M_3 was measured. Finally pycnometric liquid was placed in the pycnometer with the powder and its mass M_4 was determined.

Figure 1. X-ray diffraction of the synthesized double-tellurite $\text{HoCaTeO}_{4.5}$

The density of the test sample is found by the formula

$$\rho_{\text{pycн.}} = \frac{M_3 - M_0}{\frac{M_1 - M_0}{\rho_1} - \frac{M_4 - M_3}{\rho_2}},$$

where ρ_1 is density of water at 20°C (0,9971 g/cm³); ρ_2 is pycnometric density of liquid defined by the formula

$$\rho_2 = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} \cdot \rho_1.$$

X-ray density ($\rho_{\text{rad.}}$) of the test compound was calculated by the formula

$$\rho_{\text{rad.}} = \frac{1,66 \cdot M_r \cdot Z}{V^0},$$

where M_r is the molecular weight of the unknown substance; Z is the number of formula units; V^0 is volume of the cell.

The unit cell volume (V^0) of the test compound was determined by the syngony:

– for the cubic syngony:

$$V^0 = a^3;$$

– for the tetragonal syngony:

$$V^0 = a^2c;$$

– for the hexagonal syngony:

$$V^0 = 0,86a^2c;$$

– for the rhombic syngony:

$$V^0 = abc.$$

Table 1 shows the results of indexing X-ray diffraction of the test compound powder.

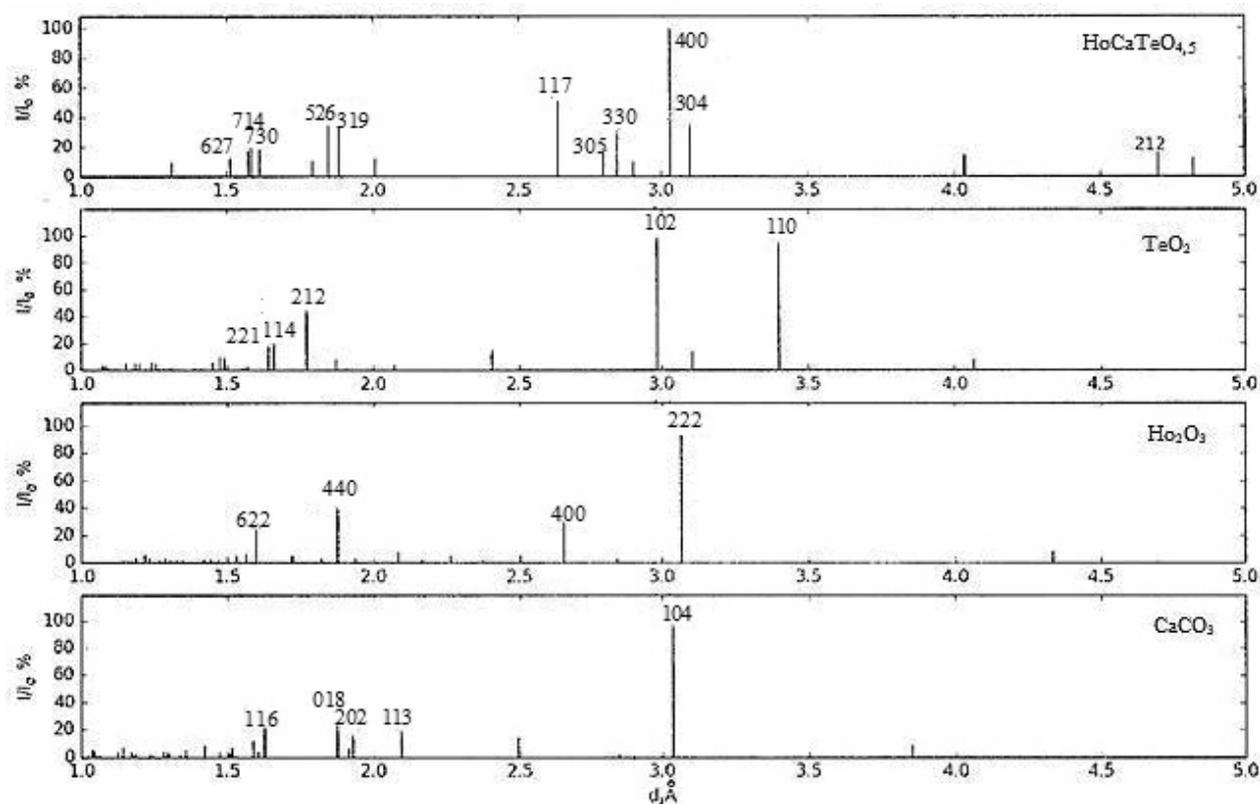
Table 1

Indexing of radiographs of synthesized tellurite $\text{HoCaTeO}_{4.5}$

$I/I_0, \%$	$d, \text{\AA}$	$10^4/d^2_{\text{exp.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{calc.}}$
13	4,821	430	004	423
17	4,7	452	212	448
15	4,034	614	030	616
37	3,097	1042	304	1039
100	3,027	1091	400	1095
10	2,897	1191	411	1191
31	2,839	1240	330	1233
17	2,792	1283	305	1277
54	2,636	1439	117	1432
12	2,006	2485	219	2484
33	1,882	2823	319	2826
34	1,846	2935	526	2938
11	1,793	3110	631	3108
19	1,613	3843	714	3847
28	1,585	3980	730	3972
18	1,574	4036	627	4035
12	1,512	4374	716	4375
10	1,317	5765	729	5771

A satisfactory agreement between the experimental and calculated values $10^4/d^2$, given in the Table 1, as well as the consistency of the values of the X-ray and pycnometric densities of the test tellurite (Table 2) confirms the correctness of the indexing of the X-ray picture of the test compound.

Figure 2 shows the bar radiograph of the synthesized double tellurite $\text{HoCaTeO}_{4.5}$ and starting materials. Comparison of these data shows that there are no peaks of starting compounds in the tellurite synthesized. Thus, new compound holmium-calcium double tellurite $\text{HoCaTeO}_{4.5}$ was obtained as a result of solid-phase synthesis.

Figure 2. Radiographs of $\text{HoCaTeO}_{4.5}$ and starting compounds with plane indices (hkl)

As can be seen from the Table 1, the experimental and calculated values ($10^4/d^2$), X-ray and pycnometric densities (Table 2) are in a good agreement with each other, confirming the accuracy and correctness of the indexing results. Data obtained suggest that the compound $\text{HoCaTeO}_{4.5}$ crystallizes in a tetragonal syngony and has a unit cell parameters which are shown in the Table 2.

Table 2

Type of syngonies and the unit cell parameters of the $\text{HoCaTeO}_{4.5}$

Compound	A type syngonies	The lattice parameters, Å		$V^0, \text{Å}^3$	$V^0_{\text{e.cell}}, \text{Å}^3$	Z	Density, g/cm^3	
		a	c				Radiog.	Pycnom.
$\text{HoCaTeO}_{4.5}$	The tetrag.	12,08	19,45	2839,92	88,75	32	7,56	7,22±0,34

Thus, new double tellurite of holmium-calcium $\text{HoCaTeO}_{4.5}$ was synthesized by the solid-phase method. X-ray diffraction was used to determine the type of its syngony and the unit cell parameters. The X-ray diffraction investigation shows that the synthesized tellurite crystallized in a structural type of distorted perovskite P_m3_m . It allows to suggest that this compound can possess unique electrophysical properties.

Radiographic features of a new tellurite can be the source of information for basic reference books and information databases and produce interest for chemical informatics.

References

- 1 *Набока М.Н., Палатник Л.С., Шевченко В.Я.* Структура и свойства тонких пленок на основе соединений редкоземельных металлов // Журн. ВХО. — 1981. — Т. 26, № 6. — С. 31.
- 2 *Rustembekov K.T., Dyusekeeva A.T.* Tellurites of some *s-f* elements: Synthesis, X-Ray Diffraction, and Electrophysical Properties // Russ. J. Gen. Chem. — 2012. — Vol. 82, No. 8. — P. 1357–1360.
- 3 *Rustembekov K.T., Dyusekeeva A.T., Fomin V.N.* Heat Capacity and thermodynamic functions of cerium tellurites in the range of 298.15–673 K // Russ. J. Phys. Chem. A. — 2015. — Vol. 89, No. 2. — P. 175–179.
- 4 *Rustembekov K.T., Dyusekeeva A.T., Bekтурганова А.Ж., Касенов В.К., Фомин В.Н.* Heat Capacity and Thermodynamic Functions of Thulium Tellurites in the Range of 298.15–673 K // Russ. J. Phys. Chem. A. — 2016. — Vol. 90, No. 2. — P. 263–266.
- 5 *Ковба Л.М., Трунов В.К.* Рентгенофазовый анализ. — М.: Изд-во МГУ, 1976. — 256 с.
- 6 *Кивилис С.С.* Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. — М.: Стандартгиз, 1959. — 191 с.

К.Т. Рүстембеков, Е.С. Лазарева

$\text{HoCaTeO}_{4.5}$ теллуриі: синтезі және рентгенографиялық сипаттамалары

Мақалада қатты фазалық әдіспен гольмий (III), теллур (IV) оксидтері мен кальций карбонатының әрекеттесуі нәтижесінде жаңа гольмий-кальций қос теллуриінің алудың мүмкіндігі көрсетілген. Рентгенфазалық әдіспен $\text{HoCaTeO}_{4.5}$ теллуриінің тетрагональді сингонияда кристалданатыны, сондай-ақ оның элементар ұяшығының көрсеткіштері, рентгендік және пикнометрлік тығыздықтары анықталған.

К.Т. Рүстембеков, Е.С. Лазарева

Теллуриі $\text{HoCaTeO}_{4.5}$: синтез и рентгенографические характеристики

В статье показана возможность синтеза нового двойного теллуриіта гольмия-кальция твердофазным способом из оксидов гольмия (III), теллура (IV) и карбоната кальция. Методом рентгенофазового анализа определено, что теллуриі $\text{HoCaTeO}_{4.5}$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии, а также установлены параметры его элементарной ячейки, рентгеновские и пикнометрические плотности.

References

- 1 *Naboka M.N., Palatnik L.S., Shevchenko V.Ya.* *J. ACS*, 1981, 26, 6, p. 31.
- 2 *Rustembekov K.T., Dyusekeeva A.T.* *Russ.J.Gen.Chem.*, 2012, 82, 8, p. 1357–1360.

- 3 Rustembekov K.T., Dyusekeeva A.T., Fomin V.N. *Russ.J.Phys.Chem.A.*, 2015, 89, 2, p. 175–179.
- 4 Rustembekov K.T., Dyusekeeva A.T., Bekturganova A.Zh., Kasenov B.K., Fomin V.N. *Russ.J.Phys.Chem.A.*, 2016, 90, 2, p. 263–266.
- 5 Kovba L.M., Trunov V.K. *X-Ray Phase Analysis*, Moscow: Moscow State Univ. Publ., 1976, 256 p.
- 6 Kivilis S.S. *Appliances density measurements of liquids and solids*, Moscow: Standartgiz, 1959, 191 p.

А.К. Әмірбекова, Г.Н. Жылысбаева

Қ.А. Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан
(E-mail: gulkhan.zhylysbayeva@ayu.edu.kz)

Кальций хлоратын синтездеу

Мақалада хлораттарды электрохимиялық жолмен синтездеу әдістері келтірілген. Хлорлы кальций ерітіндісін электролиздеу арқылы натрий хлоратының өндірісі бойынша хлорат-хлорид қатынасы жоғары хлорат-хлорид кальцийлі ерітінділерін алуға болатындығы және хлораттың түзілу процесі химиялық және электрохимиялық механизммен іске асатыны қарастырылған.

Кілт сөздер: хлораттар, хлорид, дефолиант, электролиз, электролит, анод, электрод, графит, ток тығыздығы, концентрация.

Кальций хлораттары ауыл шаруашылықта дефолианттар, целлюлоза мен матаны ағарту үшін қолданылатын хлордың қос тотығын алу үшін, суды залалсыздандыру үшін, тағы басқа салаларда кеңінен қолданылады. Негізінде тауарлы хлорат-магнийлі дефолиант ретінде натрий хлораты мен магний хлоридінің балқытылған қоспасы пайдаланылады. Хлорат-кальцийлі дефолиантты ізбес сүтін хлорлау арқылы алады, ол кальций хлоратының ерітіндісі мен натрий және кальций хлоридтерінен тұрады. Қатты магний хлораты газдарды құрғату мақсатында да қолданылады [1].

Кальций және магний хлораттары ауыл шаруашылықта дефолиант және десикант ретінде қолданысқа ие. Біздің елімізде кальций және магний хлораттары мақта жинау алдында жапырақтарын алып тастау үшін және қозасын кептіру үшін пайданылады. Кальций және магний хлораттарының ылғал тартқыштығының жоғарылығы осы мақсаттарда мақтаның жанып кетуінен үрейсіз қолдануға мүмкіншілік береді. Дефолианттың кеңінен таралуына байланысты, кальций хлоратын алу жолдарын қарастырып, оның тиімді әдістерін зерттеу бүгінгі күннің өзекті мәселесі болып табылады.

Хлораттарды электрохимиялық жолмен өндіру әдістері, химиялық әдіспен алу жолдарымен салыстырғанда бірқатар артықшылықтары бар. Сондықтан қазіргі кезде көбіне электрхимиялық әдіспен алынады. 1900 ж. шамамен 17,5 мың т хлорат өндірілген, соның 65 % электрохимиялық әдіспен алынған. 1940 ж. хлораттардың әлемдік өндірісі 150 000 т деп бағаланған, соның 2/3 бөлігі калий хлораты болған, ал 1/3 натрий хлоратына тиесілі болған. 1967 ж. сілтілі жер металдар хлоратының әлемдік өндірісі 300000 тоннадан асқан, бірақ калий хлоратының өндірілуі қысқартылып, натрий хлоратының өндірілуі өскен [2].

Хлораттарды электролитті әдіспен алудың өнеркәсіптік технологиясы алдыңғы 100 жылдықтың соңында құрастырылып, алғаш рет 1892 ж. Швейцарияда және 1896 ж. Францияда хлораттарды электрохимиялық әдіспен алу іске асырылды.

Кальций хлораты шамамен ерітінді түрінде тығыздығы 1,5-тен төмен емес, хлорлы натрий бойынша қаныққан, ал бөлме температурасында хлорат және кальций хлориді бойынша қанықпаған «Хлорат-хлорид кальцийлі дефолиант» деген тауарлық атпен шығарылады.

Тауарлы хлорат-хлорид кальцийлі дефолиант, иіссіз сұйық зат (аздап бұлыңғыр және боялған болуы мүмкін), құрамында болуы тиіс (г/л) [3]:

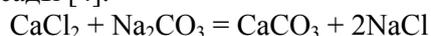
$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ — 428±8;
 CaCl_2 — 380 жоғары емес;
 NaCl — 45 жоғары емес.

Құрғақ тұзға есептегенде тұнбаға 40 г/л жоғары емес NaCl түзілу мүмкіншіліктері болады. Хлорат-хлорид кальцийлі дефолиантты темір жол цистерналарында тасымалдайды, ағызып алу жолдары төменгі жағында болуы тиіс. Кальций хлоратын ізбес сүтін хлорлау арқылы, Либих әдісі бойынша ертеден бастап сілтілі металдар өндірісінде, әсіресе калий хлоратын қолданған. Хлорлау үдерісі тізбекті реакция бойынша жүреді:



Бұл жерде 1 моль кальций хлоратына 5 моль хлоридтен келетін кальций хлораты мен хлоридінің қоспасы пайда болады. Кальций хлоратының ерітінділерін ізбес сүтін хлорлау арқылы немесе негізгі

кальций хлораты мен хлоридін бөлу арқылы концентрлеудің немесе тазартудың көптеген әдістері ұсынылған. Кальций хлораты мен хлоридінің қоспасының сулы ерітінділердегі ерігіштігінің зерттеулерінен бұл тұздарды ерітінділерден кристаллизациялау арқылы бөліп алудың өнеркәсіпте қолдануға еш пайдасы жоқ екендігін көрсетті. CaCl_2 және NaClO_3 арасында ацетонды ортада алмасу реакциясын жүргізу ұсынылды, бірақ бұл әдіс қолданысқа ие бола алмады. Кальций хлоратының концентрациясын жоғарылату үшін және хлорат: хлорид қатынасын хлорат есесіне есейту үшін тазартудың химиялық әдістері қолданылады, яғни кальцийдің жарты бөлігін сода көмегімен карбонат түрінде тұндыру арқылы жүзеге асады [4].



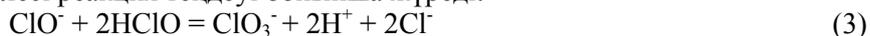
Мұндай жағдайда кальций карбонаты және натрий хлоридінің қомақты бөлігі тұнба болып түзіледі. Тұнбаны бөліп алған соң хлорат-хлорид кальцийлі дефолиант ерітіндісін алады.

Хлорлы кальций ерітіндісін электролиздеу арқылы натрий хлоратының өндірісі аналогиясы бойынша хлорат-хлорид қатынасы жоғары хлорат-хлорид кальцийлі ерітінділерін алуға болады.

Хлорлы кальций ерітінділерін хлоратқа дейін электрхимиялық тотықтыру кезінде катодта процестің жүруін қиындата түсетін гидрототықтар тұнбасы немесе кальций оксихлоридтері отырады. Бұл тұнбалардың түзілуіне кедергі жасау үшін, арнайы шаралар жасалынуы қажет: ерітіндінің рН төмендету, ұдайы араластырып тұру, электролизердағы токтың жүру бағытын ауыстырып тұру және т.б.

Электролиз өнімдері катодта — оттегі, ал анодта хлорат болып табылады. Электр тогының 18 қуатының 12-сі хлорат түзілуіне жұмсалады, тек 6-уы ғана оттегі пайда болуына жұмсалады. Осыдан ток бойынша хлорат түзілуінің теориялық шығымы 66,66 % құрайды. Бірақ электролиз процесінің жүруіне арнайы жағдай жасап, ток бойынша шығымды жоғарылатуға болады.

Хлораттың түзілу процесі химиялық және электрхимиялық механизм бойынша да іске асады. Химиялық механизм бойынша хлораттың түзілуі электролиттің көлемінде натрий гипохлоридінің тұз қышқылымен тотығуы арқылы келесі реакция теңдеуі бойынша жүреді:



Бұл реакцияны ток бойынша шығымды көбейту үшін қолданады.

Химиялық механизм арқылы хлоратты алу кезінде ток шығымы бойынша оттегі бөлінуінің шығыны жоқ болғандықтан, үрдісті химиялық механизм бойынша іске асыруға қажетті жағдай жасауға үлкен мән береді, яғни электролизді әлсіз-қышқыл ортада, жоғары температурада жүргізеді [5].

Электролиздің жүруіне кейбір дәрежеде электродтардың материалдары әсер етеді. Анодтар ретінде электролиз процесіне бастапқыда платина қолданылған. Әрі қарай магнетит, графит, қорғасын диоксидін, платинделген титан және рутений оксидтерімен қапталған титан қолданыла бастаған. Графит ең арзан материал болып табылады, электролиз процесі кезінде қатты тозуға ұшырайды, электролиз жағдайына байланысты натрий хлоратының мөлшері 8–10-нан 20–25 кг/т аралығында болады. Ең берік материал — магнетит, мұнда натрий хлоратының шығыны 2–3 кг/т құрайды. Магнетитті анодты қолдану кезінде процесті жоғары температурада жүргізуге болады, бірақ омық кедергісі үлкен болғандықтан, моншадағы кернеу жоғарылап, энергия шығынын көбейте түседі [6].

Ең жарамды анод — қорғасын магнетитін графитті анодпен салыстырғанда өте тұрақты (натрий хлоратының шығыны 0,8–1,0 кг/т құрайды), жоғары ток тығыздығында және жоғары температурада жұмыс жүргізуге тиімді. Электролиз 60 °С температурада және ток тығыздығы 1500 А/м² болғанда кернеуі — 3,4–3,6 В, ток бойынша шығымы 85–86 % құрайды. Бұл анодтар натрий хлоридінің толық өңделуіне мүмкіншілік береді және хлораттың өте қою ерітінділерін алуға болады.

Анодтарды ток өткізбейтін титанды қабаты бар қорғасын диоксидінің қабатынан алады. Соңғы кездерде анод ретінде рутений немесе кобальт оксидтерімен қапталған титан анодтарын қолдануда.

Электролиз процесінде мұндай анодтар ток бойынша хлораттың шығымы жоғары болуына, тығыздығы, температурасы жоғары, ал шығыны аз болуына септігін тигізеді. Катод материалы ретінде болатты (электродтарды монополярлы қосу кезінде), хромды болаттарды немесе хромды қабатпен қапталған болаттарды қолданады. Мұндай жағдайда электролитке хром тұздарын қосудың қажеті жоқ [6].

Хлораттың шығымына токтың анодты және көлемдік тығыздығының үлкен әсері бар. Анодтың тығыздығы жоғарылату процесінің интенсификациясына өте маңызды болып табылады, әсіресе анодтағы оттегі артық мөлшерде бөлінген кезде. Жоғары ток тығыздығын қолдану анод ретінде

қолданылатын графиттің шығынын арттырады. Мұндайда графиттің шығынын азайту үшін, графитті 15 %-дық зығыр майымен сіңіртеді. Хлораттың ток бойынша шығымына токтың көлемдік тығыздығын төмендету қолайлы әсерін тигізеді, себебі электролиттің көлемінің үлкен болуы анодқа натрий гипохлоритінің жетуін тежейді. Бұл жерде ток азайып, гипохлорит ерітінді көлемінде химиялық тотығуға ұшырайды.

Электролиз процесіне электролит температурасының маңызы зор. Температура жоғарылаған сайын хлораттың химиялық түзілуінің жылдамдығы арта түседі, бірақ бұл кезде анодтардың тозғыштығы да жоғарылайды. Графитті анодтар мен электролиз жүргізгенде электролит температурасын 40 °С ұстап тұрады, ал оксидті металдардың белсенді қабаты бар қорғасын диоксиді және титанды анодтармен жұмыс жасағанда электролизді 80 °С жүргізуге болады.

Хлораттардың өнеркәсіптік өндірісі графитті анодтар және кейбір металоксидті анодтардың қолданылуымен ұйымдастырылған. Графитті анодтардың ең маңызды кемшіліктерінің бірі — оның ток тығыздығына, ерітіндінің рН және температурасына қарай тез тозуы. Анод ток тығыздығының 0,8–1,0 кА/м² ара қашықтығында графиттің тозуы күрт жоғарылай түседі. Бұл дегеніміз 1,6 В тең критикалық потенциалынан жоғары екендігін білдіреді. Электролиздің кез келген шарттарының өзгеруі графитті анодтың потенциалының 1,6 В-тан былай оң бағытқа қарай өзгеруі анодтың тозуының күшейгенін білдіреді [7].

Графитті анодтың тозуы температура 40–50 °С-тан асқанда жоғарылай түседі. Зығыр майымен сіңірілген графитті анодтың тозуы зығыр майымен сіңірілмеген анодтармен салыстырғанда 3 есе кемиді. Тиімді жағдайда графитті электродтардың тозуы хлораттың 6–8 кг/т құрайды.

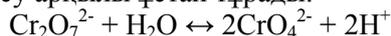
Хлорат өндірісінде қорғасын диоксидінің титанды бөлігіне электрлі отырғызылған анодтар тиімді болып табылады. Мұндай анодтардың тозуы графитті анодтардың тозуына қарағанда бірнеше есе аз және құрамындағы хлораттың мөлшері 0,8–1,0 кг/т құрайды.

Сонымен қатар платинаның жұқа қабатымен қапталған титанды анодтарда қолданылады. Ток тығыздығы анодтың материалына байланысты. Графитті анодтарда ток тығыздығы критикалық потенциалына сәйкес болуы тиіс.

Қарқынды тәртіпте хлораттың электросинтезін жүргізу, яғни, ток тығыздығы жоғары жағдайда көп тозбайтын анодтарды қолданған жағдайда мүмкін болады [8]. Ток бойынша шығымның жоғары болуы ток тығыздығы 1,5–3,5 кА/м² болғанда платиналы-титанды, қорғасын-диоксидті анодтарда да сақталады. Хлорат тек электрохимиялық реакция кезінде емес химиялық реакция кезінде де түзілетін болғандықтан, процесс тек электродты емес, көлемдік тығыздығымен де сипатталады (немесе ток концентрациясы бойынша).

Токтың көлемдік тығыздығы электролизер арқылы жүретін токтың электролит көлеміне қатынасымен түсіндіріледі. Гипохлорит пен хлорлылау қышқылының химиялық реакциясы кезінде ерітінді көлемінде көзделген өнім — хлораттың түзілуіне әкелетін болғандықтан, электролизердегі ерітіндінің ұзақ уақыт болуын қамтамасыздандыру қажет, яғни үрдісті ток тығыздығының көлемі төмен жағдайда жүргізу керек. Көбінесе ток тығыздығының көлемі 10 А/л құрайды (немесе одан жоғары).

Ерітіндінің құрамы. Электролизге жіберілетін ерітіндідегі бастапқы хлоридтің концентрациясы қатты натрий хлоратын алу мақсатында жүргізілген электролизден кейінгі ерітіндінің өңделуіне байланысты. Электролизерден шығатын ерітіндіні буландырғаннан кейін натрий хлоридінің концентрациясы 280 г/л құрайды. Сонымен қатар ерітінді құрамында қатты хлоратты бөліп алғаннан кейін қалған 40–50 г/л натрий хлораты болады және катодта гипохлорит пен хлоратты жоғалтпау үшін қосылған, тотықсыздандырудан кейін қалған бихромат 3–6 г/л болады. Электролизді ерітіндінің рН 6,0–6,8 тең болғанда жүргізеді және бұл өлшемді рН аумағында бихроматтың буферлік қасиетін қолдана отырып, тұз қышқылын қосу арқылы ұстап тұрады:



Ерітіндінің тиімді рН мәні гипохлоритпен хлорлылау қышқылының концентрациясының қатынасына тең, бұл заттар арасындағы хлорат түзу реакциясының жылдамдығы максималды болып табылады. Натрий хлоридінің концентрациясы электролиз соңында анодтың материалына байланысты болады. Графитті анодтарды қолданған кезде электролизерден шыққан ерітіндідегі хлоридтің концентрациясы оттегі бөліну кезіндегі ток мөлшері жоғарылап, анод тез тозбауы үшін 100–120 г/л төмен болмауы тиіс.

Электролиз кезінде көп тозбайтын материалдан жасалған анодтарды қолданғанда хлорид мөлшері 50 г/л-ге дейін азаю мүмкіндігі кері әсер бермейді. Хлораттың концентрациясы 350–375 г/л құрайды.

Егер хлоратты алу үшін мұздату кажет болса, бастапқы ерітіндіде 200 г/л натрий хлориді, 340 г/л натрий хлораты, 3–8 г/л бихромат кажет, электролизден кейін хлораттың мөлшері 550–600 г/л құрайды.

Электролиз жүргізуге арналған ерітіндінің температурасы анодтың материалына байланысты. Хлораттың түзілуінің химиялық реакциясының жылдамдығы температураны жоғарылатқан сайын өседі. Бірақ графитті анодтарда электролизді 40 °С жоғары температурада жүргізуге болмайды.

Аз тозғыш анодтарды қолдану температураны 70–80 °С дейін жоғарлату мүмкіншілігін тудырады. Ол дегеніміз, хлорат түзілуінің химиялық реакциясын жылдамдатады, электролизердегі кернеуді төмендетеді, электролиттегі кернеу төмендеген соң энергия шығыны азаяды және катодтағы сутектің кернеуі де төмендейді [9].

Әдебиет мәліметтерін қорытындылай келе, хлораттарды электрхимиялық жолмен өндіру әдістерді химиялық әдіспен алу жолдарымен салыстырғанда бірқатар артықшылықтарға ие болғандықтан, кальций хлоратын электрохимиялық әдіспен алу тиімді екені анықталды. Кальций хлоратын синтездеу анодтық материалға тікелей байланысты. Хлораттардың жоғарыда келтірілген жағдайларда ток бойынша шығымы графитті анодтарды қолданғанда — 83–85 %-ды және аз тозғыш анодтарды қолданғанда 94–96 %-ды құрайды. Ток бойынша хлораттың шығымы жоғары, ал шығыны аз болу үшін анод ретінде рутений немесе кобальт оксидтерімен қапталған титан электроды, ал катод ретінде хромды қабатпен қапталған болат электродын қолдану тиімді.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Якименко Л.М. Производство хлора, каустической соды и неорганических хлорпродуктов. — М.: Химия, 1974. — 600 с.
- 2 Искандаров Т.И., Махматхонов М.М., Рахмон-Заде, Искандарова Г.Т. Патент UZ № 1А 2009 0300. Состав для дефолиации хлопчатника // Официальный бюлл. — 2011. — № 4. — С. 9–10.
- 3 Усманов С., Закиров Б.С., Исабаев З. и др. Дефолиантный состав. Патент Республики Узбекистан № 343. 23.12.1993.
- 4 Томилова А.П. Прикладная электрохимия. — М.: Химия, 1984. — 520 с.
- 5 Кульский Л.А., Слипченко А.В., Мацкевич Е.С. Получение гипохлорита натрия на магнетитовом аноде при электролизе разбавленных растворов // Химия и технология воды. — 1988. — Т. 10, № 3. — С. 219–221.
- 6 Зарецкий С.А., Сучков В.Н., Животинский П.Б. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока. — М.: Высш. шк., 1980. — 423 с.
- 7 Слипченко А.В., Максимов В.В., Кульский Л.А. Современные малоизнашиваемые аноды и перспективы развития электрохимических технологий водоподготовки // Химия и технология воды. — 1993. — Т. 15, № 3. — С. 180–231.
- 8 Жук А.П. и др. Малоизнашивающиеся аноды и применение их в электрохимических процессах // Тезисы докл. Всесоюз. сов. — М.: ЦПНХО им. Д.И. Менделеева, 1984. — С. 26, 61–76.
- 9 Якименко Л.М., Серышев Г.А. Электрохимический синтез неорганических соединений. — М.: Химия, 1984. — 160 с.

А.К. Амирбекова, Г.Н. Жылысбаева

Синтез хлората кальция

В статье приведен электрохимический метод синтеза хлоратов. Электролизом растворов хлористого кальция можно по аналогии с производством хлората натрия получать хлорат-хлорид кальциевые растворы с высоким соотношением хлората и хлорида. Также рассмотрен процесс образования хлоратов химическим и электрохимическим механизмом.

A.K. Amirbekova, G.N. Zhylysbayeva

Synthesis of calcium chlorate

The article provides an electrochemical method for the synthesis of chlorate. Electrolytic solutions of calcium chloride, can obtain solutions with the production by analogy of sodium chlorate to calcium chlorate-chloride with a high ratio of chloride and chlorate. Also discussed the formation of chlorate chemical and electrochemical mechanisms.

References

- 1 Yakimenko L.M. *The production of chlorine, caustic soda and inorganic chlorine products*, Moscow: Khimiya, 1974, 600 p.
- 2 Iskandarov T.I., Mahmathanov M.M., Rahmon-Zade, Iskandarova G.T. *Patent UZ № 1A 2009 0300. Composition for defoliation of cotton*, Official Bull., 2011, 4. p. 9–10.
- 3 Usmanov S., Zakirov B.S., Isabaev Z. et al. *Defoliant composition*, Patent Republic of Uzbekistan № 343. 23.12.1993.
- 4 Tomilova A.P. *Applied electrochemistry*, Moscow: Khimiya, 1984, 520 p.
- 5 Kul'skiy L.A., Slipchenko A.V., Matskevich E.S. *Chemistry and technology of water*, 1988, 10, 3. p. 219–221.
- 6 Zaretskiy S.A., Suchkov V.N., Zivotinskiy P.B. *Electrochemical technology of inorganic substances and chemical current sources*, Moscow: Vysshaya shkola, 1980, 423 p.
- 7 Slipchenko A.V., Maksimov V.V., Kul'skiy L.A. *Chemistry and technology of water*, 1993, 15, 3, p. 180–231.
- 8 Zhuk A.P. et al. *Proc. rep. Union Conference*, Moscow: D.I. Mendeleev's CPNHO, 1984, p. 26, 61–76.
- 9 Yakimenko L.M., Seryshev G.A. *Electrochemical synthesis of inorganic compounds*, Moscow: Khimiya, 1984, 160 p.

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ INFORMATION ABOUT AUTHORS

- Abaidil'din, T.K.** — Master student, Ye.A. Buketov Karaganda State University.
- Aitkenova, A.A.** — Teacher of Medical biophysics and informatics department, Karaganda State Medical University.
- Akzhunusova, I.K.** — Research associate, Kazakh scientific-research veterinary institute, Almaty.
- Amerkhanova, Sh.K.** — Professor of Physical and analytical chemistry department, Doctor of chemical sciences, Professor, Ye.A. Buketov Karaganda State University.
- Amirbekova, A.K.** — Master student, Kh.A. Yassawi International Turkish-Kazakh University, Turkestan.
- Baiknova, G.G.** — Doctor of chemical sciences, Associate professor, Head of Ecology and evaluation department, Karaganda Economical University of Kazapotrebsouz.
- Bazarbaev, M.** — Doctor of veterinary sciences, Assistant professor, Senior research associate, Kazakh scientific-research veterinary institute, Almaty.
- Dyusenov, S.M.** — Candidate of veterinary sciences, Head of the branch of «Karaganda SRVS», Kazakh scientific-research veterinary institute, Almaty.
- Gemejiyeva, N.G.** — Doctor of biological sciences, Supervisor of Plant resource laboratory, Institute of Botany and Fitointruduction, Almaty.
- Kamieva, G.S.** — Senior lecturer, Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty.
- Karzhaubekova, Zh.Zh.** — Candidate of chemical sciences, Senior researcher, Plant resource laboratory, Institute of Botany and Fitointruduction, Almaty.
- Kutzanova, K.Zh.** — Associate professor of Physical and analytical chemistry department, Candidate of chemical sciences, Ye.A. Buketov Karaganda State University.
- Kurmanova, A.F.** — Associate Professor of Physical and analytical chemistry department, Candidate of chemical sciences, Ye.A. Buketov Karaganda State University.
- Kumakov, F.Ye.** — Student, Ye.A. Buketov Karaganda State University.
- Kobelkova, M.N.** — Master student, Ye.A. Buketov Karaganda State University.
- Lazareva, Ye.S.** — Master student, Ye.A. Buketov Karaganda State University.
- Makin, B.K.** — Master student, Ye.A. Buketov Karaganda State University.
- Masalimov, A.S.** — Professor of Physical and analytical chemistry department, Doctor of chemical sciences, Ye.A. Buketov Karaganda State University.
- Minaeva, Ye.V.** — Associate professor of Chair of organic chemistry and polymers, Candidate of chemical sciences, Ye.A. Buketov Karaganda State University.
- Nikolskiy, S.N.** — Professor of Physical and analytical chemistry department, Doctor of chemical sciences, Ye.A. Buketov Karaganda State University.
- Omasheva, A.V.** — Lecturer of Chair of Organic Chemistry and Polymers, Candidate of chemical sciences, Ye.A. Buketov Karaganda State University.
- Pustolaikina, I.A.** — Associate professor of Physical and analytical chemistry department, Candidate of chemical sciences, Ye.A. Buketov Karaganda State University.
- Rachimzhanova, A.S.** — Master student, Ye.A. Buketov Karaganda State University.
- Rustembekov, K.T.** — Doctor of chemical sciences, Professor, Ye.A. Buketov Karaganda State University.

- Salkeeva, L.K.** — Head of Chair of Organic Chemistry and Polymers, Professor, Doctor of chemical sciences, Ye.A. Buketov Karaganda State University.
- Sadikova, D.R.** — Research Associate, Kazakh scientific-research veterinary institute, Almaty.
- Sagimbayeva, A.E.** — Senior lecturer, Candidate of chemical sciences, Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty.
- Shaiymbetova, A.K.** — Candidate of veterinary sciences, Head of Bacteriology department, Kazakh scientific-research veterinary institute, Almaty.
- Shlyapov, R.M.** — Associate professor of Chemical Engineering and Petroleum Chemistry Department, Candidate of chemical sciences, Ye.A. Buketov Karaganda State University.
- Stoev, M.** — Doctor of chemical sciences, Associate professor, South-West University «Neofit Rilski», Blagoevgrad, Bulgaria.
- Sugralina, L.M.** — Professor of Chair of organic chemistry and polymers, Associated professor, Candidate of chemical sciences, Ye.A. Buketov Karaganda State University.
- Taishibekova, Ye.K.** — Teacher of Chair of organic chemistry and polymers, Ye.A. Buketov Karaganda State University.
- Tatibayeva, M.S.** — Master student, the University of Manchester, United Kingdom.
- Toibek, A.A.** — Master student, Ye.A. Buketov Karaganda State University.
- Tur, A.A.** — Teacher of Physical and analytical chemistry department, Ye.A. Buketov Karaganda State University.
- Uali, A.S.** — Associate professor of Chemical engineering and petroleum chemistry department, Candidate of chemical sciences, Ye.A. Buketov Karaganda State University.
- Xintai Su** — Dr. PhD, Associate Professor Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals, Ministry of Education & Xinjiang Uyghur Autonomous Region, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang, China.
- Zhakina, A. Kh.** — Candidate of chemical sciences, Associate professor, Head of Laboratory «Polymer Chemistry», Kazakh scientific-research veterinary institute, Almaty.
- Zhaksibayeva, Zh.M.** — Senior lecturer, Candidate of chemical sciences, Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty.
- Zhylysbayeva, G.N.** — Associate Professor, Candidate of technical sciences, Kh.A. Yassawi International Turkish-Kazakh University, Turkestan.
- Zhumagalieva, Zh.Zh.** — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Ye.A. Buketov Karaganda State University.

**2016 жылғы «Қарағанды университетінің хабаршысында»
жарияланған мақалалардың көрсеткіші.
«Химия» сериясы**

№ б.

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Әмірбекова А.К., Жылысбаева Г.Н. Кальций хлоратын синтездеу.....	4	60
Рүстембеков К.Т., Лазарева Е.С. НоСаТеО4,5 теллуриі: синтезі және рентгенографиялық сипаттамалары.....	4	55
Рүстембеков К.Т., Тойбек А.А., Стоев М. Диспрозий қос теллуриітерінiң синтезі, кристаллохимиясы және құрылысы.....	4	49

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Базарбаев М., Жакина А.Х., Байкенова Г.Г., Шайымбетова А.К., Дюсенов С.М., Айткенова А.А., Акжунусова И.К., Садиқова Д.Р. 2-(2-Гидроксibenзоил)-S-3-(пиперидин-1-ил)-пропионилгидразинодитиокарбамат және N-(2-(2-гидроксibenзоил)-гидразино-1-карбонотионил)-метакриламид химиялық қоспаларын синтездеу және олардың микобактериялардың әр түрлі штамдарына қарсы туберкулоустатистикалық пәрменділігі.....	3	28
Буркеев М.Ж., Кройтер Й., Тажбаев Е.М., Жапарова Л.Ж., Жумағалиева Т.С., Кажмуратова А.Т., Муханова Д.А. Сарысулы альбумин негізінде қатерлі ісікке қарсы «Арглабин» препаратының жаңа үлгілері.....	3	45
Буркеева Г.К., Ван Херк А.М., Тажбаев Е.М., Буркеев М.Ж., Жумағалиева Т.С. Жоғары айналу дәрежесіндегі полиэтиленгликольмалеинаттың акриламидпен радикалды сополимерленудің константалары мен параметрлері.....	2	23
Важев В.В., Губенко М.А., Важева Н.В., Ергалиева Э.М. Химиялық қосылыстардың ісік ауруларына қарсы белсенділігін QSAR әдісімен болжау.....	3	34
Важев В.В., Губенко М.А., Важева Н.В., Ергалиева Э.М., Самсонок Е.А. Органикалық қосылыстардың <i>Tetrahymena pyriformis</i> үшін улылығын QSAR әдісімен бағалау.....	3	39
Жакина А.Х., Байкенова Г.Г., Базарбаев М., Шайымбетова А.К., Дюсенов С.М., Айткенова А.А., Акжунусова И.К., Садиқова Д.Р. N-3-(2-(2-гидроксibenзоил) гидразинил)-3-(оксопропил)-изоникотиногидразид және 3-(2-(2-гидроксibenзоил)-гидразинил)-пропионил-(морфолин-4)-дитиокарбамат химиялық қоспаларын синтездеу және олардың туберкулоустатикалық белсенділігі.....	4	8
Ишмиев И.И., Алдангурова А.У., Халиқова З.С., Алдабергенова С.К., Фомин В.Н., Дик А.В., Батков П.А. Полиэтиленнің төмен температуралы пиролизі.....	1	16
Кенжетәева С.О., Әбдығалымова С.Ш. Карбон қышқылының алкилгидразидтері негізіндегі органикалық реагенттермен мыс иондарын селективті экстракциялауды зерттеу.....	2	14
Ковалева А.К., Буркеев М.Ж., Негим Э.-С.М., Тажбаев Е.М., Жумағалиева Т.С., Буркеева Г.К., Төленді Ж.А. Полипропиленгликольмалеинатфталат пен метакрил қышқылының радикалды сополимеризациясын зерттеу.....	3	22
Қаржаубекова Ж.Ж., Гемеджиева Н.Г. Оңтүстік Балқаштың <i>Rheum tataricum</i> L. тұқымдасының элементтік, амин және май қышқылдарының құрамын зерттеу.....	4	21
Мұсабаева Б.Х., Құдайбергенов С.Е., Оразжанова Л.К., Иминова Д.Е., Баяхметова Б.Б. Метакрил қышқылы, диметиламиноэтилметакрилат және акриламид негізіндегі криогельдердің микроқұрылымын, ісіну дәрежесі және динамикасын анықтау.....	3	8
Мұсабаева Б.Х., Слямова М.М., Оразжанова Л.К., Арипжанова З.Ж., Мұрзағұлова К.Б. Туберкулезге қарсы препараттарды геллан және полиэлектролитті мультиқабаттармен капсулдеу мүмкіндігін зерттеу.....	1	20
Нұркенов О.А., Газалиев А.М., Фазылов С.Д., Аринова А.Е., Сейілханов Т.М., Кәріпова Г.Ж., Кәбіева С.К., Бәкібаев А.А., Тәкібаева А.Т., Воронова О.А., Плотников Е.В. 4-(2-Изоникотиноилгидразинил)-4-оксобутан қышқылының синтезі, құрылымы және антиоксиданттық белсенділігі.....	3	16

<i>Нұркенов О.А., Ғазалиев А.М., Сейлханов Т.М., Фазылов С.Д., Тәжібаева А.Т., Кәбиева С.К., Сәтбаева Ж.Б., Қулаков И.В.</i> 2-(1-Винил-3-метил-1,2-бутадиенил)-3,4-диметил-5-фенил-2-оксо-1,3,2-оксазафосфоланның синтезі, құрылымы және ісікке қарсы белсенділігі	2	8
<i>Рахимберлинова Ж.Б., Кабиева С.К., Такибаева А.Т., Кездикбаева А.Т., Хинтай Су.</i> Синтетикалық полифункционалды иониттер.....	2	28
<i>Сәлкеева Л.К., Тайшибекова Е.К., Минаева Е.В., Сугралина Л.М., Макин Б.К., Абайдильдин Т.С., Омашева А.В., Қумаков Ф.Е.</i> Полифункционалды гликолурил туындылары синтезі және зерттеуі	4	14
<i>Сугралина Л.М., Рожковой И.Е., Сәлкеева Л.К., Тайшибекова Е.К., Омашева А.В.</i> Бициклді бисмочевина туындылары, гексаметилендиизоцианат және адипин қышқылының негізіндегі полиуретандар.....	2	18
<i>Сүлеймен Е.М., Ибатаев Ж.А., Искакова Ж.Б., Иимуратова М.Ю., Мартинс К.Э.Г. Achillea micrantha</i> эфир майының компоненттік құрамы және оның биологиялық белсенділігі.....	1	8
<i>Тажбаев Е.М., Қажмұратова А.Т., Жұмағалиева Т.С., Төленді Ж.А., Қожабекова Г.У.</i> Металл нанобөлшектерін иммобилизациялау үшін полиэфир шайырлары негізінде полимерлік матрицаларды алу.....	3	55

ФИЗИКАЛЫҚ ЖӘНЕ АНАЛИТИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Абжалов Б.С., Абдивалиев Р.Т.</i> Висмуттың еруін тұз қышқылының сулы ерітінділерінде симметриялы емес айнымалы токпен поляризациялау арқылы зерттеу	2	40
<i>Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Уали А.С., Татибаева М.С.</i> Кадмий (II), қорғасын (II) және сынап (I, II) иондарын түрлендірілген ағаш сорбентіндегі адсорбциясы арқылы шоғырландыру	4	38
<i>Атчабарова А.А., Токпаев Р.Р., Кабулов А.Т., Нечипуренко С.В., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К.</i> Жаңа көміртек құрамды материалдар негізінде электрхимиялық процестерге арналған электродтарды дайындау	3	66
<i>Бекенова Г.С., Бағшов Ә.Б.</i> Никель қалдықтарының калий сульфаты ерітіндісінде айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеттері	3	61
<i>Кутжанова К.Ж., Курманова А.Ф., Пустолайкина И.А., Ксинтай Су.</i> Аминсірке қышқылының циклді димерлерін квантты-химиялық зерттеу.....	4	33
<i>Қажикенова А.Ш., Шалабаев Ж.Б., Әлібиев Д.Б.</i> Кластерлердің байланысқан деңгейін ескергендегі сұйық галлийдің тұтқырлығы.....	2	44
<i>Қасенов Б.Қ., Әмерханова Ш.К., Туртубаева М.О., Қасенова Ш.Б., Николов Р.Н.</i> $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$ (M^{II} — Mg, Ca, Sr, Ba) жаңа кобальт-манганиттерінің синтезі, рентгенографиялық зерттеуі және электроаналитикалық сипаттамалары	2	55
<i>Масалимов А.С., Кобелькова М.Н., Рахимжанова А.С., Тур А.А., Пустолайкина И.А., Никольский С.Н.</i> Квантты-химиялық әдістермен кішігірім молекулалардың қышқыл-негіздік қасиеттерін зерттеу	4	27
<i>Нариманова А.Е., Ниязбекова А.Б., Акатьев Н.В., Шакиров Т.А., Аймурзина Н.Х.</i> Циклофосфат металл жүйесіндегі комплекс түзуді физика-химиялық әдіспен зерттеу	2	48
<i>Сағымбаева А.Е., Жақсибаева Ж.М., Камиева Г.С., Жұмағалиева Ж.Ж.</i> Электрод материалының композиттің электркаталитикалық белсенділігіне әсері	4	44
<i>Сақыпова З.Б., Жапарқұлова Қ.А., Ибрагимова Л.Н., Қаманова М.К.</i> Бунге зизифора эфир майындағы пулегонның сандық анықтау әдістемесін әзірлеу және оның валидациялық бағасы	2	61
<i>Троеглазова А.В., Аубакирова Р.А., Маслов В.В.</i> Мыс концентратындағы кобальты спектрофотометриялық анықтаудың жақсартылған әдістемесі	2	34

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ МҰНАЙ ХИМИЯСЫ

<i>Алтынбекова М.О., Толешова З.У.</i> Топырақтағы химиялық элементтердің алма ағашының өсуіне әсері.....	1	54
<i>Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Курбаналиев Н.М., Бакытбекова А.Ж.</i> Мыс-қорғасынды кен үлгілеріне натрий олеаты мен сульфидрильді қоспалар жинағыштарының сорбциялық қасиеттерін бағалау	1	49

<i>Дюсекенов А.М., Байкенов М.И., Рапиков А.Р., Богжанова Ж.Б., Ахметкәрімова Ж.С., Молдахметов Ж.Х.</i> Біріншілік тас көмір шайырының гидрогенизациясына факторлардың әсері.....	1	40
<i>Елемесова М.М., Сергазина М.М., Алимжанова М.Б.</i> Мұнайдың компоненттік құрамын хроматографиялық әдістермен анықтау: шолу.....	2	76
<i>Копылов Н.И., Каминский Ю.Д.</i> Құрамды әдіс арқылы «Тувакобалт» комбинатының аралық өнімнен күшәланы шығару.....	1	60
<i>Копылов Н.И., Каминский Ю.Д.</i> «Тувакобалт» комбинатының аралық өнімдерінің сульфодизирлеп күйдірілуі.....	1	65
<i>Козловский А.Л.</i> Фазалық құрамын өзгерту арқылы Fe/Co нанотүтікшелер сипаттарын түрлендіру ..	3	78
<i>Корольков И.В.</i> Полиэтилентерефталаттың тректік мембранасын тотықтыру арқылы түрлендіру және тотыққан бетті тұрақтылыққа зерттеу.....	1	25
<i>Қайырбеков Ж.Қ., Мылтықбаева Ж.Қ., Мұқталы Д.</i> Дизель отынын сутек асқын тотығы қатысында тотықтыру арқылы күкіртсіздендіру	2	67
<i>Нулахонг А., Мо Вэнлонг, Ма Фэн-Юнь, Алдабергеннова С.</i> Au/HZSM-5 катализатордың сипаттамасы мен дайындалуы және оны CH ₄ адсорбциясында қолдану.....	3	72
<i>Шау Ен, Жу Сишун, Ю Шини, Жен Лили, Байкенов М.И., Татеева А.Б., Бүләш Ж., Кокжасалова Б.З., Рахимжанова Н.Ж., Каримова А.Б.</i> Наомаху көмір өндіру фракциясының сипаттамаларын зерттеу.....	1	34
<i>Шау Ен, Жу Сишун, Ю Шини, Жен Лили, Байкенов М.И., Татеева А.Б., Бүләш Ж., Оразова Н.А., Рахимжанова Н.Ж., Балтабаева А.Б.</i> Каталитикалық және мезокеуекті белсендірілген көмірдің алдын ала тотығу қасиетін зерттеу.....	1	45
<i>Ширкеева А.Д., Зайнуллина А.Ш.</i> Еуро-2 және Еуро-5 отын сыныбының салыстырмалы талдауы	2	72
<i>Юсупова Д.К., Нүрділлаева Р.Н.</i> Ақаба суларды мұнай өнімдерінен тазартуда адсорбциялық әдісті қолдану	1	71

ХИМИЯНЫ ОҚЫТУ ӘДІСТЕМЕСІ

<i>Кокибасова Г.Т., Серикова К.К., Абишева М.М.</i> Химия оқыту үрдісінде білім алушылардың сыни тұрғыдан ойлауын қалыптастыру	2	89
<i>Қобланова О.Н., Сахова Г.С., Абдуразова П.А.</i> Химия оқулықтарының мазмұнын өзара белсенді оқытуға сай құрылымдаудың ролі	2	95
<i>Сәдуақасқызы К., Кокибасова Г.Т.</i> Тотығу-тотықсыздану реакцияларын оқыту кезінде оқушылардың логикалық ойлау қабілетін жетілдіру	3	86

**Указатель статей, опубликованных
в «Вестнике Карагандинского университета» в 2016 году.
Серия «Химия»**

	№	с.
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ		
<i>Амирбекова А.К., Жылысбаева Г.Н.</i> Синтез хлората кальция	4	60
<i>Рустембеков К.Т., Лазарева Е.С.</i> Теллурид $\text{NoCaTeO}_{4,5}$: синтез и рентгенографические характеристики	4	55
<i>Рустембеков К.Т., Тойбек А.А., Стоев М.</i> Синтез, кристаллохимия и строение двойных теллуридов диспрозия.....	4	49
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ		
<i>Базарбаев М., Жакина А.Х., Байкенова Г.Г., Шайымбетова А.К., Дюсенов С.М., Айткенова А.А., Акжунусова И.К., Садилова Д.Р.</i> Синтез и туберкулостатическая активность 2-(2-гидроксibenzoил)-S-3-(пиперидин-1-ил)-пропионилгидразинодитиокарбамата и N-(2-(2-гидроксibenzoил)-гидразино-1-карбонотионил)-метакриламида.....	3	28
<i>Буркеев М.Ж., Кройтер Й., Тажбаев Е.М., Жапарова Л.Ж., Жумагалиева Т.С., Кажмуратова А.Т., Муханова Д.А.</i> Новые формы противоопухолевого препарата «Арглабин» на основе сывороточного альбумина	3	45
<i>Буркеева Г.К., Ван Херк А.М., Тажбаев Е.М., Буркеев М.Ж., Жумагалиева Т.С.</i> Константы и параметры радикальной сополимеризации полиэтиленгликольмалеината с акриламидом при высоких степенях превращения	2	23
<i>Важев В.В., Губенко М.А., Важева Н.В., Ергалиева Э.М.</i> Прогнозирование противоопухолевой активности химических соединений методом QSAR.....	3	34
<i>Важев В.В., Губенко М.А., Важева Н.В., Ергалиева Э.М., Самсонок Е.А.</i> Оценка токсичности органических соединений для <i>Tetrahymena pyriformis</i> методом QSAR.....	3	39
<i>Жакина А.Х., Байкенова Г.Г., Базарбаев М., Шайымбетова А.К., Дюсенов С.М., Айткенова А.А., Акжунусова И.К., Садилова Д.Р.</i> Синтез и туберкулостатическая активность N-3-(2-(2-гидроксibenzoил) гидразинил)-3-(оксopропил)-изоникотиногидразида и 3-(2-(2-гидроксibenzoил)-гидразинил)-пропионил-(морфолин-4)-дитиокарбамата.....	4	8
<i>Ишимиев И.И., Алдангурова А.У., Халикова З.С., Алдабергенцова С.К., Фомин В.Н., Дик А.В., Батков П.А.</i> Низкотемпературный пиролиз полиэтилена	1	16
<i>Каржаубекова Ж.Ж., Гемеджиева Н.Г.</i> Элементный, amino- и жирнокислотный состав <i>Rheum tataricum</i> L. из Южного Прибалхашья.....	4	21
<i>Кенжетаяева С.О., Абдыгалимова С.Ш.</i> Исследование селективной экстракции ионов меди органическими реагентами на основе алкилгидразидов карбоновой кислоты	2	14
<i>Ковалева А.К., Буркеев М.Ж., Негим Э.-С.М., Тажбаев Е.М., Жумагалиева Т.С., Буркеева Г.К., Толенди Ж.А.</i> Исследование реакции радикальной сополимеризации полипропиленгликольмалеинатфталата с метакриловой кислотой	3	22
<i>Мусабаева Б.Х., Кудайбергенов С.Е., Оразжанова Л.К., Иминова Д.Е., Баяхметова Б.Б.</i> Определение микроструктуры, степени и динамики набухания криогелей на основе метакриловой кислоты, диметиламиноэтилметакрилата и акриламида.....	3	8
<i>Мусабаева Б.Х., Слямова М.М., Оразжанова Л.К., Арипжанова З.Ж., Мурзагулова К.Б.</i> Изучение возможности капсулирования противотуберкулезных препаратов с помощью геллана и полиэлектролитных мультислоев.....	1	20
<i>Нуркенов О.А., Газалиев А.М., Сейлханов Т.М., Фазылов С.Д., Такибаева А.Т., Кабиева С.К., Сатпаева Ж.Б., Кулаков И.В.</i> Синтез, строение и противоопухолевая активность 2-(1-винил-3-метил-1,2-бутадиенил)-3,4-диметил-5-фенил-2-оксо-1,3,2-оксазафосфолана	2	8
<i>Нуркенов О.А., Газалиев А.М., Фазылов С.Д., Аринова А.Е., Сейлханов Т.М., Карипова Г.Ж., Кабиева С.К., Бакибаев А.А., Такибаева А.Т., Воронова О.А., Плотников Е.В.</i> Синтез, строение и антиоксидантная активность 4-(2-изоникотиноилгидразинил)-4-оксобутановой кислоты.....	3	16
<i>Рахимберлинова Ж.Б., Кабиева С.К., Такибаева А.Т., Кездикбаева А.Т., Хинтай Су.</i> Синтетические полифункциональные иониты	2	28

<i>Салькеева Л.К., Тайшибекова Е.К., Минаева Е.В., Сугралина Л.М., Макин Б.К., Абайдильдин Т.С., Омашева А.В., Кумаков Ф.Е.</i> Синтез и исследование полифункциональных производных гликолурилы	4	14
<i>Сугралина Л.М., Рожковой И.Е., Салькеева Л.К., Тайшибекова Е.К., Омашева А.В.</i> Полиуретаны на основе производных бициклических бисмочевин, гексаметилендиизоцианата и адипиновой кислоты	2	18
<i>Сулеймен Е.М., Ибатаев Ж.А., Искакова Ж.Б., Иимуратова М.Ю., Мартинс К.Э.Г.</i> Компонентный состав эфирного масла <i>Achillea micrantha</i> и его биологическая активность	1	8
<i>Тажбаев Е.М., Кажмуратова А.Т., Жумагалиева Т.С., Толенди Ж.А., Кожбабекова Г.У.</i> Получение полимерной матрицы на основе полиэфирных смол для иммобилизации наночастиц металлов	3	55

ФИЗИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Абжалов Б.С., Абдивалиев Р.Т.</i> Исследование растворения висмута в водных растворах соляной кислоты при поляризации несимметричным переменным током	2	40
<i>Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Уали А.С., Татибаева М.С.</i> Концентрирование ионов кадмия (II), свинца (II) и ртути (I, II) путем адсорбции на модифицированном древесном сорбенте	4	38
<i>Атчабарова А.А., Токпаев Р.Р., Кабулов А.Т., Нечипуренко С.В., Ефремов С.А., Наурызбаев М.К.</i> Разработка электродов для электрохимических процессов на основе новых углеродсодержащих материалов	3	66
<i>Бекенова Г.С., Баешов А.Б.</i> Электрохимическое поведение никелевых отходов при поляризации переменным током в растворе сульфата калия	3	61
<i>Кажикенова А.Ш., Шалабаев Ж.Б., Алибиев Д.Б.</i> Вязкость жидкого галлия с учетом ассоциации кластеров	2	44
<i>Касенов Б.К., Амерханова Ш.К., Туртубаева М.О., Касенова Ш.Б., Николов Р.Н.</i> Синтез, рентгенографическое исследование и электроаналитические свойства кобальто-манганитов $LaM_2^{II}CoMnO_6$ ($M^{II} — Mg, Ca, Sr, Ba$)	2	55
<i>Кутжанова К.Ж., Курманова А.Ф., Пустолайкина И.А., Ксинтай Су.</i> Квантово-химическое изучение циклических димеров аминокислоты	4	33
<i>Масалимов А.С., Кобелькова М.Н., Рахимжанова А.С., Тур А.А., Пустолайкина И.А., Никольский С.Н.</i> Исследование кислотно-основных свойств некоторых небольших молекул квантово-химическими методами	4	27
<i>Нариманова А.Е., Ниязбекова А.Б., Акатьев Н.В., Шакиров Т.А., Аймурзина Н.Х.</i> Исследование комплексообразования в системах циклофосфат – металл физико-химическими методами	2	48
<i>Сагимбаева А.Е., Жаксибаева Ж.М., Камиева Г.С., Жумагалиева Ж.Ж.</i> Выбор оптимальных способов приготовления композитных электродов и изучение их физико-химических свойств	4	44
<i>Сакипова З.Б., Жапаркулова К.А., Ибрагимова Л.Н., Каманова М.К.</i> Разработка и валидационная оценка методики количественного определения пулегона в эфирном масле зизифоры Бунге	2	61
<i>Троеглазова А.В., Аубакирова Р.А., Маслов В.В.</i> Усовершенствованная методика спектрофотометрического определения кобальта в медных концентратах	2	34

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И НЕФТЕХИМИЯ

<i>Алтынбекова М.О., Толешова З.У.</i> Влияние химических элементов почвы на продуктивность плодоношения яблони	1	54
<i>Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Курбаналиев Н.М., Бакытбекова А.Ж.</i> Оценка сорбционных свойств смеси олеата натрия и сульфгидрильных собирателей на образцах медно-свинцовой руды	1	49
<i>Дюсекенов А.М., Байкенов М.И., Рапиков А.Р., Богжанова Ж.Б., Ахметкаримова Ж.С., Мулдахметов Ж.Х.</i> Факторы, влияющие на гидрогенизацию первичной каменноугольной смолы	1	40
<i>Елемесова М.М., Сергазина М.М., Алимжанова М.Б.</i> Определение компонентного состава нефти хроматографическими методами: обзор	2	76
<i>Копылов Н.И., Каминский Ю.Д.</i> Вывод мышьяка из отвалов комбината «Тувакобальт» комбинированным способом	1	60

<i>Копылов Н.И., Каминский Ю.Д.</i> Сульфидизирующий обжиг отвальных промпродуктов комбината «Тувакобальт».....	1	65
<i>Каирбеков Ж.К., Мылтыкбаева Ж.К., Мукталы Д.</i> Окислительное обессеривание дизельного топлива в присутствии пероксида водорода.....	2	67
<i>Козловский А.Л.</i> Модификация свойств Fe/Co нанотрубок путем изменения фазового состава.....	3	78
<i>Корольков И.В.</i> Окислительная модификация трековых мембран на основе полиэтилентерефталата и исследование устойчивости окисленной поверхности.....	1	25
<i>Нулахонг А., Мо Вэнлонг, Ма Фэн-Юнь, Алдабергенова С.</i> Приготовление и характеристика катализатора Au/HZSM-5 и его применение для адсорбции CH ₄	3	72
<i>Шау Ен, Жу Сишун, Ю Шини, Жен Лили, Байкенов М.И., Татеева А.Б., Булаш Ж., Кокжалова Б.З., Рахимжанова Н.Ж., Каримова А.Б.</i> Исследование переработки фракции угля Наомаху.....	1	34
<i>Шау Ен, Жу Сишун, Ю Шини, Жен Лили, Байкенов М.И., Татеева А.Б., Ж.Булаш, Оразова Н.А., Рахимжанова Н.Ж., Балтабаева А.Б.</i> Изучение свойств предварительного окисления каталитического и мезопористого активированного угля.....	1	45
<i>Ширкеева А.Д., Зайнуллина А.Ш.</i> Сравнительный анализ топлива класса Евро-2 и Евро-5.....	2	72
<i>Юсупова Д.К., Нурдиллаева Р.Н.</i> Применение адсорбционного способа очистки сточных вод от нефтепродуктов.....	1	71

МЕТОДИКА ПРЕПОДАВАНИЯ ХИМИИ

<i>Кобланова О.Н., Сахова Г.С., Абдуразова П.А.</i> Роль структурирования содержания учебников по химии для интерактивного метода обучения.....	2	95
<i>Кокибасова Г.Т., Серикова К.К., Абишева М.М.</i> Формирование критического мышления учащихся в процессе обучения химии.....	2	89
<i>Садуакаскызы К., Кокибасова Г.Т.</i> Развитие логического мышления учеников при обучении окислительно-восстановительных реакций.....	3	86

**Index of articles published in
«Bulletin of the Karaganda University» in 2016.
«Chemistry» Series**

	№	p.
INORGANIC CHEMISTRY		
<i>Amirbekova A.K., Zhylysbayeva G.N.</i> Synthesis of calcium chlorate	4	60
<i>Rustembekov K.T., Lazareva Ye.S.</i> Tellurite $\text{HoCaTeO}_{4.5}$: Synthesis and Radiographic Characteristics	4	55
<i>Rustembekov K.T., Toibek A.A., Stoev M.</i> Synthesis, crystal chemistry and the structure of the double dysprosium tellurites.....	4	49
ORGANIC CHEMISTRY		
<i>Bazarbaev M., Zhakina A.Kh., Baikenova G.G., Shaiymbetova A.K., Dyusenov S.M., Aitkenova A.A., Akzhumusova I.K., Sadikova D.R.</i> Synthesis and tuberculostatic activity 2-(2-hydroxybenzoyl)-S-3-(piperidine-1-yl)-propionylhydrazinedithiocarbamates and N-(2-(2-hydroxybenzoyl)-hydrazine-1-carbonationyl)-methacrylamide	3	28
<i>Burkeev M.Zh., Kreuter J., Tazhbayev Ye.M., Zhaparova L.Zh., Zhumagalieva T.S., Kazhmuratova A.T., Muhanova D.A.</i> New forms of anticancer drugs «Arglabin» based on human serum albumin	3	45
<i>Burkeyeva G.K., Van Herk A.M., Tazhbayev Ye.M., Burkeev M.Zh., Zhumagaliyeva T.S.</i> Constants and parameters of radical copolymerization of polyethylene glycol maleate with acrylamide at high conversion degree.....	2	23
<i>Ishmiev I.I., Aldangurova A.U., Khalikova Z.S., Aldabergenova S.K., Fomin V.N., Dik A.V., Batkov P.A.</i> Low-temperature pyrolysis of polyethylene	1	16
<i>Karzhaubekova Zh.Zh., Gemejiyeva N.G.</i> The elements, amino- and fatty acids composition of <i>Rheum tataricum</i> L. from Southern Peri-Balkhash region.....	4	21
<i>Kenzhetayeva S.O., Abdygalimova S.Sh.</i> Investigation of selective extraction of copper ions by organic reagents based on dialkylhydrazides of carboxylic acid	2	14
<i>Kovaleva A.K., Burkeev M.Zh., Negim E.-S.M., Tazhbayev Ye.M., Zhumagalieva T.S., Burkeeva G.K., Tolendi Zh.A.</i> Research of the radical copolymerization of polyethelene glycol maleate phthalate with methacrylic acid.....	3	22
<i>Musabaeva B.Kh., Kudaibergenov S.E., Orazzhanova L.K., Iminova D.E., Bayakhmetova B.B.</i> Determination of the microstructure, the swelling degree and dynamics of cryogels based on methacrylic acid, dimethylaminoethylmethacrylate and acrylamide	3	8
<i>Mussabayeva B.Kh., Slyamova M.M., Orazzhanova L.K., Aripzhanova Z.Zh., Murzagulova K.B.</i> Study of possibilities of encapsulation of the antituberculous drugs by using of gellan and polyelectrolytic multilayers	1	20
<i>Nurkenov O.A., Gazaliev A.M., Seilkhanov T.M., Fazylov S.D., Takibayeva A.T., Kabieva S.K., Satpaeva Zh.B., Kulakov I.V.</i> Synthesis, structure and antitumor activity of 2-(1-vinyl-3-methyl-1,2-butadienyl)-3,4-dimethyl-5-phenyl-2-oxo-1,3,2-oxazaphospholane	2	8
<i>Nurkenov O.A., Gazaliev A.M., Fazylov S.D., Arinova A.E., Seilkhanov T.M., Karipova G.Zh., Kabieva S.K., Bakibaev A.A., Takibayeva A.T., Voronova O.A., Plotnikov E.V.</i> Synthesis, structure and antioxidant activity of 4-(2-isonicotinoylhydrazinyl)-4-oxobutanoic acid	3	16
<i>Rakhimberlinova Zh.B., Kabiyeva S.K., Takibayeva A.T., Kezdikbayeva A.T., Xintai Su.</i> Synthetic polyfunctional ionites	2	28
<i>Salkeeva L.K., Taishibekova Ye.K., Minaeva Ye.V., Sugralina L.M., Makin B.K., Abaidil'din T.S., Omasheva A.V., Kumakov F.E.</i> Synthesis and research of polyfunctional derivatives of glycouril	4	14
<i>Sugralina L.M., Rozhkovoy I.E., Salkeeva L.K., Taishibekova Ye.K., Omasheva A.V.</i> Polyurethanes based on derivatives of bicyclic bisureas, hexamethylenediisocyanate and adipic acid.....	2	18
<i>Suleimen Ye.M., Ibatayev Zh.A., Iskakova Zh.B., Ishmuratova M.Yu., Martins C.H.G.</i> Component composition of <i>Achillea micrantha</i> essential oil and its biological activity.....	1	8
<i>Tazhbayev Ye.M., Kazhmuratova A.T., Zhumagalieva T.S., Tolendi Zh.A., Kozhabekova G.U.</i> Creation of a polymeric matrix on the basis of polyester resins for an immobilization of metals nanoparticles.....	3	55

<i>Vazhev V.V., Gubenko M.A., Vazheva N.V., Ergalieva E.M., Samsonyuk E.A.</i> Estimation of the toxicity of organic compounds to <i>Tetrahymena pyriformis</i> by QSAR method.....	3	39
<i>Vazhev V.V., Gubenko M.A., Vazheva N.V., Ergaliyeva E.M.</i> Prediction of the antitumor activity of chemical compounds by QSAR	3	34
<i>Zhakina A.Kh., Baikenova G.G., Bazarbaev M., Shaiymbetova A.K., Dyusenov S.M., Aitkenova A.A., Akzhumusova I.K., Sadikova D.R.</i> Synthesis and tuberculostatic activity N-3-(2-(2-hydroxybenzoyl)hydrazinyl)- 3-(oxopropyl)-isonicotinehydrazide and 3-(2-(2-hydroxybenzoyl)-hydrazinyl)-propionyl-(morpholine-4)-dithiocarbamate	4	8

PHYSICAL AND ANALYTICAL CHEMISTRY

<i>Abzhalov B.S., Abdivaliev R.T.</i> Research of dissolution of bismuth in water solutions of hydrochloric acid at polarization by asymmetrical alternating current.....	2	40
<i>Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Uali A.S., Tatibayeva M.S.</i> The concentration of cadmium (II), lead (II) and mercury (I, II) ions by adsorption on the wood-modified sorbent.....	4	38
<i>Atchabarova A.A., Tokpayev R.R., Kabulov A.T., Nechipurenko S.V., Yefremov S.A., Nauryzbayev M.K.</i> Elaboration of electrodes for electrochemical processes based on new carbon-containing materials ...	3	66
<i>Bekenova G.S., Baeshov A.B.</i> Electrochemical conduct of nickel waste in the presence of polarization by alternating current in the potassium sulfate solution.....	3	61
<i>Kasenov B.K., Amerkhanova Sh.K., Turtubayeva M.O., Kasenova Sh.B., Nikolov R.N.</i> Synthesis, X-ray studies and electroanalytical properties of cobalt-manganite $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$ (M^{II} — Mg, Ca, Sr, Ba)	2	55
<i>Kazhikenova A.Sh., Shalabaev Zh.B., Alibiyev D.B.</i> Viscosity of liquid gallium taking into account association of clusters	2	44
<i>Kutzhanova K.Zh., Kurmanova A.F., Pustolaikina I.A., Xintai Su.</i> Quantum-chemical study of aminoacetic acid cyclic dimers	4	33
<i>Masalimov A.S., Kobelkova M.N., Rachimzhanova A.S., Tur A.A., Pustolaikina I.A., Nikolskiy S.N.</i> The investigations of acid-base properties of the several small molecules by quantum chemical methods .	4	27
<i>Narimanova A.E., Niyazbekova A.B., Akatev N.B., Shakirov T.A., Aimurzina N.H.</i> Researching complexation of cyclophosphate–metal systems by physico-chemical methods.....	2	48
<i>Sagimbayeva A.E., Zhaksibayeva Zh.M., Kamiyeva G.S., Zhumagalieva Zh.Zh.</i> Influence of a material of an electrode on electrocatalytic activity of a composite	4	44
<i>Sakipova Z.B., Zhaparkulova K.A., Ibragimova L.N., Kamanova M.K.</i> Development and validation evaluation of methods of quantitative determination of pulegone in the <i>Ziziphora bunge</i> essential oil ..	2	61
<i>Troeglazova A.V., Aubakirova R.A., Maslov V.V.</i> Improved method of spectrophotometric determination of cobalt in copper concentrates	2	34

CHEMICAL TECHNOLOGY AND OILCHEMISTRY

<i>Altynbekova M.O., Toleshova Z.U.</i> Influence of the soil chemical elements on productivity of apple tree fruiting	1	54
<i>Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Kurbanaliev N.M., Bakytbekova A.Zh.</i> Evaluation of sorption properties of «sodium oleate – sulfhydryl collectors» mixtures on copper-lead ore samples	1	49
<i>Dyusekenov A.M., Baikenov M.I., Rapikov A.R., Bogzhanova Zh.B., Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Zh.Kh.</i> The factors influencing hydrogenation of a primary coal tar	1	40
<i>Kairbekov Zh.K., Myltykbaeva Zh.K., Mukhtaly D.</i> Oxidative desulfurization of diesel fuel in the presence of hydrogen peroxide	2	67
<i>Kopylov N.I., Kaminsky Yu.D.</i> Output of arsenic from dumps of plant «Tuvakobalt» by combined method.	1	60
<i>Kopylov N.I., Kaminsky Yu.D.</i> Sulphatization roasting of dump industrial product of «Tuvacobalt» combine	1	65
<i>Korolkov I.V.</i> Modification of polyethyleneterephthalate track-etched membranes by oxidation and aging study of the oxidized surface	1	25
<i>Kozlovskiy A.L.</i> Modification of the properties of Fe/Co nanotubes by changing the phase composition	3	78
<i>Nulahong A., Wenlong Mo, Fengyun Ma, Aldabergenova S.</i> The preparation and characterization of Au/HZSM-5 catalyst and its application in CH_4 adsorption.....	3	72

<i>Qiao En, Zhou Qixiong, Yu Xinyi, Geng Lili, Baikenov M.I., Tateyeva A.B., Bulash Zh., Orazova N.A., Rakhimzhanova N.Zh., Baltabayeva A.B.</i> Research of pre-oxidation property of catalytic and mesoporous adsorbent coal.....	1	45
<i>Qiao En, Zhou Qixiong, Yu Xinyi, Geng Lili, Baikenov M.I., Tateyeva A.B., Bulash Zh., Kokzhalo-va B.Zh., Rakhimzhanova N.Zh., Karimova A.B.</i> Research of Naomaohu coal fraction processing.....	1	34
<i>Shirkeyeva A.D., Zainullina A.Sh.</i> Comparative analysis of fuel-class Euro-2 and Euro-5	2	72
<i>Yelemessova M.M., Sergazina M.M., Alimzhanova M.B.</i> Determination of component composition of petroleum by chromatographic methods of analysis: review	2	76
<i>Yusupova D.K., Nurdillayeva R.N.</i> Application of the absorption method in treatment of wastewater from oil products	1	71

METHODS OF TEACHING CHEMISTRY

<i>Koblanova O.N., Sakhova G.S., Abdurazova P.A.</i> The role of constructing of chemistry textbooks' contents according to an interactive teaching	2	95
<i>Kokibasova G.T., Serikova K.K., Abisheva M.M.</i> Formation of students' critical thinking in the process of teaching chemistry	2	89
<i>Saduakaskyzy K., Kokibasova G.T.</i> The development of logical thinking of students at training of redox reactions.....	3	86