

ISSN 1563-0331  
eISSN 2312-7554  
ИНДЕКС 75879; 25879

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТИ

**ҚазҰУ ХАБАРШЫСЫ**  
ХИМИЯ СЕРИЯСЫ

---

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ

**ВЕСТНИК КазНУ**  
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

---

**CHEMICAL BULLETIN**  
OF KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY

---

**№ 2(93)**

Алматы  
"Қазақ университеті"  
2019

Основан 22.04.1992 г.  
Регистрационное свидетельство № 766  
Выходит 4 раза в год

## ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР СЕРИИ «ВЕСТНИК КАЗНУ»

Академик Мутанов Галымкаир Мутанович  
ректор КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА «ВЕСТНИК КАЗНУ. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ»

### НАУЧНЫЙ РЕДАКТОР

Кенесов Булат Нурланович  
кандидат химических наук, профессор  
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан  
[bkenessov@cfhma.kz](mailto:bkenessov@cfhma.kz)

### ЗАМЕСТИТЕЛЬ НАУЧНОГО РЕДАКТОРА

Буркитбаев Мухамбеткали Мырзабаевич  
доктор химических наук, профессор  
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

### ОТВЕТСТВЕННЫЕ СЕКРЕТАРИ

Галеева Алина Кулбаевна  
кандидат химических наук  
Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан  
[editor@bulletin.chemistry.kz](mailto:editor@bulletin.chemistry.kz)

Адильбекова Акбота Оразбакеевна  
кандидат химических наук, доцент  
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

### НАУЧНЫЕ РЕДАКТОРЫ

Уракаев Фарит Хисамутдинович  
доктор химических наук, профессор  
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева  
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

Уралбеков Болат Муратович  
кандидат химических наук, ассоциированный профессор  
Центр физико-химических методов исследования и анализа,  
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Шмаков Сергей Николаевич  
кандидат химических наук  
Университет Коннектикута, США

Koziel Jacek  
PhD, профессор  
Университет штата Айова, США

Carlsen Lars  
доктор наук, профессор  
Awareness Center, Роскильде, Дания

Сейлханова Гульзия Амангельдиевна  
доктор химических наук, доцент  
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Djenizian Thierry  
PhD, профессор  
Center of Microelectronics in Provence, MINES Saint-Étienne, Франция

Корулькин Дмитрий Юрьевич  
доктор химических наук, профессор  
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Turdean Graziella  
PhD, ассоциированный профессор  
University "Babes-Bolyai", Cluj-Napoca, Румыния

Онгарбаев Ердос Калимуллаулы  
доктор химических наук, профессор  
КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

## ВЕСТНИК КАЗНУ СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

№ 2(93)

Редакторы: Адильбекова А.О., Галеева А.К., Кенесов Б.Н.

ИБ №128131

Формат 60x84 1/8.  
Объем 4,12 п.л. Бумага офсетная.  
Печать цифровая. Заказ №5080.  
Издательский дом «Қазақ университетті»  
Казахского национального университета имени аль-Фараби. 050040,  
г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71, КазНУ.  
Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университетті».

ИБ №128131

Пішімі 60x84 1/8. Көлемі 4,12 б.т. Офсетті қағаз.  
Сандық басылыш. Тапсырыс №5080.  
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеттінің  
«Қазақ университетті» баспа үйі.  
050040, Алматы қ., ал-Фараби даңғылы, 71.  
«Қазақ университетті» баспа үйінің баспаханасында басылды.



## Synthesis of hybrid materials based on layered double hydroxides

<sup>1</sup>Nestroinaia O.V.\*<sup>, 2</sup>Ponomarenko O.I.

<sup>1</sup>Belgorod State University, Belgorod, Russia

<sup>2</sup>Al-Farabi Kazakh National University,  
Almaty, Kazakhstan

\*E-mail: nestroynaya91@gmail.com

The use of pesticides adversely affects not only the environment, but also human health. A promising direction in solving this problem is to obtain hybrid materials capable of controlled release of pesticides. Layered double hydroxides (LDHs) can act as a matrix. Layered double hydroxides with intercalated glyphosate anions ( $MgAl\text{-Gly-LDH}$ ) were synthesized by different methods: coprecipitation at constant pH ( $MgAl\text{-Gly-LDH-c}$ ), synthesis under hydrothermal conditions ( $MgAl\text{-Gly-LDH-ht}$ ), microwave method ( $MgAl\text{-Gly-LDH-mw}$ ) and rehydration method ( $MgAl\text{-Gly-LDH-re}$ ). All the synthesized samples were analyzed by X-ray phase analysis (XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy, scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and Raman spectroscopy. It is shown that the methods of co-precipitation and synthesis under hydrothermal conditions are most suitable for the synthesis of hybrid materials. Samples of  $MgAl\text{-Gly-LDH-ht}$  and  $MgAl\text{-Gly-LDH-c}$  have a well-crystallized structure, unlike the sample of  $MgAl\text{-Gly-LDH-re}$ , in which the LDH phase is practically absent.

**Keywords:** layered double hydroxides; intercalation; glyphosate; hydrothermal synthesis; microwave synthesis.

## Қатпарлы қос гидроксидтердің негізіндегі гибридті материалдардың синтезі

<sup>1</sup>Нестройная О.В.\*<sup>, 2</sup>Пономаренко О.И.

<sup>1</sup>Белгород Мемлекеттік үлттық зерттеу университеті, Белгород, Казақстан

<sup>2</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ үлттық университеті, Алматы, Казақстан

\*E-mail: nestroynaya91@gmail.com

Петицидтердің қолдану тек қоршаған ортаға ғана емес адамның денсаулығына да әсерін тигіздеді. Бұл мәселені шешудің перспективті бағыты пестицидтердің бақылай отырып босатын гибридті материалдарды алу болып табылады. Матрица ретінде қатпарлы қос гидроксидтер (ККГ) қолданылуы мүмкін. Глифосфаттың ( $MgAl\text{-Gly-LDH}$ ) аниондарымен интеркалиренген қатпарлы қос гидрокидтер түрлі әдіспен синтезделді: түракты pH ( $MgAl\text{-Gly-LDH-c}$ ) бірге түндеру, гидротермальді жағдайларда синтездеу ( $MgAl\text{-Gly-LDH-ht}$ ), микротолқынды әдіс ( $MgAl\text{-Gly-LDH-mw}$ ) және регидратация әдісі ( $MgAl\text{-Gly-LDH-re}$ ). Барлық синтезделген үлгілер рентгенофазалық талдау, энергодисперсионлық рентгендік спектрология, сканерлеуші электрондық микроскопия, Фурье түрлендіруші энергодисперсті инфрақызыл спектрология және бірге таралу спектроскопиясымен талдау жасалды. Гибридті материалдарды синтездеудің ең қолайлысы бірге түндеру әдісі және гидротермальді жағдайларда синтездеу болатыны анықталды.  $MgAl\text{-Gly-LDH-re}$  үлгісімен салыстырылғанда  $MgAl\text{-Gly-LDH-ht}$  және  $MgAl\text{-Gly-LDH-c}$  үлгілерінің құрылымы жақсы кристалданған, онда ККГ фазасы мүлдем жоқ.

**Тұйін сөздер:** қатпарлы қос гидроксидтер; интеркаляция; глифосат; гидротермиялық синтез; микротолқынды синтез.

## Синтез гибридных материалов на основе слоистых двойных гидроксидов

<sup>1</sup>Нестройная О.В.\*<sup>, 2</sup>Пономаренко О.И.

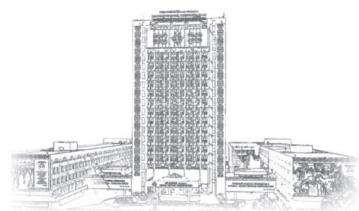
<sup>1</sup>Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия

<sup>2</sup>Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

\*E-mail: nestroynaya91@gmail.com

Применение пестицидов пагубно влияет не только на окружающую среду, но и на здоровье человека. Перспективным направлением в решении данной проблемы является получение гибридных материалов, способных к контролируемому высвобождению пестицидов. В качестве матрицы могут выступать слоистые двойные гидроксиды (СДГ). Слоистые двойные гидроксиды с интеркалированными анионами глифосата ( $MgAl\text{-Gly-LDH}$ ) были синтезированы разными методами: соосаждение при постоянном pH ( $MgAl\text{-Gly-LDH-c}$ ), синтез в гидротермальных условиях ( $MgAl\text{-Gly-LDH-ht}$ ), микроволновый метод ( $MgAl\text{-Gly-LDH-mw}$ ) и метод регидратации ( $MgAl\text{-Gly-LDH-re}$ ). Все синтезированные образцы были проанализированы рентгенофазовым анализом, энергодисперсионной рентгеновской спектрографией, сканирующей электронной микроскопией, инфракрасной спектроскопией с Фурье преобразованием и спектроскопией комбинированного рассеяния. Показано, что наиболее подходящими для синтеза гибридных материалов являются метод соосаждения и синтез в гидротермальных условиях. Образцы  $MgAl\text{-Gly-LDH-ht}$  и  $MgAl\text{-Gly-LDH-c}$  обладают хорошо окристаллизованной структурой, в отличие от образца  $MgAl\text{-Gly-LDH-re}$ , у которого фаза СДГ практически отсутствует.

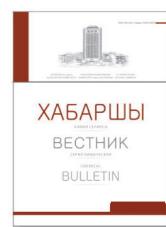
**Ключевые слова:** слоистые двойные гидроксиды; интеркаляция; глифосат; гидротермальный синтез; микроволновый синтез.



# CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



UDC 54.057

<https://doi.org/10.15328/cb1025>

## Synthesis of hybrid materials based on layered double hydroxides

<sup>1</sup>Nestroinaia O.V.\*<sup>, 2</sup>Ponomarenko O.I.

<sup>1</sup>Belgorod State University, Belgorod, Russia

<sup>2</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

\*E-mail: nestroynaya91@gmail.com

### 1. Introduction

Advances in plant protection through the use of pesticides have made a significant contribution to increasing yields and ensuring stable agricultural production. Unfortunately, along with the obvious advantages, there are some disadvantages, in particular, the risk of environmental pollution.

For example, one of the most popular herbicides in the world is glyphosate. It is widely used not only for the destruction of a large number of harmful plants in agriculture, but also for the cultivation of modified crops [1]. Thus, we can conclude that glyphosate enters not only into the environment, but also into the human body along with food and water. Systematic or periodic release of pesticides into the human body, even in small quantities, has various negative effects on human health. Controlled pesticide release technology is an effective tool for solving this problem.

In a number of publications, in order to reduce the risk for the environment, it is proposed to use natural and synthetic inorganic compounds to encapsulate pesticides in order to obtain controlled release composite materials. Examples of such materials are inorganic and organically modified silicate clays, zeolites and polymers.

The interest in layered double hydroxides (LDHs) as matrices for the storage and slow release of chemicals of various nature is due to the specific structure and unique properties of these materials.

LDHs are layered materials with the general formula, where  $M^{2+}$  and  $M^{3+}$ - metal ions in the octahedral positions of brucite-like layers,  $An^-$ -inorganic or organic anions that compensate for the positive charge of brucite-like layers [2]. Features of the structure of hydrotalcite-like compounds provide their specific ion-exchange, sorption, electrical and

magnetic properties. Excess positive charge of brucite-like layers is compensated by anions located in the interlayer space [2,3]. Interlayer anions are easy to exchange, that allows to modify LDH and regulate their properties.

The intercalation of organic anions into the structure of LDH can be carried out in various ways. The advantage of using LDHs as carriers of pesticides lies not only in their ability to ion exchange, which makes them an excellent matrix for transferring labile pesticides, but also due to the basic nature of LDHs, they have a favorable effect on many cultivated soils with increased acidity. In addition, pesticides intercalated between brucite-like layers can be reliably protected from biological, chemical and thermal damage in soils. In such systems, a synergistic effect can also be observed, which is manifested in an increase in the activity of the intercalated drug.

In this paper, composite materials based on the LDH as glyphosate's carrier were obtained. Previously,  $Ni_2Al$  - LDH and  $MgAl$  - LDH were synthesized with intercalated glyphosate by co-precipitation method [4]. For the synthesis, the most common methods as co-precipitation and anion exchange were used. In our own work, we studied the possibility of synthesizing combined materials using the hydrothermal method, the microwave method and rehydration method ("memory effect").

### 2. Experiment

#### 2.1 Preparation of samples

Hybrid materials based on layered double hydroxides and glyphosate anions ( $MgAl$ -Gly-LDH) were obtained by using four different methods of synthesis: co-precipitation, rehydration, hydrothermal and microwave. A sample of LDH was also synthesized in the nitrate form ( $MgAl$ - $NO_3$ -LDH).

Nitrates of corresponding metals were used for the synthesis of the samples, as well as sodium hydroxide and glyphosate. All reagents were pure for analysis.

$\text{MgAl-NO}_3\text{-LDH}$  was synthesized by coprecipitation. This method is now considered as the most common in the synthesis of LDH. This is due to the fact that it has become possible to obtain well crystallized and pure phase materials. Magnesium and aluminum nitrates in a molar ratio of Mg:Al 3:1 were dissolved in 150 mL of distilled water and 100 mL of a precipitating solution ( $\text{NaOH}$ ) were gradually added to this solution. The total concentration of ions in the solution was approximately equal to 1 M. The pH of the mixture was constantly kept ( $\text{pH}=10.0 \pm 0.1$ ). The precipitate was given aging at 98°C for 48 h. The obtained sample was well washed with distilled water from impurities and dried at 120°C.

$\text{MgAl-Gly-LDH}$  was also obtained by using the coprecipitation method ( $\text{MgAl-Gly-LDH-c}$ ). Previously, this method was received by the [5] group. Metal nitrates were added to 150 mL of glyphosate solution, which was taken in the triple – excessed relative to aluminum ions  $\text{Al}^{3+}$ . Next, solution-precipitant was added to the mixture. During synthesis, the pH of the system did not exceed 9-10. The aging process of the precipitate and its washing were held under identical conditions.

$\text{MgAl-Gly-LDH}$  was synthesized by method of rehydration ( $\text{MgAl-Gly-LDH-re}$ ). This method implies a study of the “memory effect” or the ability of layered double hydroxides to restore their structure. The synthesized sample  $\text{MgAl-NO}_3\text{-LDH}$  was subjected to heat treatment at a temperature of 500°C for 1 h. As a result, a mixture of oxides was obtained. Then this mixture was poured with glyphosate solution and was constantly stirred for 24 h. A day later, the sample was dried at 100°C.

Also  $\text{MgAl-Gly-LDH}$  was synthesized under hydrothermal conditions ( $\text{MgAl-Gly-LDH-ht}$ ). This method allows to obtain fine powders with a crystallized layered structure. This synthesis was carried out for two days in Autoclave Engineers Parker at 140°C at a constant pH level. The concentration of metal ions in the solution was 1 M. Glyphosate, as in the method of coprecipitation, was taken in triple-excessed relating to aluminum.

The last sample of  $\text{MgAl-Gly-LDH}$  was synthesized under microwave irradiation ( $\text{MgAl-Gly-LDH-mw}$ ). This method is interesting because it is possible to reduce the time of formation of the structure significantly. This synthesis was carried out in MARS-6 reactor with a microwave exposure time of 3 min and a power of 700 W. The composition of the reaction mixture did not change compared with the previous methods.

## 2.2 Characterization

X-ray phase analysis (XRD) was used to identify the structure and phase composition of the synthesized samples on Rigaku diffractometer ( $\text{CuK}\alpha$  radiation) with a scan step of  $2\theta$  0.02°. The analysis was performed by the powder method (Debye-Scherrer-Hell's method). Sample preparation consists of the grinding of LDH samples in an agate mortar to a powdery state.

The study of the morphology of the samples was held by scanning electron microscopy using a HITACHI SU1510 microscope at an operating voltage of 200 kV. For analysis, the samples were ground to a powder and applied to a carbon film.

Elemental analysis of metal and phosphorus cations in samples of LDHs was performed by an FEI Quanta 200 3D scanning electron microscope equipped with an energy dispersive X-ray analysis (EDAX) system at an operating voltage of 30 kV.

The IR spectra of the samples were recorded in the range of 4500-450  $\text{cm}^{-1}$  using a Shimadzu IR Prestige 21 FT-IR spectrometer. Registration was performed for a mixture of samples with potassium bromide.

Raman spectra were collected in backscattering mode using LabRAM HR Evolution spectrometer (Horiba, Japan), with excitation at 525 nm from a helium-neon ion laser. The scanning scope traversed between a Raman Shift of 500  $\text{cm}^{-1}$  and 4500  $\text{cm}^{-1}$ , and only one accumulative number of times was arranged.

## 3. Results and Discussion

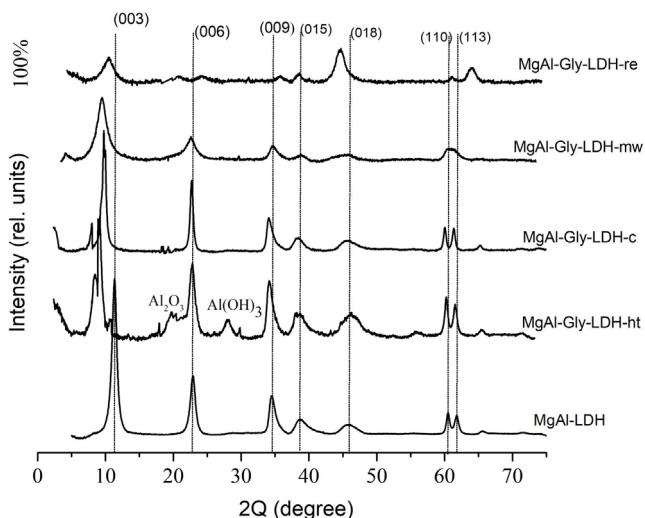
X-ray diffraction patterns of samples of LDH obtained by different methods are shown in Figure 1. All synthesized samples may be identified as layered double hydroxides, since powder X-ray diffraction patterns are common to this class of compounds. The obtained patterns of samples exhibit the basal peaks (003), (006), (009/012), (015), (018), (110) and (113), which confirm the formation of LDH structure. The reflexes corresponding to the basal reflections (110) and (113) form a doublet at approximately 62 degrees, which is also common to hydrotalcite-like compounds. Excepting  $\text{MgAl-Gly-LDH-mw}$  sample, which is a fixed singlet, that indicate a low crystallinity of structure.

It should be noted that there is a slight displacement of the first peak of intercalates in the area of small angles of 2theta. This fact may be the proof of the successful intercalation of glyphosate in structure of LDH. However, in spite of a good crystallized structure, impurity phases ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al(OH)}_3$ ) are present in the samples  $\text{MgAl-Gly-LDH-ht}$  and  $\text{MgAl-Gly-LDH-c}$ .

The sample  $\text{MgAl-Gly-LDH-re}$  has the lowest crystallinity. The X-ray diffraction pattern shows that the structure of the LDH is partially restored, the phases are difficult to distinguish and therefore it is rather difficult to speak about intercalation.

Comparing the X-ray diffraction patterns of the samples obtained by different methods, one can note that the most intense and narrow reflexes are observed for LDH synthesized in the hydrothermal conditions (Figure 2). Quite narrow peaks, high intensity values and a well-split doublet indicate a high crystallinity of the samples. The samples obtained by the coprecipitation method are slightly less crystallized.

The least successful was the synthesis of the LDH sample by dehydration – rehydration method. It was assumed that the mixture of oxides obtained after calcination of  $\text{Mg-Al-NO}_3\text{-LDH}$  will be able to return the layered structure when interacting

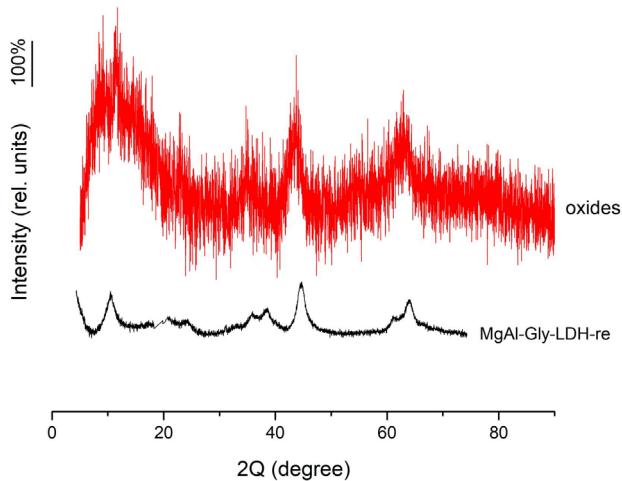


**Figure 1 – X-ray diffraction patterns of synthesized samples**

with aqueous glyphosate. It has been suggested that glyphosate intercalation will occur in parallel with the regeneration of the layered structure. Figure 2 shows the diffraction patterns for a mixture of oxides ( $\text{MgO}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) after calcination and LDH after rehydration. However, it turned out that the structure is restored only partially. There are no peaks that are characteristic of hydrotalcites and the intensity of the reflections on the X-ray diffraction patterns is low, which indicates a low content of the LDH phase in the sample.

the formulas  $c=3d$  (003) [6]. The parameter  $a$  is equal to the distance between adjacent cations in a brucite-like layer. It is calculated as  $a=2d(110)$  [6].

According to the results of elemental analysis (Table 1), it is shown that in the samples synthesized by co-precipitation and under hydrothermal conditions, the molar ratios are equal to the theoretically calculated ones. In a microwave synthesized sample, the molar ratio is slightly lower than in the theoretical one. Value of parameter  $c$  is correlated with the results of elemental analysis.



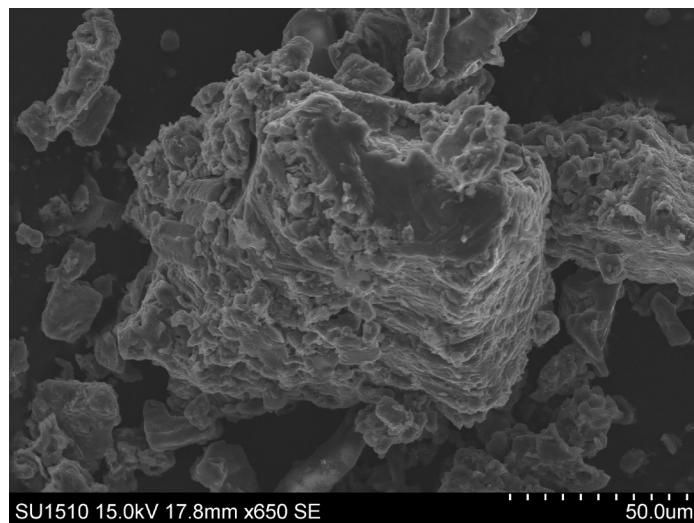
**Figure 2 – X-ray diffraction patterns of MgAl-Gly-LDH-re and oxides**

The parameters  $c$  and  $a$  of the crystal lattice of LDH were calculated according to XRD data (Table 1). The parameter  $c$ , which characterizes the interlayer distance, was calculated by

**Table 1 – Metal atom fractions and crystal lattice parameters of the LDHs calculated from EDAX and XRD data**

Sample	$c$ , Å	$a$ , Å	Mg/Al/P/N molar ratio
$\text{MgAl-NO}_3\text{-LDH}$	22.5	3.06	2.5 : 1 : 0 : 1
$\text{MgAl-Gly-LDH-ht}$	27.3	3.09	2 : 1 : 0.4 : 0.4
$\text{MgAl-Gly-LDH-c}$	26.1	3.07	2 : 1 : 0.33 : 0.33
$\text{MgAl-Gly-LDH-mw}$	22.3	3.06	1.7 : 1 : 0.25 : 0.25
$\text{MgAl-Gly-LDH-re}$	-	3.06	1.2 : 0.7 : 0.02 : 0.1

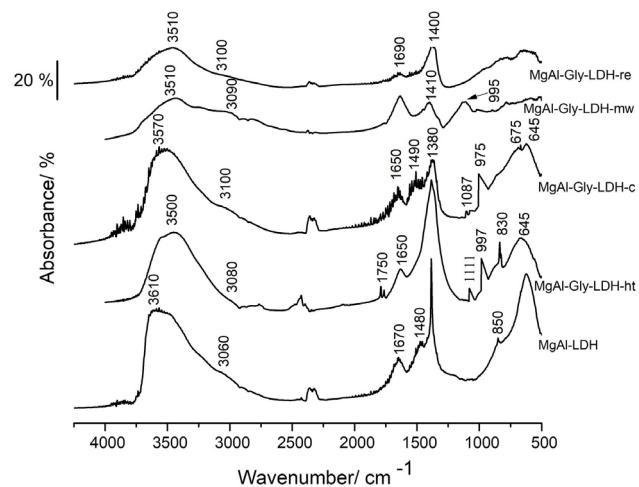
The morphology of the synthesized samples was assessed by scanning electron microscopy (SEM). Figure 3 shows a SEM micrographs of the synthesized hybrid material. Large particles with a good layered structure are observed in the photo. Micrographs show clearly separated layers. Generally, the morphology of the ground sample without water exhibits agglomeration of fine particles in several microns, though the size of primary particles is in nanoscale. The water existence leads to a further agglomeration into large particles [7].



**Figure 3 – SEM micrographs of the MgAl-Gly-LDH-ht**

The additional information on the structure of the synthesized hybrid materials was obtained by the method of IR-spectroscopy. Using this method, it was possible to confirm the intercalation of glyphosate into the MgAl-LDH structure. The obtained IR spectra are characteristic of hydrotalcite-like compounds (Figure 4). However, on the IR spectra of the samples, there are also extraneous peaks, which can be evidence of the intercalation of glyphosate into the structure of the LDH. The IR spectra of LDHs are characterized by the presence of a broad intense band with a maximum in the range of 3480-3600  $\text{cm}^{-1}$ , which corresponds to the vibrations of hydroxides in metal hydroxide layers and  $\text{H}_2\text{O}$  molecules in the interlayer space. The presence of a weak shoulder in the range of 3060-3100  $\text{cm}^{-1}$  and at 1650-1670  $\text{cm}^{-1}$  indicates vibrations related to the  $-\text{OH}$  groups of water molecules born by hydrogen

bonds to carbonate anions. However, a shoulder at 1630-1800 with maxima at 1650  $\text{cm}^{-1}$  can indicate a  $\text{C} = \text{O}$  bond, and a low intensity band in the area of 2250-2375  $\text{cm}^{-1}$  is usually referred to atmospheric  $\text{CO}_2$ . The splitting of the band related to the position for free carbonate anions (1480-1500  $\text{cm}^{-1}$ ) is due to decreasing in the symmetry of anions as a result of interaction with interlayered water molecules and/or hydroxyl groups of brucite-like layers. The absorption band with a maximum at  $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$  corresponds to the vibrations of the  $\text{NO}_3^-$  group [9], which in turns corresponds to antisymmetric stretching vibrations and is pronounced due to the presence of carbonate anions in the interlayer space. In samples with intercalated glyphosate, the band disappears at 1380  $\text{cm}^{-1}$ . Perhaps this is due to the displacement of the group  $\text{NO}_3^-$ . Shoulder broadening in the range from 1250-1500  $\text{cm}^{-1}$  is also explained by the



**Figure 4 – DRIFT spectra of the synthesized samples**

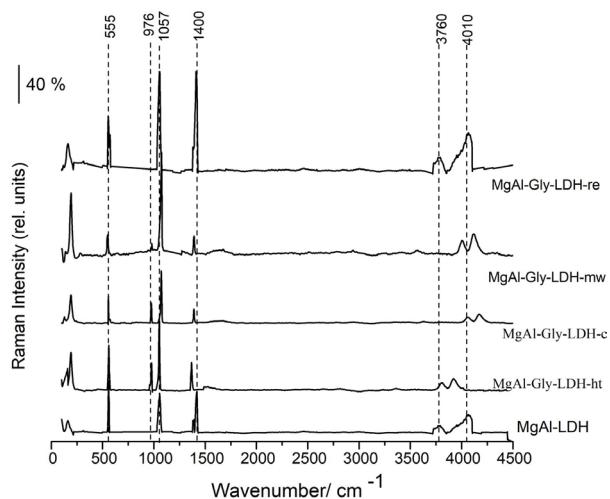
possible intercalation of the  $P = O$  group into the structure ( $1175\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ ) [8]. On IR spectra for the samples of MgAl-Gly-LDH-c, MgAl-Gly-LDH-ht, MgAl-Gly-LDH-mw also showed atypical peaks for LDH in the range of  $900\text{-}1115\text{ cm}^{-1}$ , which probably correspond to  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $970\text{-}1175\text{ cm}^{-1}$ ) and  $\text{PO}_3^{2-}$  ( $910\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$ ). In addition, faint absorption bands in the range from  $860$  to  $830\text{ cm}^{-1}$  are present in the spectra of the samples. According to the literature, they may be due to weak puckering deformations vibrations of nitrate anions ( $860\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ ) or the  $\text{P-O}$  group ( $1200\text{-}855\text{ cm}^{-1}$ ). The presence of these peaks serves as evidence of the complete or partial intercalation of glyphosate into the structure of the LDH. Based on the results obtained by IR Fourier spectroscopy, it can be assumed that intercalation proceeded best of all in samples of MgAl-Gly-LDH-c and MgAl-Gly-LDH-ht.

Additional information on the intercalation of glyphosate anion into the structure of layered double hydroxides was obtained by using Raman spectroscopy (Figure 5). Based on official data it's known that the nitrate forms of LDH are characterized by the presence of maxima at  $1044$ ,  $1355$ , and  $712\text{ cm}^{-1}$ , which correspond to variations in the  $\text{NO}_3^-$  group [8]. There is also a peak at  $557\text{ cm}^{-1}$ , which corresponds to metal-oxygen-metal ( $\text{Al-O-Mg}$ ) vibrations [10]. The Raman spectra of

the LDH are characterized by the presence of signals in the range from  $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , which correspond to OH-groups of water molecules, and the presence of a peak in the region from  $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  indicates the presence of atmospheric  $\text{CO}_2$ .

Previously [11], glyphosate was analyzed by Raman spectroscopy. Raman spectrum of glyphosate was obtained in the spectral range of  $850\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ . In this interval 3 maxima were recorded ( $876\text{ cm}^{-1}$ ,  $930\text{ cm}^{-1}$ ,  $980\text{ cm}^{-1}$ ).

The Raman spectra of all synthesized samples contain LDH's typical absorption bands. Peak's dislocation is observed on Raman spectra for all samples. The signal corresponding to the vibrations of  $\text{Al-O-Mg}$  is in the range of  $555\text{-}558\text{ cm}^{-1}$  for every synthesized sample. The absorption bands corresponding to the  $\text{NO}_3^-$  group are also dislocated in the range of  $1055\text{-}1058\text{ cm}^{-1}$ . The maximum at  $\sim 1055\text{ cm}^{-1}$  can be caused by both fully symmetrical stretching vibrations of the nitrate anion, and symmetrical stretching vibrations of the  $\text{C-C}$  bond ( $1080\text{ cm}^{-1}$ ). It can be conceivable that takes place mutual interference of both lines, so it cannot be definitely identified. The same applies to the maxima at  $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ , as well as the corresponding fluctuations of  $\text{NO}_3^-$  — the group [8], which in turn corresponds to antisymmetric stretching vibrations and is pronounced due to the presence of carbonate anions.



**Figure 5 – Raman spectra of the synthesized samples**

A peak in the range of  $1350\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  can indicate the presence of  $\text{CO}_2$  sorbed from air. This peak is most pronounced in MgAl-Gly-LDH-re. This fact does not correspond to the result of FT-IR spectroscopy, wherein substantially no peak corresponding to atmospheric  $\text{CO}_2$ .

The absorbed peak at  $\sim 980\text{ cm}^{-1}$  corresponded to the  $\text{PO}_3^{2-}$  group is registered for the MgAl-Gly-LDH-c, MgAl-Gly-LDH-ht, MgAl-Gly-LDH-mw samples. This peak also corresponds to the maximum related to glyphosate. In the sample MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH and MgAl-Gly-LDH-re, this peak is completely absent, which correlates with the data obtained by FT-IR spectroscopy. The

presence of this peak is proof of the intercalation of glyphosate into the LDH structure. MgAl-Gly-LDH-ht has the most pronounced peak. This fact is comparable with the results of X-ray diffraction and IR spectroscopy.

#### 4. Conclusions

MgAl-LDH-based hybrid materials with intercalated glyphosate were synthesized by co-precipitation at constant pH, synthesis under hydrothermal conditions, rehydration method, and microwave method. Using XRD, it was shown that

samples synthesized by co-precipitation and under hydrothermal conditions have the most crystallized structure. In a sample synthesized by the rehydration method, there are practically no phases related to LDH. Using IR and Raman spectroscopy, partial intercalation of glyphosate into the structure of LDH was proved. Peaks corresponding to glyphosate were present in the spectra for all samples, except for the MgAl-Gly-LDH-re sample. According to the obtained results, it was concluded that it is possible to obtain hybrid materials with well-crystallized structure and a minimum number of impurity phases using co-precipitation and hydrothermal conditions. However, it should be noticed that

the microwave method is also a very promising method for the synthesis of LDHs as it significantly reduces time of synthesis.

### Acknowledgment

The present article was supported by Department of Internal and Personnel Policies on expenses from Belgorod region budget, the agreement N 58.

The authors are grateful to the staff of the Joint Research Center "Technology and Materials", Belgorod State National Research University.

### References (GOST)

- 1 Baylis A.D. Why glyphosate is a global herbicide: strengths, weaknesses and prospects // Pest Management Science. – 2000. – Vol.56. – 299-308.
- 2 Cavani F., Trifiro, F. Vaccari, A Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications // Catalysis Today. – 1991. – Vol.11. – P.173-301.
- 3 Forano C., Hibino T., Leroux F., Taviot-Gueho C. Layered double hydroxides in Developments in Clay Science: Handbook of Clay Science. – Vol.1, Chapter 13. – Elsevier Science, 2006. – P.1021-1098.
- 4 Khenifia A., Derriche Z., Mousty C., Prévot V., Forano C. Adsorption of glyphosate and glufosinate by  $\text{Ni}_2\text{AlNO}_3$  layered double hydroxide // Applied Clay Science. – 2010. – Vol.47. – P.362-371.
- 5 Li F., Zhang L., Evans D.G., Forano C., Duan X. Structure and thermal evolution of Mg-Al layered double hydroxide containing interlayer organic glyphosate anions // Thermochimica Acta. – 2004. – Vol.424. – P.15-23.
- 6 Constantino V.R.L., Hnnavaia T.J. Basic properties of  $\text{Mg}^{2+}_{1-x}\text{Al}^{3+}_x$  layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide, chloride, and sulfate anion // Inorganic Chemistry. – 1995. – Vol.34. – P.883-892.
- 7 William T., Qiwi Zh., Fumio S. Preparation of meixnerite ( $\text{Mg}-\text{Al}-\text{OH}$ ) type layered double hydroxide by a mechanochemical route // Journal of Materials Science. – 2007. – Vol.42. – P.9210-9215
- 8 Kloprogge J.T., Wharton D., Hickey L., Frost R.L. Infrared and Raman study of interlayer anions  $\text{CO}_3^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{ClO}_4^-$  in Mg/Al-hydrotalcite // American Mineralogist. – 2002. – Vol.87. – P.623-629.
- 9 Nakamoto K. IR spectra and Raman spectra of inorganic and coordination compounds [IK spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soyedinenii]. – M.: Mir, 1991. – 536 p. (In Russian)
- 10 Dobrea I.D., Ciocan C.E., Dumitriu E., et al. Raman spectroscopy – Useful tool for studying the catalysts derived from Mo and V-oxyanion-intercalated layered double hydroxides // Applied Clay Science. – 2015. – Vol.104. – P.205-210.
- 11 Jin M., Song W., Liu Y., et al. Raman spectrum calculation and analysis of glyphosate // Proceedings of the International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO). – 2012, Shaanxi, China. – P.269-272.

### References

- 1 Baylis DA (2000) Pest Manag Sci 56:299-308. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1526-4998\(200004\)56:4<299::AID-PS144>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1526-4998(200004)56:4<299::AID-PS144>3.0.CO;2-K)
- 2 Cavani F., Trifiro F., Vaccari A (1991) Catal Today 11:173-301. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K)
- 3 Forano C (2006) Layered double hydroxides in Developments in Clay Science: Handbook of Clay Science, Elsevier Science, Vol.1, Chapter 13. P.1021-1098. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01039-1](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01039-1)
- 4 Khenifia A., Derriche Z., Mousty C., Prévot V., Forano C (2010) Appl Clay Sci 47:362-371. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.055>
- 5 Li F., Zhang L., Evans DG, Forano C, Duan X (2004) Thermochim Acta 424:15-23. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.05.007>
- 6 Constantino VRL, Hnnavaia TJ (1995) Inorg Chem 34:883-892. <https://doi.org/10.1021/ic00108a020>
- 7 William T., Qiwi Zh., Fumio S (2007) J Mater Sci 42:9210-9215. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1866-5>
- 8 Kloprogge JT, Wharton D, Hickey L, Frost RL (2002) Am Mineral 87:623-629. <https://doi.org/10.2138/am-2002-5-604>
- 9 Nakamoto K (1991) IR spectra and Raman spectra of inorganic and coordination compounds [IK spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soyedineniy]. Mir, Moscow, Russia. (In Russian)
- 10 Dobrea ID, Ciocan CE, Dumitriu E, et al (2015) Appl Clay Sci 104:205-210. <http://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-1004>
- 11 Jin M., Song W., Liu Y., Guo M., Tan Y., et al (2012) International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO), Shaanxi, China. P.269-272. <https://doi.org/10.1109/3m-nano.2012.6472989>



## **Investigation of chemical constituents of *Artemisia albicerata***

<sup>1</sup>Amantay A.,<sup>1</sup>Kudaibergen A.,  
<sup>1</sup>Dyusebaeva M.,<sup>2</sup>Feng Y.,<sup>1,3,4</sup>Jenis J.\*

<sup>1</sup>Faculty of Chemistry and Chemical Technology, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Science, Shanghai, China

<sup>3</sup>Research Center for Medicinal Plants, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

<sup>4</sup>Griffith Institute for Drug Discovery, Brisbane, Australia

\*E-mail: janarjenis@mail.ru

*Artemisia albicerata* is of great interest and occupy an important place among the vast variety of medicinal plants in Kazakhstan due to its endemicity, medical and pharmacological properties, and has a rich chemical composition consisting of amino acids, fatty acids, macro-micro elements, flavonoids and other low-molecular substances. In the present study, *Artemisia albicerata*, collected in Almaty region of Kazakhstan has been explored with the purpose of quantitative and qualitative analysis. As a result, twenty amino and eight fatty acids were identified by gas-liquid chromatography. The major amino acid contents were glutamate (2615 mg/100 g), aspartate (1296 mg/100 g) and alanine (890 mg/100 g), while the composition of fatty acids mainly was oleic (19.6%) and linoleic (68.4%) acids. Furthermore, eleven macro-micro elements were determined in the ash of a plant by the method of multi-element atomic emission spectral analysis, main of them were Ca (60.0 mg/g), K (60.4 mg/g), Mg (12.2 mg/g), Na (5.57 mg/g), Fe (3.57 mg/g). Also it should be highlighted that total bioactive components such as organic acids, flavonoids, tannins, coumarins, alkaloids, saponins, polysaccharides together with the moisture content (6.62%), total ash (7.96%) and extractives (12.7%) have been determined.

**Keywords:** *Artemisia albicerata*; bioactive components; macro-, microelements; aminoacids; fatty acids.

## ***Artemisia albicerata*-ның химиялық құрамын зерттеу**

<sup>1</sup>Амантай Ә.,<sup>1</sup>Құдайберген А.,  
<sup>1</sup>Дүсебаева М.,<sup>2</sup>Фенг Я.,<sup>1,3,4</sup>Женис Ж.\*

<sup>1</sup>Химия және химиялық технология факультеті, Әл-Фарағи атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Казақстан

<sup>2</sup>Шанхай дәрілік препараттар институты, Қытай ғылым академиясы, Шанхай, Қытай

<sup>3</sup>Дәрілік есімдіктерді ғылыми зерттеу орталығы, Әл-Фарағи атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Казақстан

<sup>4</sup>Дәрілік заттарды зерттеу Гриффит институты, Брисбен, Австралия

\*E-mail: janarjenis@mail.ru

Қазіргі таңда, *Artemisia albicerata* өзінің эндемиялық, медициналық және фармакологиялық қасиеттеріне байланысты Қазақстандағы көптеген дәрілік есімдіктердің арасында маңызды орын алды. Сонымен бірге, амин және май қышқылдарынан, макро-микро элементтерден, flavonoidтерден, тағы да басқа төмөн молекулалық заттардан тұратын бай химиялық құрамға ие болғандықтан, үлкен қызығушылық тұдурды. Бұл жұмыста Алматы облысында жиналған *Artemisia albicerata* алғаш рет сандық және сапалы талдауы мақсатында зерттелді. Нәтижесінде, газды сыйықтық хроматографияның колдана отырып, жиырма амин және май қышқылдары анықталды. Амин қышқылдардың негізгі құрамы глутамат (2615 мг/100 г), аспартат (1296 мг/100 г) және аланин (890 мг/100 г), май қышқылдардың – олеин (19,6%) және линол (68,4%) қышқылдары болып табылды. Сонымен қатар, атомдық әмиссия спектральды талдау әдісі арқылы он бір макро- және микроэлементтер зерттелді. Оның ішінде негізгі құрамы – Са (60,0 мг/г), К (60,3 мг/г), Mg (12,2 мг/г), Na (5,57 мг/г), Fe (3,57 мг/г). Бұдан басқа, *Artemisia albicerata*-ның құрамынан органикалық қышқылдар, flavonoidтар, таниндер, кумариндер, алкалоидтар, сапониндер, полисахаридтер сияқты биологиялық активті компоненттермен бірге Өсімдіктің ылғалдылығы (6,62%), күлділігі (7,96%) және экстрактивтілігі (12,7%) айқындалды.

**Тұйн қөздер:** *Artemisia albicerata*; биоактивті компоненттер; макро-, микроэлементтер; амин қышқылдар; май қышқылдар.

## **Исследование химического состава *Artemisia albicerata***

<sup>1</sup>Амантай Ә.,<sup>1</sup>Кудайберген А.,  
<sup>1</sup>Дүсебаева М.,<sup>2</sup>Фенг Я.,<sup>1,3,4</sup>Женис Ж.\*

<sup>1</sup>Факультет химии и химической технологии, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Шанхайский институт лекарственных препаратов, Китайская академия наук, Шанхай, Китай

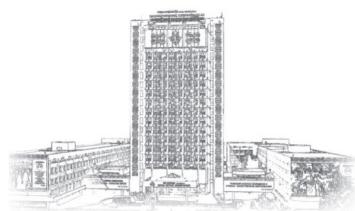
<sup>3</sup>Научно-исследовательский центр лекарственных растений, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

<sup>4</sup>Институт Гриффита по исследованию лекарств, Брисбен, Австралия

\*E-mail: janarjenis@mail.ru

*Artemisia albicerata* занимает важное место среди огромного разнообразия лекарственных растений в Казахстане и представляет большой интерес благодаря своей эндемичности, медицинским и фармакологическим свойствам, также в связи с богатым химическим составом, состоящий из аминокислот, жирных кислот, макро-микроэлементов, flavonoidов и других низкомолекулярных веществ. В данной работе, *Artemisia albicerata*, собранная в Алматинской области была впервые исследована с целью количественного и качественного анализа. В результате использования газо-жидкостной хроматографии, в составе *Artemisia albicerata* были идентифицированы двадцать амино- и восемь жирных кислот. Основное содержание аминокислот составляют глутамат (2615 мг/100 г), аспартат (1296 мг/100 г) и аланин (890 мг/100 г); жирных кислот – олеиновая (19,6%) и линолевая (68,4%) кислоты. Кроме того, методом многоэлементного спектрального анализа атомной эмиссии в золе растения были определены одиннадцать макро-, микроэлементов, основными из которых являются Са (60,0 мг/г), К (60,3 мг/г), Mg (12,2 мг/г), Na (5,57 мг/г), Fe (3,57 мг/г). Также были диагностированы биологически активные компоненты, как органические кислоты, flavonoidы, дубильные вещества, кумарины, алкалоиды, сапонины, полисахариды вместе с содержанием влаги (6,62%), общей золы (7,96%) и экстрактивных веществ (12,7%).

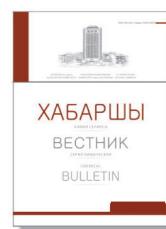
**Ключевые слова:** *Artemisia albicerata*; биоактивные компоненты; макро-, микроэлементы; аминокислоты; жирные кислоты.



# CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



<https://doi.org/10.15328/cb1055>

## Investigation of chemical constituents of *Artemisia albicerata*

<sup>1</sup>Amantay A., <sup>1</sup>Kudaibergen A., <sup>1</sup>Dyusebaeva M., <sup>2</sup>Feng Y., <sup>1, 3, 4</sup>Jenis J.\*

<sup>1</sup>Faculty of Chemistry and Chemical Technology, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Science, Shanghai, China

<sup>3</sup>Research Center for Medicinal Plants, al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

<sup>4</sup>Griffith Institute for Drug Discovery, Brisbane, Australia

\*E-mail: janarjenis@mail.ru

### 1. Introduction

*Artemisia albicerata* is a herbaceous plant of the genus *Artemisia* and an endemic plant of Kazakhstan [1], which is promising as a source of a great amount of flavonoids, as well as individual flavonoids (rutin, quercetin-3-glucogalactoside) that stimulate or inhibit a particular enzymatic process. Therefore, studying such substances is crucial for medicine and agriculture [2]. *Artemisia* species are usually silver green or dark green, have pungent smell and bitter taste due to the presence of terpenoids and sesquiterpene lactones [3]. Meticulous phytochemical and pharmacological studies on *Artemisia* species demonstrated that many of them are responsible for various biological activities such as antimicrobial, antioxidant [4] and antimalarial [5]. Aerial parts and leaves are used to treat a wide range of diseases including gastric trouble, liver dysfunction and skin inflammation [6].

*Artemisia albicerata* is a largely unexplored plant that has been mentioned in several articles related to the determination of its phenolic composition [2,7]. Consequently, in the present survey, for the first time, there was a study that verifies quantitative, qualitative analysis, macro-, micro elements and amino-, fatty acids of *Artemisia albicerata* which grown in Almaty region of Kazakhstan, also, due to the fact that above substances are effective in the fight against diabetes, metabolic disorders and have a rejuvenating effect [8,9]. Furthermore, in contemporary times, it is a well-known fact that obesity is becoming a thorny problem. Amino acids improve not only indicators of health, but also facilitate the loss of weight. Especially, arginine, cysteine and phenylalanine. Resolvins in fatty acids contribute to the growth of nerve cells and health in the treatment of diabetic neuropathy, which is one of the most dangerous complications of diabetes.

### 2. Experiment

#### 2.1 Plant material

*Artemisia albicerata* was collected and rigorously studied by Dr. Alibek Ydrys, The Herbarium of Laboratory Plant Biomorphology, Faculty of Biology and Biotechnology, Al-Farabi Kazakh National University in Almaty region, Kazakhstan at the end of August in 2018. Subsequently, it was dried at a room temperature in a well-ventilated room in presence of sunlight, then cut into small pieces.

#### 2.2 The quantitative and qualitative analysis

The quantitative and qualitative analysis of bioactive constituents of *Artemisia albicerata* were explored according to methods reported in the monograph [10]. The content of extractives in *Artemisia albicerata* has been determined by 70%, 80% ethanol solutions in water in accordance with method reported in the State Pharmacopoeia X [11].

#### 2.3 The determination of fatty acids

The content of fatty acids was identified on a gas chromatograph Carlo-Erba-4200 (Italy) using the following chromatographic conditions are following: carrier gas used is 4.6 grade helium supplied at the rate of 30 mL/min, flame ionization detector temperature of 188°C, oven temperature of 230°C; analysis time of 1 h, steel column of a size 0.4 m × 3 mm filled with polyethylene glycol adipate (20%) on cellite-545 (China).

Sample preparation stage: 10.0 mL of methanol (90%, Russia), 2-3 drops of acetyl chloride (40% solution, China) were added to chloroform extracts of the studied samples and then methylation was carried out at 60-70°C for 30 min. Methanol was removed using a rotary evaporator, and samples were extracted with 5.0 mL of hexane and analyzed on a gas chromatograph [12]. The determination was made in the Kazakh Academy of Nutrition.

#### 2.4 The determination of amino acids

Conditions for the quantitative analysis of amino acids: the temperature of flame ionization detector 300°C, carrier gas 4.6 grade helium, inlet temperature 250°C and chromosorb WA-W-120-140 mesh as a stationary phase. Aqueous extraction of samples was hydrolyzed using 5 volumes of HCl (10% solution, Kazakhstan) within a period of 24 h. Then, the hydrolysate was evaporated in a rotary machine IKA RV 10 (Germany) at 40°C and after the centrifugation at a speed of 2,500 rpm, the precipitation is dissolved in 2 volumes of sulfosalicylic acid (60%, Russia). Subsequently, the extracts were eluted through the ion exchange column with Dowex-50. After that, to the eluates, freshly prepared one drop of 2,2-dimethoxypropane (98%, Kazakhstan) and one volume of propanol (60%, Russia), saturated with 1 N hydrochloric acid were added. The next step involved appending acylating reagent (1 volume of acetic anhydride (Russia), 2 volumes of triethylamine (Russia), 5 volumes of acetone (Russia)) to the flask through vapour with a subsequent addition of 2.0 mL of ethyl acetate (Russia) and saturated 1 volume of NaCl solution (Kazakhstan). Finally, the ethyl acetate layer was evaluated on gas chromatograph [13]. The determination was made in the Kazakh Academy of Nutrition.

#### 2.5 The determination of macro-, microelements

The mineral composition was identified, utilizing a Shimadzu 6200 series spectrometer. 2.52 g of raw material was placed in a pre-calcined and accurately weighted porcelain crucible. Then the crucible was gently heated, first letting the substance burn at the lowest possible temperature, and the flame was gradually increased. Calcination was performed at 500°C to obtain a constant mass. At the end of the calcination, the crucible was cooled in a desiccator and then the resulting ash was burned again at 600°C until a uniform gray color was obtained. The ash of *Artemisia albicerata* (0.199 g) was dissolved in 10.0 mL of 40% nitric acid by heating. After that, the resulting solution was heated to obtain wet salts. Subsequently, it was dissolved in 15.0 mL of 1 N nitric acid and transferred to a 25.0 mL volumetric flask for analysis.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1 The quantitative and qualitative analysis

Quantitative and qualitative analysis of bioactive constituents, moisture content, total ash and extractives were determined in *Artemisia albicerata*. The results are illustrated in Table 1.

Moisture and ash content vary within certain limits for every plant and depends on the nature of the plant material itself, how it is collected and dried. For *Artemisia albicerata* the limit is 13%, according to the State Pharmacopeia X [11]. Therefore, the determination of these contents was necessary to prove the good quality of *Artemisia albicerata*.

The largest quantity of extractives in *Artemisia albicerata* was obtained with 70% alcohol. Thus, this appropriate solvent could be utilized in the extraction. The identification of

extractive substances by an appropriate solvent is important as it determines the good quality of plant for the content of biological metabolites.

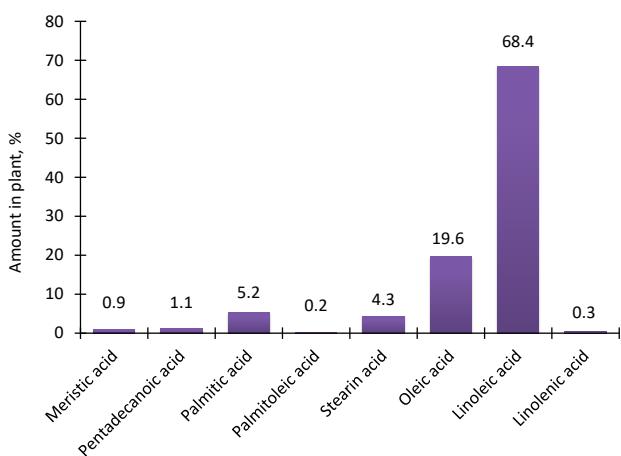
During the quantitative analysis, it became clear that the contents of alkaloids, saponins and flavonoids are higher than that of other biologically active substances. Accordingly, it is logical to conclude that *Artemisia albicerata* could be potential source of above, significant constituents. Investigation of these bioactive constituents is crucial for medicine because flavonoids are now considered as an indispensable component in a variety of nutraceutical, pharmaceutical, medicinal and cosmetic applications. This is attributed to their anti-oxidative, anti-inflammatory, anti-mutagenic and anti-carcinogenic properties coupled with their capacity to modulate key cellular enzyme function [14]. As regards alkaloids, they are important secondary metabolites that are known to possess therapeutic properties. Moreover able to prevent the onset of various degenerative diseases by free radical scavenging or binding with the oxidative reaction catalyst [15]. Additionally, saponins influence plasma cholesterol levels positively and obtain anticarcinogenic, antioxidant activities, inhibitory effect on infectivity of HIV in vitro, in addition, protective effect on liver injury. Prevent hypercholesterolemia and aortic atherosclerosis.

**Table 1** – Quantitative analysis of biologically active constituents of *Artemisa albicerata*

Component	Content, %
Moisture	6.62
Ash	7.96
Extractives	12.71
Alkaloids	8.30
Saponins	7.76
Flavonoids	7.26
Polysaccharides	1.44
Tannins	1.33
Coumarins	0.33
Organic acids	0.32

#### 3.2 Fatty acids analysis

Regarding fatty acids, primarily there were oleic (19.6%) and linoleic (68.4%) acids (Figure 1). *Artemisia albicerata* is definitely one of the precious sources of linoleic acid, which is substantial for skin health. Also, it is vital as a precursor of the LCPUFAs that are incorporated into cell membranes in the form of phospholipids and other lipid components [16]. This acid increases the level of arachidonic acid, which is the main precursor of a series of bioactive metabolites called eicosanoids, which regulate a large number of physiological processes [17].



**Figure 1 – Fatty acid contents of *Artemisia albicerata***

### 3.3 Amino acids analysis

*Artemisia albicerata* contains glutamate (2615 mg/100 g), aspartate (1300 mg/100 g) and alanine (890 mg/100 g) as shown in Figure 2. Furthermore, based on the results, it is sensible to assume that *Artemisia albicerata* contains almost all essential amino acids such as valine, isoleucine, leucine, lysine, methionine, threonine, tryptophan and phenylalanine and can be used to obtain them.

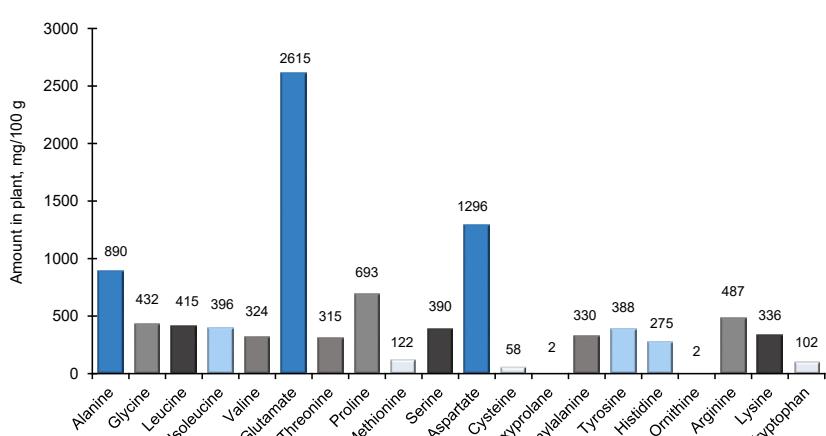
### 3.4 Macro-, microelements

Eleven macro-, micro elements were obtained from the ash of plant. Main of them were Ca (60.0 mg/g), K (60.4 mg/g),

Mg (12.2 mg/g), Na (5.57 mg/g), Fe (3.57 mg/g) as shown in Table 2. It appears that *Artemisia albicerata* is a great source of macro- and micro elements, which are necessary for the functioning of the muscular, cardiovascular, immune, nervous systems and participate in the synthesis of vital compounds, metabolic processes, blood formation, digestion and neutralization of metabolic products.

**Table 2 – Composition of macro-micro elements in the sample of *Artemisia albicerata***

Element	Concentration in ash, mg/g	Concentration in plant, mg/g
Ca	60.0	4.73
K	60.4	4.76
Mg	12.2	0.960
Na	5.57	0.439
Fe	3.57	0.282
Mn	0.321	0.0253
Zn	0.182	0.0144
Cu	0.0589	0.00470
Ni	0.0382	0.00300
Pb	0.0114	0.000900
Cd	0.00120	0.000100



**Figure 2 – Amino acid contents of *Artemisia albicerata***

## 4. Conclusions

To sum up, the investigation of phytochemical constituents of endemic plant *Artemisia albicerata* grown in Almaty region of Kazakhstan has been made for the first time. This research demonstrated total biologically active components, twenty

amino and eight fatty acids, eleven macro-micro elements of *Artemisia albicerata*, as well as constituent importance of these substances. According to the results of the present study, it has been proven that this plant is one of the valuable sources of alkaloids, saponins, flavonoids, moreover, linoleic acid, aspartate, glutamate and alanine, furthermore, macro-micro

elements, such as Ca, K, Mg, Na and Fe. Thus, it is logical to conclude that presence of these bioactive constituents in *Artemisia albicerata* may indicate that the plant contains substances capable to prevent cardio vascular diseases, stroke and breast cancer, also, to promote a better brain activity, transamination reactions, the production of immunoglobulin and antibody synthesis, to enhance immune system and provide energy for brain, central nervous system and the muscle tissues.

That's why, the results indicated in the article prove the necessity to a further thorough study.

#### Acknowledgements

The work was supported by grants from Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (IRN: AP05133199).

#### References (GOST)

- 1 Pavlov N.V. Flora of Kazakhstan [Flora Kazakhstana]. – Alma-Ata: Academy of Sciences of the Kazakh SSR, 1966. (In Russian)
- 2 Alukina L.S., Ryakhovskaya T.V. The flavonoids of the genus Artemisia of the subgenus Dracunculus of the flora of Kazakhstan [Flavonoidy roda Artemisia podroda Dracunculus flory Kazakhstana] // Academy of Sciences of the Kazakh SSR: Plant resources [AN KazSSR: Rastitel'nyye resursy]. 1980. – №16(2). – P.187-192. (In Russian)
- 3 Abad M.J., Bedoya L.M., Apaza L., Bermejo P. The *Artemisia* genus: a review of bioactive essential oils // Molecules. – 2012. – Vol.17. – P.2542-2566.
- 4 Altunkaya A., Yildirim B., Ekici K., Terzioglu O. Determining essential oil composition, antibacterial and antioxidant activity of water wormwood extracts // GIDA. – 2014. – Vol. 39, Is.1. – P.17-24.
- 5 Pellicer J., Saslis-Lagoudakis C.H., Carrió E., Ernst M., Garnatje T., Grace O.M. A phylogenetic road map to antimalarial *Artemisia* species // Journal of Ethnopharmacology. – 2018. – Vol. 225. – P.1-9.
- 6 Ahuja A., Yi Y.S., Kim M.Y., Cho J.Y. Ethnopharmacological properties of *Artemisia asiatica*: A comprehensive review // Journal of Ethnopharmacology. – 2018. – Vol.220. – P.117-128.
- 7 Kunaev R.M. Enzymatic cleavage of wormwood flavonoids [Fermentativnoye rasshchepleniye flavonoidov polyni] // Academy of Sciences of the Kazakh SSR: Science [AN KazSSR: Nauka]. – 1973. – №2. – P.89-93. (In Russian)
- 8 Parameswari P., Devika R. Asian J. Quantitative analysis of bioactive compounds of *Artemisia Nilagirica (Clarke)* pamp. Leaf extract // Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research. – 2016. – Vol.9. – P.183-184.
- 9 Hua F., Jialiang W., Zhenquan W., Liping C. Fatty acid and amino acid compositions of *Artemisia sphaerocephala* seed and its influence on mouse hyperlipidemia // Chemistry of Natural Compounds. – 2011. – Vol.47. – P.675-678.
- 10 Muzychkina R.A., Korulkin D.Yu., Abilov Zh.A. Qualitative and quantitative analysis of the main groups of BASes in medicinal raw materials and phytopreparations [Kachestvennyy i kolichestvennyy analiz osnovnykh grupp BAV v lekarstvennom rastitel'nom syr'ye i fitopreparatakh]. – Almaty: Kazakh University, 2004. (In Russian)
- 11 USSR State Pharmacopeia. – X ed. – M.: Medicine, 1968. – 1080 p. (In Russian)
- 12 Paperno T.Ya., Pozdnyakov V.P., Smirnova A.A., Elagin L.M. Physical and chemical research methods in organic and biological chemistry [Fiziko-khimicheskiye metody issledovaniya v organicheskoy i biologicheskoy khimii]. – M.: Prosvescheniye, 1977. (In Russian)
- 13 Esimova O.A., Burasheva G.Sh. Photochemical determination of amino acids in plant materials [Fotokhimicheskoye opredeleniye aminokislot v rastitel'nom syr'ye] // Chemistry of Nature [Khimiya prirody]. – 1991. – №3. – P.453. (In Russian)
- 14 Panche A.N., Diwan A.D., Chandra S.R., Nutr J. Flavonoids: an overview // Journal of Nutritional Science. – 2016. – Vol.5. – ID.e47.
- 15 Arpita R. A review on the alkaloids an important therapeutic compound from plants // International Journal of plant biotechnology. – 2017. – Vol.3. – P.1-9.
- 16 Linda P., Case M.S. Canine and Feline Nutrition. – London: Elsevier, 2011. – P.83-84.
- 17 Thomas S. Functional Dietary Lipids. – London: Elsevier, 2016. – P. 1-20.

#### References

- 1 Pavlov NV (1966) Flora of Kazakhstan [Flora Kazahstana]. Academy of Sciences of the Kazakh SSR, Alma-Ata, Kazakh SSR. (In Russian). ISBN 978-5-458-53242-9
- 2 Alukina LS, Ryakhovskaya TV (1980) Plant resources [Rastitelnye resursy] 16(2):187-192. (In Russian)
- 3 Abad MJ, Bedoya LM, Apaza L, Bermejo P (2012) Molecules 17(3):2542-2566. <https://doi.org/10.3390/molecules/17032542>
- 4 Altunkaya A, Yildirim B, Ekici K, Terzioglu O (2014) GIDA 39(1):17-24. <https://doi.org/10.5505/gida.00710>
- 5 Pellicer J, Saslis-Lagoudakis CH, Carrió E, Ernst M, Garnatje T, Grace OM (2018) Journal of Ethnopharmacology 225:1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2018.06.030>

- 6 Ahuja A, Yi YS, Kim MY, Cho JY (2018) Journal of Ethnopharmacology 220:117–128. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2018.03.032>
- 7 Kunayeva RM (1973) Academy of Sciences of the KazSSR. Science [Akademiya Nauk KazSSR. Nauka] 2:89–93. (In Russian)
- 8 Parameswari P, Devika R, Asian J (2016) Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research 9(2):183.
- 9 Hua F, Jialiang W, Zhenquan W, Liping C (2011) Chemistry of Natural Compounds 47:675–678.
- 10 Muzychkina RA, Korulkin DYU, Abilov ZhA (2004) Qualitative and quantitative analysis of the main groups of BAses in medicinal raw materials and phytopreparations [Kachestvennyi i kolichestvennyi analiz osnovnyh grup BAV v lekarstvennom rastitelnom syrie i phitopreparatah]. Kazakh University, Almaty, Kazakhstan. (In Russian). ISBN 9965-12-718-2
- 11 USSR State Pharmacopeia (1968) [Gosudarstvennaya farmakopeia SSSR]. Moscow, USSR. (In Russian). ISBN 978-5-9901447-1-2
- 12 Paperno TYa, Pozdnyakov VP, Smirnova AA, Yelagin LM (1977) Physical and chemical research methods in organic and biological chemistry [Fiziko-khimicheskiye metody issledovaniya v organicheskoy i biologicheskoy khimii]. Prosvescheniye, Moscow, Russia. (In Russian)
- 13 Esimova OA, Burasheva GSh (1991) Chemistry of Nature [Himiya prirody] 3:453. (In Russian)
- 14 Panche AN, Diwan AD, Chandra SR, Nutr J (2016) Journal of nutritional science 5:47. <https://doi.org/10.1017/jns.2016.41>
- 15 Arpita R (2017) International Journal of plant biotechnology. 3:1-9. <https://doi.org/10.1155/2017/8528210>
- 16 Linda P, Case MS (2011) Canine and Feline Nutrition. Elsevier, London, UK. P.83-84. ISBN 978-0-32-306619-8
- 17 Thomas S (2016) Functional Dietary Lipids. Elsevier, London, UK. P.1-20. ISBN 978-1-78-242257-0

## Synthesis of new composite materials for processing of methane into important petrochemical products

<sup>1,2</sup>Kaumenova G.N., <sup>1,3</sup>Zhumabek M.,  
<sup>1</sup>Abilmaghanov A.Z., <sup>2</sup>Aubakirov Y.A.,  
<sup>1</sup>Komashko L.V., <sup>1,2</sup>Tungatarova S.A.,  
<sup>1,2</sup>Bai zhumanova T.S.\*

<sup>1</sup>D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup>Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

\*E-mail: baizhuma@mail.ru

The aim of this research was to develop the technology of new composite material synthesis for the processing of natural gas methane into olefins. The effects of technological parameters (temperature, volumetric rate, reaction mixture composition) on methane's oxidative conversion into important petrochemical products has been studied. The paper presents data on methods developed for synthesis and physicochemical characteristics of catalysts. The technological parameters of the process conducted by means of integrated automated laboratory setup were optimized. It has been established that 10% K-30% Mn-10% Nb/50% glycine catalyst prepared by the solution combustion synthesis (SHS) method in solution was active for olefin formation at oxidative transformation of mixture 41.8% CH<sub>4</sub>+16.2% O<sub>2</sub>+42% Ar at a volumetric velocity of 3500 h<sup>-1</sup>. It was determined that at T=800°C, yields of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> were 3.3 and 14.3%, respectively.

**Keywords:** methane; catalytic oxidation; solution combustion synthesis; ethylene; hydrogen.

## Метанды маңызды мұнайхимиялық өнімдерге қайта өндеуде жаңа композитті материалдарды синтездеу

<sup>1,2</sup>Кауменова Г.Н., <sup>1,3</sup>Жумабек М.,  
<sup>1</sup>Абильмагжанов А.З., <sup>2</sup>Аубакиров Е.А.,  
<sup>1</sup>Комашко Л.В., <sup>1,2</sup>Тұнгатарова С.А.,  
<sup>1,2</sup>Байжуманова Т.С.\*

<sup>1</sup>Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ үлттық университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>3</sup>Сәтбаев университеті, Алматы, Қазақстан

\*E-mail: baizhuma@mail.ru

Зерттеу маңызы метанды маңызды мұнайхимиялық өнімдерге қайта өндеуде жаңа композитті материалдарды синтездеу болып табылады. Метанның маңызды мұнайхимиялық өнімдерге тоғыға айналу реакциясының технологиялық параметрлерінің (температура, көлемдік жылдамдық, реакциялық қоспаның құрамы) әсері зерттелінді. Мақалада дайындалған катализаторлардың синтездеу әдістері мен физика-химиялық қасиеттері ұсынылған. Автоматтандырылған зертханалық қондырғыда үрдістің технологиялық параметрлері оңтайландырылған. Ерітіндіде өздігінен таралатын жоғары температуралы синтез (ӨТЖТС) әдісімен 10% K-30% Mn-10% Nb/50% глицин дайындалған катализаторда бастапқы реакциялық қоспа 41,8% CH<sub>4</sub>+16,2% O<sub>2</sub>+42% Ar, көлемдік жылдамдығы 3500 сағ<sup>-1</sup> тоғыттырғанда олефиндердің түзілу белсенділігі анықталынды. Зерттеу нәтижелері T=800°C кезінде C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> және C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> шығымдары 3,3% және 14,3% құрайтыны анықталынды.

**Түйін сөздер:** метан; катализдік тоғығу; өздігінен таралатын жоғары температуралы синтез; этилен; сүтегі.

## Синтез новых композиционных материалов для переработки метана в важные нефтехимические продукты

<sup>1,2</sup>Кауменова Г.Н., <sup>1,3</sup>Жумабек М.,  
<sup>1</sup>Абильмагжанов А.З., <sup>2</sup>Аубакиров Е.А.,  
<sup>1</sup>Комашко Л.В., <sup>1,2</sup>Тұнгатарова С.А.,  
<sup>1,2</sup>Байжуманова Т.С.\*

<sup>1</sup>Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан

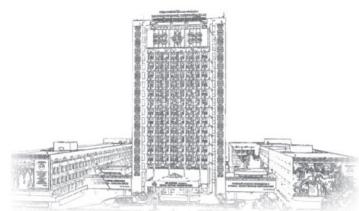
<sup>2</sup>Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

<sup>3</sup>Университет Сатпаева, Алматы, Казахстан

\*E-mail: baizhuma@mail.ru

Целью данного исследования было разработать технологию синтеза новых композиционных материалов для переработки метана в важные нефтехимические продукты. Исследовано влияние технологических параметров (температуры, объемной скорости, состава реакционной смеси) реакции окислительного превращения метана в важные нефтехимические продукты. В статье представлены данные разработанных методов синтеза и установлены физико-химические характеристики катализаторов. Оптимизированы технологические параметры процесса, проведенного на автоматизированной лабораторной установке. Установлено, что активным по образованию олефинов при окислительном превращении смеси 41,8% CH<sub>4</sub>+16,2% O<sub>2</sub>+42% Ar при объемной скорости 3500 ч<sup>-1</sup> является 10% K-30% Mn-10% Nb/50% глицин катализатор, приготовленный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в растворе. Определено, что при T=800°C выход C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> составляет 3,3% и 14,3%, соответственно.

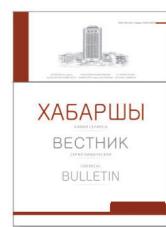
**Ключевые слова:** метан; каталитическое окисление; самораспространяющийся высокотемпературный синтез; этилен; водород.



# CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



UDK 542.943.7:547.211:547.313.2

<https://doi.org/10.15328/cb1036>

## Synthesis of new composite materials for processing of methane into important petrochemical products

<sup>1,2</sup>Kaumenova G.N., <sup>1,3</sup>Zhumabek M., <sup>1</sup>Abilmagzhanov A.Z.,  
<sup>2</sup>Aubakirov Y.A., <sup>1</sup>Komashko L.V., <sup>1,2</sup>Tungatarova S.A., <sup>1,2</sup>Baizhumanova T.S.\*

<sup>1</sup>D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup>Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

\*E-mail: baizhuma@mail.ru

### 1. Introduction

The world's oil reserves are decreasing every day due to the continuous production and their processing using the most modern technologies. Scientists all over the world are looking for various raw materials and methods to use the vast resources of natural gas as a substitute for petrochemicals. In this regard, considerable attention is drawn to natural gas as an alternative source of raw materials for petrochemical industries.

According to the annual Statistical Review of World Energy – 2018, published by British Petroleum (BP) at the end of 2017, proven natural gas reserves in the world are estimated at 193.5 trillion cubic meters.

Kazakhstan ranks 15<sup>th</sup> in the world and 4<sup>th</sup> in the CIS of natural gas reserves. The prospects for the development of the global gas processing industry are associated with the creation and introduction of new catalytic environmentally friendly technologies for producing of olefins, based on production of polymers, alcohols and motor fuels. Gas processing plants in Kazakhstan are currently engaged mainly in the purification of gases from water, impurities of carbon dioxide and hydrogen sulfide for their use for domestic purposes. This situation is associated with the lack or absence of new catalytic technologies for the directed processing of light C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkanes. There are no production facilities for the production of olefins, plastics, motor fuels and other products whose demand is met by imports. Therefore, an important task is the intensive development of the industrial processing of light hydrocarbon raw materials, the reserves of which far exceed oil reserves.

It is known that natural gas is 90% methane. Oxidative dimerization of methane to ethylene, which allows obtaining a

number of petrochemical products, such as polyethylene, polystyrene and many other chemical products, is of considerable interest. This is primarily due to the low cost of methane compared to other hydrocarbons [1]. Development of new efficient catalysts for the selective oxidation of light alkanes is still at the research and development stage [2-5].

In the work of Karakaya [6], the Mn/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst was studied for the oxidative dimerization of methane. The catalyst was prepared by impregnation methods. The influence of temperature, volumetric rate and the ratio of reaction gases were investigated. It is determined that methane conversion is 38% at a volume rate of 390 h<sup>-1</sup>. The maximum ethylene yield was 16% at 750°C and a gas ratio of CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>=2.

In [7] Sr-Al, La-Sr-Al and Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-Mn/SiO<sub>2</sub> series of catalysts were prepared by solution combustion synthesis (SCS). The activity of catalysts was investigated at 450-850°C and CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=32:8:10 ratio, the linear velocity of gases was 50 mL/min. During the experiments, it was determined that catalysts were not active in the temperature range of 450-600°C. The Sr-Al series of catalysts, where Sr/Al=1.25, were active. It was found that the maximum yield of C<sub>2</sub> hydrocarbons on the Sr/Al=1.25 catalyst at ~ 800°C was 11.5% with C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>=4.5 ratio. For each catalyst of the La-Sr-Al series, the C<sub>2</sub> hydrocarbons yield and ethylene/ethane ratio were measured over a wide temperature range. The highest ethylene yield of 12.3~13.0% was achieved at 720°C, and the C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>=1.7 and 1.6 ratios, respectively. It was found that the 10% Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> – 5% Mn/SiO<sub>2</sub> catalyst was the most highly active and selective one which provides the maximum yield of C<sub>2</sub> hydrocarbons at 750°C (21%) with the C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>=2 ratio.

In [8] the Mn-Ce-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by the impregnation method were investigated for oxidative dimerization of methane. In particular, due to the double advantages of the tubular membrane reactor, a high methane conversion of 60.7% with selectivity of C<sub>2+</sub> 41.6%, ethylene/ethane ratio of 5.8% and ethylene yield of 19.4% at a volumetric rate of gas hourly space velocity (GHVV)=6050 ml·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> was achieved.

It is known that self-propagating high-temperature synthesis (SHS) contributes to the production of catalytically active, heat-resistant, nanostructured and promising composite materials. In the present work, the catalysts tested in the process of oxidative conversion of methane into important petrochemical products were prepared by the method of combustion in a solution.

## 2. Experiment

### 2.1 Catalyst preparation

The experimental part presents the results of the study of the activity of the following catalysts:

- 1.5% K – 3.5% Mn/AlSi;
- 1.5% K – 3.5% Mn/AlSi+50% urea;
- 10% K – 30% Mn – 10% Nb/50% glycine.

The catalytic systems were synthesized by the method of impregnation in air and by solution combustion synthesis.

The developed compositions of catalysts were prepared by capillary impregnation of mixed aqueous solutions of metal nitrate salts supported on carriers by moisture capacity, followed by drying at 200°C for 2 h. Calcinations of samples at 500°C for 2 h in air was carried out for decomposition of supported metal salts and corresponding volatilization of nitrates from the catalyst surface.

The catalysts using the SCS method were prepared [9-11]. Thus, certain amounts of nitrates of the corresponding salts were weighed to prepare a catalyst. These salts are pre-ground in an agate mortar and then mixed in a porcelain dish. Then 10 mL of distilled water is gradually added to this mixture of salts; the mixture is stirred in air for several minutes until complete dissolution.

The muffle furnace was previously turned on to the required temperature (in our case, up to 500°C). The prepared mixture from a porcelain cup is transferred to a 200 mL heat-resistant glass beaker and placed in a heated muffle furnace. After 2-3 min with an incomplete opening of the door of the muffle furnace, it is visually possible to observe burning in the solution, at which this mixture rises along the walls of the glass during rapid boiling. Urea and glycine were added to the composition of SCS catalysts to improve the combustion process. The presence of glycine or urea in the composition of catalyst contributes to a change in the color of solution into brown color during combustion. Then the glass is cooled in air, and the finished catalyst is placed in glass cups.

### 2.2 Characterization techniques

Analysis of the initial mixture and the reaction products

was performed using "Chromos GC-1000" (Russia) chromatograph, which was equipped with packed and capillary columns. The packed column is used for the analysis of H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> hydrocarbons, CO and CO<sub>2</sub>. A capillary column is used to analyze liquid organic substances, such as alcohols, acids, aldehydes, ketones and aromatic hydrocarbons. Temperature of the detector by thermal conductivity – 200°C, evaporator temperature – 280°C, column temperature – 40°C. The speed of the carrier gas (Ar) is 10 mL/min. The chromatographic peaks were calculated from the calibration curves plotted for the respective products using the "Chromos" software for pure substances. Based on the measured areas of the peaks corresponding to the amount of the introduced substance, a calibration curve V=f(S) was constructed, where V – amount of substance in mL, S – peak area in cm<sup>2</sup>. Concentrations of the obtained products were determined on the basis of the obtained calibration curves. The balance of regulatory substances and products was ±3.0%.

### 2.3 Physico-chemical methods

The specific surface area and measurement of the pore distribution of the developed catalysts were studied by the BET method (Bronauer-Emmett-Teller) on a GAPP V-Sorb 2800 analyzer (China). Nitrogen with helium was used as carrier gas. BET method was carried out at Advanced Ceramics and Composites Laboratory, Institute of Nanoscience and Nanotechnology NCSR "Demokritos" (Athens, Greece). Nitrogen with helium was used as carrier gas.

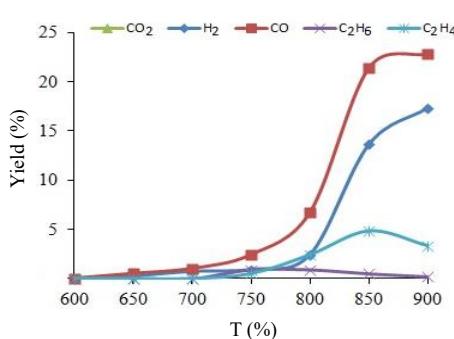
Morphology, particles size, chemical composition of initial and worked out catalysts were performed on transmission electron microscope TEM-125K with enlargement up to 66000 times by replica method with extraction and micro diffraction. Carbonic replicas were sputtered in universal vacuum station, and carrier of catalysts was dissolved in HF. Identification of micro diffraction patterns was carried out by means of ASTM cart index (Ukraine).

Natural gas with a methane volume of at least 99.99% (LLC "Cryogen", Kazakhstan) is the main object of study.

## 3. Results and Discussion

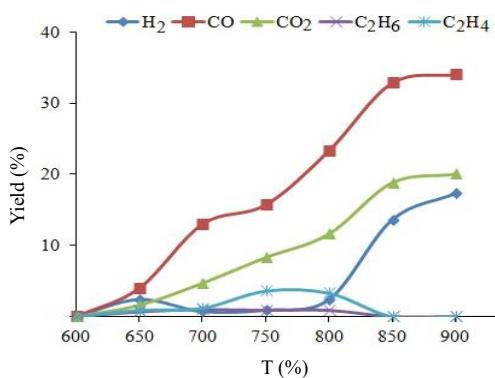
The paper presents data of activity of 1.5% K-3.5% Mn/AlSi catalyst prepared by impregnation for the oxidative conversion of the 34% CH<sub>4</sub>+17% O<sub>2</sub>+49% Ar mixture at the volumetric rate of 6500 h<sup>-1</sup>. As can be seen from Figure 1, the yield of the reaction products increases with increasing the reaction temperature from 650 to 900°C.

The formation of products of partial oxidation – H<sub>2</sub> and CO, complete oxidation – CO<sub>2</sub>, and the target reaction products – C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> is observed in the oxidative conversion of methane. It should be noted that the process goes towards the formation of H<sub>2</sub> and CO. The yields of products increase with increasing reaction temperature. CO<sub>2</sub> is produced in smaller amounts, the yield of which also increases with increasing temperature. The yield of ethane and ethylene does not exceed 5% at all temperatures.



**Figure 1 – Effect of a reaction temperature on the product yield of the oxidative conversion of methane on 1.5% K-3.5% Mn/AlSi catalyst**

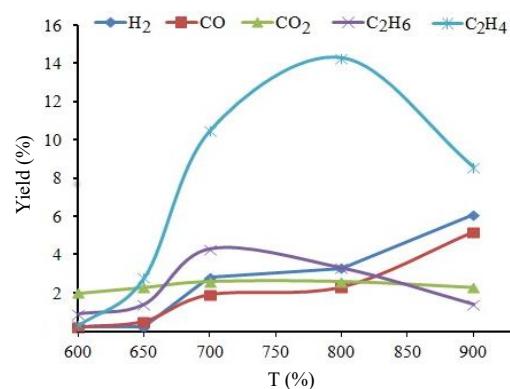
The active phase of 1.5% K-3.5% Mn was introduced into AlSi+50% urea mixture, followed by preparation of catalyst by SCS method for oxidative conversion of 66% CH<sub>4</sub>+34% O<sub>2</sub> mixture at CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=2:1 ratio and 6500 h<sup>-1</sup> space velocity without diluting the reaction mixtures with argon. As can be seen from Figure 2, the yield of reaction products increases with increasing the reaction temperature from 650 to 900°C. In this case, H<sub>2</sub>, CO, and CO<sub>2</sub>, the yield of which increases with increasing reaction temperature, are also the main reaction products. The yield of ethylene also does not exceed 5% at all temperatures.



**Figure 2 – Effect of reaction temperature on the product yield of the oxidative conversion of methane on 1.5% K-3.5% Mn/AlSi+50% urea catalyst**

Data on the activity of the developed three-component 10% K-30% Mn-10% Nb/50% glycine catalyst prepared by the SCS method for oxidative conversion of 41.8% CH<sub>4</sub>+16.2% O<sub>2</sub>+42% Ar mixture at a space velocity of 3500 h<sup>-1</sup> and CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=2.5:1.0 ratio will be given. As can be seen from Figure 3, the three-component composition with the addition of niobium showed good activity in relation to the formation of olefins compared with the two-component compositions of catalysts prepared in various ways. The yield of

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> also increases with an increase in the reaction temperature from 600 to 800°C. At a temperature of 800°C, the yield of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> passes through a maximum and decreases again with increasing temperature to 900°C. The yields of H<sub>2</sub>, CO and CO<sub>2</sub> slightly change with increasing temperature and vary within 2-3%. Thus, the optimal temperature for the formation of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> at which the yield is 14.3%.



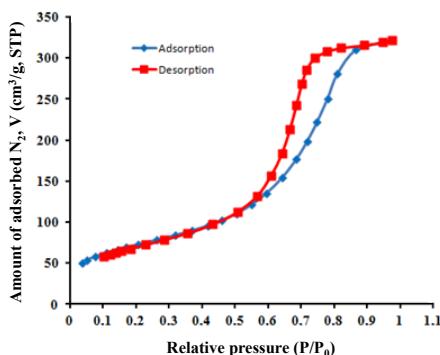
**Figure 3 – Effect of reaction temperature on the product yield of oxidative conversion of methane on 10% K-30% Mn-10% Nb/50% glycine catalyst**

Thus, the activity of the developed two- and three-component catalytic systems prepared by impregnation and SCS method in the oxidative conversion of the methane of natural gas was investigated. It was established that 10% K-30% Mn-10% Nb/50% glycine catalyst prepared by the SCS method is the most active in formation of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> among the studied compounds. It was found that 800°C is the optimum temperature for the formation of 3.3% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and 14.3% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in the process of oxidative conversion of the mixture 41.8% CH<sub>4</sub>+16.2% O<sub>2</sub>+42% Ar with a ratio of CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>=2.5:1.0 and a space velocity of 3500 h<sup>-1</sup>.

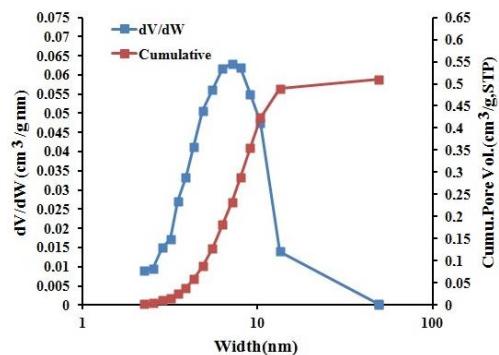
In addition, the methods for synthesis of the developed catalysts were determined, and the physicochemical characteristics of the catalysts were established. Developed applied K-Mn catalyst was studied by the BET method (Figures 4 and 5).

It is known that five types of hysteresis loops were identified and correlated with various pore shapes by De Boer. Hysteresis type A corresponds to cylindrical supports, type B is associated with slit-like pores, hysteresis type C and D are wedge-shaped pores, and hysteresis type E is produced by the pores of the neck of the bottle. The isotherm of adsorption and description of applied K-Mn catalyst shown in Figure 4 correspond to the first type of hysteresis A [12].

From the data of Figure 5, it can be seen that a significant amount of pores have a size of up to 10 nm. This, in turn, is an important characteristic of catalyst, on the basis of which it can be concluded that the developed catalyst is nanoscale.



**Figure 4 – Isotherm of adsorption and desorption of applied K-Mn catalyst**



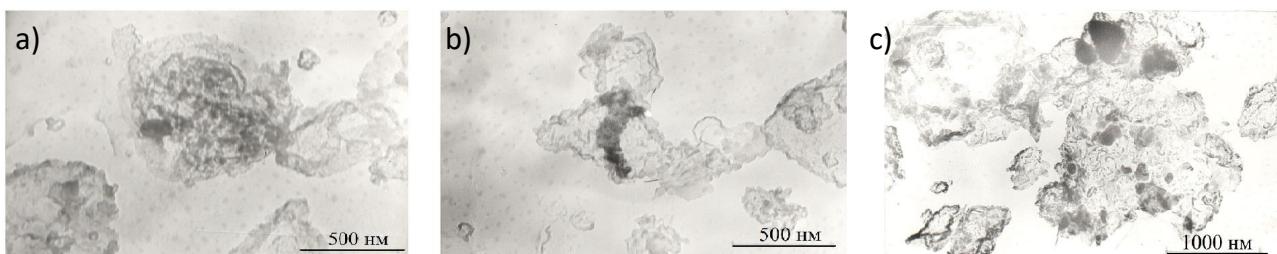
**Figure 5 – Differential dependence of pore size distribution on applied K-Mn catalyst**

This conclusion is also confirmed by electron microscopic studies of catalysts. Figure 6 shows the electron microscopy and electron microdiffraction data of the accumulation of particles whose sizes vary from 5-10 nm to 50 nm or more. The microdiffraction (a) pattern is represented by symmetric and separate reflexes and can be related to the phase mixture:  $\alpha\text{-KO}_2$  (JCPDS, 8-351),  $\epsilon\text{-MnO}_2$  (JCPDS, 12-141),  $\text{KAlO}_2$  (JCPDS, 2-897),  $\text{Mn}_5\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{21}\cdot3\text{H}_2\text{O}$  (JCPDS, 18-1286) and perhaps  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  Galaxite (JCPDS, 29-880),  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  (JCPDS, 26-1463),  $\text{Al}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$  (JCPDS, 16-205).

Figure 6b shows small accumulations of small dense particles with a size of 4-5 nm. The microdiffraction pattern is represented by a small set of weak diffuse rings and can be attributed to a mixture of phases:  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  (JCPDS, 24-508) and  $\text{K}_2\text{O}_2$  (JCPDS, 32-827). Figure 6c shows large translucent and

dense particles with sizes ranging from 50-100 nm to 200 nm or more. The microdiffraction pattern is represented by a small set of reflexes and can be attributed to a mixture of phases:  $\alpha\text{-K}_2\text{SiO}_3$  (JCPDS, 31-1076),  $\text{Mn}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$  Allghanyite (JCPDS, 22-726),  $\beta\text{-MnO}_2$  Pyrolusite (JCPDS, 24-735),  $\epsilon\text{-MnO}_2$  Akhtanslite (JCPDS, 30-820) and  $\text{K}_{0.47}\text{Mn}_{0.94}\text{O}_2$  (JCPDS, 30-950).

Thus, the influence of technological parameters of reaction on the yield of target products was established. The study of catalytic oxidative conversion of the main components of natural gas is methane was carried out on the developed catalytic systems by varying the reaction temperature, space velocity and ratio of the main gases in reaction mixture in order to obtain the optimal amount of desired reaction products. Process parameters on an effective catalyst in an integrated plant were optimized.



**Figure 6 – Electron microscopic images of the 5% K-Mn catalyst (x 66000)**

#### 4. Conclusions

Thus, synthesis methods were developed, and physicochemical characteristics of catalysts were established. Technological parameters of the process, conducted in an integrated automated laboratory setup, were optimized.

It was established that 10% K-30% Mn-10% Nb/50% glycine catalyst prepared by SCS method is active for production of 14.3%  $\text{C}_2\text{H}_4$  in oxidative conversion of 41.8%  $\text{CH}_4+16.2\%\text{O}_2+42\%\text{Ar}$  at 800°C and space velocity of 3500 h<sup>-1</sup>.

It follows from the results that it is possible to optimize the process of oxidative conversion of methane by selecting the optimal technological parameters of the reaction and improving the composition of the catalysts.

#### Acknowledgments

The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Project No BR05236739).

**References (GOST)**

- 1 Gambo Y., Jalil A.A., Triwahyono S., Abdulrasheed A.A. Recent advances and future prospect in catalysts for oxidative coupling of methane to ethylene: A review // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2018. – Vol.59. – P.218-229.
- 2 Dury F., Gaigneaux E.M., Ruiz P. The active role of CO<sub>2</sub> at low temperature in oxidation processes: the case of the oxidative dehydrogenation of propane on NiMoO<sub>4</sub> catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2003. – Vol.242, Is.1. – P.187-203
- 3 Ozkan U.S., Watson R.B. The structure–function relationships in selective oxidation reactions over metal oxides // Catalysis Today. – 2005. – Vol.100. – P.101-114.
- 4 Dimitratos N., Vedrine J.C. Study of Ga modified Cs<sub>2.5</sub>H<sub>1.5</sub>PV<sub>1</sub>Mo<sub>11</sub>O<sub>40</sub> heteropolyoxometallates for propane selective oxidation // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2006. – Vol.255, Is.1-2. – P.184-192.
- 5 Routray K., Reddy K.R.S.K., Deo G. Oxidative dehydrogenation of propane on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts: understanding the effect of support by parameter estimation // Applied Catalysis A: General. – 2004. – Vol.265, Is.1. – P.103-113.
- 6 Karakaya C., Zhu H., Loebick C., Weissman J.G., Kee R.J. A detailed reaction mechanism for oxidative coupling of methane over Mn/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst for non-isothermal conditions // Catalysis Today. – 2018. – Vol.312. – P.10-22.
- 7 Ghose R., Hwang H.T., Varma A. Oxidative coupling of methane using catalysts synthesized by solution combustion method // Applied Catalysis A: General. – 2013. – Vol.452. – P.147-154.
- 8 Liu K., Zhao J., Zhu D., Meng F., Kong F., Tang Y. Oxidative coupling of methane in solid oxide fuel cell tubular membrane reactor with high ethylene yield // Catalysis Communications. – 2017. – Vol.96. – P.23-27.
- 9 Tungatarova S.A., Xanthopoulou G., Karanasios K., Baizhumanova T.S., Zhumabek M., et al. New Composite materials prepared by solution combustion synthesis for catalytic reforming of methane // Chemical Engineering Transactions. – 2017. – Vol.61. – P.1921-1926.
- 10 Tungatarova S.A., Zheksenbaeva Z.T., Baizhumanova T.S., Zhumabek M., Sarsenova R.O., et al. Selective polyoxide catalysts for synthesis of ethylene from natural gas // Chemical Engineering Transactions. – 2018. – Vol.70. – P.1927-1932.
- 11 Xanthopoulou G., Karanasios K., Tungatarova S., Baizhumanova T., Zhumabek M., et al. Catalytic methane reforming into synthesis gas over developed composite materials prepared by combustion synthesis // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2019. – Vol.126, Is.2. – P.645-661.
- 12 Nie B., Liu X., Yang L., Meng J., Li X. Pore structure characterization of different rank coals using gas adsorption and scanning electron microscopy // Fuel. – 2015. – Vol.158. –P.908-917.

**References**

- 1 Gambo Y., Jalil AA, Triwahyono S, Abdulrasheed AA (2018) J Ind Eng Chem 59:218-229. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.10.027>
- 2 Dury F, Gaigneaux EM, Ruiz P (2003) Appl Catal A-Gen 242:187-203. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00516-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00516-1)
- 3 Ozkan US, Watson RB (2005) Catal Today 100:101-114. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.12.018>
- 4 Dimitratos N, Vedrine JC (2006) J Mol Catal A-Chem 255:184-192. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.03.075>
- 5 Routray K, Reddy KR SK, Deo G (2004) Appl Catal A-Gen 265:103-113. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.01.006>
- 6 Karakaya C, Zhu H, Loebick C, Weissman JG, Kee RJ (2018) Catal Today 312:10-22. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.023>
- 7 Ghose R, Hwang HT, Varma A (2013) Appl Catal A-Gen 452:147-154. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.11.029>
- 8 Liu K, Zhao J, Zhu D, Meng F, Kong F, Tang Y (2017) Catal Commun 96:23-27. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.03.010>
- 9 Tungatarova SA, Xanthopoulou G, Karanasios K, Baizhumanova TS, Zhumabek M, et al (2017) Chem Engineer Trans 61:1921-1926. <https://doi.org/10.3303/CET1761318>
- 10 Tungatarova SA, Zheksenbaeva ZT, Baizhumanova TS, Zhumabek M, Sarsenova RO, et al 2018) Chem Engineer Trans 70:1927-1932. <https://doi.org/10.3303/CET1870322>
- 11 Xanthopoulou G, Karanasios K, Tungatarova S, Baizhumanova T, Zhumabek M, et al (2019) Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis 126:645-661. <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01541-9>
- 12 Nie B, Liu X, Yang L, Meng J, Li X (2015) Fuel 158:908-917. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.050>

## **Исследование катализической активности $K_2CO_3$ в реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом**

**Суербаев Х.А., Шалмагамбетов К.М.\*,  
Жаксылыкова Г.Ж., Кудайбергенов Н.Ж.,  
Кожахмет М.К.**

Центр физико-химических методов  
исследований и анализа, Казахский  
национальный университет имени аль-  
Фараби, Алматы, Казахстан  
\*E-mail: kairshan@yandex.ru

В настоящей работе исследована катализическая активность  $K_2CO_3$  в реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом. Была поставлена задача разработки нового эффективного способа получения салициловой кислоты, которая находит широкое применение в качестве фармацевтических и других препаратов, а также в качестве эффективных стимуляторов роста растений применяемых в сельском хозяйстве. Наиболее распространенным способом синтеза салициловой кислоты является карбоксилирование фенола по реакции Кольбе-Шмидта, который имеет ряд серьезных недостатков. Одним из альтернативных методов является применение щелочных солей моноэфиров угольной кислоты в качестве карбоксилирующего реагента фенола. С целью усовершенствования способа получения салициловой кислоты впервые была исследована катализическая активность катализатора  $K_2CO_3$  в реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом. Изучено влияние параметров проведения процесса (температура, давление, продолжительность реакции, соотношения катализатора к карбоксилирующему реагенту) на выход целевого продукта. Найдены оптимальные условия проведения процесса:  $T=160^\circ C$ ,  $P_{CO_2}=10$  atm,  $t=7(4+3)$  ч.,  $[K_2CO_3]:[NaEC]=0,07:1$ , при котором выход целевого продукта составил 80%. Были определены выходы целевого продукта карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в присутствии и без  $K_2CO_3$ . Найдено, что  $K_2CO_3$  проявляет катализическую активность в данной реакции карбоксилирования.

**Ключевые слова:** карбоксилирование; фенол; натрийэтилкарбонат; карбонат калия; салициловая кислота.

## **Фенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясында $K_2CO_3$ -тің катализикалық активтілігін зерттеу**

**Суербаев Х.А., Шалмагамбетов К.М.\*,  
Жаксылыкова Г.Ж., Кудайбергенов Н.Ж.,  
Кожахмет М.К.**

Физико-химиялық зерттеу және талдау  
әдістері орталығы, ал-Фараби атындағы  
Қазақ ұлттық университеті,  
Алматы, Қазақстан  
\*E-mail: kairshan@yandex.ru

Жұмыста фенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясында  $K_2CO_3$ -тің аталаудың активтілігі зерттелген. Фармацевтикалық және есімдіктердің есүіне қуаттандырыш ретінде ауыл шаруашылығында және т.б. препараторда кеңінен колданыс табатын салицил қышқылын алудың жаңа, оңтайлы әдісін жасау мақсаты қойылды. Салицил қышқылын алудың ең кең таралған әдісі Кольбе-Шмидт реакциясы бойынша сілтілік металдардың феноляттарын карбоксилдеу болып саналады, бірақ оның бірнеше маңызды кемшіліктеге ие. Осы әдістердің бірі – фенолдарды карбоксилдеу реагенті ретінде көмір қышқылының сілтілік түздарының, моноэфирлерін колдану болып табылады. Салицил қышқылын алудың жаңа тәсілін дамыту мақсатында фенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясында  $K_2CO_3$  катализаторының, катализикалық активтілігі зерттелді. Процессі журғізу үзілдік параметрлерінің әсері зерттелген (температура, қысым, реакцияның жүру уақыты, катализатор мен карбоксилдеуші реагенттің қатынасы). Процессі жүзеге асырудың оңтайлы жағдайлары табылды:  $T=160^\circ C$ ,  $P_{CO_2}=10$  atm,  $t=7(4+3)$  ч.,  $[K_2CO_3]:[NaEC]=0,07:1$ , мақсатты өнім шығымы 80,0%. Фенолды натрийэтилкарбонатпен  $K_2CO_3$  катализаторы қатысында және қатысынсыз карбоксилдеу реакциясының мақсатты өнім шығымы анықталды. Карбоксилдеу реакциясында  $K_2CO_3$ -дың катализикалық белсенділік көрсететіні анықталды.

**Түйін сөздер:** карбоксилдеу; фенол; натрийэтилкарбонат; калий карбонаты; салицил қышқылы.

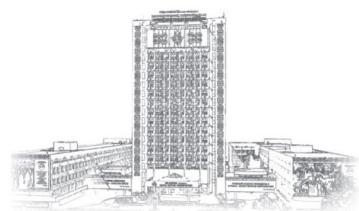
## **Investigation of the catalytic activity of $K_2CO_3$ in the carboxylation reaction of phenol with sodium ethyl carbonate**

**Suerbaev Kh.A., Shalmagambetov K.M.\*,  
Zhaksylykova G.Zh., Kudaibergenov N.Zh.,  
Kozhakhmet M.K.**

Center of Physical Chemical Methods of  
Research and Analysis, al-Farabi Kazakh  
National University, Almaty, Kazakhstan  
\*E-mail: kairshan@yandex.ru

The catalytic activity of  $K_2CO_3$  in the carboxylation reaction of phenol with sodium ethyl carbonate has been investigated. The aim of the research was to develop a new efficient method for producing salicylic acid which is widely used in pharmaceuticals and other type preparations, also used in agriculture as an effective plant growth promoter. The most widespread synthesis method of salicylic acid is the Kolbe-Schmitt of phenol carboxylation, but it has a number of serious disadvantages. One of the alternative methods is the use of alkali metal salts of mono ethers of the carbonic acids as carboxylating agents in the carboxylation of phenol. In order to improve the method of production of salicylic acid, the catalytic activity of the  $K_2CO_3$  catalyst at the carboxylation of phenol with sodium ethyl carbonate was studied for the first time. The effect of the process parameters (temperature, pressure, reaction time, ratio of catalyst to carboxylating agent) on the yield of the target product was studied. It was found optimal conditions:  $T=160^\circ C$ ,  $P_{CO_2}=10$  atm,  $t=7(4+3)$  h,  $[K_2CO_3]:[SEC]=0,07:1$  at which the yield of the target product was 80%. The yields of the target product at phenol carboxylation with sodium ethyl carbonate in the presence and without  $K_2CO_3$  were determined. It was found that  $K_2CO_3$  shows the catalytic activity during carboxylation reaction.

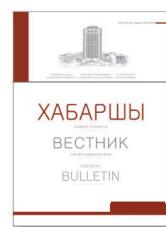
**Keywords:** carboxylation; phenol; sodium ethyl carbonate; potassium carbonate; salicylic acid.



# CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



<https://doi.org/10.15328/cb1061>

## Исследование катализитической активности $K_2CO_3$ в реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом

Суербаев Х.А., Шалмагамбетов К.М.\*, Жаксылыкова Г.Ж.,  
Кудайбергенов Н.Ж., Кожахмет М.К.

Центр физико-химических методов исследований и анализа, Казахский национальный университет имени аль-Фараби,  
Алматы, Казахстан

\*E-mail: kairshan@yandex.ru

### 1. Введение

В последнее время вызывает большой интерес проблема использования диоксида углерода в качестве источника углерода в органическом синтезе. Утилизация диоксида углерода в химическом синтезе имеет также важное природоохранное значение, так как является одним из путей снижения антропогенных выбросов диоксида углерода – главного компонента парниковых газов, в атмосферу. Одним из наиболее перспективных направлений использования диоксида углерода в органическом синтезе является синтез на его основе карбоновых кислот и их производных. Примерами промышленного применения диоксида углерода в данном направлении являются синтез карбамида взаимодействием диоксида углерода и аммиака и производство салициловой кислоты карбоксилированием фенолята натрия диоксидом углерода.

Молекула диоксида углерода является инертной и подавляющее большинство реакций с участием диоксида углерода протекает в определенных условиях (применение катализаторов, жесткие условия проведения процесса). Авторами [1] было произведено прямое и региоселективное карбоксилирование конденсированных ароматических соединений диоксидом углерода с помощью кислоты Льюиса. Таким образом, обработка нафталина, антрацена и фенантрена диоксидом углерода (3,0 МПа) в бензole при 40°C в присутствии  $AlBr_3$  дает 1-нафтойную кислоту, 9-антраценкарбоновую кислоту и 9-фенантренкарбоновую кислоту в качестве единственного кислотного продукта с выходами 43, 20 и 34%, соответственно.

Региоселективная функционализация конденсированного ароматического соединения, имеющего множество реакционных участков с одинаковой реакционной способностью, является сложной задачей. Хотя карбоксигруппа и является важной группой в органической химии, ароматические карбоновые кислоты, как правило, получают косвенными методами, такими как введение боковых алкильных цепей с последующим окислением или образованием арилметаллических соединений для дальнейшего добавления диоксида углерода, поскольку довольно трудно заменить ароматический водород на карбокси группу. К таким прямым процессам карбоксилирования, относятся ацилирование Фриделя-Крафтса фосгеном или его синтетическими эквивалентами [1,2], каталитическое карбоксилирование монооксидом или диоксидом углерода с помощью палладия (II) [3], карбоксилирование ароматических анионных радикалов, образующихся в результате химических или электрохимических реакций, восстановлением или фотоиндуцированным переносом электрона [4], добавление дикарбоксиметильного радикала, образующегося из малоновой кислоты и ацетата марганца (III), последующим превращением полученной дикарбоновой кислоты [5], и катализируемое кадмием (II) транскарбоксилирование щелочным металлом солей ароматических карбоновых кислот [6]. Однако они обладают низким выходом и недостаточной региоселективностью [7]. В ходе данных исследований реакций гетерокумуленов, катализируемых кислотой Льюиса [8] было обнаружено, что конденсированные ароматические соединения могут быть непосредственно и

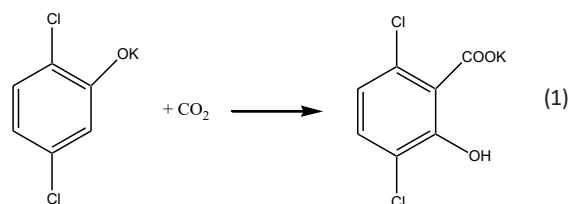
региоселективно карбоксилироваться с диоксидом углерода в присутствии кислоты Льюиса. Внимательное изучение литературы показало, что Норриси и другие, сообщили о прототипе еще в 1940 г [9]. Они обнаружили, что мезитилен реагировал с диоксидом углерода в присутствии  $AlBr_3$  с образованием 2,4,6-триметилбензойной кислоты с выходом 27%, что сопровождалось ацилированием субстрата Фриделя-Крафтса бензойной кислотой до получения ди-2,4,6-триметилфенилкетона с выходом 45%. Несмотря на потенциальную важность реакции Норриса, после этого она лишь в редких случаях появлялась в разных работах [10]. В данной работе сообщаются предварительные результаты этого очевидного карбоксилирования типа Фриделя-Крафтса конденсированных ароматических соединений [11].

Конденсированные ароматические соединения могут быть карбоксилированы с диоксидом углерода с помощью кислоты Льюиса. Высокая региоселективность и относительно хорошие выходы продукта характерны для этой реакции, которая может конкурировать с традиционным многоэтапным синтезом этих карбоновых кислот.

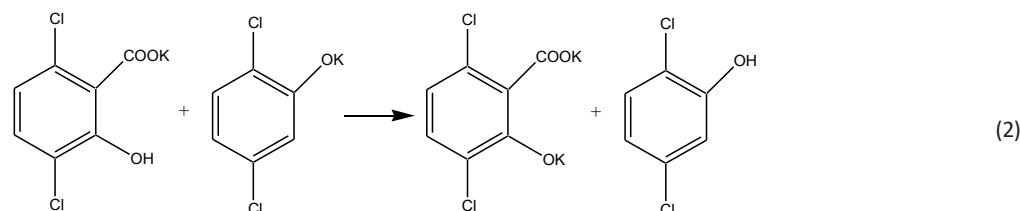
Как промоторированная основанием реакция карбоксилирования Кольбе-Шмидта, механизм синтеза производных салициловой кислоты из фенолов с  $CO_2$  в промышленности до сих пор остается неясным, даже по настоящее время. В статье [12] был исследован синтез 3,6-дихлорсалициловой кислоты (3,6-ДХСК) из 2,5-дихлорфеноксида и  $CO_2$  в присутствии  $K_2CO_3$ . Авторы показывают, что реакция может протекать сама по себе, но с меньшей скоростью, а также с более низким выходом по сравнению со случаем с добавлением  $K_2CO_3$ . Однако выход 3,6-ДХСК лишь незначительно зависит от размера  $K_2CO_3$ , что не может быть объяснено с точки зрения катализитического эффекта. Следовательно,  $K_2CO_3$  может, с одной стороны, действовать как катализатор активации  $CO_2$ , так что реакция может быть ускорена, с другой стороны, он также действует как сореагент при депротонировании фенола, образующегося в результате побочной реакции, до феноксида, который в дальнейшем превращается в салицилат.

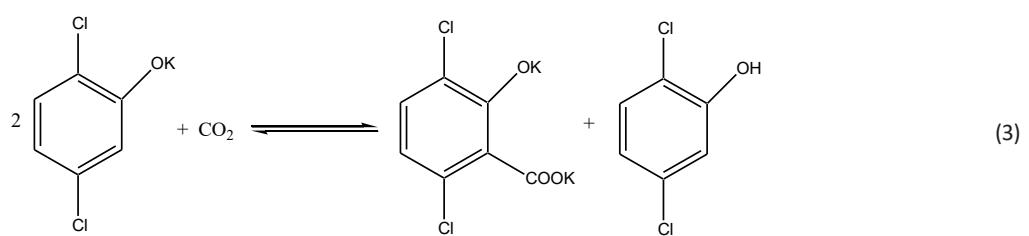
3,6-дихлорсалициловая кислота (3,6-ДХСК) является основным промежуточным продуктом в производстве 3,6-дихлор-2-метоксибензойной кислоты, гербицида бензойной кислоты, широко используемого для борьбы с

широколиственными сорняками и несколькими травянистыми растениями [13]. 3,6-ДХСК также используется для синтеза некоторых химических веществ, таких как хемилюминесцентные, фармацевтические препараты и пигменты. По сравнению с некоторыми другими путями синтеза из 1,2,4-трихлорбензола и 2,5-дихлоранилина реакция Кольбе-Шмидта является наиболее распространенной для получения ароматических гидроксильных карбоновых кислот, благодаря высокой чистоте продукта, а также как широкая доступность материала источника [14]. Обычно 3,6-ДХСК получают карбоксилированием 2,5-дихлорфеноксида (2,5- $Cl_2PhOK$ ), дегидратированного продукта 2,5-дихлорфенола (2,5-ДХФ), с диоксидом углерода в органических растворителях, при повышенных давлениях, как показано в формуле (1):



Предполагается, что при высоких температурах побочная реакция Кольбе-Шмидта будет иметь место, как представлено в формуле (2) [7,14], в котором монометаллический салицилат может быть далее превращен в диметаллический салицилат с образованием эквимолярного фенола. В предыдущем исследовании авторов данной работы по синтезу 3,6-ДХСК по реакции Кольбе-Шмидта [15] было подтверждено, что побочная реакция может полностью протекать через механизм переноса протона Бренстеда – Лоури и, следовательно, общее стехиометрическое уравнение синтеза 3,6-ДХСК по реакции Кольбе-Шмидта можно записать в виде уравнения (3) суммируя уравнения (1) и (2), что означает, что теоретический максимальный выход 3,6-ДХСК составляет всего 50%. Считается, что этот низкий выход является результатом побочной реакции; следовательно, ключевым методом повышения выхода 3,6-ДХСК является превращение 2,5-ДХФ, полученного в результате вспомогательной реакции, в 2,5- $Cl_2PhOK$ , который далее может быть карбоксилирован [16-18].





На основании экспериментальных исследований кристаллической структуры карбоната калия, проведенных Idemoto и др. [19] и Becht и др. [20] была оптимизирована геометрическая структура фазы тела  $K_2CO_3$ . Оптимизированная структура порошкового кристалла показана на рисунке 1. Основная масса  $K_2CO_3$  принадлежит пространственной группе P121/c1 с четырьмя формульными единицами в примитивной ячейке. Его (001) поверхность имеет самую низкую поверхностную энергию, где реакция наиболее вероятна [21]. Диоксид углерода легко активируется на месте основания благодаря его слабой электроаффинности. Анализ распределения электронной плотности поверхности  $K_2CO_3$  (001) показан на рисунке 2, на котором также указан потенциальный базовый центр Льюиса: красная петля является центром, обогащенным электронами. Следовательно, верхняя сторона атома калия, мостовой центр и полая сторона атомов кислорода, вероятно, будут активными центрами для  $CO_2$ .

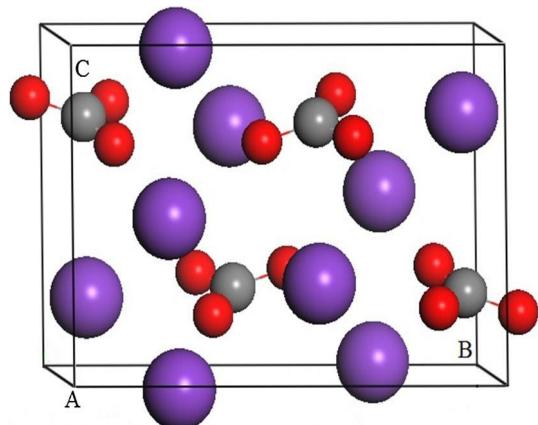


Рисунок 1 – Оптимизированная кристаллическая структура объемного  $K_2CO_3$

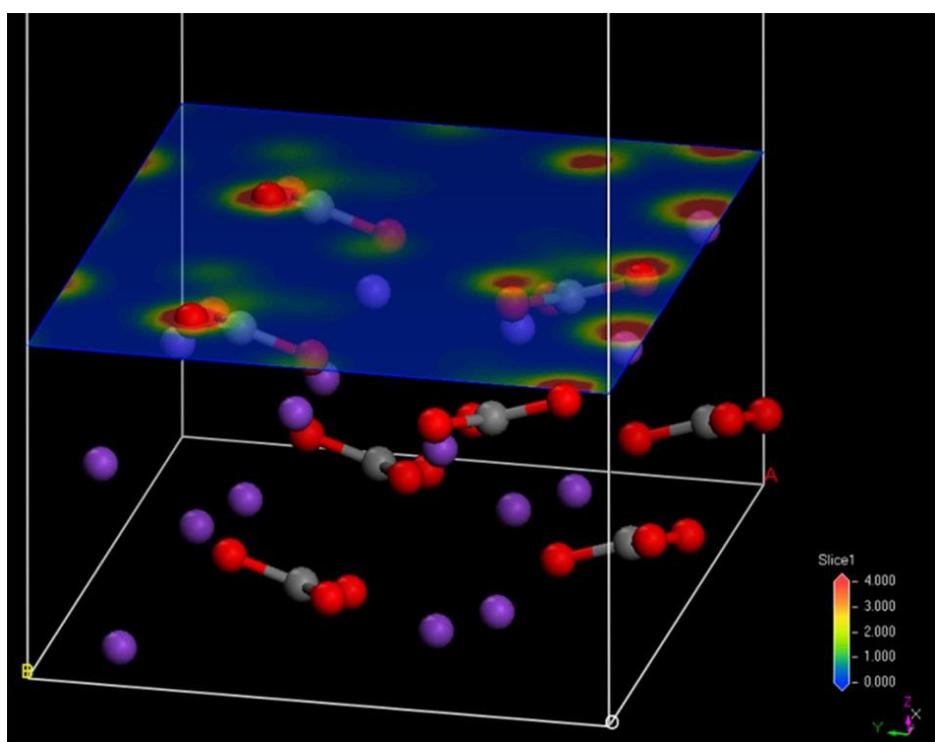


Рисунок 2 – Электронное распределение плотности поверхности (001)  $K_2CO_3$

Возможная структура  $CO_2$ , адсорбированного на поверхности (001), была оптимизирована. Согласно исследованию [22] Сейферта и др. по адсорбции  $CO_2$  на поверхности хрома, состояния адсорбции  $CO_2$  на поверхности оксида металла можно обобщить в виде пяти конфигураций:

(1) один атом кислорода  $CO_2$  перпендикулярно связан с атомом металла на поверхности,  $CO_2$  остается линейной структурой;

(2) атом углерода  $CO_2$  адсорбируется на верхнем участке поверхностных атомов металла с образованием монодентатного карбоната;

(3) и атом углерода, и один атом кислорода  $CO_2$  взаимодействуют с поверхностью, образуя бидентатный карбонат;

(4) оба атома кислорода  $CO_2$  связаны с атомами металла соответственно, в то время как атом углерода направлен вниз, чтобы образовать связь  $C \cdots O$  с поверхностными атомами кислорода;

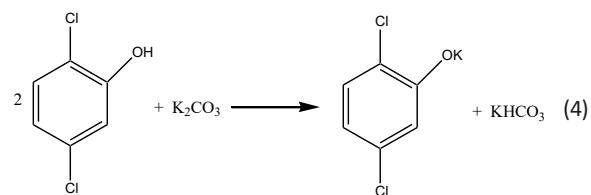
(5) то же самое, за исключением того, что атом углерода  $CO_2$  находится прямо над ним, образуя мостиковую карбонатную структуру.

В этом исследовании каждая возможная конфигурация адсорбированного  $CO_2$  принимается в качестве начальной структуры для оптимизации.

Возможный катализитический механизм  $K_2CO_3$  по синтезу 3,6-дихлорсалицилата показан на рисунке 3.  $CO_2$  активируется на базовом участке с углом изгиба, образуя промежуточный  $2,5-Cl_2PhOK-CO_2$  с 2,5-ДХФ на поверхности  $K_2CO_3$ , затем атом C электрофильно атакует орто-углерод феноксида; между тем, водород в ортоуглероде превращается в феноксильный кислород посредством 1,3-протонного переноса. Путь реакции почти такой же, как

и у механизма «3-промежуточного и 3-переходного состояний», предложенного Марковичем и соавт. [23].

**Эффект депротонирования  $K_2CO_3$  в качестве сореагента.** Как известно, побочная реакция будет генерировать равные количества фенола и салицилата, если не будет добавлен катализатор, но добавление  $K_2CO_3$  приводит к другому распределению продукта. В этом случае количество 2,5-ДХФ значительно меньше, чем количество 3,6-ДХСК, в то время как последний имеет повышенный выход. Это можно объяснить тем фактом, что 2,5-ДХФ депротонируется  $K_2CO_3$  с образованием  $2,5-Cl_2PhOK$ , который может быть карбоксилирован до 3,6-дихлорсалицилата. Это еще одна важная роль  $K_2CO_3$ : поскольку сореагент предрасположен к щелочи для депротонирования 2,5-ДХФ до 2,5-дихлорфеноксида, что является предпосылкой для образования 3,6-ДХСК. Уравнение химической стехиометрии  $K_2CO_3$ , реагирующего с 2,5-ДХФ, записывается следующим образом (4) [24]:



Гибридные эффекты  $K_2CO_3$  наблюдались как в увеличении скорости реакции, так и в повышении равновесного выхода в реакции Кольбе-Шмидта. С одной стороны, он действует как катализатор, поскольку  $CO_2$ -ТФП  $K_2CO_3$  демонстрирует два слабых основных центра на поверхности  $K_2CO_3$  для адсорбции молекул  $CO_2$ , что

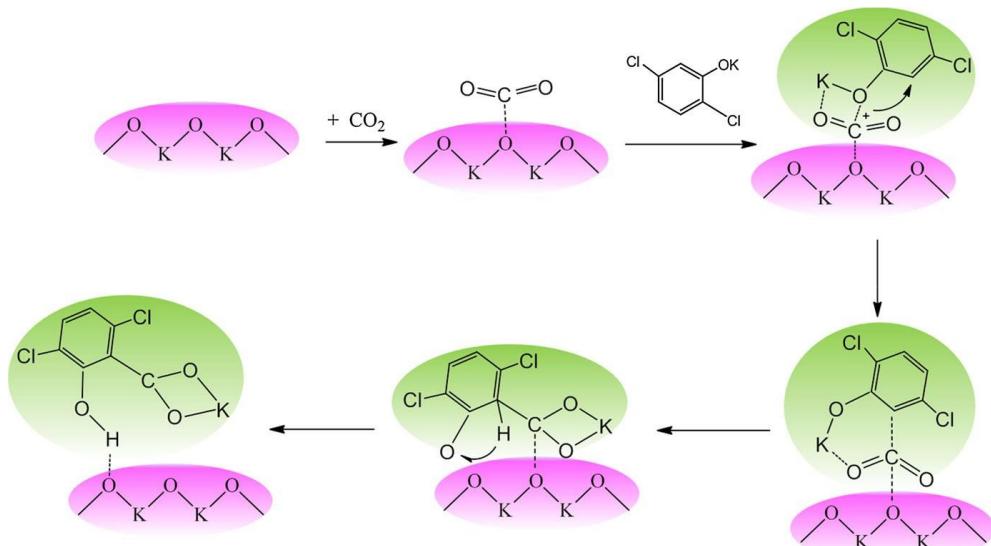


Рисунок 3 – Возможный катализитический механизм синтеза 3,6-ДХСК из 2,5-Cl<sub>2</sub>PhOK и CO<sub>2</sub> на поверхности K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

согласуется с расчетами ТФП, показывающими, что  $\text{CO}_2$  может адсорбироваться и активироваться над  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (001) поверхность с энергией адсорбции 0,35 эВ. Адсорбированный и высокоактивированный  $\text{CO}_2$  затем превращается в монодентатную карбонатную структуру. С другой стороны,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  действует как депротонирующий агент, обезвоживая вспомогательный продукт 2,5-ДХФ до 2,5- $\text{Cl}_2\text{PhOK}$ , который может быть карбоксилирован до 3,6-дихлорсалицилата.

Целью данной работы является усовершенствование способа получения салициловой кислоты путем прямого и региоселективного карбоксилирования конденсированных ароматических соединений с диоксидом углерода в присутствии катализатора  $\text{K}_2\text{CO}_3$  для достижения максимального выхода целевого продукта.

## 2. Эксперимент

### 2.1 Влияние соотношения катализатора к карбоксилирующему реагенту на выход целевого продукта

Опыт 1. В стеклянный реактор емкостью 100 мл, помещенный в стальной автоклав, загружали 3,08 г (0,027 моль) натрийэтилкарбоната, 3,53 г (0,0375 моль) фенола и 0,035 г (0,0025 моль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Автоклав герметизировали, дважды продували диоксидом углерода для удаления воздуха, а затем наполняли диоксидом углерода до давления 10 атм, включали перемешивание и обогрев. Температуру реакционной смеси поднимали в течение 6 ч до 160°C и при этой температуре выдерживали 1 ч. После этого прекращали перемешивание и обогрев, автоклав охлаждали до комнатной температуры. Реакционную смесь обрабатывали водой. Полученный водный раствор экстрагировали толуолом для удаления непрореагированного фенола. Продукт реакции выделяли подкислением водной фазы соляной кислотой. Получили 1,51 г (45,4%) салициловой кислоты.  $T_{\text{пп}} = 155-158^{\circ}\text{C}$ . После однократной перекристаллизации (вода)  $T_{\text{пп}} = 158-159^{\circ}\text{C}$ .

Опыт 2. Реакцию проводили при количестве 0,105 г (0,00079 моль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и всех других условиях, аналогичных опыту 1. Получили 1,88 г (56,8%) салициловой кислоты.

Опыт 3. Реакцию проводили при количестве 0,175 г (0,00137 моль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и всех других условиях, аналогичных опыту 1. Получили 2,04 г (61,6%) салициловой кислоты.

Опыт 4. Реакцию проводили при количестве 0,245 г (0,00185 моль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и всех других условиях, аналогичных опыту 1. Получили 2,33 г (70,1%) салициловой кислоты.

Опыт 5. Реакцию проводили при количестве 0,280 г (0,002 моль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и всех других условиях, аналогичных опыту 1. Получили 1,99 г (60,1%) салициловой кислоты.

Опыт 6. Реакцию проводили при количестве 0,35 г (0,0025 моль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и всех других условиях, аналогичных опыту 1. Получили 1,78 г (53,7%) салициловой кислоты.

Опыт 7. Реакцию проводили при количестве 1,75 г (0,0138 моль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и всех других условиях, аналогичных опыту 1. Получили 0,06 г (1,8%) салициловой кислоты.

### 2.2 Влияние температуры на выход целевого продукта

Опыт 8. В стеклянный реактор емкостью 100 мл, помещенный в стальной автоклав, загружали 3,08 г (0,027 моль) натрийэтилкарбоната, 3,53 г (0,0375 моль) фенола и 0,245 г (0,00185 моль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Автоклав герметизировали, дважды продували диоксидом углерода для удаления воздуха, а затем наполняли диоксидом углерода до давления 10 атм, включали перемешивание и обогрев. Температуру реакционной смеси поднимали в течение 6 ч до 140°C и при этой температуре выдерживали 1 ч. После этого прекращали перемешивание и обогрев, автоклав охлаждали до комнатной температуры. Реакционную смесь обрабатывали водой. Полученный водный раствор экстрагировали толуолом для удаления непрореагированного фенола. Продукт реакции выделяли подкислением водной фазы соляной кислотой. Получили 0,64 г (19,4%) салициловой кислоты.  $T_{\text{пп}} = 155-158^{\circ}\text{C}$ . После однократной перекристаллизации (вода)  $T_{\text{пп}} = 158-159^{\circ}\text{C}$ .

Опыт 9. Реакцию проводили при температуре 150°C и всех других условиях, аналогичных опыту 8. Получили 1,59 г (47,8%) салициловой кислоты.

Опыт 10. Реакцию проводили при температуре 170°C и всех других условиях, аналогичных опыту 8. Получили 2,62 г (78,9%) салициловой кислоты.

### 2.3 Влияние давления диоксида углерода на выход целевого продукта

Опыт 11. В стеклянный реактор емкостью 100 мл, помещенный в стальной автоклав, загружали 3,08 г (0,027 моль) натрийэтилкарбоната, 3,53 г (0,0375 моль) фенола и 0,245 г (0,00185 моль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Автоклав герметизировали, дважды продували диоксидом углерода для удаления воздуха, а затем наполняли диоксидом углерода до давления 7 атм, включали перемешивание и обогрев. Температуру реакционной смеси поднимали в течение 6 ч до 160°C и при этой температуре выдерживали 1 ч. После этого прекращали перемешивание и обогрев, автоклав охлаждали до комнатной температуры. Реакционную смесь обрабатывали водой. Полученный водный раствор экстрагировали толуолом для удаления непрореагированного фенола. Продукт реакции выделяли подкислением водной фазы соляной кислотой. Получили 2,12 г (64%) салициловой кислоты.  $T_{\text{пп}} = 155-158^{\circ}\text{C}$ . После однократной перекристаллизации (вода)  $T_{\text{пп}} = 158-159^{\circ}\text{C}$ .

Опыт 12. Реакцию проводили при давлении 13 атм и всех других условиях, аналогичных опыту 11. Получили 2,30 г (69,2%) салициловой кислоты.

Опыт 13. Реакцию проводили при давлении 16 атм и всех других условиях, аналогичных опыту 11. Получили 2,23 г (67,2%) салициловой кислоты.

### 2.4 Влияние продолжительности реакции на выход целевого продукта

Опыт 14. В стеклянный реактор емкостью 100 мл, помещенный в стальной автоклав, загружали 3,08 г

(0,027 моль) натрийэтилкарбоната, 3,53 г (0,0375 моль) фенола и 0,245 г (0,00185 моль)  $K_2CO_3$ . Автоклав герметизировали, дважды продували диоксидом углерода для удаления воздуха, а затем наполняли диоксидом углерода до давления 10 атм, включали перемешивание и обогрев. Температуру реакционной смеси поднимали в течение 6,5 ч до 160°C и при этой температуре выдерживали 0,5 ч. После этого прекращали перемешивание и обогрев, автоклав охлаждали до комнатной температуры. Реакционную смесь обрабатывали водой. Полученный водный раствор экстрагировали толуолом для удаления непрореагированного фенола. Продукт реакции выделяли подкислением водной фазы соляной кислотой. Получили 1,95 г (58,6%) салициловой кислоты.  $T_{пл} = 155-158°C$ . После однократной перекристаллизации (вода)  $T_{пл} = 158-159°C$ .

Опыт 15. Реакцию проводили при поднятии температуры реакционной смеси в течение 5 ч до 160°C и выдержке при этой температуре 2 ч, в всех других условиях, аналогичных опыту 14. Получили 2,53 г (76,3%) салициловой кислоты.

Опыт 16. Реакцию проводили при поднятии температуры реакционной смеси в течение 4 ч до 160°C и выдержке при этой температуре 3 ч, в всех других условиях, аналогичных опыту 14. Получили 2,66 г (80%) салициловой кислоты.

### 3. Результаты и обсуждения

Исследования в области карбоксилирования гидроксиаренов щелочными солями алкилугольных кислот проводились в Центре физико-химических методов исследования и анализа Казахского национального университета имени аль-Фараби. В настоящей работе исследована реакция карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в присутствии катализатора  $K_2CO_3$ . Поставлена задача разработка нового эффективного способа получения салициловой кислоты, которая находит широкое применение в медицине, фармакологии, в сельском хозяйстве и других отраслях промышленности.

Наиболее распространенным способом синтеза салициловой кислоты является карбоксилирование фенолятов щелочных металлов по реакции Кольбе-Шмидта [25,26], имеющий ряд серьезных недостатков, главными из которых является необходимость предварительного синтеза фенолятов щелочных металлов ввиду технологической трудоемкости получения последних (отгонка воды в вакууме) и сильной гигроскопичности сухих хлорфенолятов щелочных металлов.

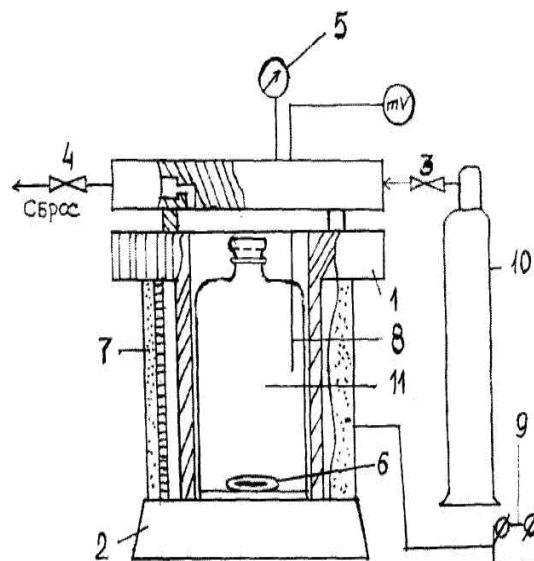
В связи с вышеизложенным представляет интерес альтернативные методы синтеза салициловой кислоты, исключающие использование фенолятов щелочных металлов. Одним из этих методов является применение щелочных солей моноэфиров угольной кислоты в качестве карбоксилирующего реагента фенолов.

Щелочные соли моноэфиров угольной кислоты легко синтезируются взаимодействием диоксида углерода с алкоголятами щелочных металлов. О применении щелочных солей алкилугольных кислот в качестве карбоксилирующего реагента фенолов литературных данных не имеется.

Эксперименты проводили в лабораторной автоклавной установке, изображенной на рисунке 4, без применения растворителей в среде диоксида углерода. Установка включает: автоклав, стеклянный реактор емкостью 100 мл, магнитную мешалку, манометр, мешалку, электронагреватель, термопару, терморегулятор, баллон с диоксидом углерода. Автоклав, изготовленный из диамагнитной нержавеющей стали, расположен на столике магнитной мешалки, с помощью которой производится перемешивание реакционной смеси. Давление газовой среды в ходе опыта поддерживалось постоянным. Термопара позволяет контролировать температуру реакционной смеси. Электронагреватель снабжен терморегулирующим устройством.

#### 3.1 Синтез салициловой кислоты карбоксилированием фенола натрийэтилкарбонатом

Реакция проводилась без применения растворителей в среде диоксида углерода на лабораторной установке автоклавного типа (рисунок 4). Установлено, что реакция проходит селективно с образованием орто-гидроксибензойной кислоты.



Обозначения: 1 – автоклав; 2 – магнитная мешалка; 3 – устройства для ввода и вывода газа; 5 – манометр; 6 – мешалка; 7 – электронагреватель; 8 – термопара; 9 – терморегулятор; 10 – баллон с газом; 11 – стеклянный реактор емкостью 100 мл.

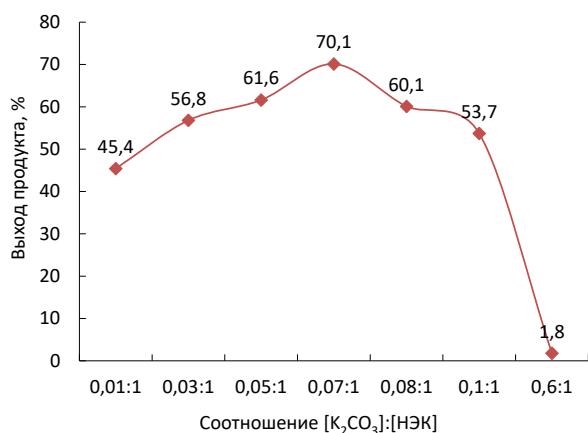
**Рисунок 4 – Схема лабораторной установки для проведения реакции карбоксилирования**

### 3.2 Изучение катализитической активности катализатора в реакции карбоксилирования фенола натрийэтанкарбонатом

В силу исследований и обоснований приведенных в литературном обзоре, в качестве катализатора данной реакции был выбран карбонат калия.

#### 3.2.1 Влияние соотношения катализатора к карбоксилирующему реагенту на выход целевого продукта

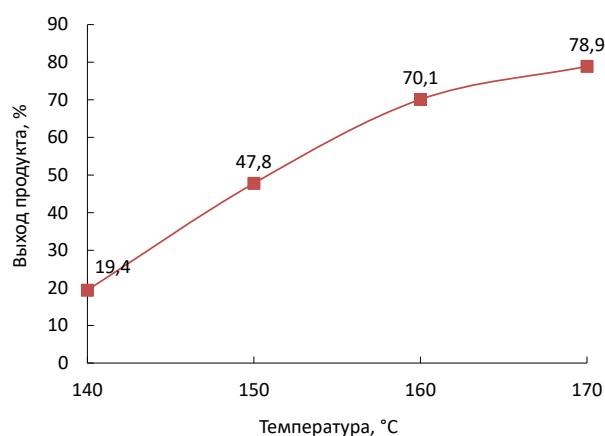
Результаты проведенных опытов приведены в таблице 1 и на рисунке 5. Зависимость целевого продукта от соотношения катализатора к карбоксилирующему реагенту имеет экстремальный характер. При увеличении соотношения от 0,01:1 до 0,07:1 выход продукта реакции увеличивается с 45,4% до 70,1%. При дальнейшем увеличении соотношения до 0,6:1 выход целевого продукта реакции снижается до 1,8%. Таким образом, оптимальным соотношением катализатора к карбоксилирующему реагенту является 0,07:1. Дальнейшие опыты проводили при найденном оптимальном соотношении.



**Рисунок 5** – Влияние соотношения катализатора к карбоксилирующему реагенту на выход целевого продукта

#### 3.2.2 Влияние температуры на выход целевого продукта

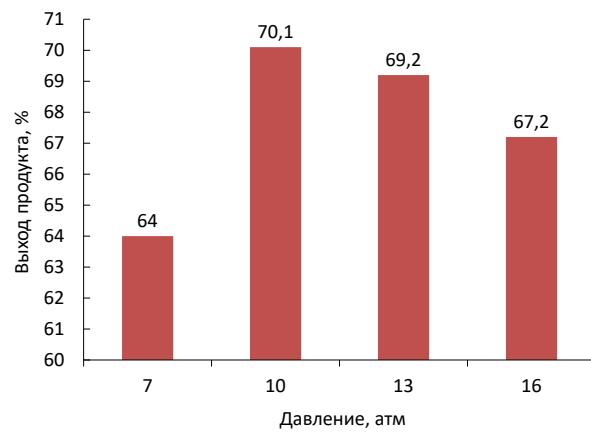
Результаты проведенных опытов приведены в таблице 2 и на рисунке 6. Как и при проведении данной реакции без участия катализатора, температура является параметром, существенно влияющим на выход целевого продукта. С увеличением температуры со 140°C до 170°C, выход салициловой кислоты также увеличивается с 19,4% до 78,9%. Как было указано выше, в силу того, что целью был поиск наиболее мягких условий проведения данной реакции, дальнейшие исследования проводились при 160°C.



**Рисунок 6** – Влияние температуры на выход целевого продукта

#### 3.2.3 Влияние давления диоксида углерода на выход целевого продукта

Результаты проведенных опытов приведены в таблице 3 и на рисунке 7. Найдено, что давление диоксида углерода также влияет на выход целевого продукта. Повышение давления диоксида углерода с 7 атм до 10 атм вывод целевого продукта увеличивается с 64% до 70,1%, а при дальнейшем увеличении давления до 16 атм наблюдается понижение выхода продукта до 67,2%. Дальнейшие опыты проводили при найденном оптимальном давлении диоксида углерода 10 атм.



**Рисунок 7** – Влияние давления диоксида углерода на выход целевого продукта

#### 3.2.4 Влияние продолжительности реакции на выход целевого продукта

Результаты проведенных опытов приведены в таблице 4 и на рисунке 8. Из приведенных данных можно

**Таблица 1 – Влияние соотношения катализатора к карбоксилирующему реагенту на выход целевого продукта**

Соотношение катализатора к карбоксилирующему реагенту $[K_2CO_3]:[HЭК]$	Условия проведения реакции			Выход салициловой кислоты, %
	Температура, °C	Давление, атм	Продолжительность*, ч	
0,01:1	160	10	7	45,4
0,03:1	160	10	7	56,8
0,05:1	160	10	7	61,6
0,07:1	160	10	7	70,1
0,08:1	160	10	7	60,1
0,1:1	160	10	7	53,7
0,6:1	160	10	7	1,8

\* Поднятие температуры в течение 6 ч до 160°C + 1 ч выдержки при данной температуре.

**Таблица 2 – Влияние температуры на выход целевого продукта**

Температура, °C	Условия проведения реакции			Выход салициловой кислоты, %
	Соотношение катализатора к карбоксилирующему реагенту $[K_2CO_3]:[HЭК]$	Давление, атм	Продолжительность*, ч	
140	0,07:1	10	7	19,4
150	0,07:1	10	7	47,8
160	0,07:1	10	7	70,1
170	0,07:1	10	7	78,9

\*Поднятие температуры в течение 6 ч до определенного значения + 1 ч. выдержка при данной температуре

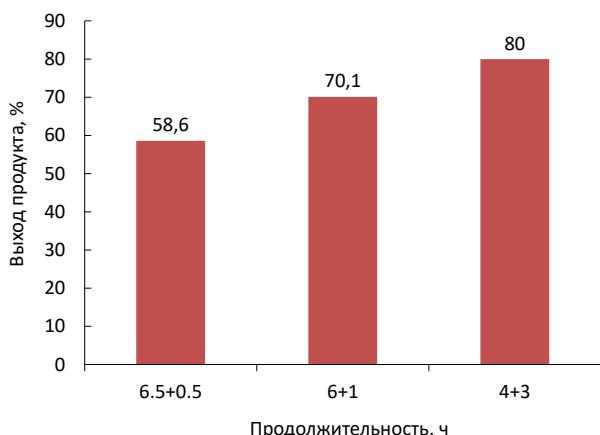
**Таблица 3 – Влияние давления диоксида углерода на выход целевого продукта**

Давление, атм	Условия проведения реакции			Выход салициловой кислоты, %
	Соотношение катализатора к карбоксилирующему реагенту $[K_2CO_3]:[HЭК]$	Температура, °C	Продолжительность*, ч	
7	0,07:1	160	7	64
10	0,07:1	160	7	70,1
13	0,07:1	160	7	69,2
16	0,07:1	160	7	67,2

\*Поднятие температуры в течение 6 ч до 160°C + 1 ч выдержка при данной температуре

**Таблица 4 – Влияние продолжительности реакции на выход целевого продукта**

Продолжительность, ч	Условия проведения реакции			Выход салициловой кислоты, %
	Соотношение катализатора к карбоксилирующему реагенту $[K_2CO_3]:[HЭК]$	Температура, °C	Давление, атм	
6,5+0,5	0,07:1	160	10	58,6
6+1	0,07:1	160	10	70,1
4+3	0,07:1	160	10	80



**Рисунок 8 – Влияние продолжительности реакции на выход целевого продукта**

видеть, что с увеличением продолжительности реакции увеличивается и выход целевого продукта. Таким образом, максимальный выход салициловой кислоты достигается при 3 ч выдержке, что равно 80%.

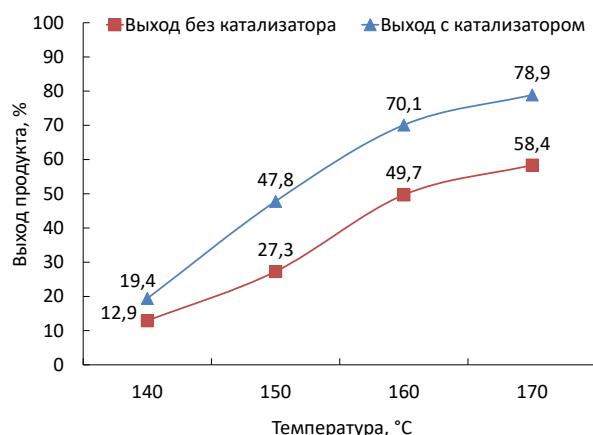
### 3.3 Сравнение выходов целевого продукта в присутствии и без катализатора

В таблице 5 и на рисунке 9 приведено сравнение выходов целевого продукта карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в зависимости от температуры в присутствии и без  $K_2CO_3$ .

Из приведенных данных можно видеть, что при участии  $K_2CO_3$  в реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом выход целевого продукта в зависимости от температуры увеличивается в среднем на 20% по сравнению с выходами полученными при проведении процесса без участия катализатора.

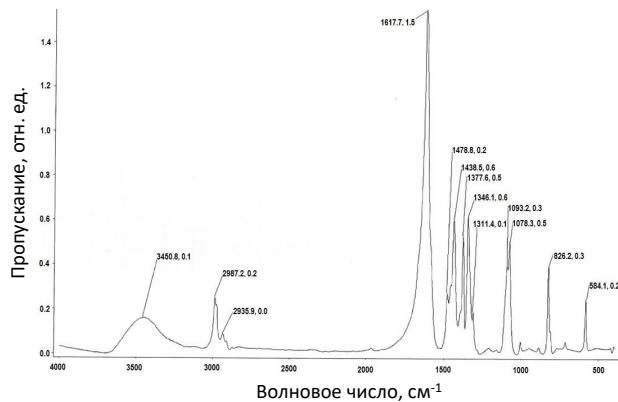
Таким образом можно утверждать, что  $K_2CO_3$  проявляет каталитическую активность в реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом.

Как видно из рисунка ИК-спектра (рисунок 10) образование солей приводит к исчезновению п.п. связи



**Рисунок 9 – Сравнение выходов целевого продукта в зависимости от температуры в присутствии и без  $K_2CO_3$**

$C=O$  и появлению вместо нее п.п. ионизированной группы  $COO^-$  (асимм. и симм. валентные колебания): очень интенсивные п.п. при  $1612-1630\text{ cm}^{-1}$  (асимм. валентные колебания) и слабо интенсивные п.п. при  $1314-1346\text{ cm}^{-1}$  (симм. валентные колебания).



**Рисунок 10 – ИК-спектр натрийэтилкарбоната**

**Таблица 5 – Сравнение выходов целевого продукта в зависимости от температуры в присутствии и без  $K_2CO_3$**

Температура, °C	Условия проведения реакции			Выход салициловой кислоты, %	
	Соотношение катализатора к карбоксилирующему реагенту $[K_2CO_3]:[НЭК]$	Давление, атм	Продолжительность*, ч	без катализатора	в присутствии катализатора
140	0,07:1	10	7	12,9	19,4
150	0,07:1	10	7	27,3	47,8
160	0,07:1	10	7	49,7	70,1
170	0,07:1	10	7	58,4	78,9

\*Поднятие температуры в течение 6 ч до определенного значения + 1 ч выдержка при данной температуре

#### 4. Заключение

С целью усовершенствования способа получения салициловой кислоты впервые была исследована катализитическая активность  $K_2CO_3$  в реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом.

Исследовано влияние параметров проведения процесса (температура, давление, продолжительность реакции, соотношения катализатора к карбоксилирующему реагенту) на выход целевого продукта. Найдены оптимальные условия проведения процесса:  $T=160^\circ C$ ,  $P_{CO_2}=10$  атм,  $t=7(4+3)$  ч.,  $[K_2CO_3]:[H_3K]=0,07:1$ , при котором выход составил 80%.

Были определены выходы целевого продукта карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в

присутствии и без  $K_2CO_3$ . Было определено, что  $K_2CO_3$  проявляет катализитическую активность в данной реакции карбоксилирования.

Полученные научные результаты представляют большую практическую ценность, т.к. они могут найти практическое применение для промышленного получения салициловой кислоты.

#### Благодарности

Работа выполнена в рамках диссертационной работы доктора PhD Казахского национального университета имени аль-Фараби Кудайбергенова Н.Ж. на тему: "Катализитические синтезы на основе оксидов углерода".

#### Список литературы

- 1 Yutaka S., Tetsutaro H., Tomohiro O., Sotaro M. Lewis acid-mediated carboxylation of fused aromatic compounds with carbon dioxide // Chemistry Letters. – 2002. – Vol.31. – P.102-103.
- 2 Neubert M.E., Fishel D.L. Preparation of 4-alkyl-and 4-halobenzoyl chlorides: 4-pentylbenzoyl chloride // Organic Syntheses. – 1983. – Vol.61. – P.8-12.
- 3 Lu W., Yamaoka Y., Taniguchi Y., Kitamura T., Takaki K., Fujiwara Y. Palladium(II)-catalyzed carboxylation of benzene and other aromatic compounds with carbon monoxide under very mild conditions // Journal of Organometallic Chemistry. – 1999. – Vol.580. – P.290-294.
- 4 Tagaya H., Onuki M., Tomioka Y., Wada Y., Karasu M., Chiba K. Photocarboxylation of naphthalene in the presence of carbon-dioxide and an electron-donor // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1990. – Vol.63. – P.3233-3237.
- 5 Nishino H., Tsunoda K., Kurosawa K. Manganese(III) - mediated formylation of aromatic-compounds in the presence of malonic-acid // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1989. – Vol.62. – P.545-550.
- 6 Kudo K., Mori S., Sugita N. Transcarboxylation of Naphthalene using the Alkali Metal Salts of Benzene Carboxylic Acids under Carbon Dioxide Pressure // Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University. – 1992. – Vol.70. – P.284-294.
- 7 Lindsey A.S., Jeskey H. The Kolbe-Schmitt reaction // Chemical Reviews. – 1957. – Vol.57. – P.583-620.
- 8 Hattori T., Suzuki Y., Uesugi O., Oi S., Miyano S. Cationic palladium(II) complex-catalyzed [2+2] cycloaddition and tandem cycloaddition-allylic rearrangement of ketene with aldehydes: an improved synthesis of sorbic acid // Chemical Communications. – 2000. – Vol.1. – P.73-74.
- 9 Norris J.F., Wood J.E. Intermediate complexes in the friedel and crafts reaction // Journal of the American Chemical Society. – 1940. – Vol.62(6). – P.1428-1432.
- 10 Huesler R., Orban I., Holer M., European Patent 706987 (1996) // Chemical Abstracts. – 1996. – Vol.125. – P.58103.
- 11 Arakawa H., Aresta M., Armor J.N., Barreau M.A., Beckman E.J., et. al. Catalysis research of relevance to carbon management: progress, challenges, and opportunities // Chemical Reviews. – 2001. – Vol.101. – P.953-996.
- 12 Miaofei G., Xingxing Y., Zhenmin Ch. Hybrid catalytic effects of  $K_2CO_3$  on the synthesis of salicylic acid from carboxylation of phenol with  $CO_2$  // Research on Chemical Intermediates. – 2016. – Vol.42, Is.2. – P.391-406.
- 13 Worthing C.R., Walker S.B. The pesticide Manual: A World Compendium. – British Crop Protection Council, London, 1987. – P.693.
- 14 Wessely F., Benedikt K., Benger H., Friedrich G., Prillinger F. Zur kenntnis der carboxylierung von phenolen // Monatshefte für Chemie. – 1950. – Vol.81. – P.1071-1091.
- 15 Yan X., Cheng Z., Yue Z., Yuan P. Synthesis of 3,6-dichloro salicylic acid by Kolbe-Schmitt reaction. 2. Proton transfer mechanism for the side reaction // Research on Chemical Intermediates. – 2014. – Vol.40. – P.3059-3071.
- 16 Hoch H., Seeger Q. US 4,002,675. – 1977.
- 17 Schulz O.F., Martens H., Burgdorf K. US 2,808,434. – 1957.
- 18 Wygant J.C. US 3,089,905. 1960.
- 19 Idemoto Y., Richardson Jr J.W., Koura N., Kohara S., Loong C.-K. Crystal structure of  $(Li_xK_{1-x})(2)CO_3$  ( $x = 0, 0.43, 0.5, 0.62, 1$ ) by neutron powder diffraction analysis // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1998. – Vol.59. – P.363-376.
- 20 Becht H.Y., Struijkmans R. Monoclinic high-temperature modification of potassium carbonate // Acta Crystallographica Section

- B. – 1976. – Vol.32. – P.3344-3346.
- 21 Gao H., Pishney S., Janik M.J. First principles study on the adsorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on the K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (001) surface // Surface Science. – 2013. – Vol.609. – P.140-146.
- 22 Seiferth O., Wolter K., Dillmann B., Klivenyi G., Freund H.J., Scarano D., Zecchina A. IR investigations of CO<sub>2</sub> adsorption on chromia surfaces: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)/Cr(110) versus polycrystalline alpha-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Surface Science. – 1999. – Vol.421. – P.176-190.
- 23 Markovic Z., Engelbrecht J.P., Markovic S. Theoretical study of the Kolbe-Schmitt reaction mechanism // Zeitschrift für Naturforschung A. – 2002. – Vol.57. – P.812-818.
- 24 Mil'to V.L., Orlov V.Y., Mironov G.S., Kopeikin V.V. Kinetics of the reactions of 4-nitrochlorobenzene with substituted phenols in the presence of potassium carbonate // Kinetics and Catalysis. – 2001. – Vol.42. – P.471-473.
- 25 Шакиров Л.Г., Зобов П.М., Биккулов А.З. Синтез 4-метил-2-оксибензойной кислоты карбоксилированием м-крезола по реакции Кольбе-Шмидта // Журнал прикладной химии. – 1985. – №4. – С.563-569.
- 26 Хлебников В.Н., Шакиров. Л.Г., Кузнецова О.Э., Беккулов А.З. О механизме карбоксилирования о-,м- и п-крезолятов натрия // Журнал прикладной химии. – 1989. – №3. – С.626-630.

### References

- 1 Yutaka S, Tetsutarō H, Tomohiro O, Sotaro M (2002) Chem Lett 31:102-103. <https://doi.org/10.1246/cl.2002.102>
- 2 Neubert ME, Fishel DL (1983) Org Synth 61:8-12. <http://doi.org/10.15227/orgsyn.061.0008>
- 3 Lu W, Yamaoka Y, Taniguchi Y, Kitamura T, Takaki K, Fujiwara Y (1999) J Organomet Chem 580:290-294. [http://doi.org/10.1016/S0022-328X\(98\)01160-7](http://doi.org/10.1016/S0022-328X(98)01160-7)
- 4 Tagaya H, Onuki M, Tomioka Y, Wada Y, Karasu M, Chiba K (1990) B Chem Soc Jpn 63:3233-3237. <http://doi.org/10.1246/bcsj.63.3233>
- 5 Nishino H, Tsunoda K, Kurosawa K (1989) B Chem Soc Jpn 62:545-550. <http://doi.org/10.1246/bcsj.62.545>
- 6 Kudo K, Mori S, Sugita N (1992) Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University 70:284-294.
- 7 Lindsey AS, Jeskey H, (1957) Chem Rev 57:583-620. <http://doi.org/10.1021/cr50016a001>
- 8 Hattori T, Suzuki Y, Uesugi O, Oi S, Miyano S (2000) Chem Commun 1:73-74. <http://doi.org/10.1039/A908709E>
- 9 Norris JF, Wood JE (1940) J Am Chem Soc 62:1428-1432. <http://doi.org/10.1021/ja01863a027>
- 10 Huesler R, Orban I, Holer M, European Patent 706987 (1996); Chemical Abstracts 125:58103.
- 11 Arakawa H, Aresta M, Armor JN, and et. al. (2001) Chem Rev 101:953-996. <http://doi.org/10.1021/cr000018s>
- 12 Miaofei G, Xingxing Y, Zhenmin Ch (2016) Res Chem Intermediat 42:391-406. <http://doi.org/10.1007/s11164-015-2025-2.2015>
- 13 Worthing CR, Walker SB (1987) Pesticides Manual: A World Compendium. British Crop Protection Council, London. P.693.
- 14 Wessely F, Benedikt K, Benger H, Friedrich G, Prillinger F (1950) Monatsh Chem 81:1071-1091. <https://doi.org/10.1007/BF00899352>
- 15 Yan X, Cheng Z, Yue Z, Yuan P (2014) Res Chem Intermediat 40:3059-3071. <http://doi.org/10.1007/s11164-013-1151-y>
- 16 Hoch H, Seeger Q (1977) US 4,002,675.
- 17 Schulz OF, Martens H, Burgdorf K (1957) US 2,808,434.
- 18 Wygant JC (1960) US 3,089,905.
- 19 Idemoto Y, Richardson Jr JW, Koura N, Kohara S, Loong CK (1998) J Phys Chem Solids 59:363-376. [http://doi.org/10.1016/S0022-3697\(97\)00209-6](http://doi.org/10.1016/S0022-3697(97)00209-6)
- 20 Becht HY, Struikmans R (1976) Acta Crystallogr B 32:3344-3346. <http://doi.org/10.1107/S0567740876010303>
- 21 Gao H, Pishney S, Janik MJ (2013) Surf Sci 609:140-146. <http://doi.org/10.1016/j.susc.2012.11.014>
- 22 Seiferth O, Wolter K, Dillmann B, Klivenyi G, Freund HJ, Scarano D, Zecchina A (1999) Surf Sci 421:176-190. [http://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00857-7](http://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00857-7)
- 23 Markovic Z, Engelbrecht JP, Markovic S (2002) Zeitschrift für Naturforschung A 57:812-818.
- 24 Mil'to VL, Orlov VY, Mironov GS, Kopeikin VV (2001) Kinet Catal+ 42:471-473. <http://doi.org/10.1023/A:1010561203526>
- 25 Spakirov LG, Zobov PM, Bikkylov AZ (1985) Russ J Appl Chem+ 4:563-569. (In Russian)
- 26 Hlebnikov VN, Shakirov LG, Kyznecov OE, Bekkylov AZ (1989) Russ J Appl Chem+ 3:626-630. (In Russian)

## **Тетрациклиннің магнетит-бентонит композитіндегі адсорбциясы**

<sup>1</sup>Кұрманғажы Г.\*<sup>1</sup>Тәжібаева С.М.,  
<sup>2</sup>Лахбаева Ж.А.,<sup>1</sup>Сыдықова А.И.,  
<sup>1</sup>Мұсабеков К.Б.

<sup>1</sup>Ал-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан  
<sup>2</sup>Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

\*E-mail: gulnarkhank@gmail.com

Бұл жұмыста дәрілік зат тетрациклинді мақсатты жеткізу үшін тенденсі жоқ, сорбент ретінде магнетит-бентонит композит бөлшектері синтезделді. Магнетит бөлшектерінің бентонитқұрылымына енүірентгенфазалық талдау әдістерімен негізделді. Тетрациклиннің бентонит және магнетит-бентонит композитінің бетіндегі адсорбциясы зерттелді. Тетрациклиннің бентонит және магнетит-бентонит композитінің бетіндегі максималды адсорбциясы сәйкесінше 84,2 және 71,1 мг/г құрайтындыры көрсетілді. Адсорбцияның ортаның pH-на және уақытқа тәуелділігі анықталды. Магнетит-бентонит композит бетінде адсорбция мәнінің ортаның pH жоғарылығанда өсуі ондағы бентонит құрамындағы силикат топтарының сілтілік ортада диссоциациялануымен түсіндірліді. Тетрациклин құрамындағы амин топтары мен бентониттің теріс зарядталған силикат топтары арасында электростатикалық тартылыс, оттек атомдары мен OH-топтары бентониттің SiOH және магнетиттің Fe-O топтарымен сутектік байланыс түзіледі. Адсорбцияны қамтамасыз ететін негізгі күштер ретінде электростатикалық әрекеттесулер мен H-байланыстар деп айтуға болады.

**Түйін сөздер:** магнетит; бентонит; магниттік бөлшектер; композит; тетрациклин; адсорбция.

## **Адсорбция тетрациклина на композите магнетит-бентонит**

<sup>1</sup>Кұрманғажы Г.\*<sup>1</sup>Тәжібаева С.М.,  
<sup>2</sup>Лахбаева Ж.А.,<sup>1</sup>Сыдықова А.И.,  
<sup>1</sup>Мұсабеков К.Б.

<sup>1</sup>Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан  
<sup>2</sup>Казахский национальный педагогический университет имени Абая, Алматы, Казахстан

\*E-mail: gulnarkhank@gmail.com

В данной работе магнетит-бентонитовые композиты были синтезированы как уникальный сорбент для доставки тетрациклина. Введение частиц магнетита в структуру бентонита основано на методах рентгенофазового анализа. Изучена адсорбция тетрациклина на поверхности бентонита и композита магнетит-бентонит. Показано, что максимальная адсорбция тетрациклина на поверхности бентонит и композита магнетит-бентонит составляет 84,2 и 71,1 мг/г соответственно. Установлена зависимость адсорбции от pH среды и времени. Увеличение значения адсорбции на поверхности композита магнетит-бентонит при повышении pH среды обусловлено диссоциацией в щелочной среде силикатных групп бентонита в составе композита. Между аминокислотами тетрациклина и отрицательно заряженными силикатными группами в бентоните происходит электростатическое взаимодействие, атомов кислорода и OH-группы образуют водородные связи с SiOH- группами в бентоните и Fe-O-групп магнетита. В качестве основных сил, обеспечивающих адсорбцию, определены электростатические взаимодействия и H-связи.

**Ключевые слова:** магнетит; бентонит; магнитные частицы; композит; тетрациклин; адсорбция.

## **Tetracycline adsorption on the composite magnetite-bentonite**

<sup>1</sup>Kurmangazhy G.\*<sup>1</sup>Tazhibayeva S.M.,  
<sup>2</sup>Lakhbayeva Zh.A.,<sup>1</sup>Sydykova A.I.,  
<sup>1</sup>Musabekov K.B.

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan  
<sup>2</sup>Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan  
\*E-mail: gulnarkhank@gmail.com

In this research, magnetite-bentonite composites were synthesized as a unique sorbent for the delivery of tetracycline. The introduction of magnetite particles into bentonite structure is based on X-ray phase analysis. Adsorption of tetracycline on bentonite surface and magnetite-bentonite composite was studied. It is shown that maximum adsorption of tetracycline on the surface of bentonite and composite magnetite-bentonite is 84.2 and 71.1 mg/g, respectively. The dependence of adsorption on pH and time was established. The increase in the adsorption value on the surface of the composite magnetite-bentonite with increasing pH is due to the dissociation in alkaline medium of bentonite silicate groups in the composite content. Electrostatic interaction occurs between the amino acids of tetracycline and negatively charged silicate groups in bentonite, oxygen atoms and OH groups form hydrogen bonds with SiOH groups of bentonite and Fe-O groups of magnetite. Electrostatic interactions and H-bonds were determined as the main forces providing adsorption.

**Keywords:** magnetite; bentonite; magnetic particles; composite; tetracycline; adsorption.



# CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



ӘОЖ 544.77

<https://doi.org/10.15328/cb1001>

## Тетрациклиннің магнетит-бентонит композитіндегі адсорбциясы

<sup>1</sup>Құрманғажы Г.\*<sup>, 1</sup>Тәжібаева С.М., <sup>2</sup>Лахбаева Ж.А., <sup>1</sup>Сыдықова А.И., <sup>1</sup>Мұсабеков Қ.Б.

<sup>1</sup>Әл-Фараби атындағы Казақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

\*E-mail: [gulnarkhank@gmail.com](mailto:gulnarkhank@gmail.com)

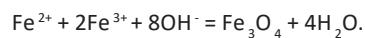
### 1. Кіріспе

Медицинада магнетиттік нанобөлшектерді қолдану салаларының бірі – дәрі-дәрмектерді мақсатты жеткізу. Оның негізгі артықшылықтары: ағзаның басқа органдары мен жүйесіне дәрінің улы әсерін азайту мүмкіндігі, магнетиттің өріс арқылы дәрі енгізілген нанобөлшектерді белгілі бір орында ұстая және бағыттау мүмкіндігі болып табылады [1-3]. Магнетит-саз композиттерінің дисперстілігі мен меншікті ауданы өте жоғары болып келетіндікten магнетитті сорбенттерді қатты фазалық экстракциялау тәсілдері арқылы өндірістің қалдық суларын металл иондарынан, бояулардан, беттік-активті заттардан тазалау үшін қолдануға болады [4-8]. Осыған орай жұмыс мақсаты – дәрілік зат тетрациклиннің магнетит-бентонит композитіндегі адсорбциясының ерекшеліктерін анықтау. Тетрациклин медицинада ғана емес, тамақ өнеркәсібінде азық-түлік өнімдерін сақтау мерзімін ұзарту, ветеринариядан жұқпалы аурулардың алдын алу және емдеу үшін кеңінен қолданылады. Бұл заттың фармацевтикалық кәсіпорындардың, құс фабрикаларының қалдықтарында, сондай-ақ адам және жануарлардың өмір сүруіне керекті өнімдердегі қоспаларының болуы адам денсаулығына және қоршаған ортаның экологиялық теңгеріміне кері әсерін тигізеді, сонымен қатар антибиотиктерге тәзімді микроорганизмдердің дамуына себепші болады, сол себепті қалдық сулардан тетрациклинді бөліп алу мәселесі туындаиды [9].

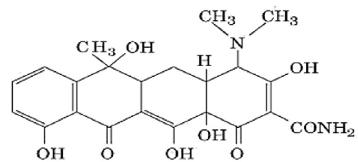
### 2. Тәжірибелік бөлім

Жұмыста бентонит қатысында Элмордың әдісі бойынша магнетит-бентонит композиті алынды [10]. Бентонит судың жеткілікті мөлшерінде ісіндіріліп,

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  және  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  тұздарымен аммиак сұзықатысында магнетиттік қасиетке ие сорбенттер алынды. Реакция теңдеуі:



Тетрациклиннің құрылымдық формуласы:



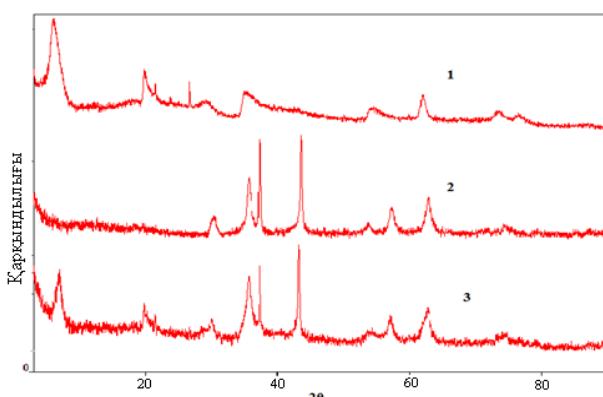
Алынған магнетит-бентонит композитінің бетінде тетрациклиннің адсорбциясын зерттеу үшін дәрілік заттың әртүрлі концентрациясы әртүрлі (0,2-2 г/л) ерітінділеріне (20 мл) сорбенттің белгілі мөлшері салынып (0,5000±0,0005 г), қоспа 5 мин механикалық шайқаудан кейін бір тәулікке қалдырылды. Сорбциядан кейінгі ерітіндінің концентрациясы 360 нм-де спектрофотометриялық әдіспен анықталды.

Магнетит-бентонит композитінің рентгендік дифрактограммалар ДРОН-ЗМ дифрактометрінде анықталды.

### 3. Нәтижелерді талқылау

Магнетит-бентонит композиттерінің құрамына бастапқы заттардың енүін дәлелдеу үшін олардың үлгілерінің рентгендік фазалық талдауы жасалды. 1-суретте бентонит, магнетит және магнетит-бентонит композитінің дифрактограммалары көрсетілген.

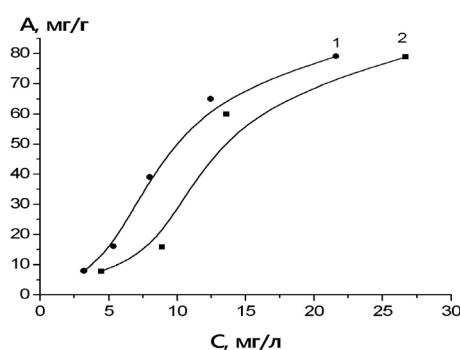
Бастапқы бентониттың рентгендік дифрактограммасында  $2\theta$  бұрышының көрнекілік мәндері 5,81; 19,29; 26,09; 34,90 және 63,85 құрайды. Олардың ішінде аса жоғары мәндері 5,81 және 19,29; дифракция бұрышының бұл мәндері силикаттарға тән. Магнетиттің дифрактограммасында аса көрнекі шыңдар  $2\theta$  бұрышының 31,25; 36,68; 38,25 және 43,38 мәндерінде табылды. Осылай шыңдар [11-15] жұмыстарында магнетиттің рентгенограммасында табылған және олар  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -ке жатқызылған. Ал магнетит-бентонит композитінің дифрактограммасында силикаттарға тән шыңдар тәмемдел, оның есесіне магнетитке сәйкес жаңа шыңдар пайды болды. Олар  $2\theta$  бұрышының 35,62; 37,16 және 43,36 мәндерінде сәйкес. Бұл мәліметтер магнетиттің бентонит құрылымына енуі туралы мәлімет береді.



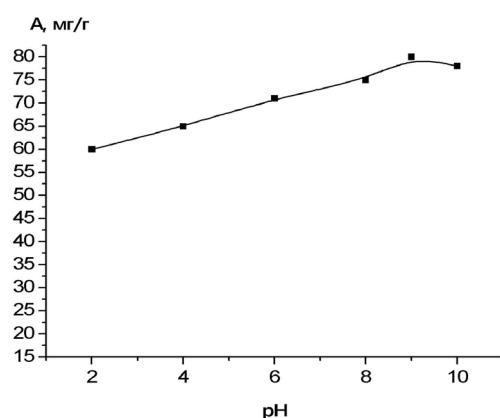
1-сүрет – Бентонит (1), магнетит (2) және магнетит-бентонит композитінің (3) дифрактограммалары

Алынған магнетит-бентонит композитінің бетіндегі тетрациклиннің адсорбциясын зерттеу нәтижелері 2-сүретте берілген. Изотерманың бұл түрі микропоралық сорбенттерге тән. Тетрациклин адсорбциясы бойынша жасалған эксперимент нәтижелері магнетит-бентонит композиті бетіндегі адсорбция мәні бастапқы минерал - бентониттен тәмендеу болатындығын анықтады (2-сүрет). Адсорбция нәтижесін Лэнгмюр бойынша өңдеу максималды адсорбция мәндері бентонитте және композите 84,2 мг/г және 71,1 мг/г құрайтындығын көрсетті. Магнетит-бентонит композиті мен жеке бентонит сазының адсорбциялық қабілетіндегі айырмашылықтар бентонит құрылымында өлшемі 10-20 Å -ге жететін пакетаралық кеңістіктер болуымен байланысты. Композит синтезі барысында бұл кеңістіктер магнетит бөлшектерімен толып қалады.

Тетрациклиннің магнетит-бентонит композиті бетіндегі адсорбциясына ортасың сутектік көрсеткішінің әсері зерттелді. Алынған тәжірибелік мәліметтерден (3-сүрет) сутектік көрсеткіштің артуымен адсорбцияның біртіндеп жоғарылад,  $\text{pH}=9$  жағдайында максималды мәнге



2-сүрет – Тетрациклиннің бентонит (1) және магнетит-бентонит композитіндегі (2) адсорбциясы изотермалары ( $T=298$  K)

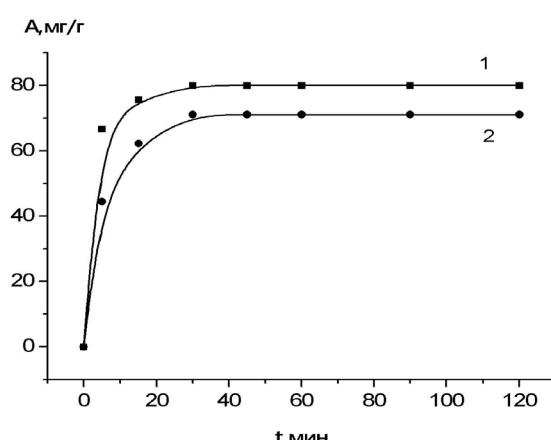


3-сүрет – Орта pH-ның тетрациклиннің магнетит-бентонит композитіндегі адсорбциясына әсері ( $T=298$  K)

жететіндігі көрініп түр. Бұл жайт композиттегі бентониттің силикат топтaryның ортадағы OH-топтaryның әсерінен диссоциациялануымен түсіндіріледі.

Адсорбциялық кинетиканы зерттеу сорбент – дәрілік зат жүйесінде сорбциялық тепе-тәндік уақытын анықтауға мүмкіндік береді (4-сүрет). Алынған тәуелдіктерді талдай отырып, адсорбцияның алғашқы 5 мин тетрациклиннің 50% қатты бетке ауысатындығын және адсорбцияның 30 мин оның мөлшері максималды мәнге жететіндігін байқауға болады. Адсорбция уақытын жоғарылату қисықтың платоға (тұрақты мәнге) шығуына апарады. Изотерманың бұл бөлігі беттің қаныққандығы туралы ақпарат береді.

Адсорбция нәтижелерінен тетрациклиннің магнетит-бентонит композиттің бетімен өзара әрекеттесінің негізгі механизмі дәрілік субстанцияның аминдер тобтары мен бентониттің теріс зарядталған силикат топтary арасында электростатикалық тартылыс деп тұжырымдауға болады. Бірақ тетрациклиннің құрылымдық формуласынан оның молекуласында оттек атомдары мен OH-топтардың көптігін байқауға болады және олар, өз кезегінде, бентониттің  $\text{SiOH}$



**4-сурет** – Тетрациклиннің бентонит (1) және магнетит-бентонит композиттіндегі (2) адсорбциясының кинетикалық қисықтары ( $T=298$  K)

және магнетиттің Fe-O топтарымен сутектік байланыс түзуі мүмкін. Яғни адсорбция электростатикалық әрекеттесулермен қатар сутектік байланыстар арқылы да іске асатындығын жоққа шығаруға болмайды.

#### 4. Қорытынды

Магнетит-бентонит композиті синтезделіп, оның адсорбциялық қабілеті бағаланды. Магнетит-бентонит композитінің адсорбциялық қабілеті бентонитпен салыстырғанда төменірек болды және бұл жайт бентонит сазының құрылымында пакетаралық кеңістіктер болуымен негізделді. Тетрациклиннің магнетит-бентонит композитіндегі адсорбциясының pH-қа тәуелді өсуі композит құрамындағы саздың силикат топтарының сілтілік ортада иондануымен түсіндірілді. Адсорбцияны қамтамасыз ететін негізгі күштер ретінде электростатикалық әрекеттесулер мен H-байланыстар анықталды.

#### Әдебиеттер тізімі

- Абаева Л.Ф., Шумский В.И., Петрицкая Е.Н., Рогаткин Д.А., Любченко П.Н. Наночастицы и нанотехнологии в медицине сегодня и завтра // Альманах клинической медицины. – 2010. – №22. – С.10-16.
- Галанов А.И., Юрмазова Т.А., Савельев Г.Г., Булдаков М.А. Разработка магнитоуправляемой системы для доставки химиопрепаратов на основе наноразмерных частиц железа // Сибирский онкологический журнал. – 2008. – №3(27). – С.50-57.
- Choi J.H., Nguyen F.T., Barone P.W., Heller D.A., Moll A.E., et al. Multimodal biomedical imaging with asymmetric single-walled carbon nanotube/iron oxide nanoparticle complexes // Nano Letters. – 2007. – Vol.7, Is.4. – P.861-867.
- Курмангажи Г., Сыдыкова А.И., Жакипбаев Б.Е., Тажибаева С.М., Мусабеков К.Б. Сорбционные свойства опок и их магнитных композитов // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. – 2017. – Т.4, №423. – С.51-55.
- Liu M., Chen Ch., Hu J., Wu X., Wan X. Synthesis of magnetite/graphene oxide composite and application for cobalt (II) removal // Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Vol.115, Is.51. – P.25234-25240.
- Chen R., Zhi Ch., Yang H., Bando Y., Zhang Zh., et al. Arsenic (V) adsorption on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticle-coated boron nitride nanotubes // Journal of Colloid and Interface Science. – 2011. – Vol. 359, Is.1. – P.261-268.
- Zhang G., Qu J., Liu H., Adrienne T.  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /activated carbon composite: A novel magnetic adsorbent for the removal of acid orange II and catalytic regeneration // Chemosphere. – 2007. – Vol.68, Is.6. – P.1058-1066.
- Simeonidis K., Gkinis Th., Tresintsi S., Martinez-Boubeta C., Vourlias G. Magnetic separation of hematite-coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles used as arsenic adsorbents // Chemical Engineering Journal. – 2011. – Vol.168, Is.3. – P.1008-1015.
- Толмачева В.В., Апяри В.В., Ибрагимова Б.Н., Кошук Е.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Полимерный магнитный сорбент на основе наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и сверхсшитого полистирола для концентрирования антибиотиков тетрациклического ряда // Журнал аналитической химии. – 2015. – Т.70, №11. – С.1149-1157.
- Болатова Д.К., Мусабеков К.Б., Luckham P.F. Разработка метода синтеза композитов магнетит-бентонитовая глина и изучение их химического состава // Вестник КазНУ. Серия Химия. Охрана окружающей среды. Экология человека. Нанотехнологии. – 2009. – №2 – С.120-125.
- Iconaru S.L., Guedan R., Popa C.L., Motelica-Heino M., Ciobanu C.S., Predoi D. Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles as adsorbents for As and Cu removal // Applied Clay Science. – 2016. – Vol.134, Part 2. – P.128-135.
- Kalantari K., Ahmad M.B., Masoumi H.R.F., Shameli K. Rapid and high capacity adsorption of heavy metals by  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /montmorillonite nanocomposite using response surface methodology: Preparation, characterization, optimization, equilibrium isotherms, and adsorption kinetics study // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2014. – Vol.49. – P.192-198.
- Jiang D.B., Liu X., Xu X., Zhang Y.X. Double-shell  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hollow box-like structure for enhanced photo-Fenton degradation of malachite green dye // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2018. – Vol.112. – P.209-215.
- Ai L., Zhang Ch., Chen Zh. Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – Vol.192, Is.3. – P.1515-1524.
- Zhang Y., Xu S., Luo Y., Pan Sh., Ding H., Li G. Synthesis of mesoporous carbon capsules encapsulated with magnetite nanoparticles and their application in wastewater treatment // Journal of Materials Chemistry. – 2011. – Vol.21, Is.11. – P.3664-3670.

**References**

- 1 Abaeva L, Shumsky V, Petritskaya E, Rogatkin D, Lyubchenko P (2010) Almanac of Clinical Medicine [Al'manakh klinicheskoy meditsiny] 22:10-16. (In Russian)
- 2 Galanov A, Yurmazova T, Saveliev G, Buldakov M (2008) Siberian Oncological Journal [Sibirskiy onkologicheskiy zhurnal] 3:50-57. (In Russian)
- 3 Choi JH, Nguyen FT, Barone PW, Heller DA, Moll AE, et al (2007) Nano Lett 7:861-867. <https://doi.org/10.1021/nl062306v>
- 4 Kurmangazy G, Sadykov A, Zhakipbayev E, Tazhibayeva S, Musabekov K (2017) News NAS RK. Chemistry and Technology Series [News NAS RK. Chemistry and Technology Series] 423:51-55. (In Russian)
- 5 Liu M, Chen Ch, Hu J, Wu X, Wan X (2011) J Phys Chem C 115:25234-25240. <https://doi.org/10.1021/jp208575m>
- 6 Chen R, Zhi Ch, Yang H, Bando Y, Zhang Zh, et al (2011) J Colloid Interf Sci 359:261-268. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.02.071>
- 7 Zhang G, Qu J, Liu H, Adrienne T (2007) Chemosphere 68:1058-1066. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.01.081>
- 8 Simeonidis K, Gkinis Th, Tresintsi S, Martinez-Boubeta C, Vourlias G (2011) Chem Eng J 168:1008-1015. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.074>
- 9 Tolmacheva V, Apyari V, Ibragimova B, Kochuk E, Dmitrienko S, Zolotov Y (2015) J Anal Chem+ 70:1313-1321. <https://doi.org/10.1134/S1061934815110155>
- 10 Bolatova D, Musabekov K, Luckham, P (2009) Chemical Bulletin of Kazakh National University 2:54-62. (In Russian)
- 11 Iconaru SL, Guedan R, Popa CL, Motelica-Heino M, Ciobanu CS, Predoi D (2016) Appl Clay Sci 134:128-137. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.019>
- 12 Kalantari K, Ahmad MB, Masoumi HRF, Shameli K (2014) J Taiwan Inst Chem E 49:192-198. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.10.025>
- 13 Jiang DB, Liu X, Xu X, Zhang YX (2018) J Phys Chem Solids 112:209-215. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.09.033>
- 14 Ai L, Zhang Ch, Chen Zh (2011) J Hazard Mater 192:1515-1524. <https://doi.org/10.1016/j.hazmat.2011.06.068>
- 15 Zhang Y, Xu S, Luo Y, Pan Sh, Ding H, Li G (2011) J Mater Chem 21:3664-3670. <https://doi.org/10.1039/c0jm03727c>



## МАЗМҰНЫ – СОДЕРЖАНИЕ

*Nestroinaia O.V., Ponomarenko O.I.*

Synthesis of hybrid materials based on layered double hydroxides ..... 4-10

*Amantay A., Kudaibergen A., Dyusebaeva M., Feng Y., Jenis J.*

Investigation of chemical constituents of *Artemisia albicerata* ..... 12-17

*Kaumenova G.N., Zhumabek M., Abilmagzhanov A.Z., Aubakirov Y.A., Komashko L.V., Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S.*

Synthesis of new composite materials for processing of methane into important petrochemical products ..... 18-23

*Суербаев Х.А., Шалмагамбетов К.М., Жаксылыкова Г.Ж., Кудайбергенов Н.Ж., Кожахмет М.К.*

Исследование каталитической активности  $K_2CO_3$  в реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом ..... 24-35

*Құрманғажы Г., Тәжібаева С.М., Лахбаева Ж.А., Сыдықова А.И., Мұсабеков Қ.Б.*

Тетрациклиннің магнетит-бентонит композитіндегі адсорбциясы ..... 36-40

## CONTENTS

*Nestroinaia O.V., Ponomarenko O.I.*

Synthesis of hybrid materials based on layered double hydroxides ..... 4-10

*Amantay A., Kudaibergen A., Dyusebaeva M., Feng Y., Jenis J.*

Investigation of chemical constituents of *Artemisia albicerata* ..... 12-17

*Kaumenova G.N., Zhumabek M., Abilmagzhanov A.Z., Aubakirov Y.A., Komashko L.V., Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S.*

Synthesis of new composite materials for processing of methane into important petrochemical products ..... 18-23

*Suerbaev Kh.A., Shalmagambetov K.M., Zhaksylykova G.Zh., Kudaibergenov N.Zh., Kozhakhmet M.K.*

Investigation of the catalytic activity of  $K_2CO_3$  in the carboxylation reaction of phenol with sodium ethyl carbonate ..... 24-35

*Kurmangazhy G., Tazhibayeva S.M., Lakhbayeva Zh.A., Sydykova A.I., Musabekov K.B.*

Tetracycline adsorption on the composite magnetite-bentonite ..... 36-40