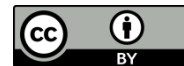


Оригинальная статья / Original article

УДК 547.34; 66.669

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-3-340-348>



## Синтез и исследование экстракционных свойств новых фосфорсодержащих экстрагентов тяжелых металлов

© Г.К. Бишимбаева\*, А.М. Налибаева\*, С.А. Сайдуллаева\*\*,  
А.К. Жанабаева\*, А. Болд\*, Е.Н. Абдикалыков\*

\* Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г. Алматы, Казахстан

\*\*ТОО «Институт высоких технологий», г. Алматы, Казахстан

**Резюме:** Metallurgical industry is one of the cornerstones of contemporary chemical science and industry and it is developing rapidly in many countries. The widespread introduction of metal extraction, concentration and separation of metals as the most productive involves the need for search and creation of new effective extractants of metals. Among the compounds, suitable for use as quality extractants, the most widespread are organic phosphorus compounds and phosphates, which allow to conduct extraction processes with good selectivity and effectiveness. The purpose of the study – optimization of synthesis conditions and preparation of large batches of 4,5-dimethyl-2-(2,2,2-trifluoroethoxy)-1,3,2-dioxaphospholane and 5,5-dimethyl-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentaoxy)-1,3,2-dioxaphosphorinane, study of extraction properties of obtained phosphorus-containing heterocyclic compounds when separating uranium from commercial desorbate. Synthesis of new representatives of indicated polyfluoroalkylated five- and six-membered heterocyclic phosphorus compounds is realized by interaction of 2-chloro-1,3,2-dioxaphospholane with trifluoroethanol and reaction of substitution-cyclization of polyfluoroalkylated dichlorophosphate with 2,2-dimethyl-1,3-propanediol. Reactions proceed easily in systems triethylamine–hexane or pyridine–diethyl ether at temperature from minus ten to room temperature, yield of target heterocycles is 53–57%. Studied extraction properties of synthesized polyfluoroalkylated dioxaphospholane and dioxaphosphorinane and it is shown, that application of indicated phosphorus-containing heterocyclic compounds as quality extractants allows to extract technically valuable metal up to 12.4 and 15.2% correspondingly. As starting material in the extraction process we used azotous and serous solutions of commercial desorbate of hydrometallurgical production of Kazakhstan.

**Ключевые слова:** 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоланы, 2-полифтор-алкокси-1,3,2-диоксафосфоринаны, тяжелые металлы, экстрагенты, экстракция

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP08856550).

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории непереходных гетероатомных соединений Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН академику Б.А. Трофимову, д.х.н., проф. Н.К. Гусаровой, к.х.н. С.И. Верхотуровой, к.х.н. С.Н. Арбузовой за консультации по проведению синтеза фосфорорганических соединений и помощь в интерпретации спектральных данных.

**Для цитирования:** Бишимбаева Г.К., Налибаева А.М., Сайдуллаева С.А., Жанабаева А.К., Болд А., Абдикалыков Е.Н. Синтез и исследование экстракционных свойств новых фосфорсодержащих экстрагентов тяжелых металлов. Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2021. Т. 11. N 3. С. 340–348. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-3-340-348>

## Synthesis and study of the extraction properties of new phosphorus-containing extractants of heavy metals

Gaukhar K. Bishimbayeva\*, Arailym M. Nalibayeva\*, Sabina A. Saidullayeva\*\*,  
Asem K. Zhanabaeva\*, Amangul Bold\*, Yerlan N. Abdikalykov\*

\*D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan

\*\*Institute of High Technologies, Almaty, Kazakhstan

**Abstract:** The metallurgical industry is one of the cornerstones of contemporary chemical science and industry and it is developing rapidly in many countries. The widespread introduction of metal extraction, concentra-

tion and separation as the most productive methods entails the need to search for and create new effective metal extractants. Among the compounds, suitable for use as extractants, the most widespread are organic phosphites and phosphates, which allow performing extraction processes with good selectivity and efficiency. The purposes of this article include finalizing the optimal synthesis conditions and developing larger batches of 4,5-dimethyl-2-(2,2,2-trifluoroethoxy)-1,3,2-dioxaphospholane and 5,5-dimethyl-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentoxy)-1,3,2-dioxaphosphorinane, and study of the extraction properties of the obtained phosphorus-containing heterocyclic compounds in the separation of uranium from the commercial desorbate. The synthesis of new representatives of the indicated polyfluoroalkylated five- and six-membered heterocyclic phosphorus compounds was conducted using the interaction of 2-chloro-1,3,2-dioxaphospholane with trifluoroethanol and the substitution–cyclization reaction of polyfluoroalkylated dichlorophosphite with 2,2-dimethyl-1,3-propanediol. Reactions easily proceed in triethylamine–hexane or pyridine–diethyl ether systems at temperatures ranging between minus ten to room temperature, with the output of target heterocycles of 53–57%. The studies of extraction properties of synthesized poly-fluorinealkylated dioxaphospholane and dioxaphosphorinane show that the use of these phosphorus-containing heterocyclic compounds as extractants allows extracting a technically valuable metal up to 12.4 and 15.2%, respectively. Nitric and sulfuric acid solutions of commercial desorbate of hydrometallurgical production in Kazakhstan were used as feedstock in the extraction process.

**Keywords:** 2-polyfluoroalkoxy-1,3,2-dioxaphospholans, 2-polyfluoro-alkoxy-1,3,2-dioxaphosphorinans, heavy metals, extractants, extraction

**Acknowledgement:** The research was funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant no. AP08856550).

The authors are grateful to the staff of the Laboratory of unsaturated heteroatomic compounds of A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS Academician B.A. Trofimov, Doctor of Chemical Sciences, Professor N.K. Gusarova, Candidate of Chemical Sciences S.I. Verkhoturova, Candidate of Chemical Sciences S.N. Arbuzova for their advises on synthesis of organophosphorus compounds and on spectral data interpretation.

**For citation:** Bishimbayeva GK, Nalibayeva AM, Saidullayeva SA, Zhanabaeva AK, Bold A, Abdikalykov YN. Synthesis and study of the extraction properties of new phosphorus-containing extractants of heavy metals. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2021;11(3):340–348. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-3-340-348>

## ВВЕДЕНИЕ

Органические фосфиты и фосфаты позволяют проводить экстракционные процессы с хорошей избирательностью и эффективностью, благодаря чему нашли широкое применение в качестве комплексонов и экстрагентов при получении цветных металлов в гидрометаллургических процессах [1–7]. Природа заместителей в эфирах фосфорной кислоты существенно влияет на экстракционную способность реагента [8–10].

Введение в молекулы фосфатов и фосфитов функциональных групп, например, полифторалкильных, способствует увеличению экстракционной активности, селективности, экстракционной емкости по целевому компоненту, совместимости с разбавителями, легкости регенерации, химической стойкости, негорючести этих экстрагентов. Наличие в молекуле экстрагентов полифторалкильных групп способствует повышению их негорючести [11–17], а также меняет их гидрофильно-гидрофобный баланс (повышает липофильность и гидрофобность) [18], что способствует увеличению экстракционной активности за счет лучшей растворимости в углеводородных разбавителях [19].

Естественно предположить, что содержание в молекуле экстрагентов одновременно фосфатных и полифторалкильных групп усилит экстракционные свойства таких полифункциональных

соединений и откроет удобный подход к созданию инновационных материалов.

Цель настоящего исследования – разработка оптимальных условий синтеза 4,5-диметил-2-(2,2,2-трифторэтокси)-1,3,2-диоксафосфолана и 5,5-диметил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентокси)-1,3,2-диоксафосфоринана, изучение возможности использования синтезированных циклических фосфитов в качестве экстрагентов при выделении урана из товарного десорбата уранового производства.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** Фосфор треххлористый (99%, Sigma-Aldrich); 2,2,2-трифторэтанол (более 99%, Sigma-Aldrich); диэтиловый эфир (более 99,8%, Sigma-Aldrich); 1,3-пропандиол (99%, Alfa); гексан, х.ч., ТУ 2631-158-44493179-13; триэтиламин (более 99%, Sigma-Aldrich); пиридин (более 99,5%, AppliChem).

Исходный 2-хлор-4,5-диметил-1,3,2-диоксафосфолан получен на основе реакции 2,3-бутандиола с трихлоридом фосфора в присутствии N,N-диметил-анилина [20]; исходный 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилдихлорфосфит синтезирован взаимодействием 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанола с трихлоридом фосфора в присутствии каталитических количеств триэтиламина по известной методике [21].

**Методы.** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  получены на спектрометрах Bruker DPX 400 и Bruker AV-400 (400,13; 101,61; 376,50 и 161,98 МГц соответственно) в растворе  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт – ГМДС ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ),  $\text{CFCl}_3$  ( $^{19}\text{F}$ ), внешний стандарт – 85%-ая  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ). Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  использованы двумерные гомо- и гетероядерные методы спектроскопии ЯМР: COSY, HSQC, HMBC. ИК-спектры записаны на спектрометре Bruker IFS 25 в тонком слое.

**Методика синтеза 4,5-диметил-2-(2,2,2-трифторэтоксигидрокси)-1,3,2-диоксафосфолана (3).** К раствору 20,41 г (0,204 моль) 2,2,2-трифторэтанола (2) и 24,68 г (0,244 моль) триэтиламина в 240 мл абсолютного гексана добавляли по каплям при перемешивании раствор 31,52 г (0,204 моль) 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолана (1) в 30 мл гексана в течение 2 ч при температуре от  $-10$  до  $-3$  °С, при этом наблюдали образование белого осадка гидрохлорида триэтиламиния. Охлаждение убирали, реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре еще в течение 3 ч, оставляли на 15 ч. Осадок отфильтровывали и промывали гексаном (3x20 мл). Растворитель из фильтрата отгоняли при пониженном давлении, остаток перегоняли в вакууме. Выход синтезированного 4,5-диметил-2-(2,2,2-трифторэтоксигидрокси)-1,3,2-диоксафосфолана (3) составил 25,40 г (57%). Это бесцветная жидкость чистотой 95% (данные ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ ), температура кипения –  $57$ – $59$  °С (10 мм рт. ст.), существует в виде трех стереоизомеров в соотношении 6,5 : 1,5 : 1 (согласно  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. для *R,R(S,S)*-изомера: 1,36 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6,0 Гц), 1,42 д (3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6,0 Гц), 3,78–3,86 м (2H, CH), 4,09 м (2H,  $\text{CH}_2$ ); для *R,S-цис*-изомера: 1,36 д (6H,  $2\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6,0 Гц), 4,09 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 4,48 м (2H, 2CH); для *R,S-транс*-изомера: 1,22 д (6H,  $2\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{HH}}$  6,0 Гц), 4,09 м (2H,  $\text{CH}_2$ ); 4,58 м (2H, 2CH). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta_{\text{F}}$ , м.д.: для *R,R(S,S)*-изомера – 75,20 т ( $\text{CF}_3$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  8,2 Гц); для *R,S-транс*-изомера – 75,34 т ( $\text{CF}_3$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  8,2 Гц); для *R,S-цис*-изомера – 75,21 т ( $\text{CF}_3$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  8,2 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$ , м.д.: для *R,S-транс*-изомера – 139,6; для *R,R(S,S)*-изомера – 144,1; для *R,S-цис*-изомера – 149,4.

**Методика синтеза 5,5-диметил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентоксигидрокси)-1,3,2-диоксафосфоринана (6).** К раствору 33,40 г (0,100 моль) 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилдихлорфосфита (4) в 230 мл диэтилового эфира добавляли по каплям при перемешивании раствор 10,42 г (0,100 моль) 2,2-диметил-1,3-пропандиола (5) и 15,80 г (0,200 моль) пиридина в 190 мл диэтилового эфира в течение 2 ч при температуре от  $-10$  до  $-5$  °С, при этом наблюдали образование белого осадка гидрохлорида пиридина. Охлаждение убирали, реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре еще в течение 3 ч, оставляли на

15 ч. Осадок отфильтровывали и промывали диэтиловым эфиром (3x20 мл). Растворитель из фильтрата отгоняли при пониженном давлении, остаток перегоняли в вакууме. Получили 9,70 г (53%) 5,5-диметил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентоксигидрокси)-1,3,2-диоксафосфоринана (6) – прозрачная жидкость, температура кипения –  $82$  °С (1 мм рт. ст.),  $d_4^{20}$  – 1,4467,  $n_D^{20}$  – 1,3839. Спектральные характеристики идентичны характеристикам синтезированного ранее диоксафосфоринана [18]: ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2965 с, 2939 с, 2912 с, 2889 с, 1722 с, 1674 с, 1632 с, 1475 с, 1464 с, 1399 с, 1372 с, 1331 с, 1309 с, 1303 с, 1290 с, 1246 с, 1224 с, 1173 с, 1133 с, 1098 с, 1052 с, 1009 с, 964 с, 944 с, 910 с, 902 с, 867 с, 809 с, 793 с, 784 с, 754 с, 704 с, 689 с, 674 с, 624 с, 608 с, 573 с, 563 с, 546 с, 538 с, 522 с, 506 с, 461 с, 415 с, 383 с. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 0,75 с (3H, Me), 1,25 с (3H, Me), 3,37 т (2H<sub>e</sub>,  $2\text{CH}_2$ -4(6),  $^2J_{\text{HH}}$  10,8,  $^3J_{\text{HP}}$  10,8 Гц), 4,13 уш. д (2H<sub>a</sub>,  $2\text{CH}_2$ -4(6),  $^2J_{\text{HH}}$  10,8 Гц), 4,24 т. д (2H,  $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ,  $^3J_{\text{HF}}$  13,9,  $^3J_{\text{HP}}$  7,3 Гц), 6,06 т. т (1H,  $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{HF}}$  52,1,  $^3J_{\text{HF}}$  5,5 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: 22,2 ( $\text{CH}_3$ ), 22,5 ( $\text{CH}_3$ ), 32,6 д ( $\text{C}^5$ ,  $^3J_{\text{CP}}$  4,4 Гц), 60,0 т. д ( $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}}$  26,4,  $^2J_{\text{CP}}$  21,6 Гц), 69,3 ( $\text{C}^{4,6}$ ), 107,7 т. т ( $\text{HCF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  254,3,  $^2J_{\text{CF}}$  31,0 Гц), 110,1 т. т ( $\text{HCF}_2\text{CF}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  265,2,  $^2J_{\text{CF}}$  31,0 Гц), 111,0 т. т ( $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  265,6,  $^2J_{\text{CF}}$  30,4 Гц), 115,1 т. т. д ( $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ,  $^1J_{\text{CF}}$  256,4,  $^2J_{\text{CF}}$  30,6,  $^3J_{\text{CP}}$  6,3 Гц). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $\delta_{\text{F}}$ , м.д.: -137,4 д. м ( $\text{CHF}_2$ ,  $^2J_{\text{FH}}$  52,1 Гц), -130,4 м ( $\text{CF}_2\text{CHF}_2$ ), -125,4 м ( $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ ), -120,6 м ( $\text{CH}_2\text{CF}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta_{\text{P}}$ , м.д.: 123,6 т ( $^4J_{\text{PF}}$  5,7 Гц). Найдено, %: С – 33,21; Н – 3,72; F – 42,02; P – 8,62.  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{F}_8\text{O}_3\text{P}$ . Вычислено, %: С – 32,98; Н – 3,60; F – 41,74; P – 8,51.

**Процесс экстракции.** Укрупненные партии синтезированных 4,5-диметил-2-(2,2,2-трифторэтоксигидрокси)-1,3,2-диоксафосфолана (3) и 5,5-диметил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентоксигидрокси)-1,3,2-диоксафосфоринана (6) были успешно протестированы в процессе экстракции урана в условиях заводской лаборатории. В качестве исходного сырья использовали сернокислый раствор товарного десорбата уранового производства с концентрацией урана  $15,00 \text{ г/дм}^3$  (концентрация серной кислоты в товарном десорбате –  $26,95 \text{ г/дм}^3$ ), а также азотнокислый раствор товарного десорбата с концентрацией урана  $15,00 \text{ г/дм}^3$  (концентрация азотной кислоты в товарном десорбате –  $52,50 \text{ г/дм}^3$ ). Содержание в приготовленном растворе из ЗОУ (закись-окись урана),  $\text{г/дм}^3$ : U – 10,30;  $\text{HNO}_3$  – 56,40. Содержание в урансодержащем растворе, приготовленном из ХКПУ (химический концентрат природного урана),  $\text{г/дм}^3$ : U – 10,60;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 25,70. В качестве экстрагентов использовали синтезированные 4,5-диметил-2-(2,2,2-трифторэтоксигидрокси)-1,3,2-диоксафосфолан и 5,5-диметил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентоксигидрокси)-1,3,2-диоксафосфоринан.

Концентрацию урана определяли по стандартной

методике для водных растворов и органической фазы – титрованием ванадатом аммония<sup>1</sup>.

Экстракцию урана проводили путем единовременного контакта синтезированных экстрагентов и водных растворов сернистой или азотной кислоты товарного десорбата при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Температура в производственном помещении – 24 °С, время контакта – 20 мин. Соотношение соединений при изучении экстракционных свойств – О : В = 1 : 10.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Синтез экстрагентов.** Реакция 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолана (1) с 2,2,2-трифторэтанолом (2) легко протекает в системе триэтиламин-гексан (от -10 до 22 °С, 5 ч) и приводит к образованию 4,5-диметил-2-(2,2,2-трифторэтоксид)-1,3,2-диоксафосфолана (3) с выходом 57% (рис. 1).

Согласно данным ЯМР (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P), синтезированный фосфолан (3) существует в виде трех изомеров: основной **A** – энантиомерная пара *RR(SS)*, имеет *транс*-расположение метильных групп в фосфолановом цикле, два других (мезоформы **B** и **C**) – *цис*-расположение метильных групп (рис. 2). В одной мезоформе (средний по содержанию в смеси изомер **B**, *RS-цис*) метильные заместители находятся в *цис*-, а в другой (минорный продукт **C**, *RS-транс*) в *транс*-положении по отношению к фторалкоксильной группе при атоме фосфора. Соотношение этих трех изомеров составляет 6,5 : 1,5 : 1.

Значительно большее содержание изомера **A** в смеси объясняется, возможно, большей тер-

модинамической стабильностью изомера с *транс*-ориентацией метильных заместителей в положениях 4 и 5 диоксафосфоланового кольца. Отнесение изомеров проведено на основании различий в ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P-спектроскопических параметрах [22, 23].

Особенностью синтезированного соединения является то, что в монометильных производных химический сдвиг <sup>31</sup>P в *транс*-изомерах находится в более сильном поле по сравнению с *цис*-изомерами (на 3-4 м.д.). При этом химические сдвиги <sup>31</sup>P в *RS-транс*-изомерах находятся в сильном поле (136–139 м.д.), тогда как *RR(SS)*-изомер и *RS-цис*-изомер резонируют в областях 140–144 м.д. и 148–150 м.д. соответственно; протоны метильных групп в *транс*-положении к заместителю на фосфоре резонируют на 0,1 м.д. в более сильном поле относительно протонов метильных групп в *цис*-положении. Химические сдвиги метиновых протонов кольца в *транс*-изомере находятся в более слабом поле – на 0,3–0,4 м.д. Вицинальная КССВ фосфора (3–6 Гц) с углеродом метильной группы в *транс*-положении к фторалкоксильному заместителю больше, чем с углеродом метильной группы в *цис*-положении (~1 Гц).

Взаимодействием 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилдихлорфосфита (4) и 2,2-диметил-1,3-пропандиола (5) был синтезирован 5,5-диметил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентоксид)-1,3,2-диоксафосфоринан (6). Реакция замещения-циклизации протекает в мягких условиях (система Р<sub>у</sub>/Et<sub>2</sub>O, -10–22 °С, 5 ч), выход диоксафосфоринана (6) – 53% (рис. 3).

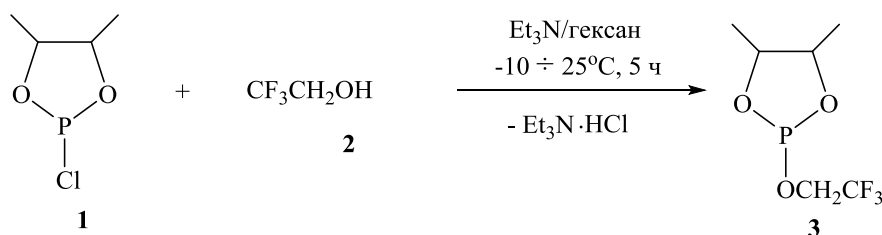


Рис. 1. Образование 4,5-диметил-2-(2,2,2-трифторэтоксид)-1,3,2-диоксафосфолана (3)

Fig. 1. Formation of 4,5-dimethyl-2-(2,2,2-trifluoroethoxy)-1,3,2-dioxaphospholane (3)

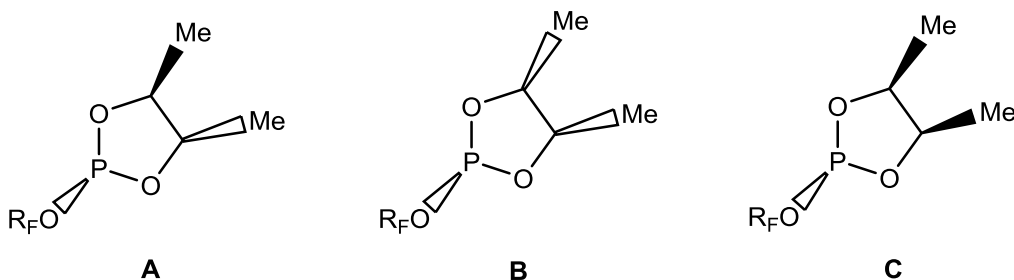


Рис. 2. Структура 4,5-диметил-2-хлор-1,3,2-диоксафосфолана

Fig. 2. Structure of 4,5-dimethyl-2-chloro-1,3,2-dioxaphospholane

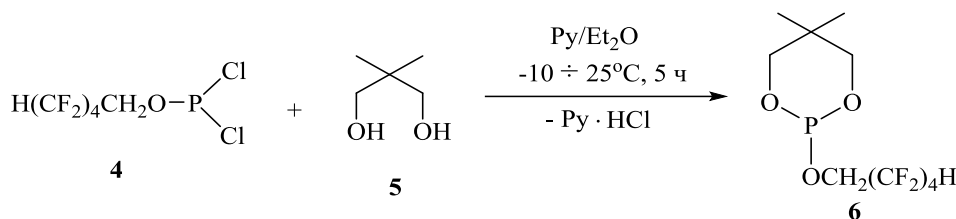


Рис. 3. Синтез 5,5-диметил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентокси)-1,3,2-диоксафосфоринан 6

Fig. 3. Synthesis of 5,5-dimethyl-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentoxo) -1,3,2-dioxaphosphorinane 6

Согласно данным ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ), фосфоринан (6) существует в виде двух изомеров – с *цис*- и *транс*-расположением алкоксильного заместителя при атоме фосфора и метильной группы в кольце, с преобладающим содержанием *цис*-изомера. Отнесение изомеров проведено на основании различий в их ЯМР-спектрах [24, 25]. Обнаружено, что химические сдвиги  $^{31}\text{P}$  *транс*-изомеров (аксиальная ориентация заместителя у фосфора) находятся в более сильном поле по сравнению с *цис*-изомерами (на 4 м.д.), вицинальная  $^3J_{\text{P-C}(5)}$  в *цис*-изомерах значительно больше (12–16 Гц) по сравнению с  $^3J_{\text{P-C}(5)}$  в *транс*-изомерах (5 Гц) [24, 25].

**Тестирование экстракционных свойств 4,5-диметил-2-(2,2,2-трифторэтоксид)-1,3,2-диоксафосфолана (3).** При смешивании фосфолана (3) и азотнокислого раствора урансодержащего товарного десорбата образовалось две фазы: органическая и водная. При этом органическая фаза изменила свою окраску с бесцветной на желтую, экстрагент (3) растворился на 95%.

При проведении экстракции на сернокислом

растворе фосфолан (3) растворился более чем на 55%. Содержание урана в процессе извлечения из азотнокислого раствора в маточнике экстракции – 9,32 г/дм<sup>3</sup>, а в органической фазе – 25,80 г/дм<sup>3</sup>, извлечение урана составило 1,42%. Содержание урана при извлечении из сернокислого раствора в маточнике экстракции – 8,80 г/дм<sup>3</sup>, а в органической фазе – 29,50 г/дм<sup>3</sup>, извлечение урана составило 12,36% (табл. 1).

**Тестирование экстракционных свойств 5,5-диметил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентокси)-1,3,2-диоксафосфоринана (6).** При взаимодействии фосфоринана (6) с урансодержащим азотнокислым раствором получены две фазы с содержанием урана, г/дм<sup>3</sup>: в маточнике экстракции – 8,91; в органической фазе – 21,10; извлечение урана составило 15,22%. Органическая фаза изменила свою окраску с бесцветной на желтую, объем не изменился, исследуемый фосфоринан не растворился. Граница разделения фаз четкая, ярко выраженная, образования эмульсии (так называемой бороды) – третьей фазы, не наблюдалось (табл. 2).

**Таблица 1.** Результаты экстракции урана из азотнокислых и сернокислых урансодержащих растворов 4,5-диметил-2-(2,2,2-трифторэтоксид)-1,3,2-диоксафосфоланом

**Table 1.** Results of uranium extraction from uranium nitric and sulfuric solutions with 4,5-dimethyl-2-(2,2,2-trifluoroethoxy)-1,3,2-dioxaphospholane

Маточник экстракции				Органическая фаза раствора		Извлечение урана из раствора, %
Раствор	Концентрация раствора, г/дм <sup>3</sup>	U, г/дм <sup>3</sup>	V, см <sup>3</sup>	U, г/дм <sup>3</sup>	V, см <sup>3</sup>	
HNO <sub>3</sub>	56,30	9,32	41,40	25,80	≈0,21	1,42
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25,90	8,80	38,00	29,50	1,6	12,36

**Таблица 2.** Результаты экстракции урана из азотнокислых и сернокислых урансодержащих растворов 5,5-диметил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентокси)-1,3,2-диоксафосфоринаном

**Table 2.** Results of uranium extraction from uranium nitric and sulfuric solutions with 5,5-dimethyl-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentoxo)-1,3,2-dioxaphosphorine

Маточник экстракции				Органическая фаза раствора		Извлечение урана из раствора, %
Раствор	Концентрация раствора, г/дм <sup>3</sup>	U, г/дм <sup>3</sup>	V, см <sup>3</sup>	U, г/дм <sup>3</sup>	V, см <sup>3</sup>	
HNO <sub>3</sub>	55,80	8,91	24,50	21,10	≈2,3	15,22
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25,40	9,20	24,00	17,31	1,3	9,43

<sup>1</sup>СТ НАК 04-2007. Метод определения урана в техно-логических растворах: стандарт АО «НАК «Казатомпром»; утв. и введен в действие приказом Президента АО «НАК «Казатомпром» № 112 от 13.06.2007 г. Алматы, 2007. 8 с.

В процессе экстракции урана фосфоринаном (6) на сернокислом растворе произошло расслоение фаз на органическую и водную. Тестируемый фосфоринан растворился на 43%. Содержание урана в маточнике экстракции –  $9,20 \text{ г/м}^3$ , в органической фазе –  $17,31 \text{ г/дм}^3$  (см. табл. 2), извлечение урана составило 9,43%.

Результаты исследования показали, что из двух синтезированных фосфорсодержащих гетероциклических соединений более выраженные экстракционные свойства показал 5,5-диметил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентокси)-1,3,2-диоксафосфоринан. Данный экстрагент не растворяется в азотнокислых растворах, способен экстрагировать уран как из азотнокислых, так из сернокислых урансодержащих растворов товарного десорбата. Перспективным в качестве нового экстрагента тяжелых металлов представляется 4,5-диметил-2-(2,2,2-трифторэтокс)-1,3,2-диоксафосфолан. В ходе исследований синтезированный диоксафосфолан проявил экстракционные свойства по отношению к урану, но растворение этого соединения в кислых урансодержа-

щих растворах значительно снижает степень извлечения урана. Дальнейшее исследование по подбору оптимальных условий проведения экстракционного процесса, органического разбавителя, а также соотношения реагентов позволит повысить эффективность использования данных соединений в процессе экстракции урана.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взаимодействием 2-хлор-4,5-диметил-1,3,2-диоксафосфолана с трифторэтанолом, а также реакцией замещения-циклизации 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилдихлорфосфита с 2,2-диметил-1,3-пропандиолом в мягких условиях и с хорошим выходом синтезированы 4,5-диметил-2-(2,2,2-трифторэтокс)-1,3,2-диоксафосфолан и 5,5-диметил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентокси)-1,3,2-диоксафосфоринан. Применение полученных соединений в качестве экстрагентов в процессе экстракции урана позволяет извлекать уран из технологических азотнокислых или сернокислых урансодержащих растворов товарного десорбата до 12,4 и 15,2% соответственно.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Free M.L. Hydrometallurgy: fundamentals and applications. New York: John Wiley and Sons Limited, 2013. 444 p. <https://doi.org/10.1002/9781118732465>
2. Pradhan S., Swain N., Prusty S., Sahu R.K., Mishra S.R. Role of extractants and diluents in recovery of rare earths from waste materials // Materials Today: Proceedings. 2020. Vol. 30. Part 2. P. 239–245. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.288>
3. Chu D., Ma G., Li D. Solvent Extraction of Lanthanides and Yttrium from Nitrate Solutions with Cyanex 923 // Solvent Extraction for the 21<sup>st</sup> Century. Proceedings of ISEC'99; Ed.; Society of Chemical Industry: London, UK. 2001ю Vol. 2. P. 1109–1114.
4. Mishra B.B., Devi N. Solvent extraction and separation of europium (III) using a phosphoniumionic liquid and an organophosphorus extractant – A comparative study // Journal of Molecular Liquids. 2018. Vol. 271. P. 389–396. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.160>
5. Yudaev P.A., Kolpinskaya N.A., Chistyakov E.M. Organophosphorous extractants for metals // Hydrometallurgy. 2021. Vol. 201. 105558. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105558>
6. Leybros A., Hung L., Hertz A., Hartmann D.C., Grandjean A., Boutin O. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of uranium from natural ore using organophosphorus extractants // Chemical Engineering Journal. 2017. Vol. 316. P. 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.101>
7. Gupta B., Singh I. Extraction and separation of platinum, palladium and rhodium using Cyanex 923 and their recovery from real samples // Hydrometallurgy. 2013. Vol. 134-135. P. 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.01.001>
8. Zhang P., Dong L., Dongxiang Z., Shi L., Yang H., Li J., et al. Efficient extraction of Nd(III) by calix[4]arene derivatives containing diethyl phosphite // Hydrometallurgy. 2017. Vol. 169. P. 47–58. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.12.005>
9. Annam S., Gopakumar G., Brahmmananda Rao C.V.S., Sivaraman N., Sivaramakrishna A., Vijayakrishna K. Extraction of actinides by Tri-*n*-butyl phosphate derivatives: Effect of substituents // Inorganica Chimica Acta. 2018. Vol. 469. P. 123–132. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.07.048>
10. Suresh A., Srinivasan T.G., Vasudeva Rao P.R. The effect of the structure of trialkyl phosphates on their physicochemical properties and extraction behavior // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2009. Vol. 27. Issue 2. P. 258–294. <https://doi.org/10.1080/07366290802674481>
11. Chernyshov D.V., Krachkovskiy S.A., Kapylov A.V., Bolshakov I.A., Shin W.C.I., Ue M. Substituted dioxaphosphinane as an electrolyte additive for high voltage lithium-ion cells with overlithiated layered oxide // Journal of the Electrochemical Society. 2014. Vol. 161. Issue 4. P. A633–A642. <https://doi.org/10.1149/2.100404jes>
12. Su C.-C., He M., Peebles C., Zeng L., Tornheim A., Liao C., et al. Functionality selection principle for high voltage lithium-ion battery electrolyte additives // ACS Applied Materials & Interfaces. 2017. Vol. 9. Issue 36. P. 30686–30695. <https://doi.org/10.1021/acsaami.7b08953>
13. Yoon J.-G., Doo S.-G., Hwang S.-S., Park K.-S., Gusarova N.K., Trofimov B.A. Organic electrolytic solution and lithium battery using the same. Patent of USA, no. 2007/0048622 A1, 2007.
14. Chernyshov D., Shin W.-C., Shatunov P.A., Tereshchenko A., Egorov V., Khasanov M., et al. Electrolyte additive and electrolyte including same and lith-

ium rechargeable battery including electrolyte. European Patent, no. 2746288 A1 20140625, 2014.

15. Chernyshov D., Shin W.-C., Egorov V., Shatunov P. Phosphorus containing compound, method of prepa-ring same, and electrolyte for rechargeable lithium battery and rechargeable lithium battery including the same. Patent of US, no. 2014/0220426 A1, 2014.

16. Yoon J.G., Doo S.G., Hwang S.S., Park K.S., Gusarova N.K., Trofimov B.A. *Organic electrolytic solution and lithium battery using the same*. Patent of US, no 20070048622 (A1), 2007.

17. Han S.-I., Shin W.Ch., Yu J.Y., Bae T.H., Lee M.H., Chernyshov D., et al. *Electrolyte for rechargeable lithium battery, and rechargeable lithium battery compri-sing sam*. Patent of US, 20120244445 (A1), 2012.

19. ЧмUTOва М.К., Куляко Ю.М., Литвина М.Н., Маликов Д.А., Мясоeдов Б.Ф. Экстракция актиноидов и лантаноидов дифенил [дибутилкарбамоил-метил] фосфиноксидом в отсутствие растворителя // Радиохимия. 1998. Т. 40. N 3. С. 241–247.

20. Troitskaya L.L., Ovseenko S.T., Slovokhotov Y.L., Neretin I.S., Sokolov V.I. Hydroxyferrocene as a prochiral analog of phenols: cyclopalladation of a mixed phosphite ester of hydroxyferrocene // Journal of Organometallic Chemistry. 2002. Vol. 642. Issue 1-2. P. 191–194. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X-\(01\)01228-1](https://doi.org/10.1016/S0022-328X-(01)01228-1)

21. Fokin A.V., Kolomiets A.F., Komarov V.A., Rapkin A.I., Krolevets A.A., Pasevina K.I. Reaction of  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\omega$ -trihydroperfluoroalkanols with phosphorus trichloride // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science. 1979. Vol. 28. P. 148–152. <https://doi.org/10.1007/BF00925413>

22. Bentrude W.G., Tan H.V. Conformations of saturated phosphorus heterocycles. IV. Proton, carbon-13, and phosphorus-31 nuclear magnetic resonance studies of geometrical isomers of 2-Z-4-methyl- and 4-tert-butyl-1,3,2-dioxaphospholanes // Journal of the American Chemical Society. 1976. Vol. 98. Issue 7. P. 1850–1859. <https://doi.org/10.1021/ja00423a034>

23. Pouchoulin G., Llinas J.R., Buono G., Vincent E.J. Analyse RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) de méthoxy-2 dioxaphospholanes-1,3,2 di- et tétraméthylés en position 4 et 5 // Organic Magnetic Resonance. 1976. Vol. 8. Issue 10. P. 518–521. <https://doi.org/10.1002/mrc.1270081007>

24. Нифантьев Э.Е., Сорокина С.Ф., Борисенко А.А. ЯМР исследование стереохимии 1,3,2,-диоксафосфор(III)ианов // Журнал органической химии. 1985. Т. 55 N 8. С. 1665–1684.

25. Bentrude W.G., Yee K.C., Bertrand R.D., Grant D.M. Conformations of six-membered ring phosphorus heterocycles. Preferred axial orientation of methyl on phosphorus in a six-membered ring tert-butyl-substituted methylphosphonite // Journal of the American Chemical Society. 1971. Vol. 93. Issue 3. P. 797–798. <https://doi.org/10.1021/ja00732a052>

## REFERENCES

1. Free ML. *Hydrometallurgy: fundamentals and applications*. New York: John Wiley and Sons Limited; 2013. 444 p. <https://doi.org/10.1002/9781118732465>

2. Pradhan S, Swain N, Prusty S, Sahu RK, Mishra SR. Role of extractants and diluents in recovery of rare earths from waste materials. *Materials Today: Proceedings*. 2020;30(2):239–245. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.288>

3. Chu D, Ma G, Li D. *Solvent Extraction of Lanthanides and Yttrium from Nitrate Solutions with Cyanex 923. Solvent Extraction for the 21<sup>st</sup> Century. Proceedings of ISEC'99*; Ed.; Society of Chemical Industry: London, UK. 2001; 2:1109–1114.

4. Mishra BB, Devi N. Solvent extraction and separation of europium (III) using a phosphonium ionic liquid and an organophosphorus extractant – A comparative study. *Journal of Molecular Liquids*. 2018;271:389–396. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.160>

5. Yudaev PA, Kolpinskaya NA, Chistyakov EM. Organophosphorous extractants for metals. *Hydrometallurgy*. 2021;201:105558. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105558>

6. Leybros A, Hung L, Hertz A, Hartmann DC, Grandjean A, Boutin O. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of uranium from natural ore using organophosphorus extractants. *Chemical Engineering Journal*. 2017;316: 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.101>

7. Gupta B, Singh I. Extraction and separation of platinum, palladium and rhodium using Cyanex 923

and their recovery from real samples. *Hydrometallurgy*. 2013;134-135:11–18. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.01.001>

8. Zhang P, Dong L, Dongxiang Z, Shi L, Yang H, Li J, et al. Efficient extraction of Nd(III) by calix[4]arene derivatives containing diethyl phosphite. *Hydrometallurgy*. 2017;169:47–58. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.12.005>

9. Annam S, Gopakumar G, Brahmmananda Rao CVS, Sivaraman N, Sivaramakrishna A, Vijayakrishna K. Extraction of actinides by Tri-*n*-butyl phosphate derivatives: Effect of substituents. *Inorganica Chimica Acta*. 2018;469:123–132. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.07.048>

10. Suresh A, Srinivasan TG, Vasudeva Rao PR. The effect of the structure of trialkyl phosphates on their physicochemical properties and extraction behavior. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2009;27(2): 258–294. <https://doi.org/10.1080/07366290802674481>

11. Chernyshov DV, Krachkovskiy SA, Kapylou AV, Bolshakov IA, Shin WCI, Ue M. Substituted dioxaphosphinane as an electrolyte additive for high voltage lithium-ion cells with overlithiated layered oxide. *Journal of the Electrochemical Society*. 2014;161(4):A633–A642. <https://doi.org/10.1149/2.100404jes>

12. Su C-C, He M, Peebles C, Zeng L, Tornheim A, Liao C, et al. Functionality selection principle for high voltage lithium-ion battery electrolyte additives.



ACS Applied Materials & Interfaces. 2017;9(36):30686–30695. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08953>

13. Yoon J-G, Doo S-G, Hwang S-S, Park K-S, Gusarova NK, Trofimov BA *Organic electrolytic solution and lithium battery using the same*. Patent of US, no. 2007/0048622 A1; 2007.

14. Chernyshov D, Shin W-C, Shatunov PA, Tereshchenko A, Egorov V, Khasanov M, et al. *Electrolyte additive and electrolyte including same and lithium rechargeable battery including electrolyte*. European Patent, no. 2746288 A1 20140625; 2014.

15. Chernyshov D, Shin W-C, Egorov V, Shatunov P. *Phosphorus containing compound, method of preparing same, and electrolyte for rechargeable lithium battery and rechargeable lithium battery including the same*. Patent of US, no. 2014/0220426 A1; 2014.

16. Yoon JG, Doo SG, Hwang SS, Park KS, Gusarova NK, Trofimov BA. *Organic electrolytic solution and lithium battery using the same*. Patent of US, no 20070048622 (A1); 2007.

17. Han S-I, Shin WCh, Yu JY, Bae TH, Lee MH, Chernyshov D, et al. *Electrolyte for rechargeable lithium battery, and rechargeable lithium battery comprising sam*. Patent of US, 20120244445 (A1); 2012.

19. Chmutova MK, Kulyako YuM, Litvina MN, Malikov DA, Myasoedov BF. Extraction of actinoids and lanthanoids by diphenyl[dibutylcarboylmethyl] phosphine oxide freedom from solvent. *Radiokhimiya = Radiochemistry*. 1998;40(3):241–247. (In Russian)

20. Troitskaya LL, Ovseenko ST, Slovokhotov YL, Neretin IS, Sokolov VI. Hydroxyferrocene as a prochiral analog of phenols: cyclopalladation of a mixed phosphite ester of hydroxyferrocene. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2002;642(1-2):191–194. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(01\)01228-1](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(01)01228-1)

21. Fokin AV, Kolomiets AF, Komarov VA, Rapkin AI, Krolevets AA, Pasevina KI. Reaction of  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\omega$ -trihydroperfluoroalkanol with phosphorus trichloride. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science*. 1979; 28:148–152. <https://doi.org/10.1007/BF00925413>

22. Bentrude WG, Tan HV. Conformations of saturated phosphorus heterocycles. IV. Proton, carbon-13, and phosphorus-31 nuclear magnetic resonance studies of geometrical isomers of 2-Z-4-methyl- and 4-tert-butyl-1,3,2-dioxaphospholanes. *Journal of the American Chemical Society*. 1976;98(7):1850–1859. <https://doi.org/10.1021/ja00423a034>

23. Pouchoulin G, Llinas JR, Buono G, Vincent EJ. Analyse RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) de méthoxy-2 dioxaphospholanes-1,3,2 di- et tétraméthylés en position 4 et 5. *Organic Magnetic Resonance*. 1976;8(10):518–521. <https://doi.org/10.1002/mrc.1270081007>

24. Nifant'ev EE, Sorokina SF, Borisenko AA. NMR study of stereochemistry of 1,3,2-dioxaphosphor(III)inans. *Zhurnal organicheskoi khimii = Russian Journal of Organic Chemistry*. 1985;55(8):1665–1684. (In Russian)

25. Bentrude WG, Yee KC, Bertrand RD, Grant DM. Conformations of six-membered ring phosphorus heterocycles. Preferred axial orientation of methyl on phosphorus in a six-membered ring tert-butyl-substituted methylphosphonite. *Journal of the American Chemical Society*. 1971;93(3):797–798. <https://doi.org/10.1021/ja00732a052>

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Бишимбаева Гаухар Козыкеевна**,  
д.т.н., профессор, главный научный сотрудник,  
Институт топлива, катализа  
и электрохимии им. Д.В. Сокольского,  
050010, г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142,  
Республика Казахстан,  
e-mail: g.bishimbayeva@ifce.kz

**Налибаева Арайлым Муратовна**,  
научный сотрудник,  
Институт топлива, катализа  
и электрохимии им. Д.В. Сокольского,  
050010, г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142,  
Республика Казахстан,  
✉ e-mail: aray77@mail.ru; a.nalibayeva@ifce.kz

**Сайдуллаева Сабина Абдикаримовна**,  
начальник лаборатории исследований  
и анализа материалов,  
ТОО «Институт высоких технологий»,  
050012, г. Алматы, ул. Богембай батыра, 168,  
Республика Казахстан,  
e-mail: ssabina81@mail.ru

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

**Gaukhar K. Bishimbayeva**,  
Dr. Sci. (Engineering), Professor,  
Chief Researcher,  
D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis  
and Electrochemistry,  
142, Kunaev St., Almaty, 050010,  
Republic of Kazakhstan,  
e-mail: g.bishimbayeva@ifce.kz

**Arailym M. Nalibayeva**  
Researcher,  
D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis  
and Electrochemistry,  
142, Kunaeva St., Almaty, 050010,  
Republic of Kazakhstan,  
✉ e-mail: aray77@mail.ru; a.nalibayeva@ifce.kz

**Sabina A. Saidullayeva**,  
Head of the Materials Research  
and Analysis Laboratory  
Institute of High Technologies,  
168, Bogembay batyr St., Almaty, 050012,  
Republic of Kazakhstan,  
e-mail: ssabina81@mail.ru



**Жанабаева Асем Калдыбеккызы,**  
младший научный сотрудник,  
Институт топлива, катализа  
и электрохимии им. Д.В. Сокольского,  
050010, г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142,  
Республика Казахстан;  
e-mail: a.zhanabayeva@ifce.kz

**Болд Амангуль,**  
научный сотрудник,  
Институт топлива, катализа  
и электрохимии им. Д.В. Сокольского,  
050010, г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142,  
Республика Казахстан,  
e-mail: a.bold@ifce.kz

**Абдикалыков Ерлан Нуржанулы,**  
ведущий инженер,  
Институт топлива, катализа  
и электрохимии им. Д.В. Сокольского,  
050010, г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142,  
Республика Казахстан,  
e-mail: y.abdikalykov@ifce.kz

**Заявленный вклад авторов**

Все авторы сделали эквивалентный вклад  
в подготовку публикации.

**Конфликт интересов**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта  
интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили оконча-  
тельный вариант рукописи.*

*Поступила в редакцию 02.08.2021.  
Одобрена после рецензирования 25.08.2021.  
Принята к публикации 30.08.2021.*

**Asem K. Zhanabaeva,**  
Junior Researcher,  
D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis  
and Electrochemistry,  
142, Kunaev St., Almaty, 050010,  
Republic of Kazakhstan,  
e-mail: a.zhanabayeva@ifce.kz

**Amangul Bold,**  
Researcher,  
D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis  
and Electrochemistry,  
142, Kunaev St., Almaty, 050010,  
Republic of Kazakhstan,  
e-mail: a.bold@ifce.kz

**Yerlan N. Abdikalykov,**  
Leading Engineer,  
D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis  
and Electrochemistry,  
142, Kunaev St., Almaty, 050010,  
Republic of Kazakhstan,  
e-mail.ru: y.abdikalykov@ifce

**Contribution of the authors**

The authors contributed equally to this article.

**Conflict interests**

The authors declare no conflict of interests re-  
garding the publication of this article.

*The final manuscript has been read and approved  
by all the co-authors.*

*The article was submitted 02.08.2021.  
Approved after reviewing 25.08.2021.  
Accepted for publication 30.08.2021.*