

ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)



«ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫ» РҚБ
«ХАЛЫҚ» ЖҚ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

РОО «НАЦИОНАЛЬНОЙ
АКАДЕМИИ НАУК РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН»
ЧФ «Халық»

N E W S

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF
KAZAKHSTAN
«Halyk» Private Foundation

SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
4 (457)

SEPTEMBER – DECEMBER 2023

PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

PUBLISHED 4 TIMES A YEAR

ALMATY, NAS RK



ЧФ «ХАЛЫҚ»

В 2016 году для развития и улучшения качества жизни казахстанцев был создан частный Благотворительный фонд «Халык». За годы своей деятельности на реализацию благотворительных проектов в областях образования и науки, социальной защиты, культуры, здравоохранения и спорта, Фонд выделил более 45 миллиардов тенге.

Особое внимание Благотворительный фонд «Халык» уделяет образовательным программам, считая это направление одним из ключевых в своей деятельности. Оказывая поддержку отечественному образованию, Фонд вносит свой посильный вклад в развитие качественного образования в Казахстане. Тем самым способствуя росту числа людей, способных менять жизнь в стране к лучшему – профессионалов в различных сферах, потенциальных лидеров и «великих умов». Одной из значимых инициатив фонда «Халык» в образовательной сфере стал проект *Ozgeris powered by Halyk Fund* – первый в стране бизнес-инкубатор для учащихся 9-11 классов, который помогает развивать необходимые в современном мире предпринимательские навыки. Так, на содействие малому бизнесу школьников было выделено более 200 грантов. Для поддержки талантливых и мотивированных детей Фонд неоднократно выделял гранты на обучение в Международной школе «Мирас» и в Astana IT University, а также помог казахстанским школьникам принять участие в престижном конкурсе «USTEM Robotics» в США. Авторские работы в рамках проекта «Тәлімгер», которому Фонд оказал поддержку, легли в основу учебной программы, учебников и учебно-методических книг по предмету «Основы предпринимательства и бизнеса», преподаваемого в 10-11 классах казахстанских школ и колледжей.

Помимо помощи школьникам, учащимся колледжей и студентам Фонд считает важным внести свой вклад в повышение квалификации педагогов, совершенствование их знаний и навыков, поскольку именно они являются проводниками знаний будущих поколений казахстанцев. При поддержке Фонда «Халык» в южной столице был организован ежегодный городской конкурс педагогов «Almaty Digital Ustaz».

Важной инициативой стал реализуемый проект по обучению основам финансовой грамотности преподавателей из восьми областей Казахстана, что должно оказать существенное влияние на воспитание финансовой грамотности и предпринимательского мышления у нового поколения граждан страны.

Необходимую помощь Фонд «Халык» оказывает и тем, кто особенно остро в ней нуждается. В рамках социальной защиты населения активно проводится

работа по поддержке детей, оставшихся без родителей, детей и взрослых из социально уязвимых слоев населения, людей с ограниченными возможностями, а также обеспечению нуждающихся социальным жильем, строительству социально важных объектов, таких как детские сады, детские площадки и физкультурно-оздоровительные комплексы.

В копилку добрых дел Фонда «Халык» можно добавить оказание помощи детскому спорту, куда относится поддержка в развитии детского футбола и карате в нашей стране. Жизненно важную помощь Благотворительный фонд «Халык» оказал нашим соотечественникам во время недавней пандемии COVID-19. Тогда, в разгар тяжелой борьбы с коронавирусной инфекцией Фонд выделил свыше 11 миллиардов тенге на приобретение необходимого медицинского оборудования и дорогостоящих медицинских препаратов, автомобилей скорой медицинской помощи и средств защиты, адресную материальную помощь социально уязвимым слоям населения и денежные выплаты медицинским работникам.

В 2023 году наряду с другими проектами, нацеленными на повышение благосостояния казахстанских граждан Фонд решил уделить особое внимание науке, поскольку она является частью общественной культуры, а уровень ее развития определяет уровень развития государства.

Поддержка Фондом выпуска журналов Национальной Академии наук Республики Казахстан, которые входят в международные фонды Scopus и WoS и в которых публикуются статьи отечественных ученых, докторантов и магистрантов, а также научных сотрудников высших учебных заведений и научно-исследовательских институтов нашей страны является не менее значимым вкладом Фонда в развитие казахстанского общества.

**С уважением,
Благотворительный Фонд «Халык»!**

Бас редактор:

ЖҰРЫНОВ Мұрат Жұрынұлы, химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының президенті, АҚ «Д.В. Сокольский атындағы отын, катализ және электрохимия институтының» бас директоры (Алматы, Қазақстан) Н = 4

Редакция алқасы:

ӘДЕКЕНОВ Серғазы Мынжасарұлы (бас редактордың орынбасары), химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, «Фитохимия» Халықаралық ғылыми-өндірістік холдингінің директоры (Қарағанды, Қазақстан) Н = 11

АГАБЕКОВ Владимир Енокович (бас редактордың орынбасары), химия ғылымдарының докторы, профессор, Беларусь ҰҒА академигі, Жаңа материалдар химиясы институтының құрметті директоры (Минск, Беларусь) Н = 13

СТРНАД Мирослав, профессор, Чехия ғылым академиясының Эксперименттік ботаника институтының зертхана меңгерушісі (Оломоуц, Чехия) Н = 66

БҮРКІТБАЕВ Мұхамбетқали, химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-дың бірінші проректоры (Алматы, Қазақстан) Н = 11

ХОХМАНН Джудит, Сегед университетінің Фармацевтика факультетінің Фармакогнозия кафедрасының меңгерушісі, Жаратылыстану ғылымдарының пәнаралық орталығының директоры (Сегед, Венгрия) Н = 38

РОСС Самир, PhD докторы, Миссисипи университетінің Өсімдік өнімдерін ғылыми зерттеу ұлттық орталығы, Фармация мектебінің профессоры (Оксфорд, АҚШ) Н = 35

ХУТОРЯНСКИЙ Виталий, философия докторы (PhD, фармацевт), Реддинг университетінің профессоры (Реддинг, Англия) Н = 40

ТЕЛТАЕВ Бағдат Бұрханбайұлы, техника ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА корреспондент-мүшесі, Қазақстан Республикасы Индустрия және инфрақұрылымдық даму министрлігі (Алматы, Қазақстан) Н = 13

ФАРУК Асана Дар, Хамдар аль-Маджида Шығыс медицина колледжінің профессоры, Хамдард университетінің Шығыс медицина факультеті (Карачи, Пәкістан) Н = 21

ФАЗЫЛОВ Серік Драхметұлы, химия ғылымдарының докторы, профессор, ҚР ҰҒА академигі, Органикалық синтез және көмір химиясы институты директорының ғылыми жұмыстар жөніндегі орынбасары (Қарағанды, Қазақстан) Н = 6

ЖОРОБЕКОВА Шарипа Жоробекқызы, химия ғылымдарының докторы, профессор, Қырғызстан ҰҒА академигі, ҚР ҰҒА Химия және химиялық технология институты (Бішкек, Қырғызстан) Н = 4

ХАЛИКОВ Джурабай Халикович, химия ғылымдарының докторы, профессор, Тәжікстан ҒА академигі, В.И. Никитин атындағы Химия институты (Душанбе, Тәжікстан) Н = 6

ФАРЗАЛИЕВ Вагиф Меджидоглы, химия ғылымдарының докторы, профессор, ҰҒА академигі (Баку, Әзірбайжан) Н = 13

ГАРЕЛИК Хемда, философия докторы (PhD, химия), Халықаралық таза және қолданбалы химия одағының Химия және қоршаған орта бөлімінің президенті (Лондон, Англия) Н = 15

«ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы»

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» РҚБ (Алматы қ.). Қазақстан Республикасының Ақпарат және қоғамдық даму министрлігінің Ақпарат комитетінде 29.07.2020 ж. берілген № **KZ66VPY00025419** мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік.

Тақырыптық бағыты: *органикалық химия, бейорганикалық химия, катализ, электрохимия және коррозия, фармацевтикалық химия және технологиялар.*

Мерзімділігі: жылына 4 рет.

Тиражы: 300 дана.

Редакцияның мекен-жайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28, 219 бөл., тел.: 272-13-19

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arithiv>

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы РҚБ, 2023

Редакцияның мекенжайы: 050100, Алматы қ., Қонаев к-сі, 142, «Д.В. Сокольский атындағы отын, катализ және электрохимия институты» АҚ, каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz

Главный редактор:

ЖУРИНОВ Мурат Журинович, доктор химических наук, профессор, академик НАН РК, президент Национальной академии наук Республики Казахстан, генеральный директор АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» (Алматы, Казахстан) Н = 4

Редакционная коллегия:

АДЕКЕНОВ Сергазы Мынжасарович (заместитель главного редактора), доктор химических наук, профессор, академик НАН РК, директор Международного научно-производственного холдинга «Фитохимия» (Караганда, Казахстан) Н = 11

АГАБЕКОВ В ладимир Енокович (заместитель главного редактора), доктор химических наук, профессор, академик НАН Беларуси, почетный директор Института химии новых материалов (Минск, Беларусь) Н = 13

СТРНАД Мирослав, профессор, заведующий лабораторией института Экспериментальной ботаники Чешской академии наук (Оломоуц, Чехия) Н = 66

БУРКИТБАЕВ Мухамбеткали, доктор химических наук, профессор, академик НАН РК, Первый проректор КазНУ имени аль-Фараби (Алматы, Казахстан) Н = 11

ХОХМАНН Джудит, заведующий кафедрой Фармакогнозии Фармацевтического факультета Университета Сегеда, директор Междисциплинарного центра естественных наук (Сегед, Венгрия) Н = 38

РОСС Самир, доктор PhD, профессор Школы Фармации национального центра научных исследований растительных продуктов Университета Миссисипи (Оксфорд, США) Н = 35

ХУТОРЯНСКИЙ Виталий, доктор философии (Ph.D, фармацевт), профессор Университета Рединга (Рединг, Англия) Н = 40

ТЕЛЬГАЕВ Багдат Бурханбайулы, доктор технических наук, профессор, член-корреспондент НАН РК, Министерство Индустрии и инфраструктурного развития Республики Казахстан (Алматы, Казахстан) Н = 13

ФАРУК Асана Дар, профессор колледжа Восточной медицины Хамдарда аль-Маджида, факультет Восточной медицины университета Хамдарда (Карачи, Пакистан) Н = 21

ФАЗЫЛОВ Серик Драхметович, доктор химических наук, профессор, академик НАН РК, заместитель директора по научной работе Института органического синтеза и углехимии (Караганда, Казахстан) Н = 6

ЖОРОБЕКОВА Шарипа Жоробековна, доктор химических наук, профессор, академик НАН Кыргызстана, Институт химии и химической технологии НАН КР (Бишкек, Кыргызстан) Н = 4

ХАЛИКОВ Джурабай Халикович, доктор химических наук, профессор, академик АН Таджикистана, Институт химии имени В.И. Никитина АН РТ (Душанбе, Таджикистан) Н = 6

ФАРЗАЛИЕВ Вагиф Меджид оглы, доктор химических наук, профессор, академик НАНА (Баку, Азербайджан) Н = 13

ГАРЕЛИК Хемда, доктор философии (Ph.D, химия), президент Отдела химии и окружающей среды Международного союза чистой и прикладной химии (Лондон, Англия) Н = 15

«Известия НАН РК. Серия химии и технологий».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы).

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации Министерства информации и общественного развития Республики Казахстан № KZ66VPY00025419, выданное 29.07.2020 г.

Тематическая направленность: *органическая химия, неорганическая химия, катализ, электрохимия и коррозия, фармацевтическая химия и технологии.*

Периодичность: 4 раз в год.

Тираж: 300 экземпляров.

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, оф. 219, тел.: 272-13-19

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arithiv>

© РОО Национальная академия наук Республики Казахстан, 2023

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz

Editor in chief:

ZHURINOV Murat Zhurinovich, doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK, president of NAS RK, general director of JSC "Institute of fuel, catalysis and electrochemistry named after D.V. Sokolsky (Almaty, Kazakhstan) H = 4

Editorial board:

ADEKENOV Sergazy Mynzhasarovich (deputy editor-in-chief) doctor of chemical sciences, professor, academician of NAS RK, director of the international Scientific and production holding «Phytochemistry» (Karaganda, Kazakhstan) H = 11

AGABEKOV Vladimir Enokovich (deputy editor-in-chief), doctor of chemistry, professor, academician of NAS of Belarus, honorary director of the Institute of Chemistry of new materials (Minsk, Belarus) H = 13

STRNAD Miroslav, head of the laboratory of the institute of Experimental Botany of the Czech academy of sciences, professor (Olomouc, Czech Republic) H = 66

BURKITBAYEV Mukhambetkali, doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK, first vice-rector of al-Farabi KazNU (Almaty, Kazakhstan) H = 11

HOHMANN Judith, head of the department of pharmacognosy, faculty of Pharmacy, university of Szeged, director of the interdisciplinary center for Life sciences (Szeged, Hungary) H = 38

ROSS Samir, Ph.D., professor, school of Pharmacy, national center for scientific research of Herbal Products, University of Mississippi (Oxford, USA) H = 35

KHUTORYANSKY Vitaly, Ph.D., pharmacist, professor at the University of Reading (Reading, England) H = 40

TELTAYEV Bagdat Burkhanbayuly, doctor of technical sciences, professor, corresponding member of NAS RK, ministry of Industry and infrastructure development of the Republic of Kazakhstan (Almaty, Kazakhstan) H = 13

PHARUK Asana Dar, professor at Hamdard al-Majid college of Oriental medicine. faculty of Oriental medicine, Hamdard university (Karachi, Pakistan) H = 21

FAZYLOV Serik Drakhmetovich, doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK, deputy director for institute of Organic synthesis and coal chemistry (Karaganda, Kazakhstan) H = 6

ZHOROBEKOVA Sharipa Zhorobekovna, doctor of chemistry, professor, academician of NAS of Kyrgyzstan, Institute of Chemistry and chemical technology of NAS KR (Bishkek, Kyrgyzstan) H = 4

KHALIKOV Jurabay Khalikovich, doctor of chemistry, professor, academician of the academy of sciences of Tajikistan, institute of Chemistry named after V.I. Nikitin AS RT (Tajikistan) H = 6

FARZALIEV Vagif Medzhid ogly, doctor of chemistry, professor, academician of NAS of Azerbaijan (Azerbaijan) H = 13

GARELIK Hemda, PhD in chemistry, president of the department of Chemistry and Environment of the International Union of Pure and Applied Chemistry (London, England) H = 15

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Owner: RPA «National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan» (Almaty).

The certificate of registration of a periodical printed publication in the Committee of information of the Ministry of Information and Social Development of the Republic of Kazakhstan No. **KZ66VPY00025419**, issued 29.07.2020.

Thematic scope: *organic chemistry, inorganic chemistry, catalysis, electrochemistry and corrosion, pharmaceutical chemistry and technology.*

Periodicity: 4 times a year.

Circulation: 300 copies.

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, Almaty, 050010, tel. 272-13-19

<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2023

Editorial address: JSC «D.V. Sokolsky institute of fuel, catalysis and electrochemistry», 142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224–5286

Volume 4. Number 457 (2023), 54–68

<https://doi.org/10.32014/2023.2518-1491.192>

UDC 544.188+548.736+538.911

© **Ya.A. Vissurkhanova**^{1,2*}, **L.K. Abulyaissova**², **N.M. Ivanova**¹,
B.F. Minaev^{3,4}, 2023

¹Institute of Organic Synthesis and Chemistry of Coal of the Republic of Kazakhstan,
Karaganda, Kazakhstan;

²Academician E.A. Buketov Karaganda University, Karaganda Kazakhstan;

³Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine;

⁴Uppsala University, Department of Physics and Astronomy, Uppsala, Sweden.

E-mail: yakhavisurkhanova@bk.ru

MOLECULAR SIMULATION OF THE INTERACTION OF POLYVINYL ALCOHOL WITH POTENTIAL ACTIVE CENTERS OF COPPER (II) OXIDE SURFACE

Vissurkhanova Ya.A. — Researcher of the laboratory of Electrocatalysis and Quantum chemical research, Institute of Organic Synthesis and Chemistry of Coal of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, Kazakhstan, PhD student of the Academician E.A. Buketov Karaganda University

E-mail: yakhavisurkhanova@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7279-1145>;

Abulyaissova L.K. — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Professor of the Department of Physical and Analytical Chemistry, Academician E.A. Buketov Karaganda University, Karaganda, Kazakhstan

E-mail: lyazzat.kz07@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7530-3378>;

Ivanova N.M. — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the laboratory of Electrocatalysis and Quantum chemical research, Institute of Organic Synthesis and Chemistry of Coal of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, Kazakhstan

E-mail: nmiva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8564-8006>;

Minaev B.F. — Doctor of Chemical Sciences, Professor, Honored Worker of Science and Technology of Ukraine, Head of the Department of Chemistry and Nanomaterials Science, Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine, Senior Researcher of the Department of Physics and Astronomy, Uppsala University, Uppsala, Sweden

E-mail: bfmin43@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-9165-9649>.

Abstract. In our previous studies on the synthesis of copper ferrite by co-precipitation, the effect of a polymer stabilizer (PVA) on the reduction of copper and iron cations during heat treatment, as well as on the ability of copper ferrite to be reduced in an electrochemical system, was established. One of the precursors for the formation of copper ferrite is copper (II) oxide, which interacted with the PVA polymer in the co-precipitation reaction medium. In this work, molecular modeling of this interaction was carried out by means of quantum chemical calculations of the adsorption of a

model PVA molecule on potential active centers of $(\text{CuO})_n$ ($n=1-4$) clusters of different spin multiplicity, simulating the local structure of the copper (II) oxide surface. On the simplest systems, such as atoms, cations and diatomic molecules of copper(II) and iron(III), quantum chemical methods of Hartree-Fock (HF), coupled clusters (CCSD), second-order perturbation theory (MP2) and Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP), Becke-Perdew-Wang (B3PW91), Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) functionals using basis sets 6-31+G(d), cc-pVTZ, aug-ccpVTZ and pseudopotential LanL2DZ within the Gaussian16 program were tested. PVA was modeled with a 1,3-diol oligomer. A comparison of the theoretical results with the literature experimental values of the ionization potentials and electron affinities of atoms, as well as the internuclear distances of diatomic metal molecules, showed that the methods either overestimate the structural parameters and energy quantities or underestimate them. For clusters with $n>1$, it was found that the lowest values of the total electronic energy correspond to the high-spin states of copper oxide. The calculation results showed that the adsorbate and substrate, regardless of the initial orientation and size of the cluster, exhibit *di*-bonding, and the role of van der Waals and coordination interactions, and of intramolecular hydrogen bonding is important in the stabilization of the adsorbate.

Keywords: clusters of copper oxide (II), polyvinyl alcohol, molecular modeling, quantum-chemical calculation methods

Financing: *This research was funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Kazakhstan Republic (Scientific and Technical Program No. BR10965230).*

© Я.А. Висурханова^{1,2*}, Л.К. Абуляисова², Н.М. Иванова¹,
Б.Ф. Минаев^{3,4}, 2023

¹Қазақстан Республикасының Органикалық Синтез және Көмір Химиясы
Институты, Қарағанды, Қазақстан;

²Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды Университеті,
Қарағанды, Қазақстан;

³Богдан Хмельницкий атындағы Черкасс Ұлттық Университеті,
Черкасс, Украина;

⁴Уппсала Университеті, Физика және Астрономия Институты, Уппсала,
Швеция.

E-mail: yakhavisurkhanova@bk.ru

ПОЛИВИНИЛ СПИРТІНІҢ МЫС (II) ОКСИДІ БЕТІНІҢ ПОТЕНЦИАЛДЫ БЕЛСЕНДІ ОРТАЛЫҚТАРЫМЕН ӘРЕКЕТТЕСУІН МОЛЕКУЛАЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ

Висурханова Я.А. — Электрокатализ және кванттық-химиялық зерттеулер зертханасының ғылыми қызметкері, Қазақстан Республикасының Органикалық Синтез және Көмір Химиясы Институты, Қарағанды, Қазақстан, Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университетінің PhD докторанты.

E-mail: yakhavisurkhanova@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7279-1145>;

Абуляисова Л.К. — химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессоры, физикалық және аналитикалық химия кафедрасының профессоры, Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан.

E-mail: lyazzat.kz07@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7530-3378>;

Иванова Н.М. — химия ғылымдарының докторы, профессоры, Электрокатализ және кванттық-химиялық зерттеулер зертханасының меңгерушісі, Қазақстан Республикасының Органикалық Синтез және Көмір Химиясы Институты, Қарағанды, Қазақстан.

E-mail: nmiva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8564-8006>;

Минаев Б.Ф. — химия ғылымдарының докторы, профессоры, Украинаның еңбек сіңірген ғылым және техника қайраткері, Химия және наноматериалдар ғылымы кафедрасының меңгерушісі, Богдан Хмельницкий атындағы Черкасск Ұлттық Университеті, Черкасск, Украина, Физика және Астрономия Институтының аға ғылыми қызметкері, Уппсала Университеті, Уппсала, Швеция.

E-mail: bfmin43@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-9165-9649>.

Аннотация. Біздің алдыңғы зерттеулерімізде мыс ферритін бірге тұндыру әдісімен синтездеу, полимерлі тұрақтандырғыш поливинил спиртінің (ПВС) термиялық өңдеу кезінде мыс және темір катиондарының тотықсыздануына әсері, сонымен қатар мыс ферритінің электрохимиялық жүйеде тотықсыздандырылуы белгіленді. Мыс ферритінің пайда болуының прекурсорларының бірі мыс (II) оксиді болып табылады, ол ПВА полимерімен бірге преципитация реакциясы ортасында әрекеттеседі. Осы жұмыста сондай әрекеттесуді молекулалық модельдеу мыс (II) оксидінің бетінің локальды құрылымын имитациялайтын әртүрлі спинді $(\text{CuO})_n$ ($n=1-4$) кластерлерінің потенциалды белсенді орталықтарында модельдік ПВС молекуласының адсорбциясының кванттық-химиялық есептеулері арқылы жүзеге асырылды. Мыс (II) және темір (III) атомдары, катиондары және екі атомды молекулалары сияқты қарапайым жүйелерге негізделіп, Хартри-Фоктың кванттық-химиялық (HF), біріктірілген кластерлер (CCSD), екінші ретті ұйытқу теориясы (MP2) әдістері және Бекке-3-Ли-Янг-Парр (B3LYP), Бек-Пердью-Ванг (B3PW91), Пердью-Берк-Эрнзерхоф (PBE/PBE) функционалдарымен бірге 6-31+G(d), cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ базистік жиындары мен LanL2DZ псевдопотенциалының Gaussian16 бағдарламасы аясында тестілеу жүргізілді. ПВС 1,3-диолды олигомермен модельденді. Теориялық нәтижелерді иондану потенциалдары мен атомдардың электронға бейімділігін, сондай-ақ екі атомды металдар молекулаларының ядроаралық арақашықтықтарының әдебиеттегі тәжірибелік мәндерімен салыстыруы, әдістердің құрылымдық параметрлері мен энергия шамаларын асыра бағалайтынын немесе оларды төмендететінін көрсетті. $n>1$ Кластерлер үшін жалпы электрондық энергиясының ең төменгі мәндері мыс оксидінің жоғары спиндік күйлеріне сәйкес келетіні анықталды. Есептеу нәтижелері адсорбат пен субстраттың кластердің бастапқы бағыты мен өлшеміне қарамастан *ди*-байланысты көрсететінін және адсорбатты тұрақтандыруда ван-дер-Ваальс пен координациялық әрекеттесуінің және молекулаішілік сутегі байланысының рөлі маңызды екенін көрсетті.

Түйін сөздер: мыс (II) оксидінің кластерлері, поливинил спирті, молекулалық модельдеу, кванттық-химиялық есептеу әдістері

Қаржыландыру: Бұл зерттеу Қазақстан Республикасы Ғылым және Жоғары білім министрлігінің Ғылым комитеті арқылы (ғылыми-техникалық бағдарлама № BR10965230) қаржыландырылды.

© Я.А. Висурханова^{1,2*}, Л.К. Абуляисова², Н.М. Иванова¹,
Б.Ф. Минаев^{3,4}, 2023

¹Институт Органического Синтеза и Углекислотной Химии Республики Казахстан,
Караганда, Казахстан;

²Карагандинский Университет имени академика Е.А. Букетова,
Караганда, Казахстан;

³Черкасский Национальный Университет им. Богдана Хмельницкого,
Черкассы, Украина;

⁴Университет Уппсала, Институт Физики и Астрономии, Уппсала, Швеция.
E-mail: yakhavisurkhanova@bk.ru

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С ПОТЕНЦИАЛЬНЫМИ АКТИВНЫМИ ЦЕНТРАМИ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА МЕДИ (II)

Висурханова Я.А. — научный сотрудник лаборатории Электрокатализа и квантово-химических исследований Института органического синтеза и углекислотной химии Республики Казахстан, Караганда, Казахстан, PhD докторант Карагандинского университета им. Е.А. Букетова.

E-mail: yakhavisurkhanova@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7279-1145>;

Абуляисова Л.К. — кандидат химических наук, ассоциированный профессор, профессор кафедры физической и аналитической химии Карагандинского университета им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан.

E-mail: lyazzat.kz07@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7530-3378>;

Иванова Н.М. — доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией Электрокатализа и квантово-химических исследований Института органического синтеза и углекислотной химии Республики Казахстан, Караганда, Казахстан.

E-mail: nmiva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8564-8006>;

Минаев Б.Ф. — доктор химических наук, профессор, Заслуженный деятель науки и техники Украины, заведующий кафедрой химии и наноматериаловедения Черкасского национального университета им. Богдана Хмельницкого, Черкассы, Украина, Старший научный сотрудник Института физики и астрономии, Университет Уппсала, Уппсала, Швеция.

E-mail: bfmin43@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-9165-9649>.

Аннотация. В выполненных нами ранее исследованиях по синтезу феррита меди методом соосаждения было установлено влияние полимерного стабилизатора (ПВС) на осуществление восстановления катионов меди и железа в ходе термической обработки, а также на способность феррита меди к восстановлению в электрохимической системе. Одним из прекурсоров образования феррита меди является оксид меди (II), взаимодействующий в реакционной среде соосаждения с полимером ПВС. В данной работе проведено молекулярное моделирование такого взаимодействия посредством квантово-химических расчетов адсорбции модельной молекулы ПВС на потенциальных активных центрах кластеров (CuO)_n (n=1–4) различной спиновой мультиплетности, моделирующих локальную структуру поверхности оксида меди (II). На простейших системах, таких как атомы, катионы и двухатомные молекулы меди (II) и железа (III), было проведено тестирование квантово-химических методов Хартри-Фока (HF), связанных кластеров (CCSD), теории возмущений второго порядка (MP2) и функционалов

Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP), Becke-Perdew-Wang (B3PW91), Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) с использованием базисных наборов 6-31+G(d), cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ и псевдопотенциала LanL2DZ в рамках программы Gaussian16. ПБС моделировали 1,3-диольным олигомером. Сравнение теоретических результатов с литературными экспериментальными значениями потенциалов ионизации и сродства атомов к электрону, а также межъядерных расстояний двухатомных молекул металлов показало, что методы либо переоценивают структурные параметры и энергетические величины, либо недооценивают. Для кластеров с $n > 1$ установлено, что наиболее низкие значения полной электронной энергии соответствуют высокоспиновым состояниям оксида меди. Результаты расчетов показали, что адсорбат и субстрат независимо от исходной ориентации и размера кластера проявляют *di*-связывание, и важной в стабилизации адсорбата является роль ван-дер-ваальсовых, координационных взаимодействий и внутримолекулярной водородной связи.

Ключевые слова: кластеры оксида меди (II), поливиниловый спирт, молекулярное моделирование, квантово-химические методы расчета

Финансирование: работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (научно-техническая программа № BR10965230).

Введение

Ферриты – это магнитные соединения, состоящие из оксидов железа (III) и переходных металлов, и обладающие ферромагнитными полупроводниковыми свойствами. На сегодняшний день ферриты переходных металлов исследуются многими учёными и находят широкое применение в создании высокоплотных носителей информации, средств доставки лекарств, магнитно-резонансной томографии, газовых датчиков, ферромагнитных жидкостей, катализаторов в гетерогенном катализе и в электрокатализе, электронных и магнитных устройствах и других отраслях науки и техники (Cruz et al., 2018; Nandanwar et al., 2020; Farhan et al., 2023).

Феррит меди (II) CuFe_2O_4 является одним из распространенных представителей ферритовых систем, имеющий структуру обращенной шпинели: 8 катионов меди Cu^{2+} занимают октаэдрическое (B) положение, а остальные 16 катионов железа Fe^{3+} находятся в равном количестве в тетраэдрическом (A) и октаэдрическом (B) положении (Rocha et al., 2019). Феррит меди может существовать в двух модификациях: кубической $Fd\bar{3}m$ (при высокой температуре, $a = 8,379 \text{ \AA}$) и тетраэдрическо-искаженной $I4/amd$ (при комнатной температуре, $c/a = 1,059 \text{ \AA}$) формах структуры шпинели (Plyasova et al., 2015; Zhuravlev et al., 2017). Структурно-фазовый переход между этими модификациями происходит за счет эффекта Яна-Теллера, благодаря чему возникает искажение октаэдрической кислородной сферы вокруг ионов меди Cu^{2+} (Balagurov et al., 2015). Следует отметить, что тип структуры феррита меди напрямую зависит от расположения ионов в октаэдрическом и тетраэдрическом положении. На расположение ионов

в составе феррита меди оказывает влияние методика синтеза и температура термической обработки.

Нами на основе феррита меди (II) путём его термического и электрохимического восстановления были получены биметаллические Fe-Cu композиты, обладающие электрокаталитическими свойствами в синтезе органических соединений (Ivanova et al., 2020; Vissurkhanova et al., 2022, Vissurkhanova et al., 2023). Было установлено, что проведение синтеза феррита меди (II) методом соосаждения катионов металлов из их солей в водно-щелочном растворе с добавлением полимера, поливинилового спирта (ПВС), приводит к тому, что при последующей термической обработке осаждённых оксидов меди и гидроксида железа (III) формирующийся феррит меди частично разлагается с образованием меди в нуль-валентном состоянии, а при 700 °С – обоих металлов Cu^0 и Fe^0 . При соосаждении катионов металлов без использования полимера подобные превращения в ходе термической обработки не наблюдаются. Был сделан вывод о влиянии полимера ПВС на формирование Fe-Cu композитов в ходе термической обработки феррита меди (II) и его последующего дополнительного электрохимического восстановления. Такое влияние может быть вызвано межмолекулярным взаимодействием полимера с частицами оксида меди, а также с гидроксидом железа.

Непосредственное квантово-химическое моделирование химических процессов в сложных системах довольно затруднительно, поэтому часто проводится расчет отдельных модельных фрагментов, и исследуются отдельные взаимодействия, которые определяют протекание процесса. Обычно при моделировании соединений металлов применяется молекулярный, кластерный или периодический подход, а наиболее распространенным квантово-химическим методом для исследования переходных металлов является метод теории функционала плотности (ТФП).

Целью данной работы является квантово-химическое моделирование взаимодействия поливинилового спирта с поверхностью оксида меди с использованием имеющегося арсенала методов, функционалов и базисов атомных орбиталей в рамках программы Gaussian16 (Frisch et al., 2016).

Материалы и основные методы

Для моделирования молекулярных систем было проведено тестирование квантово-химических методов Хартри-Фока (HF), многочастичной теории возмущений второго порядка (MP2), метода связанных кластеров с учетом однократных и двукратных возбуждений (CCSD) и функционалов ТФП Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP), Becke-Perdew-Wang (B3PW91), Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) с использованием базисных наборов 6-31+G(d), 6-31+G(d, p), cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ и псевдопотенциала LanL2DZ из библиотеки программы Gaussian16. В качестве модельных систем переходных металлов были использованы ионы, атомы и двухатомные молекулы меди (II) и железа (III), а также кластеры меди. Структуру ПВС моделировали 1,2- и 1,3-диольными олигомерами.

Результаты и их обсуждение

Тестирование методов расчета и функционалов плотности. Как известно, ферриты металлов являются объектами, широко исследуемыми не только

экспериментально, но и с помощью методов вычислительной химии (Zuo et al., 2006; El Maazouzi et al., 2019). Однако при постановке «твердотельной» задачи особенно остро встает вопрос выбора моделей и методов расчета. Поэтому сначала на примере таких простейших систем, как атомы, катионы и двухатомные молекулы меди (II) и железа (III) было проведено тестирование квантово-химических методов расчета и функционалов плотности.

В таблице 1 приведены рассчитанные различными методами значения потенциала ионизации (ПИ) и сродства к электрону (СЭ) для атомов меди и железа в сравнении с экспериментальными значениями (Lurie, 1975; Hotop et al., 1985).

Таблица 1 – Расчетные и экспериментальные данные атомов меди и железа

Метод	ПИ, эВ		СЭ, эВ	
	Fe	Cu	Fe	Cu
Эксперимент	7,90	7,72	0,163	1,228
HF/6-31+G(d)	5,03	6,60	-0,24	-0,90
HF/cc-pVTZ	4,99	7,86	-0,63	-1,33
HF/aug-cc-pVTZ	5,10	7,86	-0,25	-0,67
B3LYP/6-31+G(d)	5,34	5,41	3,73	0,49
B3LYP/cc-pVTZ	5,26	5,25	3,66	0,35
B3LYP/aug-cc-pVTZ	5,26	5,33	3,66	0,54
B3LYP/ LanL2DZ	5,41	5,18	3,82	0,47
B3PW91/LanL2DZ	5,24	5,18	3,47	0,44
PBEPBE/ LanL2DZ	–	4,61	–	0,84
MP2/LanL2DZ	7,26	6,54	-0,74	-0,95
CCSD/LanL2DZ	7,26	6,54	-0,74	-0,95

В таблице 2 представлены вычисленные и экспериментальные значения потенциалов ионизации катионов меди (II) и железа (III) в спиновых состояниях 2D и 6S , соответственно (Lurie, 1975).

Таблица 2 – Сравнение расчетных и экспериментальных ПИ ионов меди (II) и железа (III)

Метод	ПИ, эВ	
	Cu^{2+}	Fe^{3+}
Эксперимент	36,830	56,000
HF/6-31+G(d)	38,352	52,492
HF/cc-pVTZ	38,316	52,517
HF/aug-cc-pVTZ	38,325	52,518
B3LYP/6-31+G(d)	31,062	45,271
B3LYP/cc-pVTZ	31,089	45,161
B3LYP/aug-cc-pVTZ	31,047	45,161
B3LYP/ LanL2DZ	31,413	46,723
B3PW91/LanL2DZ	31,173	46,622
PBEPBE/ LanL2DZ	29,151	45,769
MP2/LanL2DZ	38,476	53,724
CCSD/LanL2DZ	38,476	–

В таблице 3 приведены квантово-химические данные по межъядерным расстояниям для молекул Cu_2 и Fe_2 в основных состояниях и соответствующие экспериментальные значения (Morse, 1986; Plyasova et al., 2015).

Таблица 3 – Экспериментальные и теоретические значения межъядерных расстояний двухатомных молекул меди (II) и железа (III)

Метод	R, Å	
	Cu_2	Fe_2
Эксперимент	2,219	2,800
HF/6-31+G(d)	2,429	1,585
HF/cc-pVTZ	2,447	1,556
HF/aug-cc-pVTZ	2,448	1,555
B3LYP/6-31+G(d)	2,272	1,687
B3LYP/cc-pVTZ	2,276	1,666
B3LYP/aug-cc-pVTZ	2,277	1,664
B3LYP/ LanL2DZ	2,260	1,721
B3PW91/LanL2DZ	2,254	1,713
PBEPBE/ LanL2DZ	2,241	–
MP2/LanL2DZ	2,338	–
CCSD/LanL2DZ	2,364	–

Сравнение результатов расчетов квантово-химическими методами с экспериментальными значениями потенциалов ионизации и сродства атомов к электрону (Lurie, 1975; Hotop et al., 1985), а также межъядерных расстояний двухатомных молекул металлов (Morse, 1986; Plyasova et al., 2015) показало, что все методы, в основном, переоценивают структурные параметры, а методы HF, MP2/LanL2DZ, CCSD/LanL2DZ – энергетические величины, тогда как теория функционала плотности недооценивает последние, но в меньшей степени переоценивает межъядерные расстояния молекул.

Расчёты оксида меди (II) и его кластеров. Для определения наиболее энергетически стабильной структуры оксида меди (II) были построены кластеры $(\text{CuO})_n$ ($n = 1-4$) с различной спиновой мультиплетностью, моделирующие локальную структуру поверхности оксида меди: синглетные и триплетные состояния для $n = 2, 4$, дублетные и квартетные состояния – для $n = 1, 3$. Квантово-химические расчеты выполнены с использованием методов теории функционала плотности, являющихся, как было указано выше, наиболее распространенными методами для исследования переходных металлов. Поскольку псевдопотенциал LanL2DZ показал один из лучших результатов проведенного выше тестирования, далее для выбора метода моделирования оксида меди нами были проведены расчеты с функционалами B3LYP, B3PW91, PBEPBE в сочетании с псевдопотенциалом LanL2DZ для металла и базисным набором 6-31+G(d, p) для остальных атомов.

Среди протестированных комбинаций функционалов и базисов псевдопотенциальный базис LanL2DZ показал триплетное состояние кластера Cu_2O_2 как более низкое по энергии по сравнению с синглетным, а сочетание его с функционалом B3PW91 дало наименьшую энергию кластера в сравнении с

другими методами. (Функционалы B3LYP и B3PW91 с набором базисных функций 6-31+G(*d*, *p*) приводят к синглетному состоянию кластера как основному). Литературные источники подтвердили (Legge F.S. et all., 2001), что сочетание B3PW91 функционала и базиса LanL2DZ дает наиболее точное воспроизведение молекулярных геометрий, колебательных частот и энергий диссоциации золото- и серебросодержащих, а также медьсодержащих молекул и кластеров.

На основании полученных выше результатов квантово-химические расчеты остальных кластеров оксида меди и других систем, моделирующих адсорбцию молекулы поливинилового спирта на поверхности CuO, выполнены на уровне приближения B3PW91/LanL2DZ с последующей проверкой стабильности волновой функции. Для кластеров с $n > 1$ (рисунок 1, таблица 4) найдено, что наиболее низкие значения полной электронной энергии соответствуют высокоспиновым состояниям оксида меди, которые характеризуются также отсутствием мнимых (отрицательных) силовых констант. Эти структуры далее были использованы для исследования адсорбции поливинилового спирта на поверхности оксида меди.

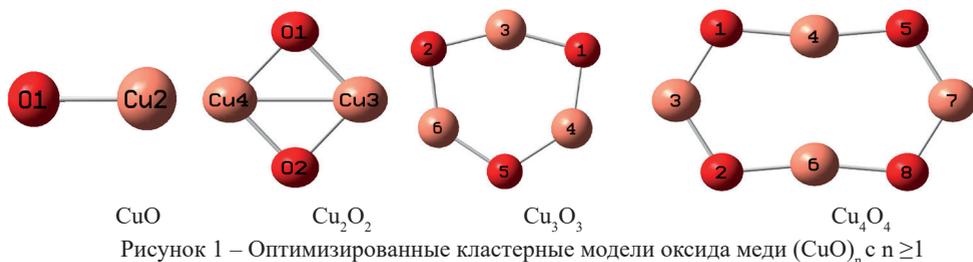


Таблица 4 – Полные энергии (а.е.) и энергетическая щель кластеров меди с различной мультиплетностью (метод B3PW91/LANL2DZ)

Спиновое состояние кластера	CuO	Cu ₂ O ₂	Cu ₃ O ₃	Cu ₄ O ₄
Синглет	–	-542,684057	–	-1085,4850184
Дублет	-271,295418	–	-814,111539	–
Триплет	–	-542,689633	–	-1085,513411
Квартет	-271,231250	–	-814,117573	–
ΔE, эВ	3,29	2,06	1,93	1,35

Стабильность кластеров оксида меди была определена на основе рассчитанной энергетической щели ΔE между верхней занятой (ВЗМО) и нижней вакантной (НВМО) молекулярными орбиталями (таблица 4). Величина запрещенной зоны для CuO как полупроводника *p*-типа варьируется в пределах 1,2 – 2,1 эВ (Kidowaki et all., 2012).

Теоретические значения щели для высокоспиновых кластеров оксида меди с $n > 1$ хорошо согласуются с приведенным экспериментальным интервалом, уменьшаясь с ростом кластера, как и следовало ожидать.

В таблице 5 приведены структурные параметры высокоспиновых кластеров меди, изображенных на рисунке 1. В целом можно отметить сокращение валентных связей и увеличение валентных углов с ростом размера кластера.

Таблица 5 – Структурные параметры кластеров меди (метод V3PW91/LANL2DZ)

Параметр	Cu ₂ O ₂	Cu ₃ O ₃	Cu ₄ O ₄	Эксп.
Длина связи, Å				
O ₁ -Cu ₃	1,900	1,828	1,792	1,951 1,961
O ₁ -Cu ₄	1,900	1,861	1,803	
O ₂ -Cu ₃	1,899	1,828	1,792	
O ₂ -Cu ₄₍₆₎	1,899	1,861	1,803	
O ₅ -Cu ₄	–	1,832	1,803	
O ₅ -Cu ₆₍₇₎	–	1,832	1,792	
O ₈ -Cu ₆	–	–	1,803	
O ₈ -Cu ₇	–	–	1,792	
O ₁ -O ₂	2,892	3,539	3,124	2,625 2,620
O ₁₍₂₎ -O ₅₍₈₎	–	3,344	4,759	
O ₅ -O ₈	–	–	3,124	
Cu-Cu	2,464	2,749-3,054	2,787-3,013	2,90
Валентный угол, град				
O ₁ -Cu ₃ -O ₂	99,14	150,89	121,37	–
O ₁ -Cu ₄ -O ₂₍₅₎	99,15	129,84	169,26	–
Cu ₃ -O ₁ -Cu ₄	80,85	96,39	113,95	–
Cu ₄ -O ₅ -Cu ₆₍₇₎	–	112,97	113,95	–

Как видно из таблицы 5, расчетные значения длин связей Cu-O занижены, а значения межъядерных расстояний O...O завышены по сравнению с экспериментальными данными для кристаллографической структуры CuO (Ghijssen et al., 1988).

Моделирование ПВС. Микроструктура ПВС в основном состоит из фрагментов 1,3-диола и небольшого количества 1,2-диолов. Поэтому для моделирования ПВС были использованы низкомолекулярные аналоги – олигомеры, состоящие из двух и трех звеньев в виде 1,3-диола и 1,2-диола. Полная оптимизация структурных параметров была выполнена методом функционала плотности V3LYP с базисом поляризационных и диффузных функций 6-31+G(d), при этом локальная симметрия метильных и метиленовых групп не учитывалась. В результате были определены равновесные геометрические конфигурации мономера ПВС и возможных конформаций положения гидроксильной группы в димерах и тримерах. Согласно выполненным расчетам, оптимальным является расположение OH-групп по одну сторону плоскости цепи, что находится в соответствии с PCA-структурой (Sau et al., 2021). При этом атомы водорода ориентированы по направлению к соседним атомам кислорода с возможностью образования внутримолекулярной водородной связи (рисунок 2). Наиболее энергетически выгодные (устойчивые) конформеры (1,3-диольные олигомеры) были использованы далее для построения модельных молекулярных комплексов. Полная энергия с учетом нулевых колебаний (E_p) и структурные параметры 1,3-диольных олигомеров представлены в таблице 6 (нумерация атомов соответствует рисунку 2).

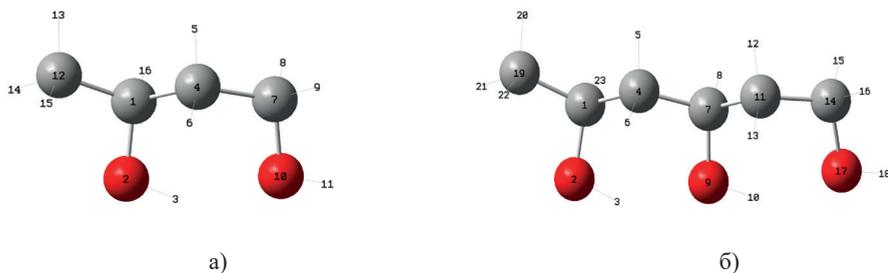


Рисунок 2 – Минимально-энергетические конформации модельных димера (а) и тримера (б) ПВС с нумерацией атомов (метод B3LYP/6-31+G(d))

Таблица 6 – Электронные энергии и структурные параметры модельных молекул ПВС (метод B3LYP/6-31+G(d))

Характеристика	Димер	Тример
E_{el} , а.е.	-308,753515	-462,542813
Межъядерное расстояние, Å		
C_1-O_2	1,429	1,427
$C_7-O_{9(10)}$	1,440	1,437
$C_{14}-O_{17}$	–	1,441
O_2-H_3	0,974	0,975
$O_{9(10)}-H_{10(11)}$	0,969	0,975
$O_{17}-H_{18}$	–	0,969
C_1-C_4	1,539	1,540
C_4-C_7	1,525	1,531
C_7-C_{11}	–	1,537
$H_3 \dots O_{9(10)}$	1,983	1,940
$H_{10} \dots O_{17}$	–	1,945
Межъядерный угол, град		
$C_1-O_2-H_3$	107,56	107,06
$C_7-O_{10(9)}-H_{11(10)}$	109,71	108,02
$C_{14}-O_{17}-H_{18}$	–	109,87
$O_2-H_3 \dots O_{10(9)}$	140,31	139,84
$O_9-H_{10} \dots O_{17}$	–	140,21

Структурные параметры обеих молекул близки по значениям, однако заметно различаются расстояния между атомами водорода и кислорода водородной связи: в тримере они короче.

Молекулярное моделирование взаимодействия ПВС с оксидом меди. Для выявления оптимальных условий взаимодействия ПВС с оксидом меди на молекулярном уровне выполнены квантово-химические расчеты адсорбции модельной молекулы ПВС (адсорбат), состоящей из двух звеньев, на потенциальных активных центрах кластеров $(CuO)_n$ ($n = 1-4$), моделирующих локальную структуру поверхности оксида меди (II). Исходные и результирующие модели наиболее стабильных адсорбционных комплексов и их энергии приведены в таблице 7 и на рисунке 3, соответственно.

В результате оптимизации конфигураций комплексов была определена

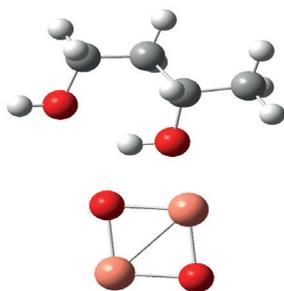
энергетически наиболее устойчивая геометрия фрагментов при адсорбции модели ПВС на оксиде меди. Энергия адсорбции была рассчитана следующим образом:

$$E_{\text{адс}} = E_{\text{кл-адсорбат}} - (E_{\text{кл}} + E_{\text{адсорбат}}),$$

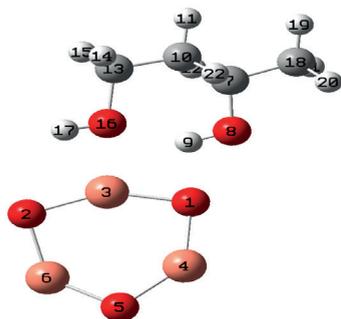
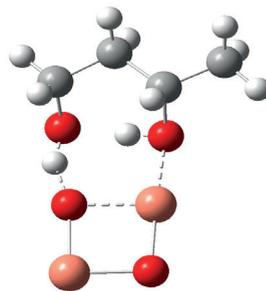
где $E_{\text{кл-адсорбат}}$ – полная энергия системы «адсорбат – субстрат (кластер)», $E_{\text{кл}}$ – энергия кластера оксида меди, $E_{\text{адсорбат}}$ – энергия изолированной модельной молекулы ПВС. Отрицательные значения энергии, согласно этой формуле, указывают на экзотермичность процесса молекулярной адсорбции, а также на термодинамическую стабильность адсорбированного состояния по сравнению с исходным несвязанным состоянием и стабильность по отношению к десорбции.

Таблица 7 – Энергии и геометрические параметры адсорбции модельной молекулы ПВС на высокоспиновых кластерах меди (метод B3PW91/LANL2DZ)

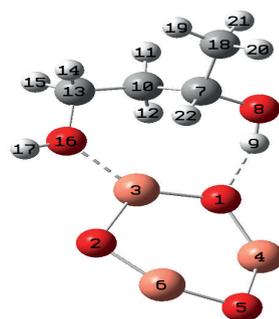
Система	$E_{\text{адс}}$ ($E_{\text{вдв}}$), кДж/моль	$r(\text{O}_{\text{адс}} \dots \text{Cu})$, Å	$r(\text{H} \dots \text{O}_{\text{кл}})$, Å	$R(\text{O}_{\text{адс}} - \text{H})$, Å	$R(\text{O} - \text{H}_{\text{адс}})$, Å	$r(\text{O}_{\text{кл}} - \text{Cu})$, Å
Cu_2O_2 – адсорбат	-240,52 (-64,79)	1,944	1,434	1,055	1,065	1,975
Cu_3O_3 – адсорбат	-137,76 (-79,76)	2,006	1,743	0,974	1,002	1,843
Cu_4O_4 – адсорбат	-246,23 (-84,86)	2,020	1,865 1,996	0,9997 0,992	–	1,901 1,897
$E_{\text{адсорбат}} = -308,716474$ а.е.						



Cu_2O_2 – адсорбат



Cu_3O_3 – адсорбат



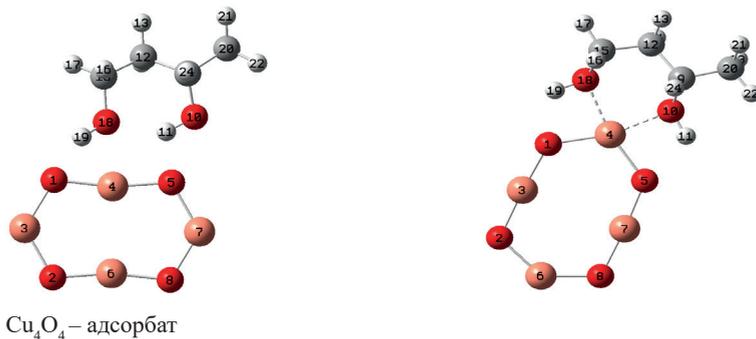


Рисунок 3 – Наиболее стабильные адсорбционные комплексы
(слева – исходная конфигурация, справа – результирующая)

Энергетически наиболее стабильная геометрия фрагментов наблюдается при адсорбции модели ПВС на Cu_4O_4 с образованием хелатной конфигурации с двумя атомами кислорода, связанными с одним атомом меди ($E_{\text{адс}} = -246,23$ кДж/моль). Взаимодействие модельной молекулы ПВС с кластером не приводит к непосредственному образованию химической связи с атомом меди субстрата (аналогичная ситуация наблюдается и для других кластеров). Последнее свидетельствует о важной роли ван-дер-ваальсовых и координационных взаимодействий в стабилизации адсорбата, вклад которых составляет $-84,86$ кДж/моль ($E_{\text{вдв}}$) в случае Cu_4O_4 -адсорбат. Расстояния между атомами кислорода и меди $\text{O}_{\text{адс}} \dots \text{Cu}$ для обеих ОН-групп практически одинаковы (таблица 7). Модельная молекула ПВС не изменяет конфигурацию углеродного остова, за исключением разворота одной гидроксильной группы с незначительным растяжением связей $\text{C}-\text{O}_{\text{адс}}$, удлинением связей $\text{O}_{\text{адс}}-\text{H}$ и соответствующим увеличением/уменьшением колебательных частот по сравнению с изолированной молекулой.

Во всех трех рассмотренных системах предполагалась структурная релаксация CuO , поэтому наряду с оптимизацией органической молекулы оптимизировались геометрические параметры оксида меди. В системе Cu_4O_4 -адсорбат кластер радикально перестраивается и вытягивается по направлению к молекуле, удлиняя при этом более короткие связи и, наоборот, сокращая более длинные (рисунок 3).

Две другие устойчивые адсорбционные конфигурации – квазибидентатные, в которых модельная молекула ПВС связана с поверхностным атомом кислорода водородной связью и собственным атомом O – с атомом меди. В системе Cu_2O_2 -адсорбат молекула сохраняет первоначальную конформацию, несмотря на близость к кластеру. Вследствие последней довольно сильно растягиваются связи ОН-групп. В этом случае силы Ван-дер-Ваальса наиболее слабые. Стабилизации способствует, по-видимому, образование внутримолекулярной водородной связи. Наименьшее взаимодействие предсказывается расчетами для системы Cu_3O_3 -адсорбат, в которой модельная молекула в адсорбционном состоянии изменяет конформацию, но вклад сил Ван-дер-Ваальса больше, чем в Cu_2O_2 -адсорбат. Изменение длин связей и валентных углов также отмечено для кластера оксида меди.

Заключение

Проведенными исследованиями по тестированию квантово-химических методов, функционалов и базисных наборов атомных орбиталей в рамках программы Gaussian на примере простейших систем меди и железа установлено, что методы HF, MP2/LanL2DZ, CCSD/LanL2DZ переоценивают значения потенциалов ионизации и сродства атомов к электрону, все методы переоценивают межъядерные расстояния двухатомных молекул металлов, тогда как методы теории функционала плотности недооценивают энергетические величины, но в меньшей степени переоценивают структурные параметры молекул. Выполненными методом ВЗРW91/LANL2DZ квантово-химическими расчетами адсорбции модельной молекулы ПВС на потенциальных активных центрах кластеров $(\text{CuO})_n$ ($n=1-4$), моделирующих локальную структуру поверхности оксида меди (II), показано, что адсорбат и субстрат независимо от исходной ориентации и размера кластера проявляют *di*-связывание, и важной в стабилизации адсорбата является роль ван-дер-ваальсовых и координационных взаимодействий, а также внутримолекулярной водородной связи.

REFERENCES

- Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Pomjakushin V.Yu., Sheptyakov D.V., Yushankhai V.Yu. (2015). Interplay between structural and magnetic phase transitions in copper ferrite studied with high-resolution neutron diffraction, *J. Magn. Magn. Mater.*, — 374: — 591–599. — DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.08.092 (in Eng.).
- Cruz I.F., Freire C., Araújo J.P., Pereira C., Pereira A.M. (2018). Multifunctional Ferrite Nanoparticles: From Current Trends Toward the Future, *Magn. Nanostruct. Mater.*, — 59–116. — DOI: 10.1016/b978-0-12-813904-2.00003-6 (in Eng.).
- El Maazouzi A., Masrouf R., Jabar A., Hamedoun M. (2019) Computational study of inverse ferrite spinels, *Chin. Phys. B.*, 28: 057504-057511. DOI: 10.1088/1674-1056/28/5/057504 (in Eng.).
- Farhan A., Arshad J., Rashid E.U., Ahmad H., Nawaz S., Munawar J., Zdarta J., Jesionowski T., Bilal M. (2023). Metal ferrites-based nanocomposites and nanohybrids for photocatalytic water treatment and electrocatalytic water splitting, *Chemosphere.*, — 310: — 136835. — DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.136835 (in Eng.).
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al. (2016). — Gaussian 16, Revision A.03, Wallingford: CT, — 2016 (in Eng.).
- Ghijsen J., Tjeng L.H., van Elp J.V., Eskes H., Westerink J., Sawatzky G.A., Czyzyk M.T. (1988). Electronic Structure of Cu_2O and CuO , *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, — 38:16: — 11322–11330. — DOI: 10.1103/physrevb.38.11322 (in Eng.).
- Hotop H., Lineberger W.C. (1985). Binding Energies in Atomic Negative Ions: II, *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, — 14:3: — 731–750. — DOI: 10.1063/1.555735 (in Eng.).
- Ivanova N.M., Soboleva E.A., Visurkhanova Ya.A., Muldakhmetov Z. (2020). Electrochemical Synthesis of Fe-Cu Composites Based on Copper (II) Ferrite and Their Electrocatalytic Properties, *Russ. J. Electrochem.*, — 56:7: — 533–543. — DOI: 10.1134/S1023193520070034 (in Eng.).
- Kidowaki H., Oku T., Akiyama T., Suzuki A. (2012). Fabrication and Characterization of CuO -based Solar Cells, *J. Mater. Sci. Res.*, — 1:138. — DOI: 10.5539/jmsr.v1n1p138 (in Eng.).
- Legge F.S., Nyberg G.L., Peel J.B. (2001) DFT calculations for Cu-, Ag-, and Au-containing molecules, *J. Phys. Chem. A.*, — 105:33: — 7905–7916. — DOI: 10.1021/jp0101918 (in Eng.).
- Lurie Yu. (1975). Handbook of Analytical Chemistry. Izd. Khimia, Moscow. (in Russ.)
- Morse M.D. (1986). Clusters of Transition-metal Atoms, *Chem. Rev.*, — 86:6: — 1049–1109. — DOI: 10.1021/cr00076a005 (in Eng.).
- Nandanwar A.K., Rewatkar K.G. (2020). Multifunctional Ferrites: Synthesis, Behavior and Biomedical

Applications, Materials Research Foundations, — 83: — 193–232. — DOI: 10.21741/9781644900970-9 (in Eng.).

Plyasova L.M., Zaikovskii V.I., Kustova G.N., Minyukova T.P., Molina I.Yu., Shtertser N.V., Yurieva T.M. (2015). Structural features of copper ferrite-chromites, *J. Struct. Chem.*, — 56:4: — 642–649. — DOI: 10.1134/s0022476615040058 (in Eng.).

Rocha A.K.S., Magnago L.B., Pegoretti V.C.B., de Freitas M.B.J.G., Lelis M.F.F., Fabris J.D., Porto A.O. (2019). Copper local structure in spinel ferrites determined by X-ray absorption and Mössbauer spectroscopy and their catalytic performance, *Mater. Res. Bull.*, — 109: — 117–123. — DOI: 10.1016/j.materresbull.2018.09.017 (in Eng.).

Sau S., Pandit S., Kundu S. (2021) Crosslinked poly(vinyl alcohol): Structural, optical and mechanical properties, *Surfaces and Interfaces*, — 25:101198. — DOI:10.1016/j.surfin.2021.101198 (in Eng.).

Vissurkhanova Ya.A., Ivanova N.M., Soboleva Y.A., Abulyaissova L.K., Minaev B.F. (2022). Electrocatalytic Properties of Fe-Cu Composites Prepared on the Basis of the Reduced Copper (II) Ferrite, *J. Solution Chem. Model.*, — 11: — 20–25. — DOI: 10.6000/1929-5030.2022.11.05 (in Eng.).

Vissurkhanova Ya.A., Ivanova N.M., Soboleva Ye.A., Muldakhmetov Z.M., Abulyaissova L.K., Minaev B.F. (2023). Fe-Cu composites preparation using Cu-Zn ferrite and their electrocatalytic application, *Mater. Lett.* — 333:133521. — DOI: 10.1016/j.matlet.2022.133521 (in Eng.).

Zhuravlev V.A., Minin R.V., Itin V.I., Lilenko I.Y. (2017). Structural parameters and magnetic properties of copper ferrite nanopowders obtained by the sol-gel combustion, *J. Alloys Compd.*, — 692: — 705–712. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.09.069 (in Eng.).

Zuo X., Yang A., Vittoria C., Harris V.G. (2006). Computational study of copper ferrite (CuFe_2O_4), *Journal of Applied Physics*, — 99:8: — 909–911. — DOI:10.1063/1.2170048 (in Eng.).

CONTENTS

A. Abdullin, N. Zhanikulov, B. Taimasov, E. Potopova, A. Raisova
INVESTIGATION OF THE MICROSTRUCTURE OF SYNTHESIZED
ZINC-PHOSPHATE CEMENT CLINKER.....7

G.F. Sagitova, N.B. Ainabekov, Yu.A. Nifontov, N.M. Daurenbek
SELECTION OF RAW MATERIALS FOR THE PRODUCTION OF BITUMEN
MATERIALS BASED ON LOCAL RESOURCES.....19

Kh. Akimzhanova, A. Sabitova, Zh. Kairbekov, B. Mussabayeva, B. Bayahmetova
CHEMICAL CHARACTERISTIC OF THE BLACK AND WHITE MUD
OF THE SHOSHKALY LAKE.....31

**A.S. Auyezkhanova, D.E. Zhanuzak, A.I. Jumekeyeva, Zh.K. Korganbaeva,
A.A. Naizabayev**
CHITOSAN-STABILIZED CATALYSTS FOR CYCLOHEXANE OXIDATION
TO KA-OIL.....44

Ya.A. Vissurkhanova, L.K. Abulyaissova, N.M. Ivanova, B.F. Minaev
MOLECULAR SIMULATION OF THE INTERACTION OF POLYVINYL
ALCOHOL WITH POTENTIAL ACTIVE CENTERS OF COPPER (II)
OXIDE SURFACE.....54

E.A. Gabrilyants, R.S. Alibekov, G.E. Orymbetova
DEVELOPMENT OF CAMEL MILK CHEESE TECHNOLOGY
AND RESEARCH OF QUALITATIVE CHARACTERISTICS.....69

**G.T. Yelemessova, L.K. Orazzhanova, A.N. Klivenko, N.N. Nurgaliyev, A.Ye.
Ayazbayeva, A.V. Shakhvorostov**
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PREFORMED PARTICLE
GELS (PPG) TO INCREASE OIL RECOVERY.....79

E.A. Zhakmanova, G.Zh. Seytenova, R.M. Dyusova
REVIEW OF THE CURRENT STATE OF APPLICATION OF MATHEMATICAL
MODELING METHODS FOR THE PURPOSE OF OPTIMIZING REFINERIES
IN KAZAKHSTAN AND ABROAD.....92

**M. Zhumabek, K. Kassymkhan, R.O. Sarsenova, Zh. Tynybek, S.A. Tungatarova,
Z.T. Zheksenbaeva**
INVESTIGATION OF CATALYSTS OF THE CATALYTIC PROCESSING
OF NATURAL GAS METHANE INTO SYNTHESIS GAS VIA
TEMPERATURE-PROGRAMMED DESORPTION.....103

M. Ibrayeva, N. Duzbayeva, Zh. Mukazhanova, K. Kabdysalym, Achyut Adhikari ISOLATION OF FLAVONOIDS BY HIGH-PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY FROM PLANT OF GENUS THYMUS SERPYLLUM L.	116
B. Imangaliyeva, B. Dossanova, G. Rakhmetova, A. Apendina, I. Nurlybaev FEATURES AND CHEMICAL PROPERTIES OF ANTHOCYANINS.....	124
B.Zh. Iskendirov, G.F. Sagitova, S.B. Kurbanova, G.F. Aitimbetova, A.S. Sadyrbayeva DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR PROCESSING RESIDUES FROM THE DISTILLATION OF A MIXTURE OF OILS AND GAS CONDENSATES.....	144
X.A. Leontyeva, D.S. Puzikova, G.M. Khussurova, P.V. Panchenko, A.K. Galeyeva ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF BISMUTH SULFIDE THIN FILMS.....	158
M.M. Mataev, M.A. Nurbekova, B. Keskin, Z.B. Sarsenbayeva SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF POLYCRYSTAL $\text{FeMnO}_3\text{-Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	173
R. Safarov, Zh. Shomanova, E. Kopishev, Yu. Nossenko, Zh. Bexeitova, R. Kamatov SPATIAL DISTRIBUTION OF PM2.5 AND PM10 POLLUTANTS IN RESIDENTIAL AREA OF PAVLODAR, KAZAKHSTAN.....	181

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайтах:

**www.nauka-nanrk.kz
<http://chemistry-technology.kz/index.php/en/arhiv>
ISSN 2518-1491 (Online), ISSN 2224-5286 (Print)**

Подписано в печать 30.12.2023.
Формат 60x88¹/₈. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
13,0 п.л. Тираж 300. Заказ 4.