

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

ХАБАРЛАРЫ

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**

1 (391)

ЯНВАРЬ–ФЕВРАЛЬ 2012 г.

ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1963 ГОДА

ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД

АЛМАТЫ
НАН РК
ҒЫЛЫМ

Б а с р е д а к т о р
ҚР ҰҒА академигі **М.Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я л қ а с ы:
ҚР ҰҒА академигі **Е.Е. Ергожин** (бас редактордың орынбасары)
ҚР ҰҒА-ның академиктері: **С.М. Әдекенов,**
У.Қ. Бішімбаев, А.М. Ғазалиев, Қ.Ж. Піралиев;
химия ғылымдарының докторы, проф. **Ә.Б. Баешов,**
химия ғылымдарының докторы **Г.Қ. Бішімбаева,**
химия ғылымдарының докторы, проф. **М.М. Бүркітбаев,**
техника ғылымдарының докторы, проф. **У.Ж. Жүсіпбеков,**
химия ғылымдарының докторы, проф. **З.А. Мансуров,**
техника ғылымдарының докторы, проф. **М.Қ. Наурызбаев,**
химия ғылымдарының докторы **А.Т. Масенова** (жауапты хатшы)

Г л а в н ы й р е д а к т о р
академик НАН РК **М.Ж. Журинов**

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я:
академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора)
академики НАН РК: **С.М. Адекенов,**
В.К. Бишимбаев, А.М. Ғазалиев, К.Д. Пралиев;
доктор химических наук, проф. **А.Б. Баешов,**
доктор химических наук **Г.К. Бишимбаева,**
доктор химических наук, проф. **М.М. Буркитбаев,**
доктор технических наук, проф. **У.Ж. Джусипбеков,**
доктор химических наук, проф. **З.А. Мансуров,**
доктор технических наук, проф. **М.К. Наурызбаев,**
доктор химических наук **А.Т. Масенова** (ответсекретарь)

E d i t o r - i n - c h i e f
academician of the NAS of the RK **M.Zh. Zhurinov**

E d i t o r i a l s t a f f:
academician of the NAS of the RK **E.E. Ergozhin** (deputy editor-in-chief)
academicians of the NAS of the RK: **S.M. Adekenov,**
V.K. Bishimbayev, A.M. Gazaliev, K.D. Praliev;
doctor of chemical sciences, prof. **A.B. Baeshov,**
doctor of chemical sciences **G.K. Bishimbayeva,**
doctor of chemical sciences, prof. **M.M. Burkitbayev,**
doctor of technical sciences, prof. **U.Zh. Zhusipbekov,**
doctor of chemical sciences, prof. **Z.A. Mansurov,**
doctor of technical sciences, prof. **M.K. Naurizbayev,**
doctor of chemical sciences **A.T. Masenova** (secretary)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии» I ISSN 2224-5286

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)
Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г.Алматы, ул.Шевченко, 28, ком.218-220, тел.261-06-33, 272-13-19, 272-13-18

Адрес типографии: ИП «Аруна», г.Алматы, ул.Муратбаева, 75

А д р е с р е д а к ц и и:

*050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, E-mail: orgcat@nursat.kz*

Б.Т.ТУКТИН, Л.Б.ШАПОВАЛОВА, А.А. ОМАРОВА,
Л.И. КОМАШКО, А.А. ШАПОВАЛОВ

КРЕКИНГ И ПРЕВРАЩЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ n-АЛКАНОВ НА КАТАЛИЗАТОРЕ La-Zn-Mn/Al₂O₃ +ZSM

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского, г. Алматы

Изучено поведение La-Zn-Mn/Al₂O₃+ZSM катализатора в процессе безводородного превращения гексана и тетрадекана. Структура и состояние активных центров катализаторов исследованы с использованием комплекса физико-химических методов (ИКС, электронная микроскопия). Установлено, что для катализаторов характерно присутствие как кислотных (бренстедовские и льюсовские), так и M⁰- или Mⁿ⁺-металлических центров. В состав кислотных центров могут входить структуры MnSiO₃, La₅Si, Mn₁₅Si₂₆, LaMn₂Si₂, La Al₁₁O₁₈, La₂Si₂O₇, La₃Si₂, функционирующие как льюсовские кислотные центры. Степень превращения гексана и тетрадекана, состав образующихся соединений определяется длиной углеводородной цепочки и условиями проведения процесса.

В последние годы большое внимание уделяется развитию процессов каталитического крекинга для переработки тяжелых видов углеводородного сырья. Каталитический крекинг является одним из наиболее распространенных процессов в нефтеперерабатывающей промышленности. Он способствует значительному углублению степени переработки нефти и используется для производства высокооктановых бензинов и дизельных топлив из тяжелых нефтяных фракций, а также для получения продуктов нефтехимического синтеза. Обычно каталитический крекинг проводится в паровой фазе при температуре 450⁰-520⁰С. В качестве катализаторов крекинга используются алюмосиликаты как природные, так и синтетические цеолиты.

Парафины являются основным компонентом многих фракций нефти. Они относятся к термически и термодинамически стабильным органическим соединениям. Расщепление их на катализаторах имеет высокую энергию активации, следовательно, идет со значительной скоростью только при повышенных температурах. Превращения парафиновых углеводородов наиболее полно характеризуют условия реакции крекинга и поэтому в исследованиях им уделяется большое внимание. Определение первичных продуктов крекинга даже простых низкомолекулярных парафинов сложно из-за быстрых вторичных превращений образующихся олефинов. Важным фактором, влияющим на степень конверсии, направление крекинга и превращений алкана, является длина его углеводородной цепочки.

Наноразмерные катализаторы на основе высококремнеземистых цеолитов используются во многих процессах нефтепереработки и нефтехимии, их активность, в основном, определяется уникальными кислотно-основными свойствами. Одним из возможных способов регулирования каталитических свойств является введение в состав катализатора модифицирующих добавок [1-5].

В данной работе изучены закономерности превращения модельных C₆ и C₁₄ – алканов в отсутствие водорода на катализаторе Al₂O₃+ZSM, модифицированном введением добавок марганца, лантана и цинка.

Экспериментальная часть

Катализатор синтезирован методом пропитки Al₂O₃+ZSM – композиции водорастворимыми солями лантана, цинка и марганца. Соотношение Al₂O₃ : ZSM равно 7 : 3, модуль цеолита = 35,5. Кристалличность цеолита равна 92 - 93%.

Катализатор испытывали в процессе переработки C₆ и C₁₄ – парафинов в проточной установке в инертной атмосфере (аргон) в интервале температур 300-500⁰С, давлении = 0,1МПа, скорость подачи сырья 1,5ч⁻¹.

Анализ исходных и образующихся соединений осуществляли хроматографически. Для исследования структуры и состояния поверхности катализаторов был применен комплекс физико-химических методов: электронная микроскопия, БЭТ, ИК-спектроскопия с использованием аммиака в качестве молекула зонда [6-11].

Поверхность $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ композиции равна $338,3 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор = $0,39 \text{ мл/г}$, преобладают поры с $d_{\text{cp}} \approx 1,0 \text{ нм}$ и $d_{\text{cp}} \approx 6,5-7,5 \text{ нм}$. Поверхность $\text{La-Zn-Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ равна $264,5 \text{ м}^2/\text{г}$, имеется два типа пор с $d_{\text{cp}} \approx 1,5-2,5 \text{ нм}$ и $6,0 \text{ нм}$. Суммарный объем пор $\approx 224,23 \text{ мл/г}$.

Результаты и обсуждение

Степень конверсии гексана ($t - 300-500^\circ\text{C}$) на $\text{La-Zn-Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ катализаторе в процессе его безводородной переработки и выходы основных образующихся продуктов представлены в таблице 1. Как видно из данных таблицы 1, с ростом температуры в интервале $320-500^\circ\text{C}$ степень конверсии C_6H_{12} на $\text{La-Zn-Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ существенно растет – от $29,1$ до $96,9\%$. В этих условиях наблюдается повышение выхода легких углеводородов и снижение количества жидкой фазы: от $66,7$ до $89,3$ и $33,3$ до $10,7$ соответственно.

При 320°C в жидкой части катализата содержится $77,6\%$ нафтеновых углеводородов C_4-C_{14} , $13,5\%$ изо-алканов C_4-C_6 , $2,2\%$ олефинов C_4-C_{10} , $3,7\%$ ароматических углеводородов, $2,9\%$ нафтеновых углеводородов и $0,1\%$ бензола. С ростом температуры до 500°C снижается выход парафинов C_4-C_6 (до 4%), олефинов C_4-C_6 (до $0,2\%$), нафтеновых углеводородов (до $1,9\%$), возрастает концентрация ароматических соединений (до $66,6\%$) и бензола (до $14,1\%$), максимальный выход изо-алканов C_4-C_{10} наблюдается при $350-400^\circ\text{C}$ и составляет $20,1-20,8\%$.

Таблица 1. Влияние температуры на процесс безводородного превращения гексана на катализаторе $\text{La-Zn-Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$

Состав газовой фазы, %	Температура процесса				
	320°C	350°C	400°C	450°C	500°C
Парафины C_1-C_4	75,9	76,9	76,5	82,2	89,2
Олефины C_2-C_7	1,9	1,1	0,6	0,4	0,3
Изопарафины C_4-C_7	21,3	21,1	21,5	11,1	2,1
Нафтены C_5-C_7	0,3	0,3	0,2	0,1	0,07
Ароматические C_6-C_7 углеводороды	0,08	0,1	0,1	1,2	2,8
Содержания водорода	0,4	0,5	1,0	5,0	5,6
Выход газовой фазы	66,7	80,0	82,7	86,7	89,3
Выход жидкой фазы	33,3	20,0	17,3	13,3	10,7
Конверсия	29,1	50,1	82,2	86,1	96,9
Состав жидкой фазы, %					
Σ Парафинов C_4-C_6	77,6	60,7	20,6	15,2	4,0
Σ Изо-алканов C_4-C_6	13,5	20,8	20,1	18,1	13,1
Σ Олефинов C_4-C_6	2,2	0,9	0,6	0,6	0,2
Σ Ароматических углеводородов	3,7	14,4	54,0	57,8	66,6
Бензол	0,1	0,4	1,9	5,6	14,1
Σ Нафтеновых углеводородов	2,9	2,8	2,7	2,6	1,9
Октановое число по исследовательскому методу	39,9	55,1	85,2	92,3	101,6
Октановое число по моторному методу	49,3	57,9	75,9	79,8	85,4
Примечание - $P=0,1 \text{ МПа}$, $V=1,5 \text{ ч}^{-1}$					

Молекулярный вес исходного алкана существенно влияет на качественные изменения состава образующихся соединений, происходящие при увеличении температуры. С целью выявления по-

ведения более тяжелых n-алканов в процессе безводородной переработки был исследован крекинг тетрадекана на катализаторе La-Zn-Mn/Al₂O₃+ZSM.

При исследовании превращений тетрадекана на La-Zn-Mn/Al₂O₃+ZSM катализаторе установлено, что с повышением температуры от 350 до 500⁰С конверсия тетрадекана меняется мало – от 86,5 до 87,6% (таблица 2).

В этих условиях выход жидкофазных продуктов снижается от 80,0 до 57,5%, газофазных растёт – от 20,0 до 42,7%.

Таблица 2. Влияние температуры на процесс безводородного превращения тетрадекана на катализаторе La-Zn-Mn/Al₂O₃+ZSM

Состав газовой фазы, %	Температура процесса			
	350 ⁰ С	400 ⁰ С	450 ⁰ С	500 ⁰ С
Парафины C ₁ -C ₄	57,7	74,8	75,7	89,7
Олефины C ₂ -C ₇	17,8	1,6	1,6	0,1
Изопарафины C ₄ -C ₇	22,3	19,2	15,9	3,8
Нафтены C ₅ -C ₇	0,7	0,4	0,4	0,02
Ароматические C ₆ -C ₇ углеводороды	0,4	0,4	2,3	1,3
Содержания водорода	1,0	3,5	4,0	5,1
Выход газовой фазы	20,0	29,3	44,0	42,7
Выход жидкой фазы	80,0	70,7	56,0	57,3
Конверсия	86,5	85,0	86,1	87,6
Состав жидкой фазы, %				
∑Парафинов C ₄ -C ₁₄	23,7	27,0	17,3	12,8
∑Изо-алканов C ₄ -C ₁₄	19,9	22,5	19,5	12,1
∑Олефинов C ₄ -C ₁₀	13,1	9,3	1,7	0,5
∑Ароматических углеводородов	21,6	29,7	52,3	61,9
Бензол	0,8	1,6	5,3	11,4
∑Нафтеновых углеводородов	20,9	11,0	3,9	1,3
Октановое число по исследовательскому методу	76,0	80,2	88,9	93,4
Октановое число по моторному методу	62,0	65,3	73,9	78,5
Примечание - P=0,1МПа, V=1,5ч ⁻¹				

Из данных, представленных в таблице 2, видно, что количество образующихся легких C₁-C₄-алканов в газовой фазе при 350⁰С составляет 57,7%, изо-алканов C₄-C₇ – 22,3 %, олефинов C₂-C₁₀ – 17,8 %. Имеется незначительное количество ароматических и нафтеновых углеводородов. В этих условиях в жидкой части катализатора находится 23,7% парафинов C₄-C₁₄, 19,9% изо-алканов C₄-C₁₀, 13,1% олефинов C₄-C₁₀, 21,6 % ароматических углеводородов, 20,9 % нафтеновых углеводородов и 0,8% бензола. С ростом температуры до 500⁰С усиливается ароматизационное направление превращений тетрадекана и фрагментов его крекинга: количество образующихся ароматических углеводородов и бензола растёт до 61,9 и 11,4% соответственно.

Содержание парафинов C₄-C₁₄, изо-алканов C₄-C₁₄ и олефинов C₅-C₁₀ снижается до 12,8, 12,1 и 0,5% соответственно.

Зависимость поведения La-Zn-Mn/Al₂O₃+ZSM катализатора от температуры при безводородной переработке алканов, вероятно, связана с перестройкой структуры и состоянием активных центров катализатора.

Таким образом, установлено, что при безводородной переработке гексана и тетрадекана на La-Zn-Mn/Al₂O₃+ZSM катализаторе их молекулярная масса существенно влияет на качественные изменения состава образующихся соединений, происходящие при увеличении температуры от 320 до 500⁰С, особенно на выход С₄-С_п-алканов. При переработке гексана их количество меняется от 77,6 до 4,0%, а в случае тетрадекана их выход колеблется в пределах 23,7-12,8%. Количество С₄-С₁₀-олефинов, образующихся при крекинге тетрадекана, составляет 13,1-0,5%. В случае гексана их выход ниже - 2,2-0,2%. Максимальный выход ароматических соединений при переработке гексана выше, чем для тетрадекана: 66,6 и 61,9%.

Следует отметить, что олефиновые углеводороды в процессе каталитического крекинга в первую очередь подвергаются реакциям расщепления С-С-связи, изомеризации двойной связи, скелетной изомеризации, переноса водорода, диспропорционирования, циклизации и полимеризации [11-13].

Проведены исследования структуры и состояния активных центров La-Zn-Mn/Al₂O₃+ZSM катализатора с применением методов электронной микроскопии и ИК-спектроскопии.

Электронно-микроскопические исследования дисперсности, структуры и состояния активных центров La-Zn-Mn/Al₂O₃+ZSM (рисунок 1) выявили существенную неоднородность его поверхности, что связано с образованием различных по структуре поверхностных гетероядерных наноразмерных частиц. Установлено, что на поверхности La-Zn-Mn/Al₂O₃+ZSM – катализатора присутствуют

- неравномерно распределенные агрегаты из крупных плотных частиц с признаками огранки с $d \approx 150,0-300,0$ нм, идентифицированные как сложная смесь LaMn₂Si₂, LaMnO_{3,15}, LaSi₂, ZnO и β-MnO₂.
- небольшие образования с $d \sim 7,0-10,0$ нм, в состав которых входят Mn₂O₃, Mn₃O₄, La₂Si₂O₇, La Al₁₁O₁₈ и Mn(OH)₂.
- обширные скопления частиц с $d \sim 3,0-4,0$ нм. Микродифракционные исследования показали, что в их состав входят La₂O₃, Mn₂O₃, La Al₁₁O₁₈ La₃Si₂ и ZnO.
- небольшие скопления частиц, состоящих из окисленных и восстановленных форм лантана — La₂O₃, LaO и La⁰ — с $d \sim 3,0$ нм
- структуры с $d \sim 5,0-7,0$ нм, образованные La₂O₃, La₅Si, Mn₁₅Si₂₆
- единичные частицы MnSiO₃ с $d \sim 10,0-20,0$ нм

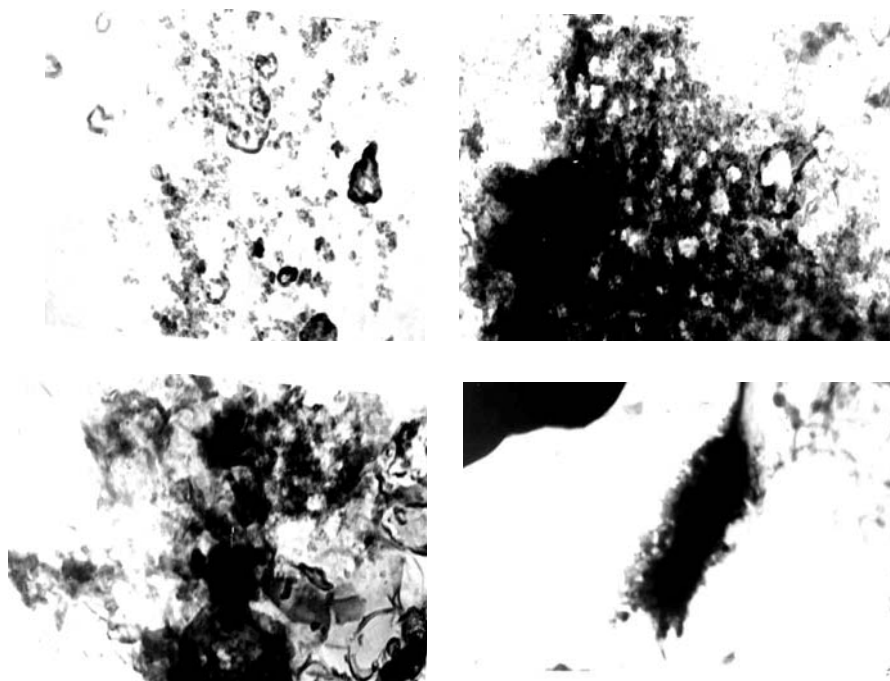


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки La-Zn-Mn/Al₂O₃+ZSM катализатора. Увеличение 80 000

Результаты электронной микроскопии указывают на наличие сильного взаимодействия в системе La-Zn-Mn-Al₂O₃-ZSM: имеет место внедрение лантана, цинка и марганца в кристаллическую решетку Al₂O₃ и цеолита. Согласно [14] структуры MnSiO₃, La₅Si, Mn₁₅Si₂₆, LaMn₂Si₂,

La Al₁₁O₁₈, La₂Si₂O₇, La₃Si₂ могут функционировать как льюисовские кислотные центры.

Данные электронной микроскопии хорошо согласуются с ИК-спектро-скопическими исследованиями La-Zn-Mn/Al₂O₃+ZSM - катализатора с помощью аммиака в качестве молекулярного зонда. В ИК-спектрах аммиака, адсорбированного на поверхности La-Zn-Mn/Al₂O₃+ZSM-катализатора, снятых при 250⁰С, имеются п.п. 3500, 3300, 3200, 1630 см⁻¹, свидетельствующие о наличии льюисовских кислотных центров, и п.п. 1570 и 850 см⁻¹ – характерных для бренстедовских кислотных центров, т.е. имеет место достаточно прочная связь NH₃- активный центр [14-18]. Интенсивность п.п. аммиака, хемосорбированного на БЦ La-Zn-Mn/Al₂O₃+ZSM –катализатора выше, чем ЛЦ. При 350⁰С на La-Zn-Mn/Al₂O₃+ZSM превалирует адсорбция аммиака на льюисовских кислотных. В ИК-спектрах обнаружена широкая полоса поглощения в области 3700-3000см⁻¹ с максимумами у 3450 и 3355 см⁻¹ и п.п. 1645 и 1525 см⁻¹. Аммиак в этих условиях прочно хемосорбирован на поверхности катализатора.

Структура и состав образующихся продуктов при переработке C₆ и C₁₄ n-алканов катализаторе La-Zn-Mn/Al₂O₃+ZSM свидетельствует о развитии на катализаторах нескольких направлений превращения парафинов. Одновременно протекает несколько реакций: крекинг и дегидрирование с образованием промежуточных активированных комплексов с пониженным содержанием атомов углерода и адсорбированных состояний олефинов, изомеризация, дегидроциклизация, алкилирование. В зависимости от природы активного центра катализатора развиваются различные направления превращения с участием промежуточных активированных комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Степанов В.Г., Ионе К.Г. Цеоформинг-перспективный процесс производства неэтилированных автомобильных бензинов //Химия и технология топлив и масел.-2000, №1.-С.8-12.
2. Турлуев Р.А., Гайрбеков Т.М., Моноян А.К., Хаджиев С.Н. Активность и селективность модифицированных сверхвысококремнеземных цеолитов в крекинге циклогексана //Нефтехимия. – 1988, № 3. – С. 346-348.
3. Степанов В.Г., Синтникова Г.П. Конверсия смеси n-парафинов C₅-C₆ на цеолитсодержащих катализаторах. //Нефтехимия- 1990, № 3.-С.376-383.
4. Scott Alex. LG develops catalytic naphtha cracking process //J. Chem. Week.- 2002, № 21.- Р. 24. РЖХим.-2002, 19П. 283.
5. Ющенко Н.Л. Философия крекинга //Нефтепереработка и нефтехимия.-2001, №11.-С.3-7. 154 Гольберт К.А., Видергауз М.С. Курс газовой хроматографии.-Москва: Химия, 1967. -400с.
6. Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии.- Москва: Высшая школа, 1975.- 301с.
7. Белянин Б.В., Эрих В.Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа.-Л.: Химия, 1979.-316с.
8. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии.-М: Мир. 1972.-299с.
9. Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях.-М: Наука,1960.-290с.
10. Андерсон Р. Экспериментальные исследования катализа.-Москва: Мир, 1972.-480с.
11. Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах.- Новосибирск: Наука, 1982. - 272 с.
12. Guerzoni G.N., Abbot J: Catalytic cracking of a hydrocarbon mixture on combination of HY and HZSM-5 zeolites //Journal of Catalyses.-1993.-V.139, № 3.-Р.376-383.
13. Степанов В.Г., Синтникова Г.П. Конверсия смеси n-парафинов C₅-C₆ на цеолитсодержащих катализаторах. //Нефтехимия- 1990, № 3.-С.376-383.
14. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно- основном катализе.-Новосибирск: Наука, 1992.-225с.
15. Ламберов А.А., Романова Р.Г., Ликумович А.Г. Кислотно-основные центры оксидов алюминия, синтезированных электрохимическим способом //Кинетика и катализ. -1999. Т.40, №3. –С.472-479.
16. Гордымова Т.А., Давыдов А.А. Спектральные проявления форм адсорбции аммиака на Al₂O₃ // Ж. прикл. химии.- 1983. Т.39, №4, С.621-627.
17. Чукин Г.Д., Сериков Г.Ю. Аммонийная и водородная формы цеолитов, механизм их образования и разрушения //Кинетика и катализ.-1999. Т.40, №4, С.628-635.
18. Давыдов А.А. ИК-спектроскопии в химии поверхностных оксидов.-Новосибирск: Наука, 1988.-245с.

Б.Т.Туктин, Л.Б.Шаповалова, А.А. Омарова, Л.И.Комашко, А.А. Шаповалов

La-Zn-Mn/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРЫНДА МОДЕЛЬ n-АЛКАНДАРДЫҢ КРЕКИНГІ ЖӘНЕ ӨЗГЕРІСКЕ ҰШЫРАУЫ

Гексан және тетрадеканды сутек қатыстырмай өңдеу процесінде La-Zn-Mn/Al₂O₃+ZSM катализаторының қасиеті зерттелді. Катализаторлардың құрылымы және белсенді орталықтарының күйі кешенді физика-химиялық (ИКС, электронды микроскопия) әдістерімен зерттелді. Катализаторларда қышқылды (бренстед және льюис) және M⁰+Mⁿ⁺-метал орталықтарының болатындығы анықталды. Қышқылды орталықтардың құрамында MnSiO₃, La₅Si, Mn₁₅Si₂₆, LaMn₂Si₂, La₂Si₂O₇, La₃Si₂, LaAl₁₁O₁₈, La₂Si₂O₇ бар, бұл льюис қышқылды орталықтарына тән. Тетрадеканның өзгеріске ұшырау дәрежесі және түзілген өнімдердің құрамы процесінің жүру жағдайына және көмірсутек тізбектерінің ұзындығына байланысты.

B.T.Tuktin, L.B.Shapovalova, A.A.Omarova, L. V. Komashko.A.A. Shapovalov,

CRACKING AND TRANSFORMATION OF THE MODEL
n- ALKANES ON La-Zn-Mn/Al₂O₃+ZSM -CATALYST

The behavior of La-Zn-Mn/Al₂O₃+ZSM catalysts has been studied in the process of the hydrogen-free conversion of hexane and tetradecane. The structure and state of active centers of catalysts have been investigated using a combination of physicochemical and instrumental methods (IR spectroscopy, electron microscopy). It was found that the catalysts are characterized by the presence of acid (Bronsted and Lewis) sites and M₀ and M_n⁺ metal centers. The structures MnSiO₃, La₅Si, Mn₁₅Si₂₆, LaMn₂Si₂, La Al₁₁O₁₈, La₂Si₂O₇, La₃Si₂, La₃Si₂ can be included in the acid sites. • Transformations of C₆-C₁₄ - alkanes in absence of hydrogen were accompanied by formation of gaseous hydrocarbons C₁-C₄ and liquid C₅-C_n-alkanes, olefines, aromatic and naphthenic hydrocarbons. The optimal conditions of carrying of processes of the hydrocarbon transformation were determined

Б.Б. БАСШИБАЕВА, Ш.Н. КУБЕКОВА, В.И. КАПРАЛОВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СИНТЕЗА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМОФOSФАТНЫХ СОРБЕНТОВ**

КазНТУим.К.И.Сатпаева

Изучены особенности синтеза новых алюмосиликофосфатных сорбентов золь-гель методом. Установлено, что, изменяя условия процесса осаждения и температуру, можно получать широкий спектр продуктов. Показано, что менее гидратированными являются продукты осаждения из алюмофосфатного раствора со стехиометрическим соотношением сульфата алюминия и фосфорной кислоты. Установлено, что термообработка прекурсоров, полученных золь-гель методом, сопровождается не только потерей воды в газовую фазу, но и их структурной перестройкой, что подтверждается результатами ИК-спектроскопии. Предложены оптимальные параметры процесса синтеза.

Развитие таких отраслей промышленности как нефтегазовая, химическая, металлургическая, машиностроительная, пищевая и др. требует все больших объемов потребления различных неорганических пористых материалов, в частности, различных сорбентов и адсорбентов для извлечения редких, рассеянных и благородных металлов из промстоков, поглотителей и осушителей, фильтрующих материалов для очистки питьевых и производственных вод и т.д. Интерес исследователей к применению таких сорбентов связан с их физико-химическими свойствами: высокой селективностью, прогнозируемой условиями синтеза, повышенной термической и радиационной устойчивостью, низкой стоимостью.

В этой связи, особую актуальность приобретают вопросы синтеза неорганических сорбентов с заранее заданной пористой структурой, способствующей наиболее полному и эффективному использованию пористых тел и повышению экономической целесообразности их применения.

Одним из наиболее перспективных методов в плане влияния условий получения на структуру пористых адсорбентов является метод золь-гель технологии, включающий стадии получения золя, последующий перевод его в гель, высушивание геля с образованием прекурсора и его последующая термообработка. Данный метод позволяет гибко регулировать размеры пор от нанометров до микрон, получать как однороднопористые, так и разнородные тела, позволяет модифицировать поверхность пористых тел, полученных термообработкой соосажденных многокомпонентных смесей, тем компонентом, гидролитическая растворимость которого выше.

Определенный интерес представляют пористые материалы на основе соединений кремния, фосфора и алюминия, способных при определенных условиях образовывать тетраэдры AlO_4 , SiO_4 и PO_4 , что позволяет управлять структурообразованием пористых тел, полученных термообработкой многокомпонентных прекурсоров (в том числе содержащих фосфаты и силикаты поливалентных катионов), полученных золь-гель методом.

Несмотря на довольно большое количество как отечественных, так и зарубежных научно-исследовательских работ по получению различных пористых материалов [1-5], до настоящего времени отсутствуют систематизированные данные о закономерностях и механизмах процессов, лежащих в основе метода управления структурообразованием и свойствами пористых тел, полученных термообработкой силико-фосфатных прекурсоров, полученных в процессе гелеобразования многокомпонентных систем, содержащих фосфаты и силикаты алюминия.

В связи с вышесказанным, целью данной работы является исследование особенностей синтеза золь-гель методом алюмосиликофосфатных пористых материалов и изучение состава и структуры синтезированных продуктов.

Пористые алюмосиликофосфатные материалы получали в две стадии. На первой стадии золь-гель методом получали алюмосиликофосфатные прекурсоры, для чего к алюмофосфатным растворам, содержащим безводный сульфат алюминия и ортофосфорную кислоту при мольном соотношении $Al_2O_3 : P_2O_5 = 2:1$ и $Al_2O_3 : P_2O_5 = 1:1$, по каплям дозировали раствор силиката натрия (жидкого стекла) с кремнеземистым модулем 4,14 до pH 5,0 и 7,0 и образования либо плотных гелеоб-

разных, либо рыхлых аморфных белых осадков. На второй стадии осадки промывали, отфильтровывали, сушили и подвергали термообработке при температурах 200, 300, 500°C. При этом наблюдали потери в газовую фазу (таблица).

Потери в газовую фазу при термообработке осажденных алюмосиликофосфатов

Условия получения осадка	Температура синтеза, °С	Потери, отн. %	Условия получения осадка	Температура синтеза, °С	Потери, отн. %
Al ₂ O ₃ : P ₂ O ₅ = 2:1, pH 5,0	200	40,7	Al ₂ O ₃ : P ₂ O ₅ = 1:1, pH 5,0	200	23,6
	300	43,6		300	25,5
	500	44,6		500	27,3
Al ₂ O ₃ : P ₂ O ₅ = 2:1, pH 7,0	200	31,6	Al ₂ O ₃ : P ₂ O ₅ = 1:1, pH 7,0	200	11,6
	300	34,5		300	15,6
	500	39,8		500	18,7

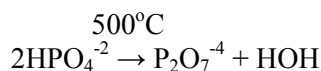
Из анализа полученных данных (таблица) следует, что менее гидратированными являются продукты осаждения из алюмофосфатного раствора со стехиометрическим соотношением сульфата алюминия и фосфорной кислоты.

Установлено, что термообработка осадков сопровождается не только потерей воды в газовую фазу, но и структурной перестройкой продуктов осаждения, что подтверждается анализом ИК-спектров. Так, увеличение температуры термообработки до 500°C образца, осажденного из алюмофосфатного раствора с мольным соотношением Al₂O₃ : P₂O₅ = 2:1 при pH 5,0 приводит к исчезновению полос поглощения в области 3100; 2200 и 990 см⁻¹, характеристичным валентным колебаниям HPO₄⁻²-иона и наблюдаемым у продукта, термообработанного при 200°C. Основными фазами конечного продукта в этом случае являются гидроксид и силикат алюминия, тогда как фосфор, возможно, вошел в Si – O – Si-цепь с образованием силикофосфатов.

Повышение температуры термообработки полупродукта, полученного осаждением из алюмофосфатного раствора с мольным соотношением Al₂O₃ : P₂O₅ = 2:1 при pH 7,0 от 200°C до 500°C, приводит к появлению в продукте наряду с гидроксидом и силикатом и полифосфатов, о чем свидетельствуют плечи и полосы поглощения в области 1270; 1100; 1000; 940; 720 см⁻¹.

Термообработка продукта осаждения при pH 5,0 алюмофосфатного раствора с мольным соотношением Al₂O₃ : P₂O₅ = 1:1 при 500°C также приводит к появлению полимерных фосфатов, однако их количество незначительно, о чем свидетельствуют лишь плечи на ИК-спектрах в области 1270 и 940 см⁻¹.

Совершенно иной характер имеет ИК-спектр продукта термообработки при 500°C осадка, полученного из алюмофосфатного раствора с мольным соотношением Al₂O₃ : P₂O₅ = 1:1 при pH 7,0, на котором четко выделяются полосы поглощения, соответствующие дифосфату алюминия – 2300; 1186; 1100; 950; 860; 812; 750 см⁻¹. Наличие этих полос подтверждает факт присутствия в продукте осаждения при этих условиях гидрофосфат-иона, который в процессе термообработки конвертируется в дифосфат:



При температурах ниже 500°C конденсация не происходит, о чем также свидетельствует ИК-спектр образца, термообработанного при 200°C.

Рентгенофазовый анализ синтезированных пористых алюмосиликофосфатов показал, что даже после термообработки при 500°C все синтезированные продукты рентгеноаморфны, хотя на рентгенограммах наблюдаются отдельные дифракционные максимумы, соответствующие гидроксиду алюминия.

Таким образом, проведенные исследования показали, что варьируя соотношение исходных компонентов и условия гидротермального синтеза можно получать широкий спектр пористых кристаллических алюмосиликофосфатных материалов различного состава и структуры.

На основании полученных результатов была предложена технологическая схема получения пористых алюмосиликофосфатных материалов, в основе которой лежит золь-гель синтез: на первой стадии проводят соосаждение гидроксидоалюмофосфатов и алюмосиликофосфатов из алюмофосфатного раствора с мольным соотношением Al₂O₃:P₂O₅ = 1:1 и pH осаждения 7,0. На второй стадии проводят термообработку полученного прекурсора при температуре 500°C в течение 1 часа. Затем

прокаленный образец выдерживают в течение 30 минут в 0,1 н растворе соляной кислоты для удаления из его состава растворимых соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Malceva T.V., Kotvicky A.G., Belyakov V.N./ Chemistry & Technology of Water. - 2002. - 24, № 6. - P. 526-534.
2. Visockay E.V., Tarasevich U.I., Klimova G.M., Kuzmenko L.N./Chemistry & Technology of Water. - 2002. - 24, № 6. - P. 535-546.
3. Batisheva S.A., Bukar N.V., Kim V./Успехи in Chemistry & Chemical Technology. - 2002. - 16, № 4. - P. 98-99.
4. Tarasova U.V., Shevchenko T.V./Chemical Industry. - 2002. - № 9. - P. 22-28.
5. Marchenko L.A., Bokovikova T.N., Polulyahova N.N., Privalova N.M./Natural & technical sciences. - 2002. - № 2. - P. 36-38.

Б.Б. Басшыбаева, Ш.Н. Көбекова, В.И. Капралова

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ АЛЮМОФOSФАТЫ СОРБЕНТОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ СИНТЕЗЫ УРДСИНИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Золь-гель методом с помощью модифицированных алюмосиликофосфатных сорбентов синтезируются продукты с различными свойствами. Изменяя условия процесса осаждения и температуру, можно получить широкий спектр продуктов. Показано, что менее гидратированы продукты осаждения из раствора с стехиометрическим соотношением алюминия сульфата и фосфорной кислоты. Установлено, что термическая обработка прекурсоров, полученных методом золь-гель, сопровождается не только потерей воды в газовой фазе, но и структурной перестройкой, что подтверждено ИК-спектроскопией. Предложены оптимальные параметры синтеза.

B.B. Basshibaeva, Sh.N. Kubekova, V.I. Kapralova

THE INVESTIGATION OF THE PECULIARITIES OF SYNTHESIS OF SOL-GEL METHOD MODIFIED ALUMOPHOSPHATES SORBENTS

The features of the synthesis of new sorbents alumosilicophosphates by sol-gel method. It is established that changing the conditions of the deposition process and the temperature can get a wide range of products.

It is shown that the less hydrated are the products of precipitation from solution with alumophosphate stoichiometric ratio of aluminum sulfate and phosphoric acid. It is established that thermal treatment of precursors obtained by sol-gel method, followed by not only the loss of water in the gas phase, but also their structural adjustment, which is confirmed by IR-spectroscopy. Proposed optimal process parameters of synthesis.

Г.А. КОЗБАГАРОВА, Л.С. ВАСИЛЬЯНОВА, М.Г. САЙЛЫБАЕВА

БИБЛИОМЕТРИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ УЧЕНЫХ-ХИМИКОВ КАЗАХСТАНА ПО БД WEB OF SCIENCE

АО «Национальный центр научно-технической информации», г. Алматы

Представлены результаты библиометрического анализа информационного потока в области химической науки Республики Казахстан по БД Web of Science за 1991-2011 гг. Установлено, что основными странами-партнерами Казахстана в научной сфере являются Россия, США, Франция, Германия, Англия. Большинство зарубежных статей казахстанских химиков публикуется в российских научных журналах. По результатам публикационной активности лидируют специалисты НПЦ «Фитохимия», по частоте цитирования – научные работы ученых КазНУ им. аль-Фараби. Следует отметить, что наибольший интерес со стороны мирового научного сообщества вызывают исследования казахстанских ученых в области химии полимеров.

В связи с празднованием столетия присуждения Нобелевской премии по химии Мари Кюри 2011 год прошел под эгидой Международного года химии. Этот год является юбилейным и для нашей страны – 20-летие независимого Казахстана. Ученые-химики внесли свой достойный вклад в развитие и становление нашего государства за годы независимости. С использованием библиометрических показателей проведен статистический анализ научных работ казахстанских авторов по химии и химической технологии, включенных в раздел «Химия» первой серии отечественного реферативного журнала АО «НЦ НТИ» [1]. Установлено, что около 90 % работ казахстанских авторов публикуется в Казахстане. Основная часть рассматриваемого документального массива РЖ представлена на русском языке - 89,4 %, оставшаяся - на английском (9,4) и казахском (1,1) языках. Ведущими организациями, выполняющими исследования по химии, являются Институт химических наук им. А. Б. Бектурова и Казахский национальный университет им. аль-Фараби. В рассматриваемом массиве публикаций преобладают теоретические вопросы химической науки, в частности, физической химии, органической химии и химии высокомолекулярных соединений. Публикации по химической технологии представлены 39 % док., среди которых наибольшее количество приходится на технологию неорганических соединений, технологию переработки нефти и газа, а также на технологию химико-фармацевтических средств.

Отмечается равномерное накопление публикаций по химии в отечественной библиографической базе данных цитирования научных журнальных публикаций казахстанских авторов (КазБЦ) за 1996-2010 годы и наибольшая наполняемость в 2005-2009 годы [2]. При этом средняя цитируемость публикаций, характеризующая востребованность результатов исследования ученых, показывает, что работы по химии в отечественных изданиях цитируются в среднем 0,09 раз.

Несколько выше цитируемость отечественных работ, представленных в изданиях, индексируемых Международными базами данных. В частности, в БД Scopus средняя цитируемость казахстанских публикаций по химии и химической технологии за 1996-2008 гг. составляет 1,5 и 2,98 [3].

В данной работе представлена оценка исследовательской деятельности химиков Казахстана за 1991-2011 гг. путем анализа потоков научной информации в международной базе данных Web of Science (корпорация Thomson Reuters), где индексируются научные публикации.

В целом, исследовательская активность казахстанских авторов в БД Web of Science (WoS) за период 1991-2011 гг. представлена 5967 публикациями, суммарная цитируемость которых составляет 20713, т. е. в среднем каждая статья цитируется не менее 3,47 раз.

Для исследования научной деятельности казахстанских химиков рассмотрены такие категории химических наук WoS, как физическая химия, общая химия, органическая химия, прикладная химия, неорганическая химия, химия полимеров, химическая технология, энергоносители, нефтехимия, аналитическая химия, электрохимия и медицинская химия.

Количество публикаций по рассматриваемым категориям – 1768 док., с общим числом ссылок на них - 3932 ед., что составляет 29,6 и 19,0 % от вклада всех ученых Республики в соответствующие параметры. Среднее число ссылок на одну научную статью – 2,22, это почти в 1,5 раз ниже средней цитируемости по Казахстану (3,47). Подобная тенденция была отмечена при анализе публикационной активности и цитируемости казахстанских исследователей в базе данных Scopus [3,4]. Несмотря на то, что в упомянутой базе большее количество казахстанских статей приходится на химию, математику и инженерные дисциплины, их средняя цитируемость чуть превышает 2 единиц.

Исследуемые научные публикации казахстанских ученых и специалистов-химиков распределены по следующим типам документов: статьи из журналов – 1543 единицы; труды научных конференций – 154; заметки – 72; письма – 35; краткие сообщения – 28; обзоры – 28; другие виды – 26 единиц. Процентные соотношения типов документов показаны на рисунке 1.

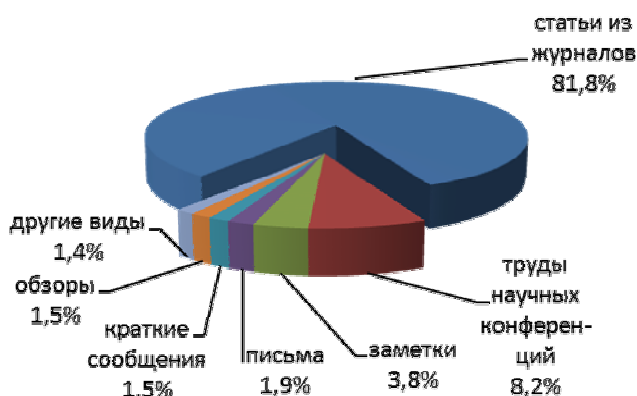


Рис. 1. Типы зарубежных публикаций казахстанских ученых в Web of Science за 1991-2011 гг.

Научные работы, опубликованные на английском – 1324 документа, русском – 433, немецком - 2 и других языках – 10 документов (рисунок 2).

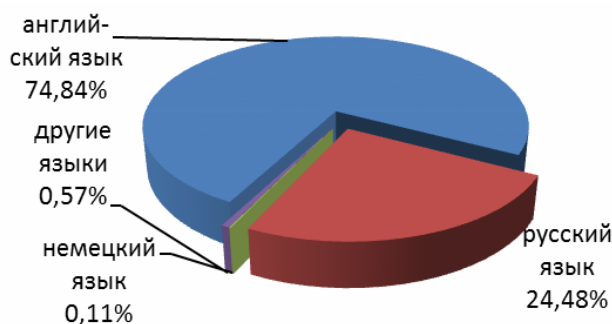


Рис. 2. Распределение публикаций казахстанских химиков по языку издания. БД Web of Science, 1991-2011 гг.

Динамика публикационной активности и цитируемости работ казахстанских ученых-химиков за исследуемые годы показана на рисунке 3. Видно, что количество опубликованных работ находится приблизительно на одинаковом уровне за весь анализируемый период – около 80 док. в год.

Что касается цитируемости работ казахстанских ученых, до 1996 г. она была ниже уровня публикаций. Начиная с 1999 г., наблюдается значительный рост цитируемости – в 5 и более раз к 2009-2011 годам. Это может быть следствием актуальности научных исследований, повышения интереса к казахстанской химической науке и востребованности ее результатов мировым научным сообществом.

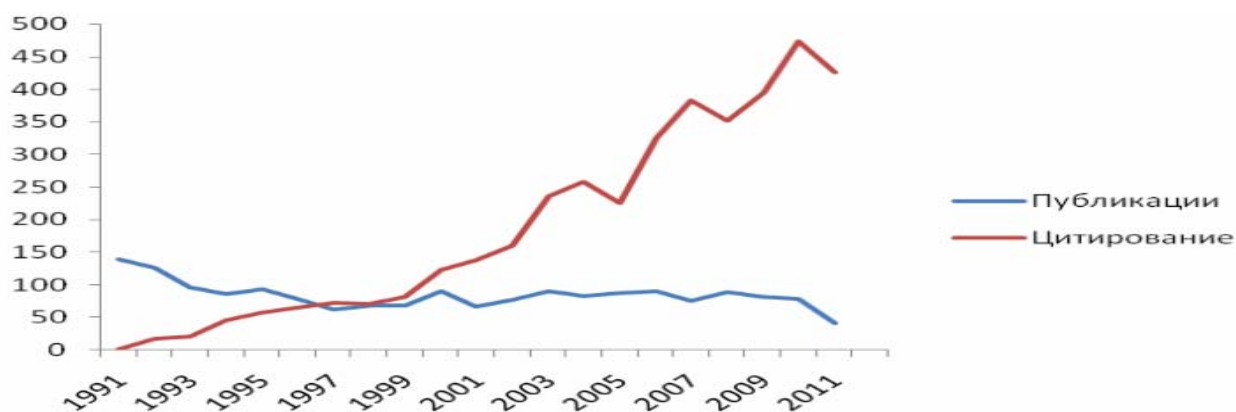


Рис. 3. Динамика казахстанских публикаций в области химии и их цитирования в БД Web of Science

Казахстанские ученые весьма плодотворно работают в соавторстве с зарубежными коллегами. Научное партнерство химиков Казахстана налажено с учеными 38 стран мира. Основное число совместных публикаций (86,9 %) приходится на долю 13 стран (рисунок 4). Среди них наиболее тесные связи установлены с российскими коллегами, с которыми опубликовано 242 док. (41,9 %), с учеными США – 74 (12,8 %), Франции – 30 (5,9 %), Германии – 26 (4,5 %) и Англии – 25 (4,3%).

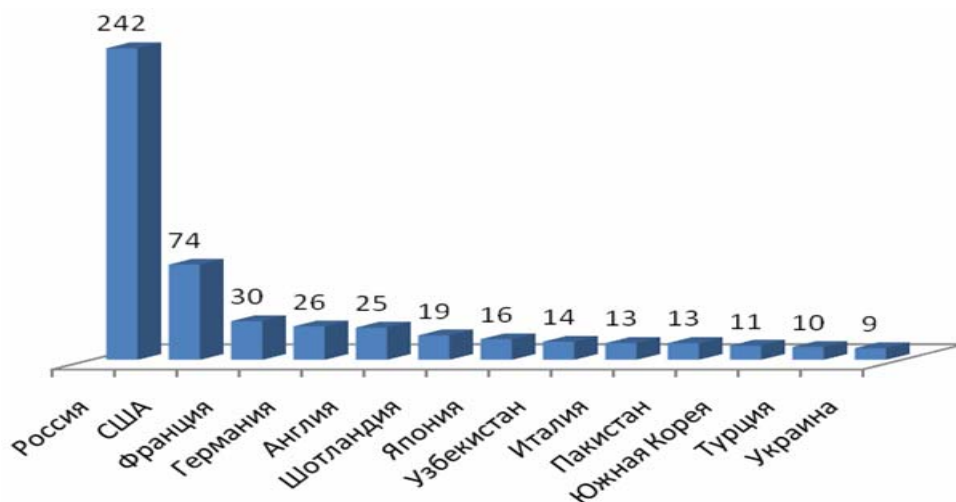


Рис. 4. Научное сотрудничество Казахстана в области химии с зарубежными партнерами

Исследовано распределение отечественных международных публикаций по зарубежным изданиям. Анализируемые 1768 статьи казахстанских ученых опубликованы в 140 наименованиях журналов. При этом надо отметить, что в БД WoS в начальные годы исследуемого периода индексировались только оригинальные версии журналов. Впоследствии они были заменены на переводные, что привело к возрастанию количества наименований журналов. В связи с этим посчитали корректным объединить обе версии журналов, в результате составлен список из 19 научных изданий, в которых наиболее часто встречаются статьи казахстанских химиков (68,6 % всех статей) (табл. 1).

Данные таблицы подтверждают широкое казахстано-российское сотрудничество – свыше 68 % публикаций отечественных химиков размещено в ведущих российских изданиях. Наибольшее число статей казахстанских ученых встречается в таких российских журналах, как Журнал общей химии (192 док.), Журнал прикладной химии (188 док.), Журнал физической химии (134 док.), Электрохимия (112 док.) и др.

Представленные в табл. 1 издания содержат всего 28,9 % ссылок на публикации казахстанских авторов. К наиболее цитируемым из них относятся англоязычные издания дальнего зарубежья

(Macromolecular Chemistry and Physics, Journal of Applied Polymer Science, Radiation Physics and Chemistry, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry): цитируемость публикаций казахстанских химиков в этих журналах превышает количество их статей более чем в 4 раза. Это указывает на доступность англоязычных журналов широкой массе исследователей и, соответственно, на большую вероятность цитирования размещенных в них статей. Упомянутые журналы имеют соответственно более высокий импакт-фактор, показатель, учитывающий помимо числа ссылок на статьи журнала еще и быстроту цитирования.

Таблица 1. Зарубежные научные журналы, в которых наиболее часто публикуются статьи казахстанских химиков. БД WoS, 1991-2011 гг.

№	Наименование журнала	Страна	Количество		Импакт-фактор 2010
			публикаций	цитирований	
1.	Macromolecular Chemistry and Physics	Великобритания	14	117	2,437
2.	Journal of Applied Polymer Science	США	15	73	1,248
3.	Radiation Physics and Chemistry	Нидерланды	30	128	1,132
4.	Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry	Нидерланды	18	104	0,777
5.	Kinetics and Catalysis	Россия	47	28	0,708
6.	Chemistry of Natural Compounds (Khimiya Prirodnikh Soedinenii)	США (Узбекистан)	185	160	0,693
7.	Journal of Analytical Chemistry (Journal of Analytical Chemistry of the USSR)	Россия	22	6	0,650
8.	Russian Journal of Organic Chemistry (Zhurnal Organicheskoi Khimii)	Россия	43	29	0,635
9.	Russian Chemical Bulletin	Россия	28	33	0,629
10.	Russian Journal of Coordination Chemistry (Koordinatsionnaya Khimiya)	Россия	27	16	0,591
11.	Chemistry of Heterocyclic Compounds (Khimiya Geterotsiklicheskih Soedinenii)	США (Россия)	25	14	0,512
12.	Russian Journal of Physical Chemistry (Zhurnal Fizicheskoi Khimii)	Россия	134	119	0,503
13.	Russian Journal of Inorganic Chemistry (Zhurnal Neorganicheskoi Khimii)	Россия	43	10	0,467
14.	Russian Journal of Electrochemistry (Soviet Electrochemistry)	Россия	112	58	0,445
15.	Russian Journal of General Chemistry (Zhurnal Obshchei Khimii)	Россия	192	172	0,394
16.	Petroleum Chemistry	Россия	54	30	0,358
17.	Russian Journal of Applied Chemistry (Journal of Applied Chemistry of the USSR)	Россия	188	36	0,262
18.	Theoretical Foundations of Chemical Engineering	Россия	14	4	0,250
19.	Abstracts of Papers of the American Chemical Society	США	22	1	0
	Итого		1213	1138	

Несомненный интерес представляет выявление публикационной активности и цитирования в исследуемых тематических направлениях документального потока научных работ по химии (табл. 2).

В рассматриваемом массиве преобладают публикации по физической химии – 410 док., общей химии – 342, органической химии - 324, прикладной химии – 217, неорганической химии – 197 и химии полимеров - 179. Наименьшая публикационная активность характерна для исследователей в области электрохимии, аналитической химии и нефтехимии.

Показатели цитирования в ведущих научных журналах мира позволяют оценить степень значимости проводимых исследований и признания национальных научных школ страны мировым сообществом [5]. Можно отметить 4 направления, химию полимеров (6,93), аналитическую химию (4,77), химическую технологию (2,42) и физическую химию (2,41), в каждом из которых средняя цитируемость превышает среднее значение по всем рассматриваемым предметным областям – 2,22 (табл. 2).

Таблица 2. Показатели публикационной активности и цитирования в тематических направлениях химии за 1991-2011 гг. БД WoS

№	Наименование	Количество публикаций	Количество ссылок	Средняя цитируемость
1.	Химия полимеров	179	1240	6,93
2.	Аналитическая химия	74	353	4,77
3.	Химическая технология	137	331	2,42
4.	Физическая химия	410	990	2,41
5.	Общая химия	342	723	2,11
6.	Энергоносители	121	251	2,07
7.	Неорганическая химия	197	350	1,78
8.	Органическая химия	324	388	1,20
9.	Медицинская химия	138	140	1,01
10.	Электрохимия	63	51	0,81
11.	Прикладная химия	217	149	0,69
12.	Нефтехимия	86	59	0,69
	Все предметные области химии	1768	3932	2,22

Таблица 3. Наиболее цитируемые статьи казахстанских ученых-химиков

Автор(ы)	Место работы авторов	Название	Журнал	Кол-во ссылок	Ср. цит-ть в год
Гуляев А. Е.; Гельперина С. Э.; Skidan I. N; Антропов А. S; Kivman G. Y; Kreuter J.	Карагандинская медицинская академия; Univ Frankfurt, Inst Pharmaceut Technol, Germany; Inst Biotechnol, Moscow, Russia; Ctr.Mol.Diagnost &Therapy, Moscow Inst Med Ecol	Significant transport of doxorubicin into the brain with polysorbate 80-coated nanoparticles	Pharmaceutical Research 1999 Vol.16 № 10	203	15,62
Фиалков А. Б.	Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда	Investigations on ions in flames	Progress in Energy and Combustion Science 1997 Vol.23 № 5-6	108	7,2
Кудайбергенов С. Е.	КазНУ им. аль-Фараби	Recent advances in the study of synthetic polyampholytes in solutions	Polymer Latexes - Epoxide Resins – Polyampholytes 1999. Vol.144	90	6,92
Хуторянский В. В., Дуболазов А. В., Нуркеева З. С., Мун Г. А.	КазНУ им. аль-Фараби; Univ Strathclyde, Dept Pharmaceut Sci, Glasgow G4 0NR, Lanark, Scotland	pH effects in the complex formation and blending of poly(acrylic acid) with poly(ethylene oxide)	Langmuir 2004 Vol. 20, № 9	61	7,62
Изумрудов В.А., Жирякова М.В., Кудайбергенов С.	Казахско-американский университет; Институт полимерных материалов и технологий	Controllable stability of DNA-containing polyelectrolyte complexes in water-salt solutions	Biopolymers 1999 Vol.52, № 2	57	4,38
Кудайбергенов С. Е., Сигитов В. Б.	КазНУ им. аль-Фараби	Swelling, shrinking, deformation, and oscillation of polyampholyte gels based on vinyl 2-aminoethyl ether and sodium acrylate	Langmuir 1999 Vol. 15, № 12	54	4,15

Окончание таблицы 3					
Автор(ы)	Место работы авторов	Название	Журнал	Кол-во ссылок	Ср. цит-ть в год
Кудайбергенов С. Е., Jaeger W., Laschewsky A.	Институт полимерных материалов и технологий; Fraunhofer Inst Appl Polymer Res, D-14476 Potsdam, Germany	Polymeric betaines: Synthesis, characterization, and application	Supramolecular Polymers Polymeric Betains Oligomers 2006 Vol. 221	52	8.67
Визер С. А., Ержанов К. Б., Дембицкий В. М., Al Quntar, AAA (Al Quntar, AAA)	Институт химических наук им. А. Б. Бектурова; Hebrew Univ Jerusalem, Sch Pharm, Dept Pharmaceut Chem & Nat Prod, IL-91120 Jerusalem, Israel	Synthesis of heterocycles by carbonylation of acetylenic compounds	Tetrahedron 2004 Vol. 60, № 26	51	6.38

Цитирование казахстанских публикаций по химии за исследуемый период колеблется в пределах 1-203. В табл. 3 приведены наиболее цитируемые статьи, имеющие свыше 50 ссылок на них. Самой цитируемой статьёй в этот период является публикация Гуляева А. Е. в составе международного коллектива авторов по тематике медицинской химии (индекс цитируемости - 203).

Объективным критерием оценки актуальности публикации может служить средняя цитируемость статьи в год. По этому показателю вышеуказанная статья Гуляева А. Е. и др. (15,62), опубликованная в конце прошлого тысячелетия занимает также первое место.

Высокие значения средней цитируемости статьи в год имеют исследования в области химии полимеров: Polymeric betaines: Synthesis, characterization, and application (8,67); pH effects in the complex formation and blending of poly(acrylic acid) with poly(ethylene oxide) (7,62). Значительный интерес вызывают статьи Кудайбергенова С. Е. (4 статьи из 8 представленных в табл. 3). Отмечаются конструктивные связи химиков с биологами в области создания биополимерных материалов (Кудайбергенов С. Е., Нуркеева З. С., Мун Г. А., Хуторянский В. В.).

Таблица 4. Наиболее публикуемые казахстанские ученые-химики в БД Web of Science. 1991-2011 гг.

№	Автор	Место работы	Количество	
			публикаций	цитирований
1.	Адекенов С. М	НПЦ «Фитохимия»	133	127
2.	Касенов Б. К.	НПЦ «Фитохимия»	90	46
3.	Газалиев А.М.	НПЦ «Фитохимия»	86	110
4.	Нуркеева З. С.	КазНУ им. аль-Фараби	76	779
5.	Мун Г. А.	КазНУ им. аль-Фараби	74	766
6.	Турдыбеков К.М.	НПЦ «Фитохимия»	71	121
7.	Ергожин Е. Е.	ИХН им. А. Б. Бектурова	67	71
8.	Кудайбергенов С. Е.	Институт полимерных материалов и технологий	60	484
9.	Мустафин Е. С.	НПЦ «Фитохимия»	60	24
10.	Хуторянский В. В.	КазНУ им. аль-Фараби	59	664
11.	Нуркенов О. А.	Институт органического синтеза и углехимии	54	70
12.	Дорфман Ю. А.	ИОКЭ им. Д. Сокольского	53	72
13.	Касенова С. Б.	НПЦ «Фитохимия»	50	25
14.	Фазылов С. Д.	Институт органического синтеза и углехимии	50	35
15.	Кулаков И. В.	Институт органического синтеза и углехимии	40	27
16.	Кульясов А. Т.	НПЦ «Фитохимия»	40	46
17.	Бектуров Е. А.	ИХН им. А. Б. Бектурова	37	161
18.	Жубанов Б. А.	ИХН им. А. Б. Бектурова	34	67

Определены наиболее публикуемые казахстанские химики в БД Web of Science. Всего в общем списке авторов, включая зарубежных соавторов, содержится 2155 фамилии. В 1991-2011 гг. ими было опубликовано от 1 до 133 научных работ. В табл. 4 представлены казахстанские ученые химики, имеющие свыше 30 публикаций за указанный период. Лидируют в этом списке ученые НПЦ «Фитохимия» Адекенов С. М (133), Касенов Б. К. (90), Газалиев А.М. (86), публикующие свои статьи в основном в российских журналах.

В табл. 5 показаны наиболее цитируемые авторы, средняя цитируемость публикаций которых выше 1,00. Самое большое количество ссылок и среднюю цитируемость свыше 10 имеют труды ученых КазНУ им. аль-Фараби (Хуторянский В. В, Мун Г. А., и Нуркеева З. С.), активно сотрудничающих с учеными-фармацевтами из Университета Стратклайд (Глазго, Шотландия) и Университета Рединг (Англия).

Для количественной характеристики продуктивности конкретного ученого и его научной значимости используют индекс, предложенный в 2005 г. ученым-физиком Йоргом Хиршем (Jorge Hirsch) из Калифорнийского Университета. Индекс Хирша вычисляется на основе числа наиболее цитируемых работ ученого и количества ссылок на них в публикациях других специалистов [6]. По Хиршу учёный имеет индекс h , если h из его N_p статей цитируются как минимум h раз каждая, в то время как оставшиеся ($N_p - h$) статей цитируются не более чем h раз каждая. Хирш-индекс хорош тем, что выделяет стабильных ученых, выдающих много хороших работ [7]. Самые высокие значения этого показателя – 16 – имеют статьи вышеперечисленных авторов из КазНУ, на каждую из 16 статей которых сослались как минимум 16 раз (табл. 5). Высокие значения h -index имеют также статьи Кудайбергенова С. Е. (11) и Мамлеева В. С. (10).

Таблица 5. Наиболее цитируемые казахстанские авторы по БД WoS

№	Автор	Место работы	Средняя Цитируемость	Количество		h-index
				цитирований	публикаций	
1.	Хуторянский В. В.	КазНУ им. аль-Фараби	11,65	664	59	16
2.	Мун Г. А.	КазНУ им. аль-Фараби	10,35	766	74	16
3.	Нуркеева З. С.	КазНУ им. аль-Фараби	10,25	779	76	16
4.	Мамлеев В. С.	Казахско-американский университет	10,00	220	22	10
5.	Кудайбергенов С. Е.	Институт полимерных материалов и технологий	8,07	484	60	11
6.	Бимендина Л. А.	Институт полимерных материалов и технологий	5,23	115	22	6
7.	Бектуров Е. А.	ИХН им. А. Б. Бектурова	4,35	161	37	8
8.	Ержанов К. Б.	ИХН им. А. Б. Бектурова	3,32	63	20	2
9.	Журинов М. Ж.	Институт органического синтеза и углехимии	2,95	56	20	5
10.	Полимбетова Г. С.	ИОКЭ им. Д. В. Сокольского	2,09	48	23	3
11.	Жубанов Б. А.	ИХН им. А. Б. Бектурова	1,97	67	34	5
12.	Турдыбеков К. М.	НПЦ «Фитохимия»	1,70	121	71	4
13.	Дорфман Ю. А.	ИОКЭ им. Д. В. Сокольского	1,36	72	53	5
14.	Нуркенов О. А.	Институт органического синтеза и углехимии	1,30	70	54	4
15.	Газалиев А. М.	НПЦ «Фитохимия»	1,28	110	86	5
16.	Бутин Б. М.	ИХН им. А. Б. Бектурова	1,28	32	25	4
17.	Кульясов А. Т.	НПЦ «Фитохимия»	1,15	46	40	4
18.	Ергожин Е. Е.	ИХН им. А. Б. Бектурова	1,11	71	67	4
19.	Дергачева М. Б.	ИОКЭ им. Д. В. Сокольского	1,05	21	20	2
20.	Атажанова Г. А.	НПЦ «Фитохимия»	1,04	26	25	3
21.	Попова Н. М.	ИОКЭ им. Д. В. Сокольского	1,00	20	20	2

В БД WoS включены сведения о более чем 50 организациях Казахстана (НИИ и ВУЗы), проводящих исследования в области химии. На рис. 5 приведены научные учреждения, опубликовавшие 10 и более статей. В сумме публикации сотрудников (1486 док.), представленных 17 организация-

ми, составляют более 84 % всего массива публикаций по рассматриваемым химическим наукам за анализируемый период.



Рис. 5. Научные организации Казахстана в БД WoS, 1991-2011 гг.

Наибольшее количество сообщений принадлежит специалистам Казахского национального университета им. аль-Фараби (293 док.). В равной мере представлены работы ученых Института органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского (108), Карагандинского государственного университета им. Е. А. Букетова (97), Института химических наук им. А. Б. Бектурова (77) и Института органического синтеза и углехимии (61), ведущих научных организаций в области химии.

НПЦ «Фитохимия» имеет по этому раскладу всего 30 статей, хотя согласно значениям табл. 4, специалисты НПЦ «Фитохимия» имеют наибольшее количество статей. Как оказалось, распределение статей по месту работы авторов в WoS ведется по начальной организации, указанной авторами. Таким образом, при указании принадлежности вначале к Национальной академии наук РК или к Министерству образования и науки РК, а затем к определенному институту, публикация автоматически выпадает из числа статей этого учреждения и попадает в массив публикаций вышестоящих организаций.

Анализ публикаций свидетельствует об успешном сотрудничестве казахстанских ученых с зарубежными коллегами из университетов США (Оклахомский государственный университет, университет Миссисипи, Техасский университет, Мэрилендский университет, Калифорнийский университет), Англии (Университет Рединг), Шотландии (Университет Стратклайд), Италии (Падуанский университет), Японии (университет Хиросимы), Турции (Анатолийский университет), Пакистана (университет Карачи), Польши (Лодзинский технический университет), России (МГУ им. М. В. Ломоносова), Академий наук Греции, Узбекистана, ведущих вузов России (Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Физико-химический институт имени Л. Я. Карпова) и некоторых других зарубежных организаций.

Таким образом, на основе материалов международной БД Web of Science корпорации Thomson Reuters за 1991-2011 гг. проведена оценка эффективности научной деятельности химиков Казахстана. Публикационная активность по 12 исследуемым категориям химической науки отражена в 1768 зарубежных научных документах, средняя цитируемость которых составляет 2,2 единицы. Определены основные страны-партнеры Казахстана в научной сфере - Россия, США, Франция, Германия, Англия (около 70 % совместных публикаций), среди которых наиболее плодотворно развивается казахстано-российское научное сотрудничество, что подтверждается преимущественной публикацией научных статей казахстанских химиков в российских научных журналах. Из общего числа публикаций свыше 60 % всех научных исследований относится к физической, общей и неорганической химии. Чаще всего цитируются научные статьи по химии полимеров, средняя цитируемость которых более чем в 3 раза выше среднего значения по всем рассматриваемым тематическим направлениям. По результатам публикационной активности лидируют специалисты НПЦ

«Фитохимия», по частоте цитирования – научные работы химиков КазНУ им. аль-Фараби. В БД WoS включены сведения о более чем 50 организациях Казахстана, проводящих исследования в области химии. Наибольшее количество публикаций принадлежит КазНУ им. аль-Фараби и ведущим в области химии институтам НАН РК и МОН РК. Значительный интерес со стороны мирового научного общества вызывают исследования казахстанских химиков в области создания биополимеров и материалов медицинского назначения.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Даришева А. М., Карабаев Ж. А., Фролова В. А. Анализ потока публикаций казахстанских авторов по химии и химической технологии // Научно-техническая информация. Серия 1. Организация и методика информационной работы. 2004. № 5. С. 32-33.
- 2 Пономарева Н. И., Кубиева Т. Ш., Козбагарова Г. А. Библиографическая база данных цитирования: библиометрические показатели научных журнальных публикаций казахстанских авторов // Новости науки Казахстана. 2011. № 1. С. 42-53.
- 3 Сулейменов Е. З., Кубиева Т. Ш., Козбагарова Г. А., Пономарева Н. И., Джумабеков А. К. Библиометрическая оценка исследовательской деятельности Казахстана по БД SCOPUS // Вестник НАН РК. – 2011. - № 2. – С. 57-63.
- 4 Сулейменов Е. З., Козбагарова Г. А., Пономарева Н. И., Джумабеков А. К., Кубиева Т. Ш. Анализ цитирования научных публикаций Казахстана по базе данных Scopus // Международный форум по информации. 2011. Т. 36, № 2. С. 39-42.
- 5 Гохберг Л. М., Сагиева Г. С. Российская наука: библиометрические индикаторы // Форсайт. 2007. № 1. С. 44-53.
- 6 Hirsch, Jorge E., (2005), «An index to quantify an individual's scientific research output». Retrieved from arXiv February 13, 2006.
- 7 Попов С. Как улучшить индекс Хирша? // Троицкий вариант – Наука: Бытие науки. 2010. № 56. С. 3.

Г. А. Қозбагарова, Л. С. Васильянова, М. Г. Сайлыбаева

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ҒАЛЫМДАРЫНЫҢ ЗЕРТТЕУШІЛІК БЕЛСЕНДІЛІГІН WEB OF SCIENCE ДЕРЕКТЕР ҚОРЫ БОЙЫНША БИБЛИОМЕТРИЯЛЫҚ БАҒАЛАУ

Web of Science халықаралық деректер қоры статистикасының негізінде Қазақстанның 1991–2011 жылдар аралығындағы химия ғылымдар саласындағы зерттеушілік белсенділігіне библиометриялық баға берілді. Қазақстанның ғылым саласындағы аса ірі жұмыс атқаратын тұлғалары болып табылатын Ресей, АҚШ, Франция, Алмания, Англия мемлекеттері. Қазақстан химиктерінің шетелдік ғылыми мақалалары көбіне Ресей ғылыми журналдарында басылады. Шығармашылық белсенділік бойынша «Фитохимия» ғылыми өндірістік орталығы мамандарының, ал талап ету бойынша әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің химия саласындағы мамандарының ғылыми жұмыстарының алғырлығы басым. Қазақстан ғалымдарының химия полимер саласындағы зерттеулері шетелдік ғылыми бірлестікте қызығушылық тудырады.

G. A. Kozbagarova, L. S. Vasilyanova, M. G. Sailybayeva

BIBLIOMETRIC EVALUATION OF A RESEARCH ACTIVITY OF CHEMISTS-SCIENTISTS IN KAZAKHSTAN ON A BASIS OF WEB OF SCIENCE DATABASE

There are given the results of a bibliometric analysis of informational stream in the sphere of the chemical science Republic Kazakhstan's on a basis of Web of Science database during 1991-2011 years. There was proved that the main partner countries of the Kazakhstan in the scientific sphere are Russia, USA, France, Germany, England. The majority of foreign scientific articles of Kazakhstani chemists are published in Russian scientific magazines. The experts of Scientific-industrial centre "Phytochemistry" are gaining leading place for the results of a publication activity, as for al-Farabi KazNU scientists, they are in the lead for citation frequency. It should be noticed that the greatest interest of the world scientific community is caused by researches of Kazakhstani scientists in the sphere of polymers chemistry.

УДК 547.7/8

С.Д. ФАЗЫЛОВ, О.А. НУРКЕНОВ,
А.Е. АРИНОВА, И.С. ТОЛЕПБЕК, З.М. МУЛДАХМЕТОВ

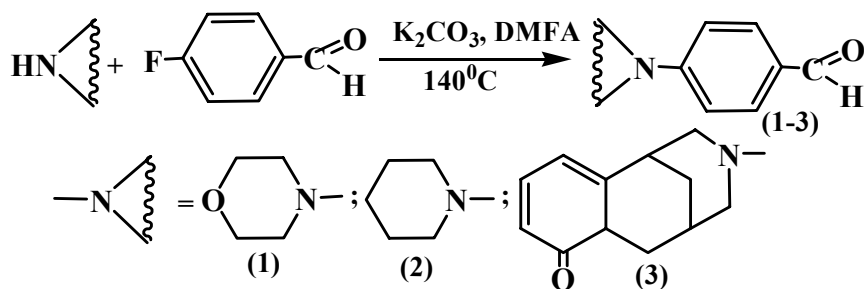
СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 4-АМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДА

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК»

Исследована возможность нуклеофильного замещения атома фтора в 4-фторбензальдегиде аминами (морфолин, пиперидин и алкалоид цитизин) в условиях конвекционного нагрева и микроволнового облучения. Взаимодействием 4-морфолилбензальдегида и 4-пиперидилбензальдегида с гидразидами изоникотиновой и салициловой кислот были получены соответствующие гидразоны.

Известно, что альдегиды являются важными синтонами в органическом синтезе разного класса соединений, в том числе и гетероциклических [1-3]. В работе [4] описываются методы получения аминозамещенных ароматических бензальдегидов из соответствующих аминов (морфолин, пиперидин) и *o*-фторбензальдегидов при их кипячении в растворе ДМФА в присутствии поташа. Синтезированные аминозамещенные ароматические альдегиды используют далее для синтеза важных гетероциклических спиропроизводных хинолинов. Эти реакции с галогензамещенными альдегидами интересны тем, что не поделенная пара атома фтора находится в *p*, π -сопряжении с двойной связью или π -электронной системой кольца. Следует также отметить, что в реакции нуклеофильного замещения алкилгалогенидов лучшими нуклеофилами были иодид- и бромидионы, а фторидион – самой трудно-уходящей группой. В механизме S_NAr чаще наблюдается обратная последовательность – фтор-производные субстраты реагируют с большой скоростью (при наличии электроноакцепторных заместителей в орто- и пара- положениях кольца). Эти особенности электронной структуры фторбензальдегидов представляют определенный научный интерес. В связи с этим для нас представлял интерес получить ароматический альдегид, содержащий биологически активный аминфрагмент в пара положении ароматического ядра.

По аналогии описанной методики [4] мы провели замещение атома фтора в 4-фторбензальдегиде на остаток аминфрагмента (морфолин, пиперидин и алкалоид цитизин). В результате проведенных исследований установлено, что взаимодействие гетероциклических аминов с 4-фторбензальдегидом при их кипячении в среде ДМФА в присутствии поташа в течение 20 часов приводит к образованию 4-аминобензальдегидов (1-3). Реакция, скорее всего, идет по механизму “ присоединения-отщепления ”.



Проведение реакции синтеза 4-аминобензальдегидов характеризуется длительностью проведения реакции (более 20 часов), а выходы продуктов зависят от строения аминов (1-3).

Широко известно, что применение микроволновой активации приводит к значительному сокращению реакционного времени – от нескольких часов или суток до нескольких минут. Скорость реакции при этом увеличивается в десятки и сотни раз. Использование микроволнового облучения позволяет также проводить многие синтезы, которые не удается провести в стандартных классических условиях, а также приводит к изменению селективности и направлению реакций [1, 3]. С це-

лью интенсификации процесса получения (1-3), нами был изучен метод получения соединения (3) в условиях микроволновой активации.

Одной из уникальных методологических особенностей синтеза в условиях микроволнового облучения является использование твердой подложки, т.е. материала прозрачного в области сверхвысокочастотного излучения, но обладающего каталитическими свойствами, на поверхности которых осуществляются элементарные акты взаимодействия [5-9]. Для проведения реакции нами был использован специально подготовленный катализатор на подложке силикагеля марки Silpearl, активированный двукратным количеством поташа. Для равномерного распределения поташа на силикагеле его растворяли в небольшом количестве воды и суспендировали в раствор силикагель. Воду упаривали, образующийся сухой остаток тщательно растирали в ступке и сушили при температуре 120⁰С.

Установлено, что в условиях МВ-облучения реакция получения 4-(N-цитизинил)бенzalдегида (3) может быть успешно проведена в течение 30 минут в среде ДМФА с использованием вышеуказанной подложки. Общая методика синтеза (3) приведена в экспериментальной части.

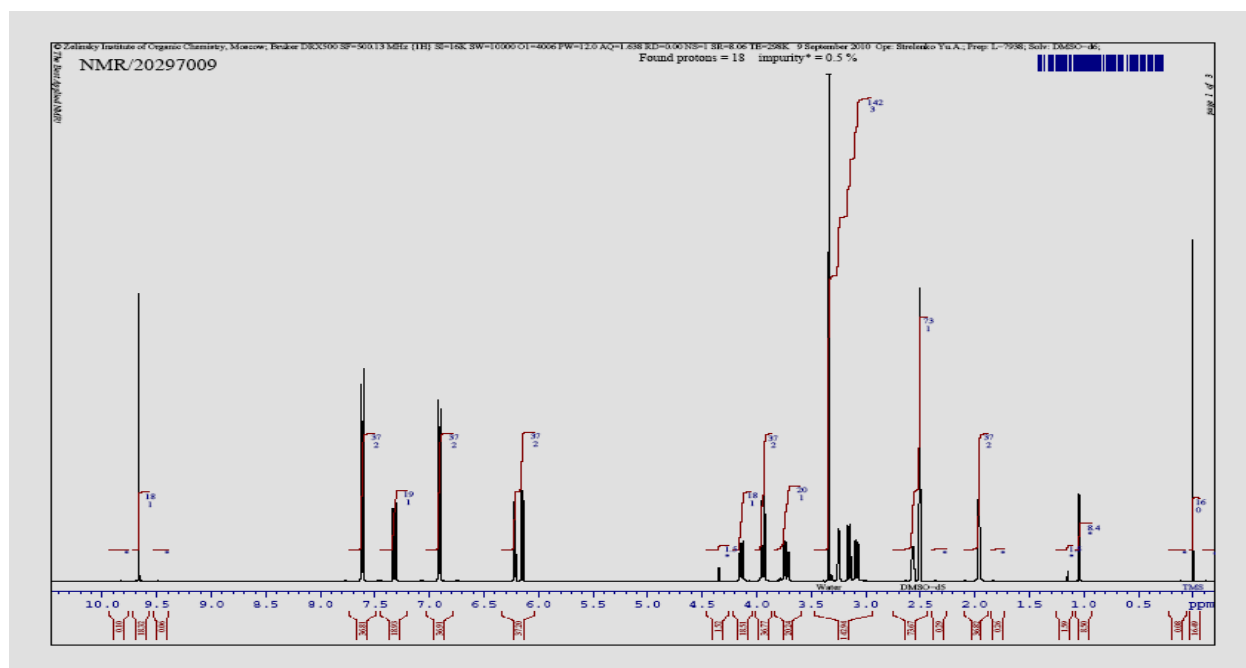


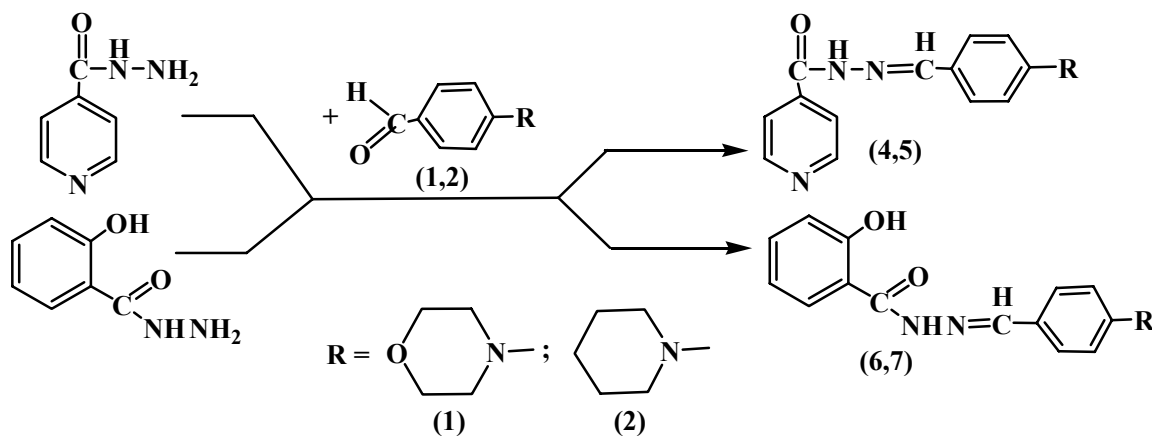
Рис. 1. Спектр ЯМР ¹Н 4-(N-цитизинил)бенzalдегида (3)

Масс-спектрометрический анализ продукта реакции выявил четкий пик молекулярного иона 294 [M]⁺ с относительной интенсивностью 68%.

В спектре ЯМР ¹Н (DMSO-d₆, 500 МГц) соединения (3) сигналы протонов цитизинового каркаса проявляются практически в характеристических областях, за исключением протонов Н-11, Н-13, выписывающиеся из-за экранирующей близости ароматического кольца в более слабой области спектра (рисунок 1). При этом даже метиленовые протоны Н-8, в отличие от ранее описанных производных цитизина⁹⁻¹¹ проявляются не дублет дублетом, а характерным уширенным триплетом, что свидетельствует об эквивалентности соседних протонов Н-7 и Н-9. Ароматический протон дигидропиридинового кольца Н-5 претерпевает нехарактерное для всех описанных производных цитизина смещение в более слабую часть спектра относительно протона Н-3. Данный факт можно объяснить возможным образованием водородной связи протона Н-5 с карбонильной группой фенильного кольца, расположенной в пространстве, вероятно, параллельно плоскости дигидропиридинового кольца, аналогично описанной нами ранее структуре [10]. Альдегидный протон проявляется узким синглетом при 9,66 м.д.

Далее были проведены химические превращения 4-морфолилбенzalдегида (1) и 4-пиперидилбенzalдегида (2) для получения гидразонов. Так, взаимодействием вышеуказанных

аминоальдегидов (1,2) с гидразидами изоникотиновой и салициловой кислоты в спиртовой среде были получены соответствующие гидразоны (4-7) с выходами 77-82%.



Физико-химические константы и данные элементного анализа синтезированных аминоальдегидов (1-3) и гидразонов (4-7) представлены в таблице.

Таблица. Физико-химические константы и данные элементного анализа синтезированных соединений (1-7)

№ соед.	Выход, %		Т. пл., °С	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
	Класс.	МВ		С	Н		С	Н
1	54	71	69-70	69,39	7,05	C ₁₁ H ₁₃ NO ₂	69,09	6,85
2	95	-	57-58	81,16	8,49	C ₁₂ H ₁₅ NO	76,16	7,99
3	35	67	244-245	78,29	7,03	C ₁₉ H ₁₉ NO ₂	77,79	6,53
4	80	-	256-257	70,79	6,35	C ₁₇ H ₁₈ N ₄ O ₂	65,79	5,85
5	87	-	206-207	70,61	7,04	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O	70,11	6,54
6	83	-	199-200	66,95	6,39	C ₁₈ H ₁₉ N ₃ O ₃	66,45	5,89
7	74	-	227-228	71,07	7,05	C ₁₉ H ₂₁ N ₃ O ₂	70,57	6,55

Таким образом, нами на основе 4-аминобензальдегидов получены весьма перспективные в биологическом плане биологически активные соединения.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрометре с Фурье-преобразователем «AVATAR-320» фирмы NICOLET в таблетках с KBr. Спектры ЯМР ¹H записаны на спектрометре Bruker DRX500 с частотой 500 МГц в растворах CDCl₃, DMSO-d₆ относительно внутреннего стандарта ТМС (погрешность измерений ±0,05 м.д.). Температура плавления определена на приборе "Voetius" (погрешность измерений ±0,1°С). ТСХ анализ выполнен на пластинках "Silufol UV-254" и «Sorbfil», проявление парами йода.

Общая методика аминоальдегидов (1-3) в классических условиях. К раствору 0,02 моль 4-фторбензальдегида в 15 мл ДМФА добавляли 0,022 моль, соответствующий амин (морфолин, пиперидин и цитизин) и 0,025 моль поташа. Реакционную смесь кипятили в глицериновой бане с обратным холодильником при температуре 140-150°С в течение 20 ч. Затем в реакционную массу добавили 100 мл воды и продукт экстрагировали этилацетатом три раза по 60 мл. Объединенный раствор сушили над безводным Na₂SO₄, упаривали досуха. Полученный осадок перекристаллизовывали из 2-пропанола. Выход целевого продукта (1) составил 54% с т.пл. 69-70°С, продукт (2) 95% с т.пл. 57-58°С, продукт (3) 35% с т.пл. 244-245°С.

Общая методика аминоальдегидов (1-3) в условиях микроволновой активации. К раствору 0,02 моль 4-фторбензальдегида в 15 мл ДМФА добавляли 0,022 моль, соответствующий амин (морфолин, цитизин) и 0,025 г поташа. Реакционную массу подвергли микроволновому облучению в микроволновой установке LG MS2022G при мощности облучения 500 Вт в течение 30 минут, с небольшими перерывами. Затем в реакционную массу добавили 100 мл воды и продукт экстраги-

ровали этилацетатом три раза по 60 мл. Объединенный раствор сушили над безводным Na₂SO₄, упаривали досуха. Полученный осадок перекристаллизовывали из 2-пропанола.

Общая методика гидразонов (4-7). К раствору 0,003 моль аминокбензальдегида (1,2) в 10 мл этанола добавляли 0,003 моль, соответствующий гидразид (изониазид, гидразид салициловой кислоты). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником при температуре 60-70⁰С, по истечению 2-2,5 часа выпадает осадок. Осадок отфильтровывали, промывали этанолом, высушивали, перекристаллизовывали из 2-пропанола.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Villemin, B. Martin, N. Bar. // *Molecules*. – 1998. – № 3. – P. 88–93.
2. M. Lacova, R. Gasparova, D. Loos, T. Liptay, N. Pronayova. // *Molecules*. – 2000. – № 5. – P. 167-178.
3. И.В. Кубракова, Г.В. Мясоедова, С.А. Еремин. // *Журн. аналит. химии*. – 2006. – № 2 – С. 27-34.
4. Дьченко Е.В., Глухарева Т.В., Николаенко Е.Ф., Ткачев А.В., Моржерин Ю.Ю. // *Известия Академии Наук Сер. хим.* – 2004. – №6. – С.1191-1198.
5. Пат. 0025567 США. Microwave-assisted peptide synthesis / Collins J.M., Joseph Joshua Lambert J.J., Michael John Collins M.J.; опубли. 02.02.2006, 8с.
6. Пат. 0012264 USA. Microwave-assisted peptide / Collins J. K., Lambert J.J., Collins M.J synthesis; опубли. 08.01.2009, 8р.
7. Y. Wan. // *J.Med.Chem.* – 2004. – № 47. – С. 5995.
8. M. Erdélyi, A. Gogoll. // *Synthesis*. – 2002. – №11. – С. 1592.
9. J.K. Murray. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – № 127. – С. 13271.
10. И.В. Кулаков, Д.М. Турдыбеков, З.М. Жамбеков, О.А. Нуркенов, Б.Т. Ибрагимов, С.А. Талипов, К.М. Турдыбеков. // *Химия природ. соедин.* – 2009. – № 5. – С. 572-574.

С.Д. Фазылов, О.А. Нуркенов, А.Е. Аринова, И.С. Төлепбек, З.М. Молдахметов

4-АМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДТІҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ХИМИЯЛЫҚ ТҮРЛЕНДІРІЛУІ

Конвекционды қыздыру және микротолқынды сәулелендіру жағдайында 4-фторбензальдегидтегі фтор атомын аминдермен (морфолин, пиперидин және цитизин алкалоиды) нуклеофильді орын ауыстыру жүргізілуі зерттелді. 4-морфолилбензальдегид және 4-пиперидилбензальдегидті изоникотин және салицил қышқылдарының гидразидтерімен әрекеттестіру арқылы сәйкес гидразондар алынды.

S.D. Fazylov, O.A. Nurkenov, A.E. Arinova, I.S. Tolepbek, Z.M. Muldachmetov

SYNTHESIS AND CHEMICAL TRANSFORMATIONS 4-AMINOBENZALDEHYDE

The opportunity of nucleophilic substitution of atom of fluorine in 4-fluorinebenzaldehyde by amines (morpholine, piperidine and alkaloid cytosine) in conditions of convective heating and a microwave irradiation is investigated. Interaction 4-morpholilbenzaldehyde and 4-piperidilbenzaldehyde with hydrazides of isonicotinic and salicylic acids had been received corresponding hydrazones.

С.Д. ФАЗЫЛОВ, О.А. НУРКЕНОВ, Ж.Б. САТПАЕВА, З.М. МУЛДАХМЕТОВ

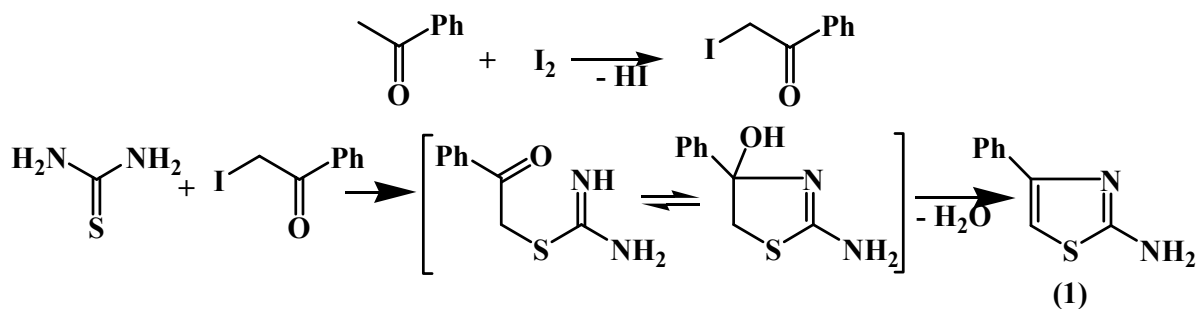
СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-АМИНО-4-ФЕНИЛТИАЗОЛА

ТОО Институт органического синтеза и углехимии РК, г. Караганда

Осуществлен синтез 2-амино-4-фенилтиазола в условиях микроволнового излучения и проведены его химические превращения. Строение синтезированных аминокетимидов, содержащих тиазольный фрагмент, доказано с применением ИК- и ЯМР¹H-спектроскопии.

Научный интерес к производным 2-амино-4-фенилтиазола (1) не теряет своей актуальности на протяжении более полувека. Прежде всего, это связано с высокой биологической активностью как самого 2-амино-4-фенилтиазола (1), обладающего выраженной антитрихофитозной [1] и противолучевой активностью [1], так и его производных. Модифицированные по 2-аминогруппе производные обладают психотропной, кардиостимулирующей, антиаллергической, противораковой, иммуностимулирующей и другими видами биологической активности [2]. Тем не менее, возможности химических модификаций 2-амино-4-фенилтиазола с введением в его молекулу все более сложных заместителей далеко не исчерпаны и имеют широкие перспективы в плане получения на его основе новых биологически активных соединений, а также изучения закономерностей взаимосвязи «структура-активность».

Наиболее широкое распространение получили два метода синтеза 2-амино-4-фенилтиазола (1). Первый из них [3] заключается в длительном нагревании смеси ацетофенона, йода и тиомочевины (в течение 20 – 24 часов) на водяной бане с образованием сырого продукта с выходом 94%. Процесс синтеза заключается в двух последовательно протекающих реакциях [4]: галогенирование метильной группы ацетофенона и конденсация α-галогенсодержащего ацетофенона с тиомочевинной, как это показано на схеме:

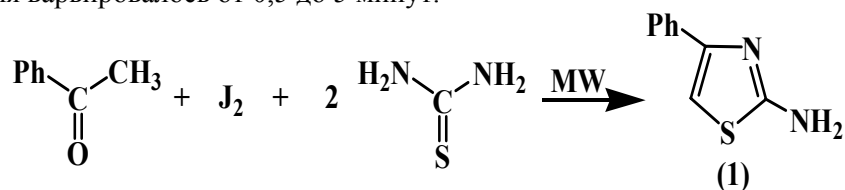


Авторами [5] описанный метод был усовершенствован, и на основе тех же исходных реагентов удалось сократить время реакции до 8 часов.

Второй метод [1] заключается в кипячении α-хлорацетофенона или α-бромацетофенона с тиомочевинной в среде метанола в течение 2-х часов с выходом 85,15%. К недостаткам этого метода относится: необходимость предварительного получения α-галогензамещенного ацетофенона, который является токсичным веществом и применяется силовыми структурами в качестве ирританта и лакриматора, а также необходимость использования метанола. Таким образом, основным недостатком этих методов является длительность реакции и использование токсичных реагентов.

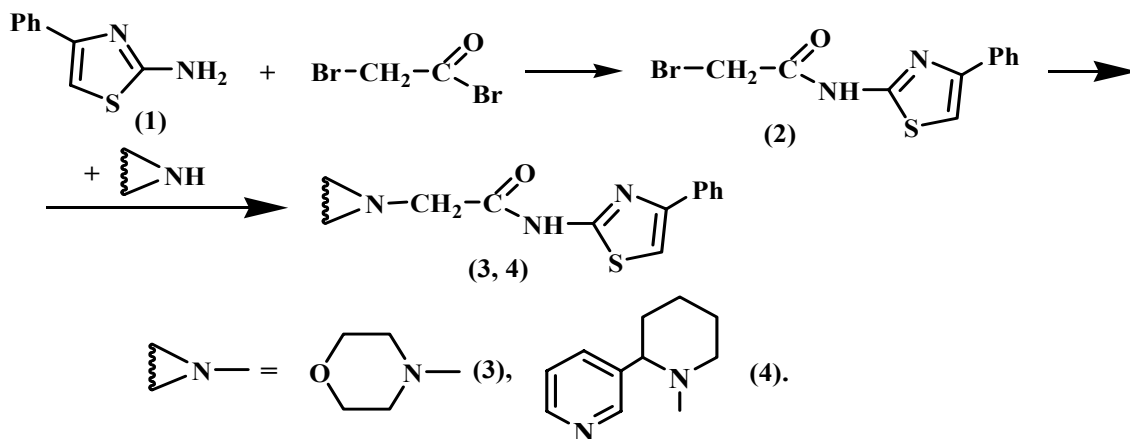
В настоящее время в органическом синтезе широко используют метод микроволновой активации, который способствует увеличению выхода целевого продукта, а также сокращению времени протекания синтеза. Нами была изучена возможность применения микроволнового облучения для синтеза 2-амино-4-фенилтиазола (1). Установлено, что 2-амино-4-фенилтиазол (1) образуются с выходом 92% при микроволновом облучении реакционной смеси, состоящей из тиомочевины, йода и ацетофенона в мольном соотношении (2:1:1). В ходе изучения оптимальных условий реакции,

найдено, что эффективно воздействует на скорость реакции излучение в диапазоне от 70 до 150 Вт. Время облучения варьировалось от 0,5 до 5 минут.



ЯМР¹H-спектр (DMSO-d₆) 2-амино-4-фенилтиазола (1) содержит типичные сигналы фенильной группы в области 7,23-7,81 м. д., протон тиазольного кольца записывается синглетом в области 7,01 м. д., а протоны аминогруппы регистрируются в виде синглета в области 7,11 м. д.

Анализ научной фармацевтической литературы по основным направлениям создания антибактериальных лекарственных средств показывает, что современный подход к их поиску должен быть связан, прежде всего, с комплексным использованием препаратов различного механизма действия [6]. Поиск новых оригинальных лекарственных субстанций не всегда выгоден, так как требует больших экономических затрат и делает их недоступными для потребителя. Одним из перспективных направлений в этой связи является создание комбинированных препаратов: одновременное действие двух фармакофорных фрагментов биоактивного вещества может привести к эффекту синергизма, т.е. усилению действия при их комбинировании. Это позволяет использовать лекарственные вещества в более низких дозах и тем самым снизить их токсичность. Сочетание таких фрагментов обеспечивает высокую бактерицидную активность в отношении как грамположительных, так и грамотрицательных микроорганизмов, в том числе бактерий, устойчивых к другим препаратам.

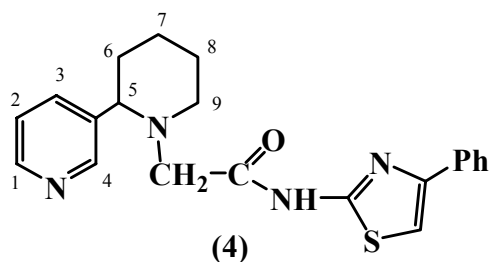


В этом плане интересным является сочетание фрагмента 2-амино-4-фенилтиазола с молекулами природных соединений и изучение их биологических свойств. С этой целью нами проведены исследования реакции взаимодействия 2-амино-4-фенилтиазола с алкалоидом анабазином, широко использовавшимся в народной медицине как противотуберкулезное, противолешайное средство [7]. Комбинаторное сочетание двух молекул осуществлялось в условиях *one pot*: вначале в среде бензола ацилированием 2-амино-4-фенилтиазола бромангидридом бромуксусной кислоты был получен бромацетиламино-4-фенилтиазол, который далее запущен в реакцию с молекулой анабазина. Аналогичным образом осуществлена также реакция с гетероциклическим амином морфолином.

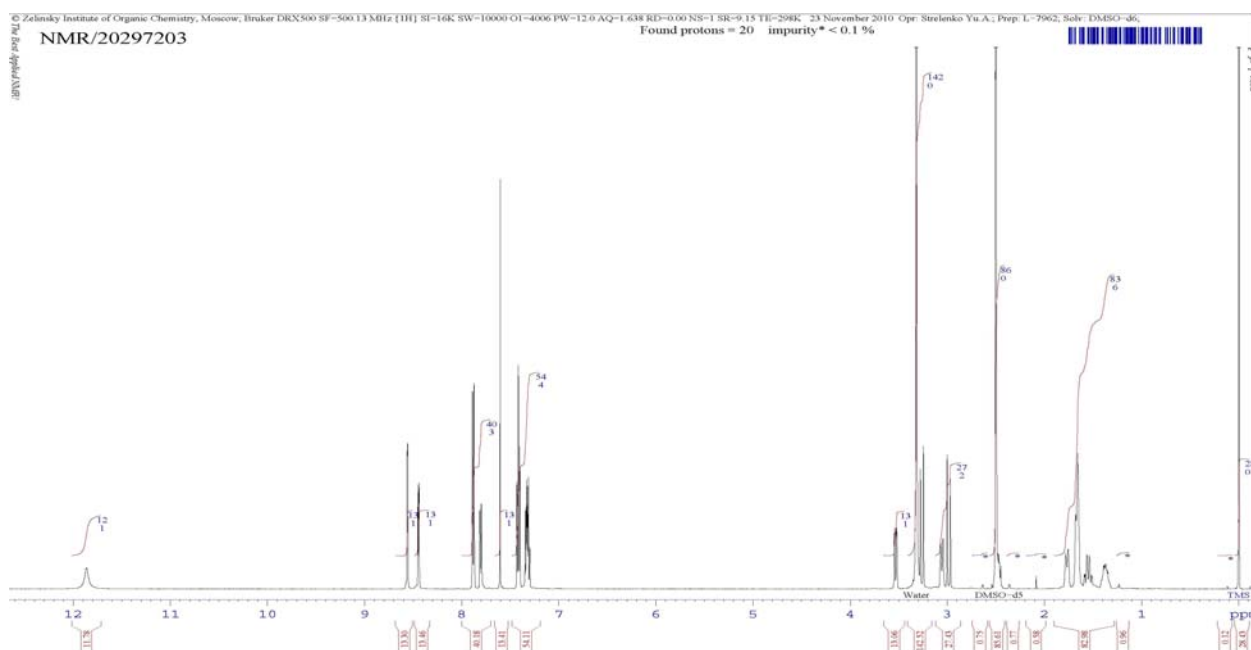
Полученные соединения 2-морфолино-N-(4-фенилтиазол-2-ил)ацетамид (3) и 2-анабазино-N-(4-фенилтиазол-2-ил)ацетамид (4) представляют собой порошки молочного цвета, хорошо растворимые в полярных растворителях. Выходы полученных ацетамидов составляют 62% и 43% соответственно. Более низкий выход конечного продукта на основе анабазина можно объяснить структурными особенностями алкалоида анабазина. Соседство в α -положении у пиперидинового цикла объемного электрононасыщенного пиридинового цикла, вращение вокруг С-С-связи, видимо, оказывает свое влияние на пространственную доступность реакционного центра.

Состав, строение, индивидуальность синтезированных соединений (3, 4) подтверждены данными элементного анализа, ИК-, ЯМР¹H-спектроскопией и тонкослойной хроматографией.

ИК-спектр продуктов (3, 4) подтверждает наличие вторичной аминогруппы, бензольного кольца и полос поглощения, типичных для тиазольного кольца [4, 5]. В спектрах полученных соединений (3, 4) также присутствует интенсивная полоса поглощения карбонильной группы в области 1704-1685 cm^{-1} .



В ЯМР¹H-спектре соединения N-((4-фенилтиазол-2-ил)-2-анабазирилацетамида (4) сигналы протонов пиридинового кольца анабазина прописываются в области слабых полей: синглет протона Н₄ при 8,58 м.д., дублеты протонов Н₁ и Н₃ при 8,45 м.д. и 7,88 м.д. и дублет дублетов протона Н₂ при 7,80 м.д. Сигналы шести метиленовых протонов Н₆, Н₇, Н₈ проявляются в виде сложного мультиплета в области 1,31-1,82 м.д. Метиленовые протоны Н₉ и протон метинной группы Н₅ пиперидинового кольца проявляются соответственно при 2,98 м.д. (мультиплет) и 3,03 м.д. (триплет) с КССВ J = 13 Гц. Протоны фенильного кольца у тиазольной части резонируют в виде сложного мультиплета в области 7,28-7,47 м.д. Амидный протон N-H проявляется синглетом при 11,89 м.д. Соотношение интегральных интенсивностей отвечает структуре (4) (рисунок).



Спектр ЯМР ¹H N- (4-фенилтиазол-2-ил)-2-анабазирил ацетамида (4)

Таким образом, нами синтезированы новые производные 2-амино-4-фенилтиазола с участием молекулы природного соединения, что раскрывает большие возможности для синтеза веществ с самой различной биологической активностью.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрометре с Фурье-преобразователем «AVATAR-320» фирмы NICOLET в таблетках с KBr. Спектры ЯМР ¹H записаны на спектрометре Bruker DRX500 с частотой 500 МГц в растворах CDCl₃, DMSO-d₆ относительно внутреннего стандарта ТМС (погрешность измерений ±0,05 м.д.). Температуры плавления определены на приборе «Voetius». Контроль за ходом реакции и чистотой полученных соединений осуществляли методом тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol UV-254» в системе изопропиловый спирт-бензол-аммиак – 10:5:2. Пластинки проявляли парами йода.

Синтез 2-амино-4-фенилтиазола (1) в условиях микроволнового облучения. В коническую термостойкую колбу помещали смесь 7,2 г (0,06 моль) ацетофенона, 9,13 г (0,12 моль) тиомочеви-

ны, 15,23 г (0,06 моль) иода. Смесь тщательно перемешивали, неплотно закрывали стеклянной крышкой и ставили в микроволновую печь при мощности излучателя 70 Вт. Реакционный сосуд облучали 5 раз с перерывом. После этого в колбу наливали 100 мл воды и нагревали при мощности 150 Вт в течение 5-7 минут до растворения осадка. После этого образовавшийся желтый раствор сливали со смолистой жидкости, образующейся на дне колбы, и отфильтровывали от небольшого количества серы. После охлаждения фильтрат подщелачивали водным раствором аммиака до слабощелочной реакции. Выпавший осадок отфильтровывали на воронке Шотта, перекристаллизовывали из этанола, промывали диэтиловым эфиром. Выход продукта составил 9,7 г (92%), т. пл. 148-149°C. Найден %: С 61,45; Н 4,47; С₉Н₈Н₂С. Вычислен %: С 61,34; Н 4,58.

2-Морфолино-N-(4-фенилтиазол-2-ил)ацетамид (3). К 2,06 г (0,01 моль) бромангидрида бромуксусной кислоты в 20 мл абсолютного бензола при охлаждении (0°C) прикапывали смесь 1,76 г (0,01 моль) 2-амино-4-фенилтиазола и 1,01 г (0,01 моль) триэтиламина в 20 мл абсолютного бензола. После прикапывания реакционную смесь перемешивали еще 2 ч при комнатной температуре. Образовавшийся гидробромид триэтиламина отфильтровали. Затем бензольный раствор прикапывали к смеси 0,87 г (0,01 моль) морфолина и 1,01 г (0,01 моль) триэтиламина в 20 мл абсолютного бензола. Кипятили с обратным холодильником 2 ч. После окончания реакции гидробромид триэтиламина отфильтровали, растворитель отгоняли под вакуумом водоструйного насоса. Остаток в виде густого масла постепенно кристаллизуется в твердый продукт. Выделенный продукт после перекристаллизации из петролейного эфира представляет собой порошкообразное вещество с желтоватым оттенком, т. пл. 153-154°C, выход 62%. Найден %: С 59,77; Н 5,81; N 14,04. С₁₅Н₁₇Н₃О₂С. Вычислен %: С 59,38; Н 5,65; N 13,85.

2-Анабазино-N-(4-фенилтиазол-2-ил)ацетамид (4) получен аналогично соединению (3). Выход продукта (4) составляет 43%. Т.пл. 168-169°C. Найден %: С 66,93; Н 5,99; N 15,05. С₂₁Н₂₂Н₄ОС. Вычислен %: С 66,64; Н 5,86; N 14,80.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 0077697 USA. Thiazole, imidazole and oxazole compounds and treatments of disorders associated with protein aging / *Wagle D., Vasan S., Egen J.J.*; опубл. 21.02.02.
2. Пат. 0077697 USA. 2-Acylaminothiazole derivative or its salt / *Koshio H., Kimizuka T.*; опубл. 22.04.04.
3. Органические реакции. - М.:ИЛ, 1953. Т.6. 312 с.
4. *Erian A. W., Sherif S. M., Gaber H. M.* The Chemistry of α -Haloketones and Their Utility in Heterocyclic Synthesis // *Molecules*. 2003. № 8. P. 793-865.
5. *Liu H.-L., Li Z., Anthonsen T.* Synthesis and Fungicidal Activity of 2-Imino-3-(4-arylthiazol-2-yl)-thiazolidin-4-ones and their 5-Arylidene Derivatives // *Molecules*. 2000. №5. P. 1055-1061.
6. *Шуб Г.М., Корисеневич В.И., Лулева И.О., Швиденко И.Г.* Краткий курс медицинской микробиологии. М., 2001. 340 с.
7. *Садыков А.С.* Химия алкалоидов *Anabasis aphylla*. Ташкент, 1956. 223 с.

С.Д. Фазылов, О.А. Нуркенов, Ж.Б. Сатпаева, З.М. Молдахметов

2-АМИН-4-ФЕНИЛТИАЗОЛДЫҢ СИНТЕЗІ МЕН ХИМИЯЛЫҚ ТҮРЛЕНДІРУЛЕРІ

2-амин-4-фенилтиазолдың микротолқынды сәулелену арқылы синтезі және оның химиялық түрлендірулері жүргізілді. Құрамында тиазол фрагменті бар, синтезделген аминамидтердің құрылысы ИҚ-және ЯМР¹Н-спектроскопия әдістерімен дәлелденді.

S.D. Fazilov, O.A. Nurkenov, Zh.B. Satpaeva, Z.M. Muldakhmetov

SYNTHESIS AND CHEMICAL TRANSFORMATIONS 2-AMINO-4-FENILTIAZOLS

The synthesis of 2-amino-4-feniltiazols in conditions of microwave radiation is carried out and is lead its chemical transformations. The structure of the synthesized aminoamids, containing thiazole a fragment, is proved with IR and NMR¹H spectroscopy.

С.Д. ФАЗЫЛОВ, А.НУХУЛЫ, А.В.БОЛДАШЕВСКИЙ, Г.М.ИСАБАЕВА

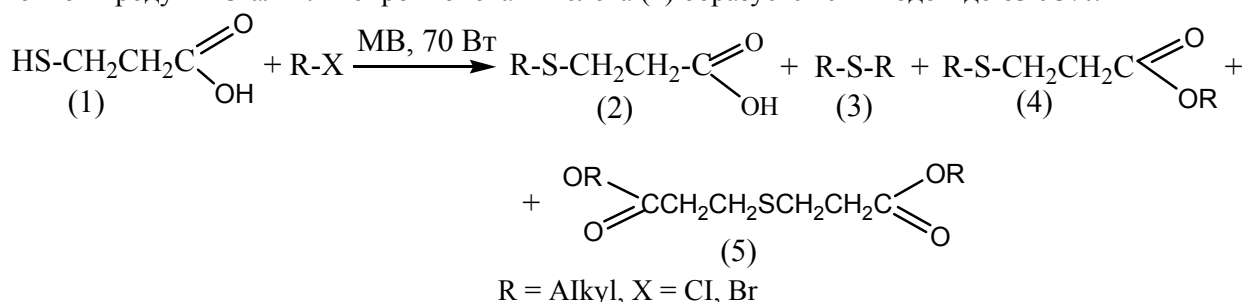
ИЗУЧЕНИЕ СИНТЕЗА 3-АЛКИЛТИОПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОЙ АКТИВАЦИИ

Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда

Приведены результаты изучения образования тиоэфирной группы в реакциях алкилирования 3-меркаптопропионовых кислот в условиях микроволнового облучения. Показано, что микроволновая активация может быть успешно применена для получения тиоэфиров из соответствующих кислот.

Тиоли и его производные широко используются в химической промышленности: в синтезе лекарственных средств, пестицидов, красителей, стабилизаторов полимеров, используются как антибактериальные и радиопротекторные средства, антиоксиданты, компоненты отдушек в пищевой промышленности и парфюмерии. Меркаптогруппа входит в состав многих природных соединений растительного и животного происхождения (глутатион, цистеин, метионин, липоевая кислота и др.). Большая группа радиопротекторных препаратов относится к аминоктиоловому классу соединений и близким к ним веществам, содержащим серу (тиоловые группы) [1-4]. Систематическое исследование реакционной способности тиоловых соединений открывает широкие возможности для поиска путей и методов синтеза их новых производных.

Тиолы и сульфиды, будучи мягкими основаниями по Пирсону, проявляют высокое сродство к атому углерода с пониженной электронной плотностью. К тому же они не образуют прочных водородных связей с протонными растворителями, и их неподеленные пары электронов доступны для взаимодействия с органическими реагентами. Эти две причины обуславливают высокую нуклеофильность тиолов (и особенно тиолят-ионов), а также сульфидов, реакции которых с электрофильными реагентами протекают относительно в мягких условиях с хорошими выходами [1-3]. В настоящей работе приведены результаты изучения образования тиоэфирной группы при использовании тиоловых соединений различной структуры в реакциях алкилирования 3-мерктопропионовой кислоты в условиях микроволнового облучения (МВ) [5]. Микроволновому облучению подвергалась реакционная смесь спиртового раствора 3-мерктопропионовой кислоты с алкилгалогендами (пропил- и бутилхлориды) в присутствии двух эквивалентов гидроксида натрия. Реакция проводилась при мощности облучения 70-300 Вт и времени реакции от 5 до 30 мин, при этом температура раствора придерживалась в интервале 80-90°C. Как показали результаты анализа реакционной среды, в оптимальных условиях (МВО 70 Вт, время реакции 12-15 мин) основной продукт - 3-алкилтиопропионовая кислота (2) образуется с выходом до 83-93%.



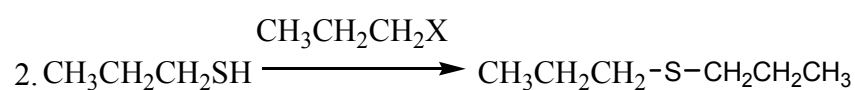
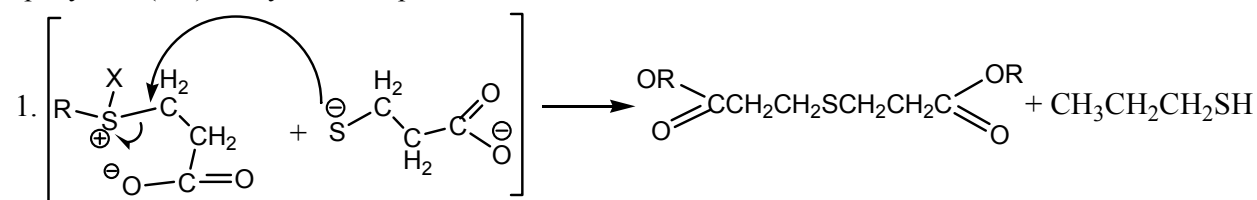
По данным газо-жидкостной хроматографии, в реакционной среде наблюдается также образование небольшого количества (до 6-10%) ряда побочных продуктов реакции. Например, при взаимодействии 3-меркаптопропионовой кислоты с бутилхлоридом, среди продуктов реакции обнаруживается присутствие дибутилсульфида (3), бутилового эфира S-бутилпропионовой кислоты (4) и бис-бутиловых эфиров S-пропионовой кислоты (5). Повышение температуры реакционной среды путем замены спиртовой среды на тетрагидрофуран и диметилсульфоксид, а также увеличение продолжительности и мощности облучения, не приводили к большому повышению выхода основ-

ного продукта реакции. В среде диметилсульфоксида наблюдается большее количество диалкилсульфидных соединений или дисульфидов [6].

С учетом данных анализа можно представить следующую схему реакции алкилирования 3-меркаптопропионовой кислоты.

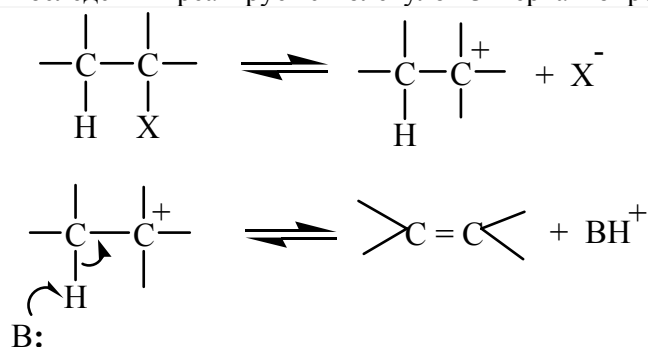
Использование в качестве алкилирующего агента алкилбромиды, по сравнению с алкилхлоридом, приводит к образованию большего количества побочных продуктов. Как известно [1,6], легкость протекания реакции нуклеофильного замещения по механизму S_N2 обусловлена относительной стабильностью уходящей группы, и реакции нуклеофильного замещения осуществляются в том случае, если уходящая группа стабильнее вступающего нуклеофила. С учетом прочности и поляризуемости связей углерод-галоген и стабильности уходящего аниона для проведения реакции нуклеофильного замещения обычно предпочтительным является иод- и бромзамещенные субстраты, но бывают и исключения. Кроме того, алкил хлорида, обладая большим дипольным моментом (1.94 D), чем алкилбромиды, должны лучше поглощать микроволновое излучение. Эти особенности в реакционных способностях субстратов, видимо, и объясняет характер образования побочных продуктов в изучаемых реакциях.

На основании анализа полученных продуктов реакции тиоалкилирования 3-меркаптопропионовой кислоты (2) можно попытаться представить схему образования побочных продуктов (4-7) следующим образом:



Следует отметить, что в реакции взаимодействия *трет*-бутил хлорида с 3-меркаптопропионовой кислотой основным продуктом был не *трет*-бутилтиоэфир, а *изо*-бутилтиопропионовая кислота (3). Очевидно, что в данном случае реакция идет не по механизму S_N2 , а по S_N1 . Реакция по механизму S_N1 не является согласованным процессом и включает несколько стадий. На первой медленной стадии, лимитирующей процесс, в целом происходит ионизация субстрата (*трет*-бутил хлорида) с образованием карбкатиона. На второй стадии карбкатион быстро реагирует с нуклеофилом и после отщепления протона превращается в конечный продукт [6].

В рассматриваемой реакции с *трет*-бутил хлоридом образование *изо*-бутилтиопропионовой кислоты (3) можно объяснить тем, что для реакций, протекающих по механизму S_N1 , часто характерно изменение углеродного скелета (перегруппировка карбкатиона) в процессе реакции. Вероятнее всего, *трет*-бутил хлорид в основной среде образует элиминирующий продукт - 2-метилпропен, который впоследствии реагирует с молекулой 3-меркаптопропионовой кислоты (2).



Экспериментальная часть

ИК-спектры синтезированных соединений записаны на спектрометре AVATAR-320 фирмы NICOLET в таблетках с KBr, ЯМР-¹H-спектры записаны на спектрометре Bruker AC-300 с рабочей частотой 300 МГц в растворах ДМСО-d₆, CDCl₃, внутренний стандарт – ТМС (погрешность измерений ±0,1-0,2 м.д.). Хроматографический анализ проведен на хроматографе GC-9A Shimadu (кварцевая капиллярная колонка длиной 25 м, неподвижная фаза – OV-101). Микроволновое облучение проводилось в микроволновой печи марки Samsung CE118KF (2450МГц). Данные элементного анализа веществ (2-8) соответствуют вычисленным значениям. Ход всех реакций и индивидуальность соединений контролировали с помощью тонкослойной хроматографии на стандартных пластинках «Silufol UV-254», пятна проявляли парами йода.

Общая методика синтеза 3-алкилтиопропионовых кислот (2-4). В колбу объемом 50 мл поместили смесь 3-меркаптопропионовой кислоты (0.5 г, 4,7 ммоль), алкилгалогенида (1.1 эквивалент), NaOH (0,4 г, 9,5 ммоль) в абсолютном этаноле. Реакционная смесь подвергалась микроволновой активации при различных мощностях и времени облучения. После окончания реакции к реакционной смеси была добавлена 20 мл 1М раствора HCl, после чего продукты реакции несколько раз экстрагировались этилацетатом. Объединенную органическую часть этилацетатного раствора сушили (Na₂SO₄), отгоняли растворитель, продукты реакции очищали путем колоночной хроматографии (SiO₂).

3-Пропилтио-пропионовая кислота. Масло с желтоватым оттенком, выход 88%. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3470 (ОН), 1720 (C=O), 720-550 (C-S). ЯМР-¹H-спектр, δ , м.д. (CDCl₃): 1.0 т (3H, J 7.2 Гц); 1,55 м (2H, CH₃CH₂, J 7.1 Гц); 2,48 т (2H, CH₃CH₂CH₂S, J 7.3 Гц); 2,85-2.65 м (4H, SCH₂CH₂CO), 10.90 с (1H, ОН). Найдено, %: С 48,02; Н 8,03; N 21,54. C₆H₁₂O₂S. Вычислен %: С 47,97; Н 8,11; S 21,62.

3-Бутилтио-пропионовая кислота. Масло с желтоватым оттенком, выход 78%. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3510 (ОН), 1730 (C=O), 720-550 (C-S). ЯМР-¹H-спектр, δ , м.д. (CDCl₃): 0.90 т (3H, CH₃, J 7.0 Гц); 1.70-1.40 м, (4H, CH₃CH₂CH₂); 2.50 т (2H, (CH₂)₂CH₂S, J 7.2 Гц); 2.7-2.5 м (4H, SCH₂CH₂CO); 10.70 с (1H, ОН). Найдено, %: С 51,92; Н 8,70; N 19,68. C₇H₁₄O₂S. Вычислен %: С 51,85; Н 8,64; N 19,75.

3-Изопропилтио-пропионовая кислота. Масло с желтоватым оттенком, выход 91%. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3460 (ОН), 1720 (C=O), 720-550 (C-S). ЯМР-¹H-спектр, δ , м.д. (CDCl₃): 1.22 д (6H, 2CH₃, J 6.5 Гц); 2.8-2.5 м (4H, SCH₂CH₂CO); 2.93 (1H, CHS, J 6.5 Гц); 11.43 с (1H, ОН). Найдено %: 47,91; Н 8,06; N 21,58. C₆H₁₂O₂S. Вычислен %: 47,97; Н 8,11; S 21,62.

3-Изобутилтио-пропионовая кислота. Масло с желтоватым оттенком, выход 84%. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3450 (ОН), 1710 (C=O), 720-550 (C-S). ЯМР-¹H-спектр, δ , м.д. (CDCl₃): 1.02 д (6H, 2CH₃, J 6.4 Гц); 1.83 м (1H, CH, J 6.5 Гц); 2.45 д (2H, CHCH₂S, J 6.6 Гц); 2.8-2.5 м (4H, SCH₂CH₂CO); 11.55 с (1H, ОН). Найдено %: С 51,89; Н 8,59; N 19,70. C₇H₁₄O₂S. Вычислен %: С 51,85; Н 8,64; N 19,75.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Иванский В.И.* Химия гетероциклических соединений. –М.:Химия, 1982. – 750с.
2. *Джоуль Дж., Миллс К.* Химия гетероциклических соединений / пер. с англ. – М.:Мир, 2004. – 728с.
3. *Гудман М., Морхауз Ф.* Органические молекулы в действии. М.: Мир, 1977. -335 с
4. *Пожарский А.Ф.* Гетероциклические соединения в биологии и медицине. // Соросовский образовательный журнал. – 1996. - №3. – С.56
5. *Фазылов С.Д., Хрусталева Д.П., Мулдахметов З.М., Болдашевский А.В.* Реакции органического синтеза в условиях микроволнового облучения. – Караганда-Павлодар, 2010. – 324с.
6. *Органическая химия: Учебник для вузов: в 2 кн./ Под ред Н.А. Тюкавкиной.* –М.: Дрофа, 2002. -640с.

С.Д.Фазылов, А.Нұхұлы, А.В.Болдашевский, Г.М.Исабаева

МИКРОТОЛҚЫНДЫ БЕЛСЕНДЕНДІРУ ЖАҒДАЙЫНДА
3-АЛКИЛТИОПРОПИОН ҚЫШҚЫЛДАРЫНЫҢ СИНТЕЗІН ЗЕРТТЕУ

ҚР Органикалық синтез және көмір химиясы институты, Қарағанды

3-меркаптопропион қышқылын микротолқынды белсендендіру жағдайында алкилдеу кезіндегі тиоэфир тобының түзілу реакцияларын зерттеу нәтижелері келтірілген. Микротолқынды белсендендіруді тиоэфирлерді өздеріне сәйкес қышқылдардан синтездеуде қолдануға болатыны көрсетілді.

S.D.Fazylov, A. Huchuly, A.B.Boldachevski, G.M.Isabaeva

THE STUDY OF THE SYNTHESIS OF 3-ALKYLTHIOPROPIONIC
ACIDS UNDER MICROWAVE ACTIVATION

Results of studying the formation of thioether groups in the alkylation of 3-mercaptopropionic acid under microwave irradiation are described. It is shown that microwave activation can be successfully applied to obtain thioether from appropriate acids.

С.Ж. ЖУМАГАЛИЕВ, А.Т. САГИНАЕВ, Т.П. СЕРИКОВ

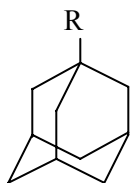
МАСС-СПЕКТРЫ И ОСОБЕННОСТИ ФРАГМЕНТАЦИИ НЕКОТОРЫХ 1-МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНОВ

Атырауский институт нефти и газа, г. Атырау, Республика Казахстан

Рассмотрены масс-спектры десяти некоторых 1-монозамещенных производных адамантана и показаны особенности фрагментации в условиях масс-спектрометрии.

Данная статья продолжает цикл работ, направленных, с одной стороны, на изучение масс-спектров нефтяных алкиладамантанов [1-3], а с другой – на изучение масс-спектров синтетических производных адамантанов [4-6].

Настоящая работа посвящена изучению 10 масс-спектров некоторых 1-монозамещенных адамантанов с различными заместителями (I–X), с целью изучения влияния природы заместителей на реакции распада молекулярных ионов (МИ) в условиях масс-спектрометрии. В работе использованы масс-спектры адамантанов (I–X), имеющиеся на сервере NIST (США) [7].



I: R = $-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{C}(\text{O})\text{OH}$; II: R = $-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$; III: R = $-\text{C}(\text{O})\text{OC}_3\text{H}_9$;
 IV: R = $-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{C}(\text{O})\text{OH}$; V: R = $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$;
 VI: R = $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_5\text{H}_9$; VII: R = $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_{11}$;
 VIII: R = $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_{11}$; IX: R = $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}$;
 X: R = $\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}$

В таблице 1 приведены масс-спектры вышеуказанных соединений (I–X), а интенсивности пиков от полного ионного тока основных характеристических и информативных ионов, а также устойчивость ($W_{\text{МИ}}$) молекулярных ионов (МИ) к электронной ионизации (ЭИ) даны в таблице 2.

Из этих данных видно, что за исключением адамантанов (III, VI–VIII) наблюдаются незначительные пики МИ. Максимальные пики адамантил-катионов с m/z 135 появляются в масс-спектрах адамантанов (I–VI, Φ_3 ; VII, Φ_4), с интенсивностью 14,8% (VIII, Φ_3), 2,9% (IX, Φ_1) и 7,1% (X, Φ_4) (таблица 2).

При анализе масс-спектров установлены наиболее характерные их особенности.

Из физической и теоретической органической химии известно, что стабильность карбкатионов зависит от степени делокализации положительного заряда на заместителях, связанных с карбкатионным центром. Поэтому электронодонорные заместители, обладающие индукционным (+I) и мезомерным (+M) эффектами, будут повышать стабильность карбкатионов. Электроноакцепторные заместители с индукционным (–I) и мезомерным (–M) эффектами у катионного центра дестабилизируют карбкатионы, и образование таких катионов в процессе фрагментации становится маловероятным.

Масс-спектры монозамещенных адамантанов (I–X) содержат сравнительно малоинтенсивные пики МИ, а в случаях III и VI–VIII вовсе отсутствуют.

Таблица 1. Масс-спектры некоторых монозамещенных адамантанов (I–X)

Ad-R	<i>m/z</i> (относительная интенсивность, %)
I	209(1), 165(1), 164(1), 136(8), 135(100), 108(2), 107(10), 106(3), 105(4), 95(1), 94(3), 93(26), 91(12), 82(2), 81(8), 80(4), 79(30), 77(12), 75(2), 74(5), 70(2), 69(4), 68(3), 67(11), 66(3), 65(5), 57(2), 56(3), 55(8), 54(4), 53(6), 52(2), 51(2), 46(3), 45(4), 44(2), 43(5), 42(3), 41(18), 39(9)
II	236(6), 192(1), 191(9), 190(7), 173(1), 163(1), 162(1), 147(1), 136(17), 135(100), 133(2), 119(2), 117(1), 108(1), 107(15), 106(2), 105(9), 101(3), 95(1), 94(3), 93(32), 92(6), 91(21), 81(9), 80(4), 79(37), 78(6), 77(16), 73(2), 69(3), 68(1), 57(2), 56(4), 55(13), 54(2), 53(9), 52(2), 51(2), 45(4), 44(1), 43(5), 42(6), 41(26), 40(4), 39(13), 31(1), 30(2), 29(56), 28(17), 27(25)
III	183(1), 182(10), 181(80), 163(2), 137(1), 136(10), 135(100), 133(1), 107(4), 105(1), 94(1), 93(7), 92(1), 91(3), 81(2), 80(1), 79(8), 78(1), 77(3), 69(4), 68(2), 67(4), 65(1), 55(2), 53(1), 41(4), 39(1), 29(1)
IV	262(2), 136(11), 135(100), 127(2), 126(19), 108(3), 107(6), 105(2), 95(1), 94(1), 93(12), 92(2), 91(7), 82(1), 81(9), 80(3), 79(17), 78(2), 77(6), 73(2), 69(2), 68(1), 67(10), 65(2), 57(1), 56(1), 55(8), 54(2), 53(4), 52(1), 51(1), 45(2), 44(1), 43(5), 41(13), 40(3), 39(6)
V	270(1), 180(1), 163(3), 137(1), 136(9), 135(100), 133(1), 119(1), 108(1), 107(7), 106(1), 105(2), 95(1), 94(2), 93(19), 92(6), 91(45), 90(2), 89(2), 82(1), 81(7), 80(3), 79(29), 78(4), 77(12), 69(3), 68(1), 67(12), 66(2), 65(11), 64(1), 63(2), 57(1), 56(2), 55(9), 54(1), 53(5), 52(2), 51(5), 50(2), 43(2), 42(1), 41(14), 40(2), 39(10), 38(1), 36(1), 29(3), 28(1), 27(4), 26(2)
VI	182(5), 181(38), 163(1), 137(1), 136(10), 135(100), 133(1), 107(4), 105(1), 98(1), 97(19), 96(60), 95(1), 94(1), 93(9), 92(2), 91(4), 82(1), 81(12), 80(1), 79(10), 78(1), 77(3), 69(2), 68(2), 67(6), 66(1), 65(1), 56(1), 55(15), 54(1), 53(2), 43(1), 42(1), 41(5), 39(2), 29(1), 27(1)
VII	193(11), 150(3), 149(34), 148(42), 136(9), 135(100), 133(2), 129(1), 119(2), 111(2), 107(6), 106(4), 105(4), 95(1), 94(3), 93(14), 92(14), 91(7), 83(10), 82(1), 81(7), 80(4), 79(13), 78(2), 77(4), 70(2), 69(2), 68(1), 67(8), 65(1), 56(1), 55(10), 54(1), 53(2), 43(1), 41(8), 39(3), 29(1)
VIII	208(2), 207(20), 179(4), 164(1), 163(14), 162(79), 161(1), 136(9), 135(100), 134(3), 133(4), 129(1), 128(1), 121(3), 120(5), 119(8), 111(3), 110(1), 108(2), 107(7), 106(13), 105(13), 104(2), 96(1), 95(3), 94(4), 93(22), 92(16), 91(11), 84(3), 83(21), 82(2), 81(11), 80(8), 79(20), 78(4), 77(6), 73(2), 70(2), 69(3), 68(2), 67(11), 66(2), 65(2), 56(3), 55(17), 54(3), 53(4), 51(1), 44(2), 43(2), 42(1), 41(13), 40(2), 39(5), 29(3), 27(2), 26(1)
IX	304(9), 273(1), 177(2), 152(1), 151(5), 136(2), 135(25), 128(2), 127(33), 126(100), 121(1), 120(8), 119(2), 112(9), 111(2), 110(28), 109(85), 108(10), 107(5), 106(2), 105(2), 99(11), 98(22), 97(4), 96(5), 95(4), 94(22), 93(18), 92(4), 91(8), 84(3), 83(7), 82(12), 81(25), 80(6), 79(21), 78(3), 77(11), 73(2), 72(2), 71(3), 70(13), 69(9), 68(7), 67(14), 66(4), 65(4), 58(14), 57(10), 56(9), 55(27), 54(9), 53(13), 51(3), 50(1), 45(1), 44(23), 43(18), 42(55), 41(42), 40(1), 39(16), 34(1)
X	341(10), 283(2), 167(5), 166(11), 165(100), 164(16), 151(3), 150(4), 149(29), 148(24), 136(6), 135(30), 133(9), 121(2), 119(2), 109(2), 108(4), 107(5), 106(1), 105(4), 104(4), 95(1), 94(1), 93(13), 92(5), 91(17), 82(1), 81(8), 79(18), 77(9), 69(6), 67(9), 65(3), 63(2), 57(1), 55(7), 53(3), 51(1), 45(5), 43(4), 41(15), 40(4), 39(7)

Таблица 2. Устойчивость молекулярных ионов (W_{MI}) и интенсивность основных характеристических и информативных фрагментов от полного ионного тока I-монозамещенных адамантанов (I–X)

Ad-R	W_{MI}	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4
I	0,3	3,0	-	29,4	-
II	1,15	1,65	1,3	19,2	-
III	-	30,7	0,8	38,5	-
IV	1,8	-	-	37,0	7,2
V	0,3	-	0,95	28,2	12,6
VI	-	11,6	0,2	30,3	18,2
VII	-	2,9	9,4	11,5	27,7
VIII	-	3,75	0,6	14,8	18,9
IX	1,1	2,9	12,1	10,2	6,6
X	2,4	23,8	6,9	5,7	7,1

Устойчивость МИ (W_{MI}) к ЭИ варьируется в пределах 0,3-2,4 (табл. 2); в начальном этапе реакции распада МИ за исключением адамантанов (IV, V, IX, X) регистрируются информативные пики ацильных, ониевых (аммониевых) ионов за счет разрыва связей C–C, C–O и C–N заместителей (Φ_1 , I–III, VI–VIII; Φ_2 , II, III, V, VI, VIII; табл. 2, схема); для производных адамантанов IV–VI, IX, X характерны отрывы адамантилсодержащих радикалов с образованием ионов: Φ_4 , (*m/z* 126,

IV); Φ_4 (m/z 91, V), Φ_4 (m/z 96, VI), Φ_4 (m/z 42, IX), Φ_2 (m/z 126, IX), Φ_3 (m/z 109, IX), Φ_1 (m/z 165, X), Φ_3 (m/z 148, X) (табл. 2, схема).

Главные направления фрагментации МИ для изученных 1-монозамещенных адамантанов (I–X) образование карбокатиона адамантила Φ_1 (IX), Φ_3 (I–VI, VIII), Φ_4 (VII, X) с m/z 135 (табл. 1, 2; схема) при отщеплении смешанных электроноакцепторных и электронодонорных заместителей аналогично аминометилен-, ацетил-, нитро-, меркапто-, хлор- и меркаптотиоксометиладамантанам [4].

Следует отметить, что, обладая смешанными электроноакцепторными и электронодонорными свойствами, заместители не обеспечивают стабилизацию заряда МИ и легко отщепляются, поэтому в масс-спектре интенсивность МИ незначительна (в случае III, VI–VIII совсем отсутствуют пики МИ).

Адамантан-1-аминоэтаноловая кислота (I). Наличие в составе заместителя одновременно электронодонорной ($-\text{NH}_2$) и электроноакцепторной группы ($-\text{COOH}$) сильно влияют на интенсивность и направление фрагментации МИ.

В масс-спектре присутствует пик МИ с незначительной интенсивностью (1%, табл. 1; $W_{\text{МИ}} = 0,3\%$, табл. 2). Образующийся МИ в момент ионизации электронами распадается с разрывом C–C связи заместителя и элиминированием группы $-\text{COOH}$ с образованием фрагмента Φ_1 (m/z 164, схема).

Основное направление фрагментации, обусловленное элиминированием заместителя, приводит к образованию катиона-адамантил (m/z 135, Φ_3 , схема), пик которого в масс-спектре самый интенсивный. Далее в масс-спектре имеются пики ионов с m/z 107, 93, 79, 67, 55, аналогичные ионам адамантана [7].

1-(Этилпропаноатил)адамантан (II). Введение в молекулу адамантана заместителя с электроноакцепторной группой ($-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$) не вносит неожиданных изменений в картину его масс-спектра. Однако интенсивность МИ намного выше, чем в случае соединения I (табл. 1, 2). Распад МИ связан с разрывом связи C–O в сложноэфирном фрагменте заместителя с образованием отрицательных ионов Φ_1 ($[\text{M}-\text{OC}_2\text{H}_5]^+$, m/z 191, табл. 1, 2; схема). Также присутствует пик незначительной интенсивности иона $[\text{M}-\text{HOC}_2\text{H}_5]^+$ с m/z 190 (табл. 1). Как и следовало ожидать, максимальной интенсивностью в масс-спектре (II) обладает пик адамантил-катиона Φ_3 (табл. 1, 2; схема) с m/z 135. Как и в предыдущем случае, в масс-спектре имеются пики, типичные для адамантана.

В масс-спектре в области низких масс интенсивным является пик с m/z 29, относящийся к иону $[\text{C}_2\text{H}_5]^+$.

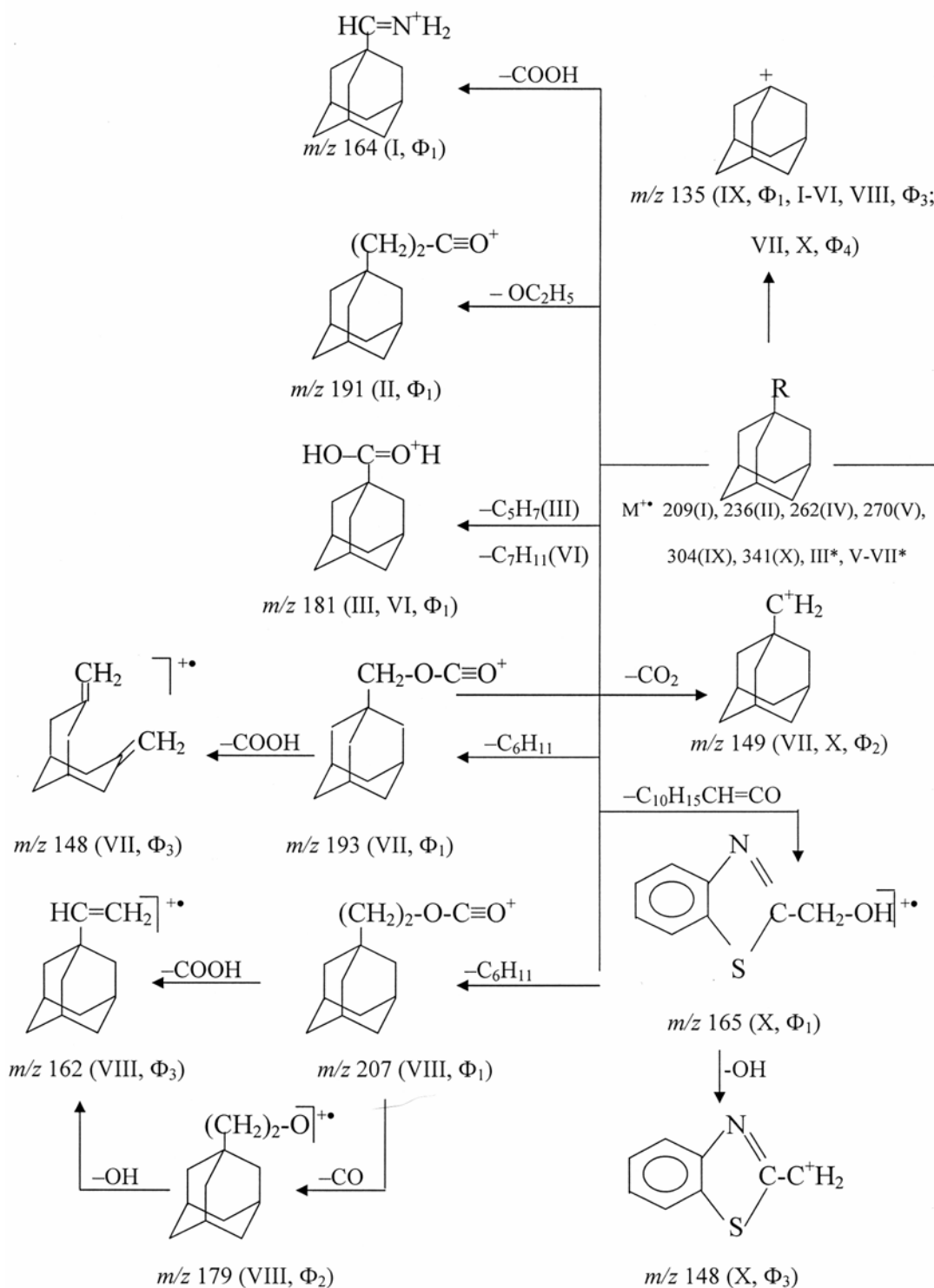
Циклопентиладамантаноат-1 (III). Для фрагментации III характерны два направления, обеспечивающие высокую характеристичность его масс-спектра. Обладая сильным электроноакцепторным свойством, сложноэфирный заместитель в молекуле соединения III не может стабилизировать заряд МИ и легко распадается. Поэтому основные пики в масс-спектре отвечают ионам с m/z 181 и m/z 135, которые образуются в результате разрыва связи O– с миграции двух атомов водорода из циклопентильного радикала с образованием протонированного иона адамантановой кислоты Φ_1 (m/z 181) и отщепление сложноэфирного заместителя, приводящее к карбокатиону адамантила Φ_3 (табл. 2, схема) с m/z 135 (табл. 1). Кроме того, имеется небольшой пик ацильного иона Φ_2 ($^+\text{O}\equiv\text{C}-\text{Ad}$) с m/z 163, который образуется при отщеплении воды из протонированного иона адамантановой кислоты ($\Phi_1 \rightarrow \Phi_2$). Далее аналогично адамантану.

Адамантан-1-циклогексаноловая кислота (IV). В масс-спектре присутствует пик МИ незначительной интенсивности (табл. 1, 2), распад которого связан с расщеплением связи между циклогексидом и адамантилом, при этом образуются адамантил-катион Φ_3 (m/z 135) с максимальной интенсивностью и второй по интенсивности ион-радикал циклогексеновой кислоты с m/z 126 (Φ_4 , табл. 2, схема). А также имеются пики с m/z 107, 93, 91, 79, 77, 67, 55 аналогично масс-спектру адамантана. В масс-спектре области низких масс наблюдается пик с m/z 81, относящийся к иону циклогексенила, образованному из иона Φ_3 (m/z 126) при отщеплении COOH -группы.

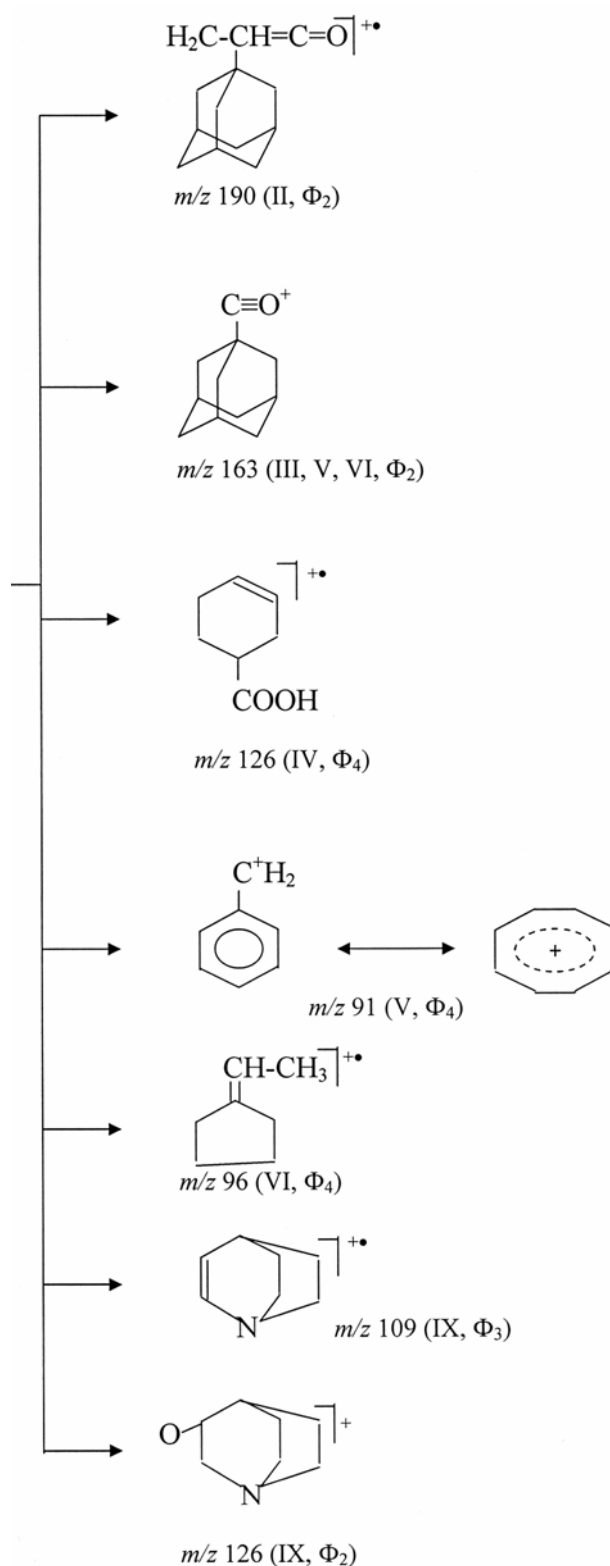
Бензиладамантаноат-1 (V). В отличие от циклопентиладамантаноата-1 (III) масс-спектре имеется малозаметный пик МИ (m/z 270). Далее наблюдается небольшой пик ацильного иона Φ_2 (адамантаноил) с m/z 163 при разрыве связи $-\text{C}(\text{O})-\text{O}$, аналогично III.

Основной процесс фрагментации МИ соединения V связан с последовательным выбросом радикала (α -разрыв) и нейтральной молекулы CO с образованием карбокатиона адамантила Φ_3 (m/z 135, табл. 2, схема) – максимального по интенсивности (табл. 1).

Схема фрагментации 1-монозамещенных адамантанов (I – X)



* молекулярные ионы в масс-спектрах соединений III, V-VII отсутствуют



Другое направление распада МИ включает разрыв связи $-\text{O}-\text{CH}_2-$ с локализацией заряда на бензилье Φ_4 (m/z 91) – второй по интенсивности в масс-спектре.

Метилциклопентилметилениладамнтаноат (VI). Наиболее характеристические направления распада МИ, который был отмечен для циклопентиладамнтаноата (III), заключается в миграции двух атомов водорода через циклическое переходное состояние с последующим разрывом свя-

зи С–О и приводит к предпочтительному элиминированию радикала $-C_7H_{11}$ с образованием протонированного иона адамантановой кислоты (Φ_1 , табл. 2, схема). Второе направление фрагментации связано с отщеплением заместителя и образования адамантил-катиона Φ_3 (m/z 135, табл. 2, схема).

Наконец, еще один возможный путь распада иона этилиденциклопентана с m/z 96 (пик которого второй по интенсивности, Φ_4 , табл. 1, 2; схема) при разрыве связи $-O-C(H)=$ заместителя. Следует отметить, что легкость протекания этих реакций фрагментации дестабилизирует молекулярный ион (МИ), пик которого отсутствует в масс-спектре.

1-(Циклогексаноатил)метиленадамантан (VII). Введение электроноакцепторной ($-C(O)O-$) группы между метиладамантилом и циклогексилем существенно меняет характер фрагментации.

В масс-спектре пик МИ отсутствует, вероятно, вследствие дестабилизирующего влияния электроноакцепторной группы ($-COOR$), обладающего $-M$, $-J$ -эффектами.

Первым актом фрагментации в данном случае является элиминирование циклогексила, приводящее к образованию иона Φ_1 (табл. 2; схема). Дальнейшая фрагментация иона Φ_1 происходит за счет отщепления молекулы CO_2 с образованием иона Φ_2 . Следует отметить, что ион Φ_2 может образоваться при отщеплении циклогексила со сложноэфирной группой из МИ. Вторым по интенсивности является пик иона, вероятно, молекулы 3,7-диметилен-бицикло[3.3.1]нона (m/z 148, Φ_3 ; схема), образующегося как при распаде МИ, так и при элиминировании карбоксила ($-COOH$) из иона Φ_1 в результате разрыва С–С-связей адамантанового скелета с отрывом атома водорода.

Как и в предыдущих случаях, в масс-спектре имеется пик адамантил-катиона (m/z 135) с максимальной интенсивностью. Далее в масс-спектре имеются пики ионов с m/z 107, 93, 76, 67, 55, аналогичные фрагментам адамантана. Однако, среди них регистрируются пики ионов $[C_7H_8]^+$ (m/z 92) и $[C_6H_{11}]^+$ (m/z 83), образующиеся при отрыве изобутена из иона Φ_3 (m/z 148) и во время распада МИ из заместителя отрывается карбокатион циклогексила $[C_6H_{11}]^+$, m/z 83, табл. 1).

1-(Циклогексаноатил)этиленадамантан (VIII). В масс-спектре, также как и в случае соединения (VII), отсутствует пик МИ. Как и в предыдущем случае, в масс-спектре имеются пики фрагментов Φ_1 (m/z 207) и Φ_2 (m/z 162), характерные для распада соответствующего циклогексаноатил-катионного заместителя. Максимальной интенсивностью в масс-спектре обладает пик адамантил-катиона (Φ_3) с m/z 135. Область масс-спектра ниже m/z 135 и схожа с масс-спектром соединения VII.

1-(Хиндклидиниламинометаноатил)адамантан (IX). Замена циклогексаноловых на хиндклидинилу и метиленовую на аминную группу в производном адамантана (VII) существенно меняет характер фрагментации МИ производного адамантана (IX). В масс-спектре появляется заметный пик МИ (m/z 304, табл. 1) с устойчивостью к ЭИ $W_{MI}=1,1$ (табл. 2); присутствуют также незначительные пики ионов $[M-C_2H_4]^+$ (m/z 276), $[M-(C_7H_{12}N)OH]^+$ (m/z 177) и $[M-C(O)OC_7H_{14}N]^+$ (m/z 151), которые являются информативными пиками в масс-спектре. Затем появляется значительный пик адамантил-катиона (m/z 135) Φ_1 . В масс-спектре самый интенсивный пик отвечает фрагменту Φ_2 (табл. 2, схема), который возникает при разрыве С–О-связи эфирной части соединения.

Второй по интенсивности пик отвечает катион-радикалу азобицикло[2.2.2]октен-2-илу с m/z 109 (Φ_3). Далее среди пиков ионов, характерных для адамантана, присутствуют пики фрагментов: $[C_7H_{12}N]^+$ (m/z 110), $[C_5H_8NO]^+$ (m/z 98), $[C_5H_7N]^+$ (m/z 81) и $[H_2C=N=CH_2]^+$ (m/z 42), образующиеся из ионов Φ_2 , Φ_3 в результате расщепления азобицикла (табл. 2, схема).

1-(Бензотиазолил-2-метиленэтанеоатил)адамантан (X). Введение в состав заместителя электронодонора сложного состава и структуры – бензотиазолила заметно стабилизирует МИ и его устойчивость к ЭИ – самый высокий ($W_{MI}=2,4$, табл. 2) среди изученных адамантанов (I–X). Максимальной интенсивностью в масс-спектре обладает пик ион-радикала бензотиазолилметанола (m/z 165, Φ_1 , табл. 2), образующийся при разрыве $-C-C(O)-$ связи с последующим переходом атома водорода из отщепляющейся части молекулы к атому кислорода фрагмента Φ_1 (схема). Далее он теряет $-OH$ -группу с образованием иона Φ_3 с m/z 148. Рядом с пиком иона Φ_3 наблюдается интенсивный пик иона Φ_2 (m/z 149), образование которого связано с отщеплением сложноэфирной группы с бензотиазолилом (схема). В масс-спектре второй по интенсивности пик отвечает адамантил-катиону Φ_4 с m/z 135 (схема).

Таким образом, за исключением циклопентил-, метилциклопентил-метилендамантанов (III, VI), 1-(циклогексаноатил)метиленадамантана (VII) и 1-(циклогексаноатил) этиленадамантана (VIII) изученные соединения дают заметные пики МИ; на основе рассмотрения масс-

спектров предложена общая схема реакции распада МИ некоторых десяти 1-моно-замещенных адамантанов и установлены закономерности образования молекулярных, осколочных и перегруппировочных ионов, образующихся на первых стадиях ЭИ; показано, что интенсивность, устойчивость МИ (W_{MI}) и направление реакции фрагментации ЭИ зависит от природы заместителей; введение электроноакцепторов в качестве заместителей в молекулу адамантана подавляют процесс образования МИ (соед. III, VI–VIII; табл. 1, 2), при этом образование адамантил-катионов (m/z 135) идет с максимальной вероятностью, напротив, введение электронодонорных заместителей (IX, X) приводит к уменьшению интенсивности адамантил-катионов и локализацию положительного заряда на электронодонорных заместителях (Φ_4 , IX, Φ_1 , X, табл. 2; схема). Вероятность протекания этих процессов зависит от природы заместителя и установленные особенности поведения могут служить удобным критерием для подтверждения структуры сложнзамещенных производных адамантанов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сакипова Л.Б., Мухамбетова Г.И., Жумагалиев С.Ж., Оразова Г.А. Масс-спектрометрическое исследования адамантана, 1-, 2-метил- и 1-, 2-этиладамантанов // Вестник АИНГ, 2004, №5, с.83-86.
2. Жумагалиев С.Ж., Сагинаев А.Т., Жумагалиев А.С., Сериков Т.П. Масс-спектрометрическое поведение некоторых алкиладамантанов // Нефть и газ, 2005, № 3, с. 53-57.
3. Жумагалиев С.Ж. Масс-спектрометрические особенности некоторых алкил- и алкениладамантанов // Изв. НАН РК, серия химическая, 2006, № 2, с. 33-38.
4. Жумагалиев С.Ж. Сравнительное масс-спектрометрическое изучение некоторых 1-монозамещенных адамантанов // Изв. НАН РК, серия химическая, 2010, № 5, с. 24-28.
5. Сериков Т.П., Сагинаев А.Т., Куанышев Б.И., Жумагалиев С.Ж. Основные закономерности фрагментации молекулярных ионов некоторых 1-монозамещенных адамантанов // Материалы IV Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы». Москва, 2011, ОС-3, с.107.
6. Сериков Т.П., Сагинаев А.Т., Жумагалиев С.Ж. Масс-спектрометрическое поведение некоторых монозамещенных адамантанов // Материалы VII Международного Беремжановского съезда по химии и химической технологии // Вестник КазНУ, серия химическая, №1 (65), 2012, с. 387-389.
7. NIST Chemistry Web Book. NIST Standard Reference Database Number 69 – November 1998 Release, <http://webbook.nist.gov/chemistry>.

С.Ж.Жумагалиев, А.Т.Сагынаев, Т.П.Сериков

АДАМАНТАНДАРДЫҢ КЕЙБІР 1-МОНОАЛМАСҚАН ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ МАСС-СПЕКТРЛЕРІ
ЖӘНЕ ФРАГМЕНТАЦИЯ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Адамантанның кейбір 1-моноалмасқан туындыларының масс-спектрлері қарастырылып, олардың масс-спектрометриялық жағдайдағы фрагментациялық ерекшеліктері көрсетілген.

S.ZH. Zhumagaliev, A.T. Saginayev, T.P. Serikov

MASS SPECTRA AND FEATYRES OF A FRAGMENTATION OF
SOME 1-MONOREPLACED DERIVATIVES ADAMANTANES

Mass spectra of 10 some 1-monoreplaced derivatives adamantanes are considered and features of a fragmentation in the conditions of mass spectrometry are shown

К.И. ДЮСЕНГАЛИЕВ, Т.П. СЕРИКОВ,
Д.К. КУЛБАТЫРОВ, А.К. ДЮСЕНГАЛИЕВ, С.Ж. ЖУМАГАЛИЕВ

ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОМПОНЕНТОВ «ДИСУЛЬФИДНОГО МАСЛА» ТЕНГИЗСКОГО ГПЗ ФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Атырауский институт нефти и газа, г. Атырау, Республика Казахстан

Методами масс-спектрометрии и квантовой химии изучены компоненты «дисульфидного масла» (ДСМ) Тенгизского ГПЗ. В составе ДСМ однозначно идентифицированы диалкилдисульфиды с числом углеродных атомов C₂-C₄.

Извлечение меркаптанов из газового конденсата и нефтей – промышленный процесс, при этом, как правило, они превращаются в дисульфиды.

Смесь нефтяных дисульфидов получило название «дисульфидное масло» (ДСМ), которая представляет собой смесь диметил-, метилэтил- и диэтилдисульфидов [1-4].

В табл. 1 приведены выходы и физико-химические характеристики компонентов ДСМ Тенгизского ГПЗ.

Таблица 1. Выходы и физико-химические характеристики компонентов «дисульфидного масла» Тенгизского ГПЗ

№ п/п	Дисульфид	Выход, масс. %	T _{кип} , °C	d, г/см ³	n _d ²⁰
1	CH ₃ S - SCH ₃ (I)	50	108-109	1,0630	1,5250
2	CH ₃ S - SC ₂ H ₅ (II)	29	138-139	1,0521	1,4280
3	C ₂ H ₅ S - SC ₂ H ₅ (III)	21	153-154	0,9930	1,5060

Вопросы изучения и рационального использования компонентов ДСМ упираются в проблему надежной идентификации дисульфидов, которую невозможно решить без применения современных методов физико-химического и квантово-химического исследования.

Нами в работе [5] изучены масс-спектры компонентов ДСМ. По характеру фрагментации дисульфид (I) сильно отличается от других двух дисульфидов (II) и (III) [6]. Устойчивость к электронной ионизации соединения (I) - самая максимальная среди соединений (I)-(III).

Максимальный пик в масс-спектре отвечает молекулярному иону (МИ) соединения (I) с m/z 94.

Первым актом фрагментации в данном случае является отщепление метильного радикала, приводящее к образованию иона CH₃-S⁺=S (Φ₁) с m/z 79, пик которого - второй по интенсивности в масс-спектре.

Дальнейший распад иона Φ₁, приводит к образованию ионов: [S₂]⁺; [C₂H₅S]⁺, [CH₃S]⁺, [CH₂=S]⁺, [HC=S]⁺ с m/z 64, 61, 48, 47, 46, 45. Следует отметить также, что в масс-спектре наблюдаются незначительные пики ионов с m/z 66 и 32 ([HSSH]⁺; S⁺).

В масс-спектре метилэтилдисульфида (II) имеется очень интенсивный пик МИ, максимальный пик катион-радикала метилгидродисульфида [CH₃-S-SH]⁺ (Φ₁) с m/z 80, отвечающий потере молекулы этена. Наряду с фрагментом Φ₁ в масс-спектре соединения (II) имеются несколько интенсивные пики ионов [CH₃-S-S]⁺ (m/z 79), [S=S]⁺ (m/z 64), [CH₃S]⁺ (m/z 47), [CH₂=S]⁺, (m/z 46) и [HCS]⁺ (m/z 45), образующийся в результате элиминирования группы атомов (C₂H₅, CH₃, C₂H₅S, HSC₂H₅, H₂S-C₂H₅) из МИ. В отличие от соединения (I) в масс-спектре имеются интенсивные пики углеводородных ионов [C₂H₅]⁺ (m/z 29) и [C₂H₃]⁺ (m/z 27). Необходимо подчеркнуть, что соединения (I) и (II) имеют значительное сходство в масс-спектрах.

По-видимому, их фрагментные ионы ([M-CH₃]⁺, [CH₃-S-S]⁺, [S=S]⁺, [HCS]⁺) образуются из одинаковых предшественников [5].

В отличие от соединения (I) основной распад МИ диэтилдисульфида (II) обусловлен легким последовательным выбросом этенов с переносом водорода из метильных радикалов через четы-

рехчленное переходное состояние с образованием ионов: этилгидродисульфида ($[\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-SH}]^+$, m/z 94) и дигидродисульфида ($[\text{HS-SH}]^+$; m/z 66) и имеют высокую интенсивность. Аналогично соединению (I) в масс-спектре соединения (II) наиболее интенсивным является пик молекулярного иона с m/z 122 и его устойчивость к электронной ионизации равна 20,4%.

Высокая интенсивность МИ в масс-спектрах дисульфидов (I)-(III) имеет особо важное значение потому, что дает возможность обнаруживать присутствие серы без элементарного анализа по наличию пика с величиной m/z , что на две массовых единицы выше, чем у МИ (природное содержание изотопа S^{34} составляет 4,4 %).

Последнее десятилетие характеризуется бурным развитием производства различных органических соединений серы. На мировом рынке химических товаров появились в больших количествах такие соединения серы, как диметилсульфид, сульфолан, широкий ассортимент меркаптанов, сульфидов, тиофенов и других веществ, используемых в качестве экстрагентов, растворителей, флотореагентов и исходных соединений для синтеза различных биологически активных веществ, в частности, пестицидов, лекарственных соединений, специфических пластификаторов и других вспомогательных веществ [7].

Широкое использование таких соединений для нужд экономики и здравоохранения в значительной степени определяется разработкой промышленных способов их получения и успехами в области извлечения и использования сераорганических соединений, содержащихся в углеводородном сырье различных месторождений Казахстана.

Многие реакции дисульфидов нефтяного происхождения протекают при активации и расщеплении S-S связи, поэтому изучение геометрического и электронного строения дисульфидов и природы S-S связи представляется важным при прогнозировании реакционной способности этих соединений [8, 9].

В настоящей работе проведены *ab initio* расчеты следующих дисульфидов $\text{Alk}'\text{-S}'\text{-S}''\text{-Alk}''$: $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$ (I), $\text{CH}_3\text{-S-S-C}_2\text{H}_5$ (II), $\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-S-C}_2\text{H}_5$ (III) – компонентов ДСМ.

Расчеты выполнены с полной оптимизацией геометрии. Проанализированы геометрические и электронные параметры изученных молекул. Наряду с этим выполнены расчеты колебательных спектров, которые сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными.

Выполнены *ab initio* расчеты радикалов, которые образуются при разрыве связи S-S и определены энергии разрыва этих связей для изученных молекул. Величины рассчитанных энергий диссоциации связей сопоставлены с имеющимися термодинамическими данными.

Методика квантово-химических расчетов

Расчеты геометрического и электронного строения дисульфидов $\text{Alk-S-S-Alk}'$ (I)-(III) выполнены методом теории возмущения Меллера-Плессе второго порядка **MP2** [10]. Оптимизация геометрического строения молекул и радикалов проводилась при использовании атомных базисов **6-31G***. Расчеты отдельных точек дисульфидов были выполнены при использовании коррелированных базисов Даннинга (см., например, работу [11]). Расчет частот нормальных колебаний проводился методом **MP2**. Оптимизация геометрии радикалов проводилась в рамках теории **UMP2/6-31G***, а расчет отдельных точек – методом **ROMP2/aug-cc-pVDZ**. Расчеты выполнены при использовании программы **GAUSSIAN-98** [12] д.х.н., профессором Ю.А.Борисовым на двухпроцессорном мини-суперкомпьютере **SC760-D** (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва).

Обсуждение полученных результатов

В таблице 2 приведены рассчитанные параметры молекул компонентов ДСМ: а именно диалкилдисульфиды следующего строения $\text{Alk}'\text{-S}'\text{-S}''\text{-Alk}''$ (I)-(III). Здесь даны межатомные расстояния $R(\text{Alk}'\text{-S}')$, $R(\text{S}'\text{-S}'')$ и $R(\text{S}''\text{-Alk}'')$, валентные углы $\alpha(\text{Alk}'\text{-S}'\text{-S}'')$, $\alpha(\text{S}'\text{-S}''\text{-Alk}'')$ и двухгранный угол $\beta(\text{Alk}'\text{-S}'\text{-S}''\text{-Alk}'')$. В таблице 2 приведены также дипольные моменты (μ) в дебаях, энергии граничных орбиталей (E (ВЗМО), E (НВМО)) в атомных единицах энергии, величины эффективных зарядов на атомах серы (Q) в единицах заряда электрона, полные энергии в двух базисах ($-E_0$, $-E_1$) в атомных единицах энергии, энергии нулевых колебаний (**ZPC**) в атомных единицах энергии и значения энтропий (S , кал/моль·град К). Полные энергии $-E_0$ получены в рамках теории **MP2/6-31G***, а энергии $-E_1$ в рамках теории **MP2/aug-cc-pVDZ**.

Таблица 2. Вычисленные геометрические, электронные и энергетические характеристики компонентов «дисульфидного масла» Тенгизского ГПЗ

Параметр	CH ₃ S'-S''CH ₃ (I)	CH ₃ S'-S''C ₂ H ₅ (II)	C ₂ H ₅ S'-S''C ₂ H ₅ (III)
R(CH ₃ -S')	1.814	1.814	1.823
R(S'-S'')	2.055	2.056	2.057
R(S''-C ₂ H ₅)	1.815	1.823	1.823
α (CH ₃ -S'-S'')	102.1	101.8	102.3
α (S'-S''-C ₂ H ₅)	102.1	102.5	102.3
β	85.0	86.0	87.2
μ D	2.297	2.310	2.303
E (ВЗМО), а.е.	-0.349	-0.347	-0.345
E (НВМО), а.е.	0.035	0.035	0.035
Q (S')	0.075	0.063	0.109
Q (S'')	0.075	0.126	0.109
-E ₀ , а.е.	874.753	913.922	953.090
ZPC, а.е.	0.080	0.110	0.139
-E ₁ , а.е.	874.891	914.083	953.274
S, кал/моль·град К	78.998	85.498	92.017

Как видно из таблицы 2, вычисленные длины связей S-H, S-C и S-S в органических дисульфидах (I)-(III) меняются незначительно. Среднее расстояние S-S в ряду дисульфидов (I)-(III) составляет 2.056 А. Для примера экспериментальное значение межатомного расстояния S-S в (I) равно 2.04 А [13]. Среднее расстояние S-C по соединениям (I)-(III) составляет 1.818 А. Для рассмотренных органических дисульфидов (I)-(III) валентные углы α (Alk'-S'-S''), α (S'-S''-Alk'') изменяются в интервале от 101.8 до 102.5 градуса. Двухгранные углы β (Alk'-S'-S''-Alk'') принимают значения от 85.0 до 87.2 градуса, так что органические дисульфиды имеют зигзагообразное строение.

В таблице 2 также приведены вычисленные значения дипольных моментов. Дипольные моменты изменяются в интервале от 2.297 Дебая для (I) до максимального значения 2.310 Дебая для молекулы (II). В таблице 2 приведены величины зарядов на атомах серы в приближении Малликена. Заряды на атомах могут принимать как положительные, так и отрицательные значения.

В таблице 3 приведены наиболее характерные частоты колебаний связей S-S, S-H и S-C в рассмотренных нами дисульфидах (I)-(III). Для каждого значения частоты колебаний связи в скобках даны интенсивности этих переходов.

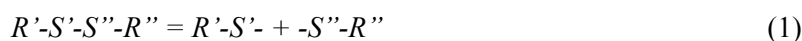
Вычисленные значения частот нормальных колебаний связи S-S в рассмотренных дисульфидах лежат в интервале 526 – 531 см⁻¹. Согласно экспериментальным данным интервал этих значений находится в области 470 – 503 см⁻¹ [14].

Вычисленные значения частот колебаний S-S связи лежат примерно на 28-55 см⁻¹ выше экспериментальных значений. Это может быть объяснено тем, что эксперимент проводился для жидких образцов дисульфидов, а расчет - для газофазных молекул.

Таблица 3. Рассчитанные частоты и интенсивности (в скобках) нормальных колебаний молекул компонентов «дисульфидного масла» Тенгизского ГПЗ (I)-(III)

Тип колебания	CH ₃ -SS-CH ₃	CH ₃ -SS- C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ -SS- C ₂ H ₅
	(I)	(II)	(III)
S-S	531 (0.20)	529 (0.22)	526 (0.23)
S-H sym.			
S-H anti			692 (0.06)
S-C (CH ₃) sym	750 (0.11)	747 (0.71)	688 (1.70)
S-C (CH ₃) anti	745 (1.49)		
S-C (C ₂ H ₅)		691 (1.00)	

В таблице 4 приведены данные об энергиях разрыва связи S-S в дисульфидах (I)-(III), полученных на основе наших расчетов. Здесь ΔH соответствует разнице полных энергий двух образующихся радикалов и полной энергии молекулы дисульфида из уравнения реакции (1):



ΔG – это свободная энтальпия, определенная при 300 К из соотношения (2):

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2)$$

где ΔS – изменение энтропии при разрыве связи S-S в дисульфидах.

Таблица 4. Вычисленные термодинамические характеристики процесса диссоциации молекул компонентов «дисульфидного масла» Тенгизского ГПЗ с образованием двух радикалов $R'-S'-$ и $-S''-R''$

Параметр	$CH_3S'-S''CH_3$ (I)	$CH_3S'-S''C_2H_5$ (II)	$C_2H_5S'-S''C_2H_5$ (III)
ΔH , ккал/моль	57.30	62.31	67.36
ΔS , кал/моль·град К	40.280	39.823	39.347
ΔG , ккал/моль	45.22	50.36	55.56
ΔH эксп. ккал/моль	74±2 65.8±6.0	72±2	70±2 68.9

При расчете энергий разрыва S-S-связи в дисульфидах учитывалась разница в энергиях нулевых колебаний молекулы и образующихся свободных радикалов. Значения вычисленных таким образом энергий разрыва связей лежит в интервале от 57 до 67 ккал/моль.

Итак, проведены детальные расчеты геометрического и электронного строения компонентов ДСМ. Полученные результаты являются исходным базисом для теоретического исследования химических превращений этих важных сераорганических соединений.

Таким образом, методами масс-спектрометрии и квантовой химии в составе ДСМ нами однозначно идентифицированы диалкилдисульфиды с числом углеродных атомов $C_2 - C_4$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дюсенгалиев К.И., Ермаков Д.С., Муханалиева С.М. и др. Состав «дисульфидного масла» широкой фракции легких углеводородов нефти Тенгизского ГПЗ. // Изв. НАН РК. Сер.хим., 1995. №6. С. 27-31.
2. Дерягина Э.Н., Корчевин Н.А., Сухомазова Э.Н. и др. Использование «дисульфидного масла» в высокотемпературном синтезе гетероциклических соединений // Нефтехимия, 1995. Т.35. №.5. С.472-476.
3. Dyusengaliev K.I., Bisenov A.Z., Serikov T.P. Methyl Ethyl Disulfide: isolation, identification, and photochemical reactions with α -olefins // Petroleum Chem., 2005. V. 45. No. 3. P. 216-217.
4. Дюсенгалиев К.И., Бисенов А.З., Сериков Т.П. Перспективы применения «дисульфидного масла» и его компонентов // Нефть и газ. 2005. №5. С.61-71.
5. Жумагалиев С.Ж., Дюсенгалиев К.И., Куанышев Б.И., Кулбатыров Д.К., Сериков Т.П. Сравнительное масс-спектрометрическое изучение некоторых симметричных и несимметричных диалкилдисульфидов состава C_2-C_{16} // Изв. НАН РК. Сер.хим. и техн., 2011. №5 (389). С. 13-20.
6. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. -М.:Химия, 1986. 312 с.
7. Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Моджибовский А.С. Технология органических соединений серы. - М.: ООО «Издательский центр». Техинформ "МАИ". 2001. -76 с.
8. Борисов Ю.А., Дюсенгалиев К.И., Сериков Т.П., Бисенов А.З. *ab initio* исследование строения и свойств органических дисульфидов нефтяного происхождения с алкильными заместителями // Материалы V Казахстанско-Российской международной научно-практической конференции "Математическое моделирование научно-технологических и экологических проблем в нефтегазодобывающей промышленности".- Атырау, 2005, Часть I. С.39-43.
9. Борисов Ю.А., Дюсенгалиев А.К., Оразова Г.А., Сериков Т.П. Квантово-химическое изучение фотохимической реакции присоединения диалкилдисульфидов к олефинам. // Нефтехимия. 2009, Т. 49. № 3. С. 258-262.
10. Head-Gordon M., Head-Gordon T. Analytic MP2 frequencies without fifth order storage: theory and application // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 220. P.122.
11. Woon D.E., Dunning T.H. Jr. Correlation consistent basis sets with redundant functions // J. Phys. Chem. 1993. V.98. P.1358.

12. Gaussian 98, Revision A.5, Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Zakrzewski, V.G., Montgomery, Jr., J.A., Stratmann, R.E., Burant, J.C., Dapprich, S., Millam, J.M., Daniels, A.D., Kudin, K.N., Strain, M.C., Farkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cammi, R., Mennucci, B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, J., Petersson, G.A., Ayala, P.Y., Cui, Q., Morokuma, K., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Cioslowski, J., Ortiz, J.V., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Gomperts, R., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Gonzalez, C., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Andres, J.L., Gonzalez, C., Head-Gordon, M., Replogle, E.S., and Pople, J.A., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

13. Оаз С. Химия органических соединений серы / под ред. Прилежаевой Е.Н. -М.: Химия, 1975. -512 с.

14. Коваль И.В. Химия дисульфидов // Успехи химии, 1994. Т.63. №9. С.776-792.

К.И. Дүйсенғалиев, Т.П. Серіков, Д.Қ. Құлбатыров, А.К. Дүйсенғалиев, С.Ж. Жұмағалиев

ТЕҢІЗ ГӨЗ «ДИСУЛЬФИДТІ МАЙЫНЫҢ»
КОМПОНЕНТТЕРІН ТИІМДІ ПАЙДАЛАНУ МӘСЕЛЕЛЕРІ

Теңіз ГӨЗ «дисульфидті майының» (ДСМ) компоненттері масс-спектрометрия және кванттық химия әдістерімен зерттелген. ДСМ құрамындағы көміртегі атомының саны C₂-C₄ диалкилдисульфидтерден тұратыны анықталған.

K.I. Dyusengaliev, T.P. Serikov, D.K. Kulbatyrov, A.K. Dyusengaliev, S.ZH. Zhumagaliev

ABOUT THE PROBLEM OF RATIONAL USE
OF COMPONENTS «DISULFIDES OILS» TENGIZ GRP

Methods of mass spectrometry and quantum chemistry study components «disulfide oil» (DSO) Tengizsky GRP. In structure DSO are unequivocally identified dialcylidisulfides with number carbon atoms C₂-C₄.

Г.Қ. АЙБОЛОВА¹, Ә.Б. БАЕШОВ², А.К. БАЕШОВА³,
А.С. ТҮКІБАЕВА⁴, Э.Ж. ТӨЛЕШОВА¹, М. МӘДИБЕКОВА⁴

НИТРАТ-ИОНЫНЫҢ СІЛТІЛІ ОРТАДА МЫРЫШ ЭЛЕКТРОДЫНДА ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТОТЫҚСЫЗДАНУЫ

(Қ.А.Яссауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Түркістан қ.)¹,
(Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты, Алматы қ.)²,
(әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы қ.)³,
(М.ӘАуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент қ.)⁴

Нитрат-иондарының натрий гидроксиді ерітіндісінде мырыш электродында аммиакқа дейін тотықсызданатыны алғаш рет анықталды. Оңтайлы жағдайларда аммиактың катодты түзілуі өте жоғары ток бойынша шығыммен жүретіндігі көрсетілді.

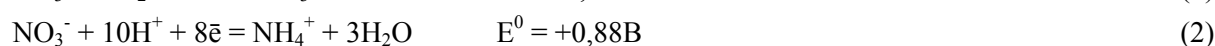
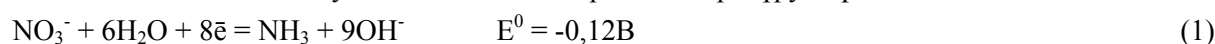
Дүние жүзінде өндірілетін аммиактың 75 %-ы тыңайтқыш жасауға жұмсалады, фосфор мен калийден гөрі азот тыңайтқыштарының қолданылуының екпінді дамуы – аммиак алудың арзан жолдарын табу міндетін ғалымдар алдына қойып отыр [1].

Осыған орай нитрат-иондарының тотықсыздануын сілтілі ортада мырыш электродында тотықсыздандырып, аммиактың түзілу процесі жан-жақты зерттелді.

Негізгі зерттеу жұмыстары сілтілі ортада, гальваностатикалық жағдайда, көлемі 100 мл термостатталған электролизерде жүргізілді. Тұрақты ток В-24 маркалы ток түзеткіш қондырғысы арқылы алынды. Электродтар кеңістігі МК-40 мембранасымен бөлінген. Катод ретінде – мырыш пластинкасы (өлшемі 2,0x4,0 см), анод ретінде – графит электроды қолданылды. Негізгі тәжірибелер уақыты – 0,5 сағат.

Алдын ала жасалған тәжірибелер, сілтілі ортада NO₃⁻-ионының мырыш электродында тотықсызданып, ерітіндіде аммиак түзілетіндігін көрсетті.

Әдеби деректер бойынша [2], стандартты әлеуеттер мәніне сәйкес, нитрат-иондарының катодта аммиакқа дейін тотықсыздануы кезінде мынадай реакциялар жүруі мүмкін:

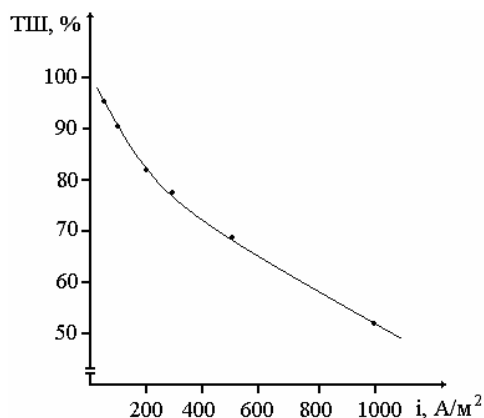


Зерттеу барысында аммиак түзілуінің ток бойынша шығымына – мырыш электродындағы ток тығыздығының, натрий гидроксиді концентрациясының, электролиз ұзақтығының және электролит температурасының әсерлері қарастырылды. Электролизден кейін ерітіндіде түзілген аммиак мөлшері Несслер реактивімен фотоэлектроколориметрлік анализ арқылы анықталды [3]. Фотоколориметрлік өлшеулер КВК-3 қондырғысында 410 нм толқын ұзындығында жүргізілді.

Ток тығыздығының 1000 А/м² дейін артуы нитрат-иондарының аммиакқа дейін тотықсыздануының ток бойынша шығымын азайтатындығы анықталды (1-сурет). Ток тығыздығының өсуіне сәйкес, аммиак түзілуінің ток бойынша шығымының төмендеуін, қосымша сутегі газының түзілу үлесінің артуымен түсіндіруге болады:

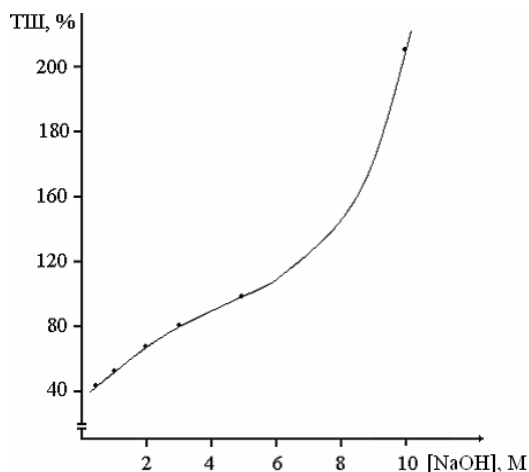


Келесі зерттеулерімізде нитрат-ионының тотықсыздануына 0,5-10,0 М аралығындағы натрий гидроксидінің концентрациясының әсері зерттелді. Сілті концентрациясының артуымен нитрат-ионының тотықсыздануының ток бойынша шығымы мардымды өседі. Мырыш электродында (2-сурет) нитрат-ионының тотықсызданып, аммиак түзілуінің ток бойынша шығымы 1 М NaOH ерітіндісінде 50,1 %-ға тең болса, 5,0 М-де – 100 %. Ал NaOH концентрациясы 10 М болғанда 212 %-ға тең.



$[\text{NaOH}] = 2 \text{ M}$, $[\text{NaNO}_3] = 1 \text{ M}$, $\tau = 0,5 \text{ с.ғ.}$, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

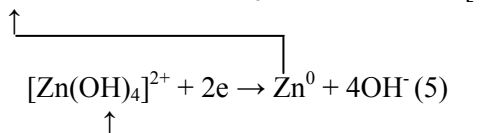
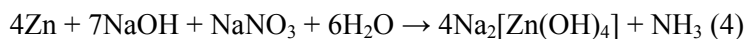
1-сурет. Нитрат-иондарының аммиакқа дейін тотықсыздануының ток бойынша шығымына мырыш электродындағы ток тығыздығының әсері



$i_k = 500 \text{ A/m}^2$, $[\text{NaNO}_3] = 1 \text{ M}$, $\tau = 0,5 \text{ с.ғ.}$, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

2-сурет. Нитрат-иондарының аммиакқа дейін тотықсыздануының ток бойынша шығымына натрий гидроксиді концентрациясының әсері

Сілтілігі жоғары ерітінділерде аммиактың түзілуіне ток бойынша шығымның 100,2 %-дан асуын, төмендегі химиялық реакцияның орын алуымен түсіндіруге болады [4]. Әдебиеттегі деректерден белгілі [5], натрий гидроксиді концентрациясының өсуі, 4-реакция нәтижесінде қосымша аммиактың түзілуіне мүмкіншілік тудырады.

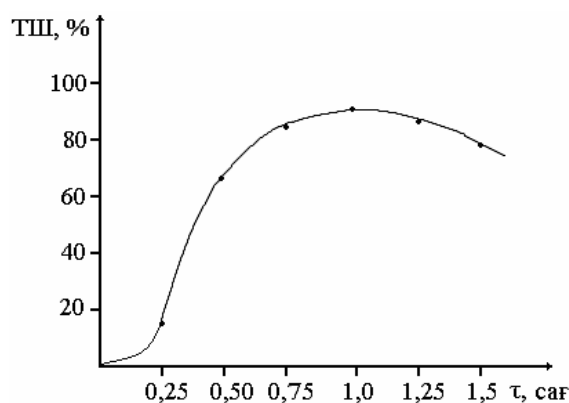


Электролиз кезінде 4-ші реакция нәтижесінде түзілген мырыш иондары, катодта қайтадан металл күйіне дейін тотықсызданады. Нәтижесінде циклді каталитикалық жүйе іске асады және ток бойынша шығымның күрт өсуі байқалады.

Айта кету керек, титан және графит электродтарында нитрат-иондарын аммиакқа дейін тотықсыздандырғанда ток бойынша шығым 100 %-дан аспайды.

Нитрат-ионының тотықсыздануының ток бойынша шығымына электролиз ұзақтығының әсері мырыш электродында зерттелді. 3-суреттен көріп тұрғанымыздай, электролиз кезінде ток бойынша шығым біртіндеп өсіп 1,0 сағат кезінде, ең жоғарғы мәніне 90 %-ға жетеді, ал одан кейін жайлап төмендеуі байқалады. Бұл құбылысты электролиз ұзақтығы өскен сайын электрод бетінде жанама процестердің үлесінің өсуімен түсіндіруге болады, сондай-ақ ерітінді температурасы өскен сайын, сутегі газының бөлінуінің аса кернеулігінің төмендеуімен түсіндіруге болады.

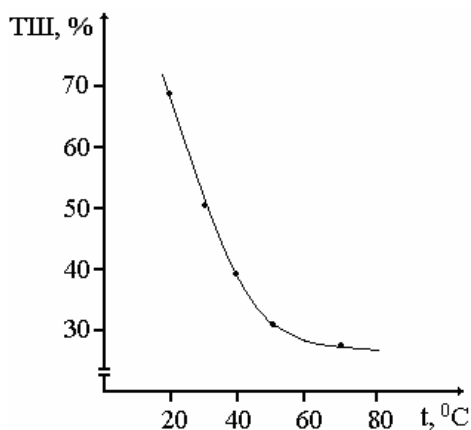
Ерітіндіде температураның жоғарылауы нитрат-ионының аммиакқа дейін тотықсыздануының ток бойынша шығымын төмендетеді (4-сурет).



$$i_k = 500 \text{ A/m}^2, [\text{NaOH}] = 2 \text{ M}, [\text{NaNO}_3] = 1 \text{ M}, t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

3-сурет. Натрий гидроксиді ерітіндісінде нитрат-иондарының аммиакқа дейін тотықсыздануының ток бойынша шығымына электролиз ұзақтығының әсері

Мысалы, ерітінді температурасын 20-70 $^\circ\text{C}$ -қа дейін қыздырғанда нитрат-иондарының тотықсыздануының ток бойынша шығымы 60,7 % – 26,0 %-ға дейін төмендейтіндігін көрсетті.



$$i_k = 500 \text{ A/m}^2, [\text{NaOH}] = 2 \text{ M}, [\text{NaNO}_3] = 1 \text{ M}, \tau = 0,5 \text{ час.}$$

4-сурет. Мырыш электродында нитрат-иондарының тотықсыздануының ток бойынша шығымына электролит температурасының әсері

Қорыта айтқанда, нитрат-иондарының натрий гидроксиді ерітіндісінде мырыш электродындағы тотықсыздануы алғаш рет зерттелді. Электролиз нәтижесінде нитрат-иондарының жоғары ток бойынша шығыммен аммиакқа дейін тотықсыздана алатындығы анықталды. Бұл зерттеулер нәтижелері негізінде аммиакты нитратты сілтілі ерітінділерден алудың жаңа электрохимиялық әдісі ұсынылып, оның жаңалығы Қазақстан Республикасының алдын ала патентімен қорғалды [4].

ӘДЕБИЕТ

1. Бірімжанов Б.А. Жалпы химия. – Алматы: ҚазМУУ, 2001. -744 б.
2. Справочник химика. – М.: Химия, 1964. - Т.3. -1005с.
3. Унифицированные методы анализа вод / Под. ред. проф. Ю.Ю.Лурье. – М.: Химия, 1973. -376с.
4. Предпатент 18450 РК. Способ получения аммиака / Баешов А.Б., Айболова Г.К; опубл. 15.05.2007, Бюл. № 5.

REFERENCES

1. Birimzhanov B. A. General chemistry. – Almaty, Al-Faraby KazNU, **2001**, 744 (in Kaz).
2. Reference book of chemist. – Moscow, Chemistry, **1964**, 3, 1005 (in Rus).
3. Unified methods of water analysis. – Moscow, Chemistry, **1973**, 376 (in Rus).
4. Baeshov A., Aibolova G. Patent of RK 18450 (**2007**) (in Rus).

Г.Қ. Айболова, А.Б. Баешов, А.К. Баешова, А.С. Тукибаева, Э. Тулешова, М. Мадибекова

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНОВ
В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ НА ЦИНКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Международный казахско-турецкий университет им.Х.А.Ясави, г.Туркестан¹,
Институт органического катализа и электрохимии им.Д.В.Сокольского, г.Алматы қ.²,
Казахский Национальный университет им.аль-Фараби, г.Алматы³,
Южно-Казахстанский Государственный университет им.М.Ауезова, г.Шымкент⁴

Впервые установлено, что нитрат-ионы в растворе гидроксида натрия на цинковом электроде катодно восстанавливаются с образованием аммиака. Изучено влияние электрохимических параметров на процесс восстановления, и показано, что в оптимальных условиях образование аммиака протекает с очень высокими выходами по току.

G. Aibolova, A. Baeshov, A. Baeshova, A. Tukibayeva, E. Tuleshova, M. Madibekova

ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF NITRATE-IONS I
N BASIC SOLUTIONS ON THE ZINC ELECTRODES

Kh. A. Yasawi International Kazakh-Turkish University, Turkestan city¹,
D. V. Sokolsky organic catalyze and electrochemistry Institute, Almaty city²,
Al-Farabi Kazakh National University, Almaty city³,
M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent city⁴

It has been studied for the first time, the reduction of nitrate-ions up to ammonia on zinc electrodes in the sodium hydroxide solution. It was studied the influence of basic electrochemical parameters to the reduction process and shown, that under optimal conditions the cathode formation of ammonia occurs with high current efficiency.

А.С. АУЕЗХАНОВА, С.Г. МУХАМЕДЖАНОВА, А.К. ЖАРМАГАМБЕТОВА

НАНЕСЕННЫЕ ПОЛИМЕРМОДИФИЦИРОВАННЫЕ КОБАЛЬТОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

АО «Институт органического катализа и электрохимии им Д.В. Сокольского», г. Алматы

Синтезированы полимермодифицированные кобальтовые катализаторы, закрепленные на поверхности оксидов кремния, алюминия и цинка. Полученные системы проявляют каталитическую активность при окислении циклогексана и н-октана пероксидом водорода в мягких условиях. Показано влияние природы полимерного лиганда и носителя на выход продуктов реакции. Наибольшая конверсия достигается в присутствии 7%Co/SiO₂ катализатора, модифицированного поливинилпирролидоном (ПВПД).

В настоящее время значительный интерес представляет разработка новых высокоэффективных и селективных катализаторов для окисления углеводородов в мягких условиях, особенно таких относительно стабильных субстратов, как н-алканы. Промышленный процесс получения ценных продуктов окисления углеводородов (спирты, кетоны, альдегиды и кислоты) характеризуется малой скоростью и низким выходом целевых продуктов: максимальная суммарная селективность процесса не превышает 80-85% при конверсии циклогексана 4-15%. Процесс проводится на нано-катализаторе кобальта в достаточно жестких условиях: 160–180⁰С, давление воздуха от 9 до 13 атмосфер [1].

Создание полимерметаллических катализаторов, закрепленных на неорганические носители, позволяет получать высокоселективные системы, работающие в мягких условиях.

В данной работе нами синтезированы полимерсодержащие гетерогенизированные катализаторы, закрепленные на различных носителях, которые проявляют активность в процессах окисления циклогексана и н-октана в мягких условиях. Было исследовано влияние природы полимерного лиганда и носителя на каталитические свойства образуемой системы.

Экспериментальная часть

Катализаторы готовили адсорбционным методом при комнатной температуре путем нанесения при постоянном перемешивании водного раствора исходной соли кобальта (Co(Ас)₂·4Н₂О) на полимермодифицированные неорганические носители (ZnO, γ-Al₂O₃, SiO₂), соответственно разработанной ранее методике [2,3]. В качестве модификаторов использовали водорастворимые полимеры, содержащие различные функциональные группы – полигексаметиленгуанидин (ПГМГ), полиэтиленгликоль (ПЭГ), поливинилпирролидон (ПВПД). Для сравнения были приготовлены кобальтовые катализаторы без обработки носителя полимером.

В качестве субстратов использовали циклогексан (ЦГ) и н-октан марки «х.ч.». Окислитель – 30%-ный водный раствор пероксида водорода марки «о.с.ч.». Концентрацию последнего определяли с помощью рефрактометра. Растворитель – ацетонитрил (СН₃СН) марки «о.с.ч.». Он обладает слабощелочным характером, повышающим основность раствора, что препятствует полному распаду перекиси водорода.

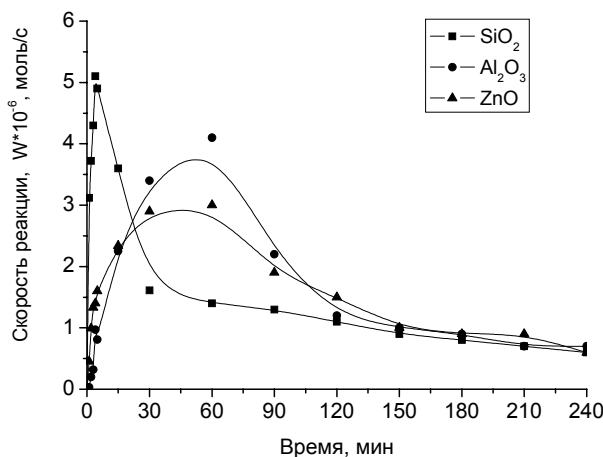
Для проведения реакции окисления вначале в реактор вносились навеска катализатора (0,03г), затем 5 мл ацетонитрила. Далее вводился субстрат (0,3мл) и окислитель. Перемешивание реакционной смеси осуществлялось с помощью магнитной мешалки. Температура проведения процесса 40⁰С, давление - атмосферное. Время реакции – 4 часа (для циклогексана) и 6 часов (для н-октана). Количество выделившегося кислорода определялось волюмометрически.

Анализ продуктов реакции окисления проводили на хроматографе «Кристалл 2000М».

Результаты и их обсуждение

Первоначально разработанные катализаторы были протестированы в процессе разложения пероксида водорода. Было установлено, что на кобальтовых катализаторах, модифицированных

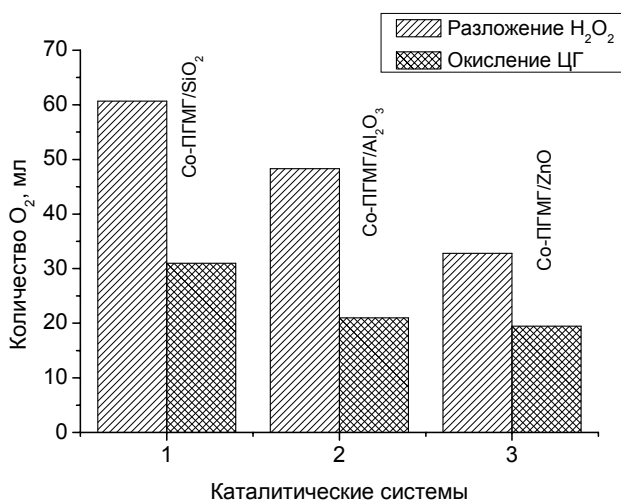
ПГМГ, скорость реакции H_2O_2 (рис.1) и количество выделившегося кислорода (рис.2) уменьшается в ряду: $SiO_2 > \gamma-Al_2O_3 > ZnO$. Данные согласуются с характером кислотно-основных свойств носителей, представленных ранее в работе [4], согласно которым оксиды кремния и алюминия характеризуются сильными кислотными центрами в отличие от слабокислого ZnO .



Условия опыта: $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $CH_3CN - 5$ мл, $T=40^\circ C$, $P = 1$ атм, 240 мин.

Рис. 1. Влияние природы носителя на скорость разложения пероксида водорода на 7%Co-ПГМГ/носитель катализаторах

При окиснении циклогексана (ЦГ) пероксидом водорода наблюдается такая же тенденция по снижению количества выделившегося O_2 от природы носителя, но объем кислорода на каждом из исследованных катализаторов ниже, чем при разложении H_2O_2 , что свидетельствует об его участии в процессе образования оксисоединений (рис.2).



Условия опыта: $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $CH_3CN - 5$ мл, $m_{кат} = 0,03$ г, $T=40^\circ C$, $P = 1$ атм, 240 мин

Рис. 2. Количество выделившегося кислорода при разложении H_2O_2 и окислении циклогексана на синтезированных 7%Co-ПГМГ/носитель

Полученные данные подтверждаются результатами хроматографического анализа. В процессе окисления ЦГ происходит селективное образование двух продуктов: циклогексанона (ЦОН) и

циклогексанола (ЦОЛ). Наибольшая конверсия циклогексана достигается на кобальтовых катализаторах, нанесенных на оксид кремния (табл. 1).

Таблица 1. Влияние природы носителя в катализаторах 7%Co-ПГМГ/носитель на выход продуктов реакции окисления циклогексана

Условия опыта: $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $CH_3CN - 5$ мл, $m_{кат} = 0,03$ г, $T=40^\circ C$, $P = 1$ атм, 240 мин.

Носитель		Продукты реакции		Конверсия, %	$S_{кетон}$, %
		ЦОН, %	ЦОЛ, %		
Co	ZnO	14,5	7,0	21,5	67,4
	Al ₂ O ₃	29,7	6,8	36,5	81,3
	SiO ₂	33,5	8,0	41,5	80,6

Окисление н-октана осуществляется с более низкими выходами целевых кислородсодержащих соединений – спиртов и кетонов (табл. 2) с небольшим преобладанием кетонов, селективность по которым изменяется от 66,2 до 69,1% в зависимости от природы носителя в кобальтовых катализаторах. Наименьшая конверсия н-октана наблюдается на системах, нанесенных на оксид цинка. Оптимальный носитель - оксид кремния.

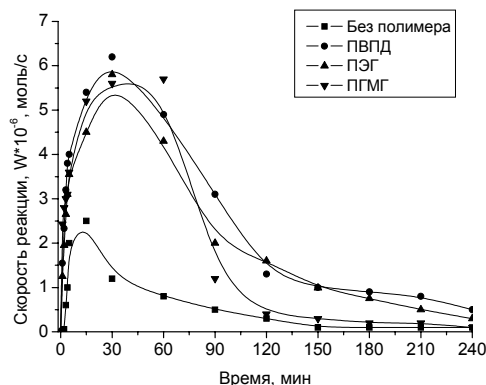
Таблица 1. Влияние природы носителя в катализаторах 7%Co-ПГМГ/носитель на выход продуктов реакции окисления н-октана

Условия опыта: $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $CH_3CN - 5$ мл, $m_{кат} = 0,03$ г, $T=40^\circ C$, $P = 1$ атм, 360 мин.

Носитель		Продукты реакции, %		Конверсия, %	$S_{кетон}$, %
		Σ кетоны	Σ спирты		
Co	ZnO	6,7	3,0	9,7	69,1
	Al ₂ O ₃	12,5	5,3	17,8	70,2
	SiO ₂	10,2	5,2	15,4	66,2

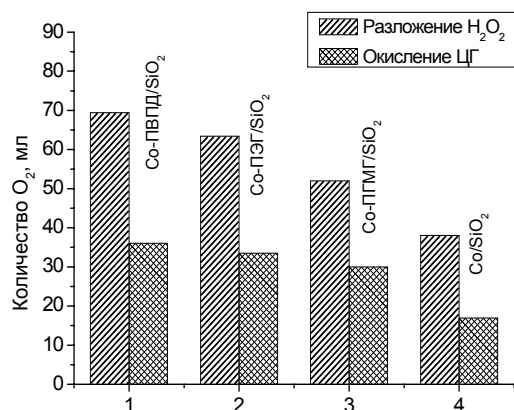
Для выявления влияния природы полимера на свойства каталитических систем были приготовлены кобальтовые катализаторы, нанесенные на SiO₂, модифицированные различными полимерами: ПГМГ, ПЭГ, ПВПД.

На рисунке 3 представлены данные по разложению пероксида водорода на разработанных катализаторах. Для сравнения была исследована 7%Co/SiO₂ система без полимеров. Максимальная скорость разложения пероксида водорода ($6,2 \cdot 10^{-6}$ моль/с), также как и наибольший объем выделившегося кислорода (69,4 мл) достигается на Co-ПВПД/SiO₂ системе. Глубина разложения H₂O₂ на данном катализаторе составила 71%. На немодифицированном полимером образце наблюдается незначительное выделение кислорода (рис.4).



Условия опыта: $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $CH_3CN - 5$ мл, $T=40^\circ C$, $P = 1$ атм, 240 мин.

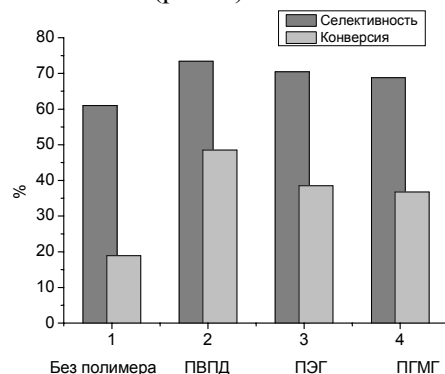
Рис. 3. Влияние природы полимера на скорость разложения пероксида водорода на 7%Co-полимер/SiO₂ катализаторах



Условия опыта: [H₂O₂] = 0,31·10² моль/л, CH₃CN – 5 мл, m_{кат} = 0,03г, T=40°C, P = 1 атм, 240 мин.

Рис. 4. Количество выделившегося кислорода на 7%Co-полимер/SiO₂ катализаторах при разложении пероксида водорода и окислении циклогексана

Результаты экспериментов по исследованию катализаторов в реакции окисления ЦГ показали, что наибольшая селективность и конверсия достигается на кобальтовой системе, модифицированной ПВПД, 73,4% и 48,5%, соответственно (рис. 5).

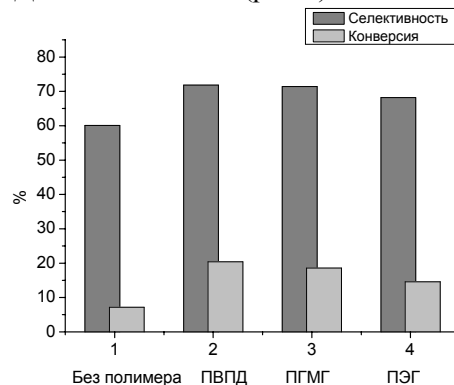


Условия опыта: [H₂O₂] = 0,31·10² моль/л, C₆H₁₂ – 0,3мл, m_{кат} = 0,03г, CH₃CN – 5мл, T=40°C, P = 1атм, 240мин

Рис. 5. Влияние природы полимера на конверсию и селективность окисления ЦГ на Co-полимер/SiO₂ катализаторах

По влиянию на селективность полимеры в катализаторе Co-полимер/SiO₂ можно расположить в ряд: ПВПД > ПЭГ > ПГМГ.

При окислении n-октана по влиянию на активность и селективность макролиганды располагаются следующим образом: ПВПД > ПГМГ > ПЭГ (рис.6).



Условия опыта: [H₂O₂] = 0,31·10² моль/л, C₈H₁₈ – 0,3мл, m_{кат} = 0,03г, CH₃CN – 5мл, T=40°C, P = 1атм, 360мин.

Рис. 6. Влияние природы полимера на конверсию и селективность окисления n-октана на Co-полимер/SiO₂ катализаторах

Таким образом, разработанные гетерогенизированные каталитические системы, на основе полимерметаллических комплексов Co^{2+} , закрепленные на различных оксидах, активны как в пероксидном процессе разложения H_2O_2 , так и в реакциях каталитического окисления алканов (ЦГ и н-октана) в мягких условиях.

Оптимальный катализатор формируется при взаимодействии полимеров основного характера с оксидом кремния, обладающим ярко выраженными кислотными свойствами. Система без полимеров неактивна в процессе окисления. Оптимальным полимером-модификатором для нанесенных кобальтовых катализаторов является поливинилпирролидон.

Конверсия циклогексана и н-октана на Co-PVPD/SiO_2 составляет 48,5% и 20,4% соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карасевич Е.И., Куликова В.С., Шилов А.Е., Штейман А.А. Биомиметическое окисление алканов с участием комплексов металлов // Успехи химии. – 1998. – Т.67.-№4. – С.376 –398.
2. Селенова Б.С., Тумабаев Н.Ж., Молдабеков А.К., Токтабаева Ф.М., Картоножкина О.И., Жармагамбетова А.К. Модифицированные полимером ферроцианидные катализаторы окисления циклогексана // Известия НАН РК. Сер. хим. 2003. №3. С.72-78.
3. Сафаров Р.З., Картоножкина О.И., Жармагамбетова А.К. Окисление циклогексана на полимермодифицированном ферроцианидном комплексе Mn, закрепленном на алюмосиликате // Известия НАН РК. Сер. хим. 2005. №3. С. 3-10.
4. Аuezханова А.С. Окисление циклогексана и н-октана на полимерсодержащих нанесенных медных, кобальтовых и никелевых катализаторах.- Автореферат диссерт. кандидата хим. наук.-Алматы.-2010.

REFERENCES

1. Karasevich E.I., Kulikova V.S., Shilov A.E., Shtejman A.A. Uspehi himii. **1998**. 67. №4. 376 –398 (in Russ).
2. Selenova B.S., Tumabaev N.Zh., Moldabekov A.K., Toktabaeva F.M., Kartonozhkina O.I., Zharmagambetova A.K. Izvestija NAN RK. Ser. him. **2003**. №3. 72-78 (in Russ).
3. Safarov R.Z., Kartonozhkina O.I., Zharmagambetova A.K. Izvestija NAN RK. Ser. him. **2005**. №3. 3-10 (in Russ).
4. Auezhanova A.S. Dissert. kandidata him. nauk.-Almaty. **2010** (in Russ).

Ә.С. Әуезханова, С.Г. Мұхамеджанова, А.К. Жармагамбетова

ЖҰМСАҚ ЖАҒДАЙДА ЦИКЛОГЕКСАН МЕН Н-ОКТАНДЫ ТОТЫҚТЫРУДЫҢ БЕКІТІЛГЕН ПОЛИМЕРМОДИФИЦИРЛЕНГЕН КОБАЛЬТ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ

(«Д.В. Сокольский ат. органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы қ.)

Кремний, алюминий және цинк тотықтарының бетіне бекітілген полимермодифицирленген кобальт катализаторлары синтезделген. Алынған жүйелер жұмсақ жағдайда циклогексан мен октанды тотықтыру барысында каталитикалық белсенділікті көрсетеді. Реакция өнімдерінің шығымына полимерлі лиганд пен тасымалдағыш табиғатының әсері көрсетілді. Ең жоғары конверсия 7% Co-PVPD/SiO_2 қатысында байқалып, ол және 48,5% құрайды.

A. Auyezkhanova, S. Mukhamedzhanova, A. Zharmagambetova

SUPPORTED POLYMER- MODIFIED COBALT CATALYSTS FOR HYDROCARBON OXIDATION UNDER MILD CONDITIONS

JSC " D. Sokolskii Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, ", Almaty

Polymer-modified cobalt catalysts supported on the surface of silica, alumina and zinc oxide have been synthesized. The obtained systems showed catalytic activity in oxidation of cyclohexane and n-octane with hydrogen peroxide under mild conditions. The effect of the nature of the polymer ligands and the supports on the yield of the reaction products have been determined. The highest conversion is achieved in the presence of 7% Co/SiO_2 catalyst modified with polyvinylpyrrolidone (PVPD).

В.Н. С ТАЦЮК, Л.А. ФОГЕЛЬ, Ж.Ж. ТИЛЕПБЕРГЕН, О. АХМЕТ

ВЛИЯНИЕ НИТРИЛТРИМЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ЭЛЕКТРОДНЫЕ РЕАКЦИИ НА ЛАТУННОМ И МЕДНОМ ЭЛЕКТРОДАХ

В статье представлены экспериментальные данные по электродным процессам, протекающим на латунном и медном электродах в растворе сульфата натрия с концентрацией нитрилтриметиленфосфоновой кислоты (НТФ). Установлена различная электрохимическая активность продуктов анодных реакций на медном и латунном электродах.

Использование ингибиторов разной природы является наиболее экологическим и легко реализуемым способом защиты охлаждающих оборотных систем от коррозии и накипеобразования. В последнее время широко используются фосфорсодержащие комплексоны и комплексоны ионов металлов на их основе, которые обладают антинакипными и антикоррозионными свойствами по отношению к черным металлам [1]. Однако использование этих ингибиторов, предотвращающих коррозионные процессы и накипеобразование на сплавах цветных металлов, в частности, латуни, используемой в качестве конструкционного материала в теплообменной аппаратуре, изучено недостаточно [2]. Гравиметрические испытания на латунных подложках в растворах, содержащих НТФ, позволили установить, что на поверхности этих подложек образуется плотная тонкая пленка. Наличие этой пленки приводит к замедлению коррозионных процессов на латунных подложках в растворах, содержащих небольшие концентрации НТФ. С ростом концентрации НТФ защитная пленка растворяется. Сведения о реакционной способности пленок, которые, очевидно, следует рассматривать в качестве продуктов коррозии, образующихся в результате протекания сопряженных катодных и анодных реакций на латунной подложке, могут быть получены с помощью электрохимических методов. Наиболее информативными в этом отношении являются циклические вольтамперные кривые, сочетающие катодную и анодную поляризацию латунного электрода.

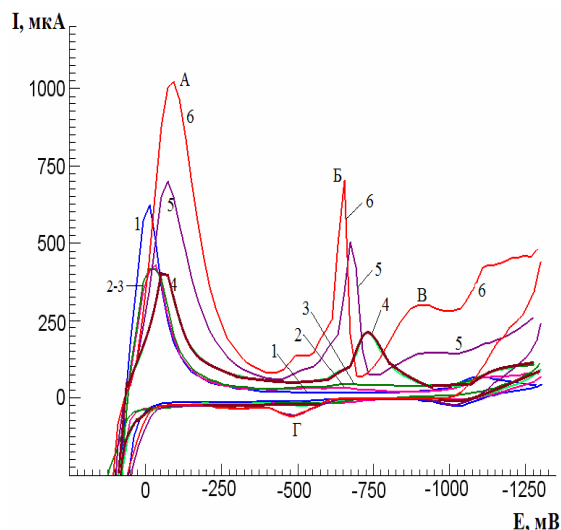


Рис.1. Циклические вольтамперные кривые на латунном электроде в растворе 0,3 М Na_2SO_4 (кривая 1) в присутствии разных концентраций НТФ (М): 1- 0; 2- $3,9 \cdot 10^{-4}$; 3- $1,3 \cdot 10^{-3}$; 4- $3,2 \cdot 10^{-3}$; 5- $8,5 \cdot 10^{-3}$; 6- $1,7 \cdot 10^{-2}$

Электрохимические исследования проводили на потенциостате ACM GILLAC (Великобритания) в герметичной ячейке при 25°C . Рабочими электродами служили медный и латунный дисковые электроды с видимой поверхностью $0,28 \text{ см}^2$ и $0,08 \text{ см}^2$ соответственно. Вспомогательным электродом был платиновый электрод с поверхностью 2 см^2 . В качестве электрода сравнения ис-

пользовали хлорсеребряный электрод с потенциалом 196 мВ относительно водородного электрода. Электрохимические измерения проводили в растворах 0,3 М Na_2SO_4 с разной концентрацией нитрилтриметиленфосфоновой кислоты (НТФ). На рис. 1 (кривые 1-6) представлены циклические вольтамперные кривые для латунного электрода в растворе 0,3 М Na_2SO_4 в присутствии НТФ.

Вольтамперные кривые фиксировали от начального потенциала (E_n) 0,5В до потенциала – 1,3В с последующим изменением направления развертки. Согласно рис.1 в отсутствии НТФ на катодных вольтамперных кривых наблюдается единственный максимум (А) при $E = -0,025$ В. Наличие в исследуемом растворе НТФ с концентраций от $3,9 \cdot 10^{-4}$ до $3,2 \cdot 10^{-3}$ М вызывает уменьшение тока этого максимума со смещением потенциала в область более отрицательных значений. Однако при более высоких концентрациях НТФ величина тока максимума (А) увеличивается (кривые 5,6). В области потенциалов от - 0,6 до - 0,75 В на катодной части циклических вольтамперных кривых в исследуемом интервале концентраций НТФ наблюдается четко выраженный максимум (Б) при потенциале $E = -0,76$ В. Следует отметить, что с увеличением концентрации НТФ потенциал максимума (Б) смещается в область более положительных значений, а величина его тока увеличивается. Это хорошо видно из зависимости изменения величины тока максимума (Б) от концентрации НТФ, представленной на рис. 2. При концентрации НТФ больше $3,2 \cdot 10^{-3}$ в области потенциалов - 0,8÷1,3 В на катодных кривых наблюдается сложная волна (В), состоящая из двух волн. Каждая из них увеличивается с ростом концентрации НТФ (рис. 1, кривые 5,6). На анодных кривых при потенциалах близких к 0,5 В наблюдается небольшой максимум (Г), обусловленной электроокислением продуктов восстановления, образовавшихся на латунном электроде.

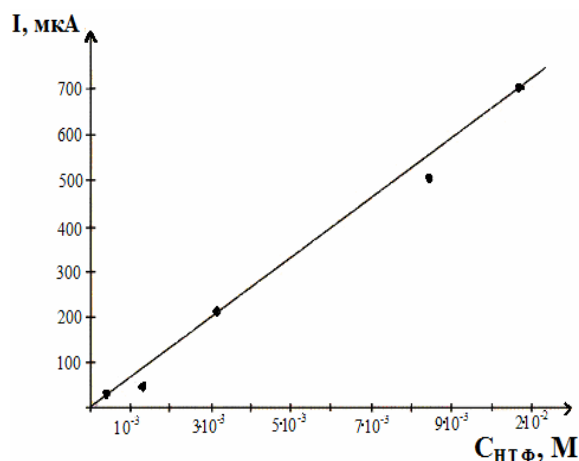


Рис.2. Зависимость тока максимума (Б), полученного на латунном электроде, от концентрации НТФ

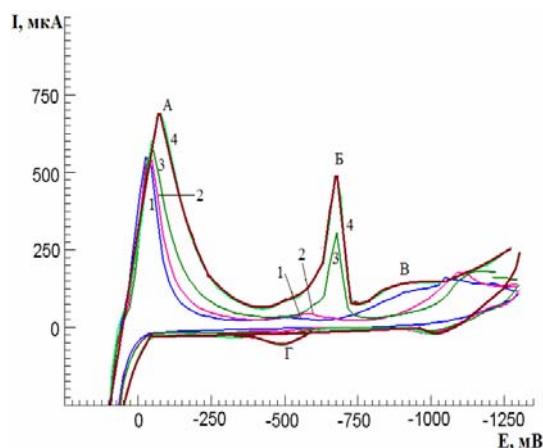


Рис. 3. Вольтамперные кривые латунного электрода в растворе 0,3 М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8,5 \cdot 10^{-3}$ М НТФ при постоянном начальном потенциале $E_n = 0,5$ В и разным времени выдерживания (сек.):
1 – 20; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 80; 5 – 100; 6 – 120

Величина тока максимума (В) зависит от времени выдерживания латунного электрода при постоянном значении начального потенциала E_n . На рис. 3 приведены циклические вольтамперные кривые, полученные на латунном электроде от начального потенциала $E_n = 0,5$ В до $-1,3$ В с последующим реверсом развертки потенциала до $+0,5$ В в растворе $0,3$ М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8,5 \cdot 10^{-3}$ М НТФ при изменении времени предварительного выдерживания латунного электрода при начальном потенциале от 20 до 120 с.

Величина тока максимума (В) зависит от времени выдерживания латунного электрода при постоянном значении начального потенциала E_n . На рис. 3 приведены циклические вольтамперные кривые, полученные на латунном электроде от начального потенциала $E_n = 0,5$ В до $-1,3$ В с последующим реверсом развертки потенциала до $+0,5$ В в растворе $0,3$ М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8,5 \cdot 10^{-3}$ М НТФ при изменении времени предварительного выдерживания латунного электрода при начальном потенциале от 20 до 120 с.

Согласно рис.3 с увеличением времени выдерживания латунного электрода в исследуемом растворе величина тока максимума (Б) увеличивается (кривые 1-6). Изменения величины тока максимума (Б) от времени выдерживания при $E_n = 0,5$ В представлено на рис. 4.

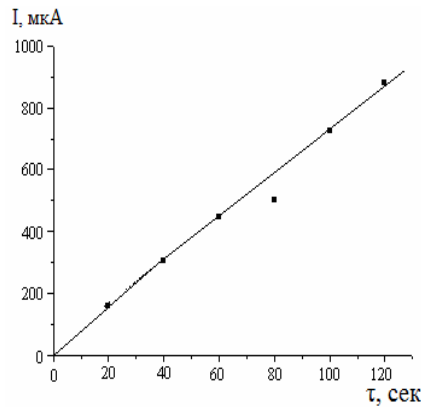


Рис. 4. Зависимость величины максимума (Б) от времени выдерживания латунного электрода при $E_n = 0,5$ В

Величина тока максимума (Б) зависит также от значения начального потенциала E_n . Это хорошо видно из рис. 5, на котором представлены циклические катодно-анодные вольтамперные кривые при разных значениях начального потенциала от 0,2 до 0,5 В и постоянном времени выдерживания 60 сек.

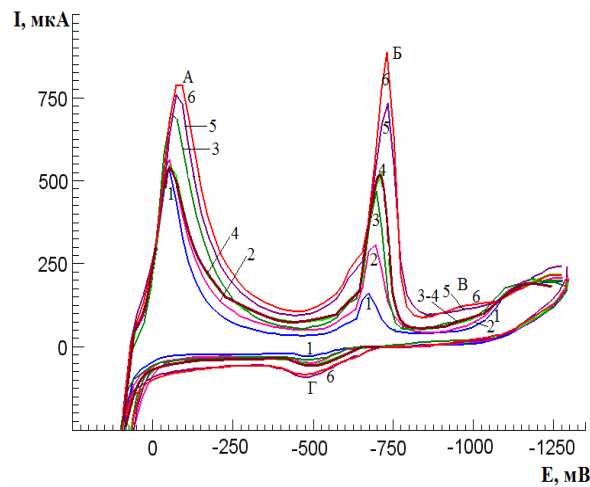


Рис. 5. Циклические вольтамперные кривые латунного электрода в растворе $0,3$ М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8,5 \cdot 10^{-3}$ М НТФ, полученные при разных значениях начального потенциала E_n (В): 1- 0,2; 2- 0,3; 3- 0,4; 4-0,5;

При снятии вольтамперных кривых от начального потенциала 0,2 В максимум (Б) на вольтамперных кривых практически не наблюдается (рис. 3, кривая 1). Появление этого максимума наблюдается при снятии вольтамперных кривых от потенциалов более положительных, чем 0,3 В (рис. 3, кривые 3,4) Изменение величины тока максимума (Б) от начального потенциала при постоянном времени выдерживания представлено на рис. 6, из которого следует, что при смещении E_n в область более положительных потенциалов величина тока максимума (Б) растет.

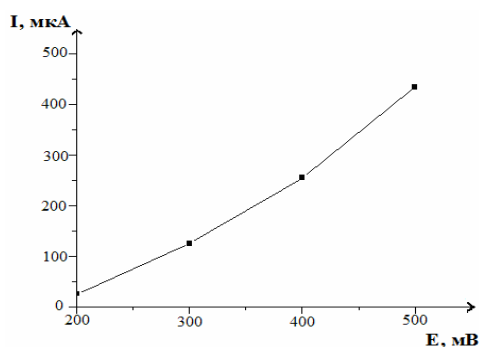


Рис.6. Зависимость величины тока максимума (Б), полученного на латунном электроде, от величины начального потенциала

В процессе циклирования (последовательного снятия катодных и анодных кривых) без обновления поверхности латунного электрода в интервале потенциалов от 0,5 до – 1,3 В в растворе 0,3 М Na_2SO_4 + $8,5 \cdot 10^{-3}$ М НТФ на катодных вольтамперных кривых происходят существенные изменения для максимумов (А, Б, В) (рис.7).

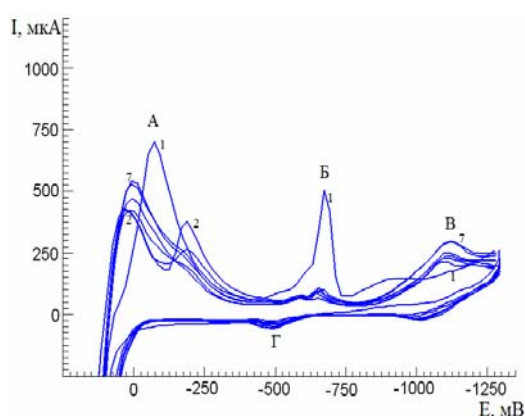


Рис. 7. Циклические вольтамперные кривые на латунном электроде в растворе 0,3 М Na_2SO_4 + $8,5 \cdot 10^{-3}$ М НТФ на обновленной поверхности электрода (кривая 1) и без ее обновления (кривые 2-7) в интервале потенциалов от 0,5 до – 1,3 В

При снятии вольтамперных кривых на обновленной поверхности латунного электрода (кривая 1) в исследуемом растворе наблюдается два четко выраженных максимума (А) и (Б). В том случае, когда поверхность электрода не подвергается обновлению вместо максимума (А) на вольтамперных кривых появляются два максимума при $E_1 \approx 0,05$ В и $E_2 \approx -0,2$ В. В этих же условиях величина тока максимума (Б) существенно уменьшается без видимого изменения потенциала, тогда как для пологого максимума (В) величина тока увеличивается со смещением потенциала в область более положительных значений. На анодных вольтамперных кривых величина тока максимума (Г) и значение его потенциала изменяются незначительно. Последующее циклирование латунного электрода (рис.7, кривые 2 -7) в основном сказывается на кривых в области потенциалов максимума (А). Согласно рис. 7 (кривая 2) максимум при $E_1 = 0,05$ В увеличивается, смещаясь в область более отрицательных потенциалов, тогда как максимум с потенциалом $E_2 \approx -0,2$ В практически исчезает. С

ростом числа циклов (рис.7, кривые 3-7) величина тока и потенциал небольшого максимума (Б) практически не меняется, совпадая максимумом на кривой 2. Незначительное увеличение тока в процессе циклирования имеет место в области потенциалов пологого максимума (В).

Особый интерес представляют вольтамперные кривые полученных для электродов, материал которых входит в составную часть сплава. В этой связи нами получены циклические вольтамперные кривые на медном электроде в растворе 0,3 М Na₂SO₄ + 8,5·10⁻³ М НТФ в интервале потенциалов от + 0,5 до - 1,3 В (рис. 8).

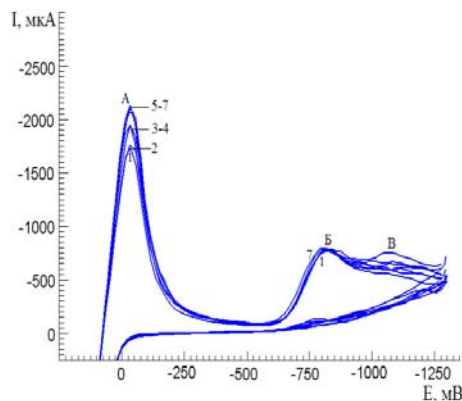


Рис. 8. Циклические вольтамперные кривые на медном электроде в растворе 0,3 М Na₂SO₄ + 8,5·10⁻³ М НТФ на обновленной поверхности электрода (кривая 1) и без ее обновления (кривая 2-7) в интервале потенциалов от 0,5 до - 1,3 В

Как следует из сопоставления рис. 7 и 8 существенное отличие циклических вольтамперных кривых, полученных на латунном и медном электродах в исследуемых растворах в большей мере проявляется на катодной части вольтамперных кривых. Так, в отличие от латунного электрода на медном электроде не наблюдается существенной трансформации максимумов (А) и (Б) в процессе циклирования. Основной причиной наблюдаемого отличия в поведении медного и латунного электродов является разная электрохимическая активность, как продуктов ионизации этих электродов, так и продуктов их катодного восстановления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дятлова Н.М., Тёмкина В.Я. Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. Москва: Химия, 1988. 539 с.
2. Кузнецов Ю.И., Исаев В.А. О влиянии фосфонатов на коррозию латуни в жесткой воде // Ж.П.Х. 1987. Т. 60. № 12. С. 2645-2648.

В.Н. Стацюк, Л.А. Фогель, Ж.Ж. Тилеберген, О. Ахмет

ЛАТУНДЫ ЖӘНЕ МЫС ЭЛЕКТРОДТАРЫНДАҒЫ ЭЛЕКТРОДТЫ РЕАКЦИЯЛАРЫНА НИТРИЛТРИМЕТИЛЕНФОСФЕН ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ ӘСЕРІ

Мақалада нитрилметил қышқылының (НТФ) әртүрлі концентрациясымен, натрий сульфат ерітіндісіндегі латунды және мыс электродтарында жүретін электродты процестердің тәжірибелік мәліметтері көрсетілген. Латунды және мыс электродтарында анодты реакциялардың әртүрлі электрохимиялық белсенділігі анықталды.

V.N. Statsjuk, L.A. Fogel, G.G. Tilepbergen, O. Ahmet

INFLUENCE OF NITRILTRIMETILENPHOSPHONIC ACID ON ELECTRODE REACTIONS OF BRASS AND COPPER ELECTRODES

In article experimental data of the electrode processes on brass and copper electrodes in a solution of sodium sulphate with different concentration of nitriltrimetilenphosphonic acid (НТФ) are presented. Various electrochemical activity of anode reactions products on copper and brass electrodes are established.

Ә.Б. БАЕШОВ, М.Т. САРБАЕВА, Г.Т. САРБАЕВА

ҮШ ФАЗАЛЫ АЙНЫМАЛЫ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН ТЕМІР ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ АЗОТ ҚЫШҚЫЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ҚАСИЕТІ

Д.В. Сокольский атындағы органикалық
катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан

Үш фазалы жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған темір электродтарының азот қышқылы ерітіндісінде еріп, темір (III) нитраты түзілетіндігі көрсетілген. Белгілі бір жағдайларда темір нитратының түзілуінің ток бойынша шығымы 100%-дан асатындығы анықталған.

Бұл жұмыс темірдің электрохимиялық қасиетін жиілігі 50 Гц өндірістік үш фазалы айнымалы ток қатысында қышқыл орта – азот қышқылы ерітіндісінде поляризациялау арқылы оның қосылысын синтездеуге арналған /1-5/. Темір электродының сулы орталардағы электрохимиялық қасиеті өте көп зерттелген, дегенмен барлық уақытта бір-біріне сәйкес келетін нәтижелер алу мүмкін бола бермейді. Жүргізілген зерттеу жұмыстарының басым көбі темір коагулянттарын алуға арналған /1-3/. Еңбекте темірдің электрохимиялық қасиеті сулы ерітінділерде айнымалы ток қатысында зерттелген және зерттеу нәтижесінде темірдің екі және үш валентті қосылыстарын алуға болатындығы анықталған.

Темірдің бейорганикалық қосылыстарын синтездеу мақсатында үш фазалы айнымалы токпен азот қышқылының ерітіндісінде темірді поляризациялаған кезде алынған эксперимент нәтижелері электролиз процесін түсіндіруге және темірдің әртүрлі қосылыстарын осы әдіспен синтездеуге болатынын көрсетіп отыр. Осыған орай электролиздің стационарлы емес режимінде поляризацияланған металдың еру процесіне айнымалы ток тығыздығының, электролит концентрациясының ерітінді температурасының, электролиз ұзақтығының әсерлері қарастырылды.

Алдын ала жүргізген тәжірибелер темірді азот қышқылы ерітіндісінде өндірістік айнымалы токпен поляризациялағанда, темір (III) нитратының түзілетіндігін көрсетті.

Бөлме температурасында темір концентрлі азот қышқылдарымен әрекеттеспейді, пассивтеледі, бірақ қайнау температураларында нитрозды газдарын (көп жағдайда NO₂) бөле отырып, ерітіндіге өтіп темір (III) нитраты түзіледі. Жоғары температурада күкірт қышқылы темірмен әрекеттесіп, үш валентті металл сульфатын түзеді:



Кездесетін осындай қиындықтарға байланысты, химиялық синтезді электрохимиялық синтезбен алмастыру қажеттігі туындайды.

Темірдің екі валентті иондар түзе еру реакциясының стандартты электродтық потенциалы ($E^0 = -0,44\text{В}$) теріс мәнге ие болғанымен, оның бетінде атмосфералық жағдайда түзілетін тотықтық қабат, металды суда еруден сақтайды, ал қышқылдарда, мысалы, тұз қышқылында темір біршама жақсы ериді:



Қышқыл ерітінділерінде жоғарғы ток тығыздықтарында темірдің анодтық тотығу кезінде негізінен жүретін процесс – металл бетінде тотықтық қабаттың түзілуі.

Үш темір электродтарын қышқыл ортада айнымалы токпен поляризациялағанда анодтық жартылай периодта темір электроды (2) және (3) реакциялары бойынша ери алады:

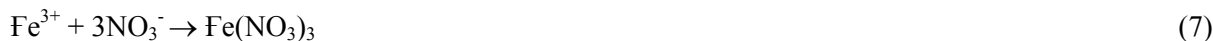


Темірдің қышқыл ортада электрохимиялық реакция бойынша еруі диффузиялық режимде өтетіні белгілі.

Айнымалы токтың катодтық жартылай периодында темір электродтарының бетінде сутегінің бөліну және нитрат-иондарының тотықсыздану реакциялары жүреді:



Ерітінді көлемінде түзілген темір (III) иондары нитрат-иондарымен әрекеттесіп, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ түзеді:



Азот қышқылы ерітіндісінде темірдің қарқынды еріп, сарғыш түсті $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ тұзы түзілетіндігі темірдің электрохимиялық еру процесіне, нитрат-иондарының активті әсер етуімен түсіндіріледі.

Темірдің үш валентті ион күйінде еруіне қарамастан, электрод бетінде тотықтық пленканың да түзілуі мүмкін.

Электросинтез процесі сыйымдылығы 300-400 мл электролизерде ерітіндіні араластырусыз жүргізілді. Электролит ретінде азот қышқылының ерітіндісі (0,05 моль/л) қолданылды. Электродтар 99,98% темір пластиналарынан дайындалды. Үш фазалы айнымалы ток өндіріс тізбегінен үш фазалы трансформатор арқылы алынды. Темір электродтарының салмақтарының өзгеруіне қарап, айнымалы токтың анод жартылай периоды бойынша темірдің еруінің ток бойынша шығымы есептелінді.

Электролиз кезінде түзілген темір (III) иондарының ток бойынша шығымы электролизге дейінгі және электролизден кейінгі электрод салмағының айырымы бойынша есептелді.

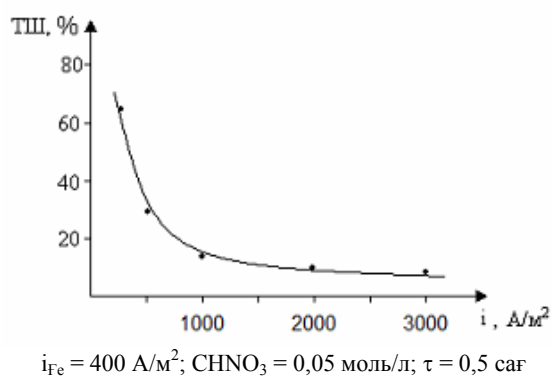
Темірдің айнымалы ток кезіндегі қышқыл ортадағы электрохимиялық еруі темір электродтарына берілген ток тығыздығына тәуелді 400-3000 A/m^2 аралығында зерттелінді (1-сурет). Темір электродтарындағы ток тығыздығының артуына сәйкес, бастапқыда темір (III) иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы төмендейді. Ток тығыздығының артуымен темір электродының (2) және (3) реакциялары бойынша еруі нашарлайды. Темір (III) нитратының ток бойынша шығымының төмендеуін, жоғары ток тығыздықтарында электрод бетінде тотықтық қабаттың түзілу жылдамдығының артуымен және қосымша реакциялардың жүруімен түсіндіруге болады.

2-суретте темір (III) иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына ерітінді концентрациясының әсері берілген. Электролиз кезінде азот қышқылы ерітіндісінің концентрациясы 0,05-3,0 моль/л дейін өзгертілді.

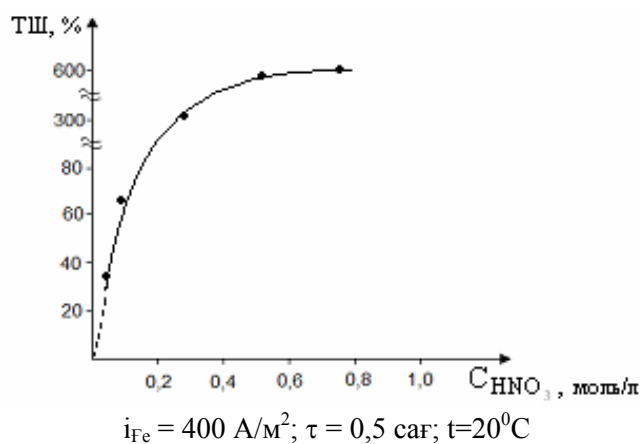
Азот қышқылы концентрациясының артуымен темір (III) иондарының түзілуінің ток бойынша шығымы артады. Бұл күшті тотықтырғыш болып табылатын азот қышқылының табиғатымен түсіндіріледі. ТШ-ның 100%-дан көп артып кетуі темірдің қосымша химиялық жолмен еритіндігін көрсетеді:



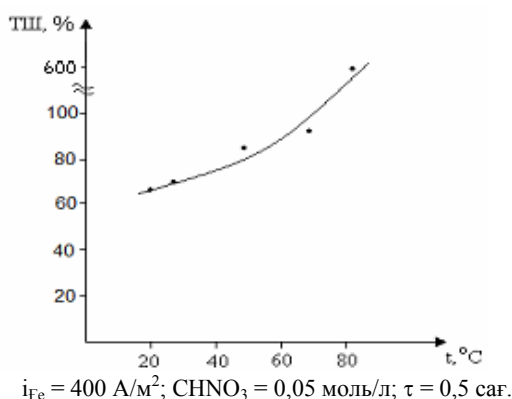
Темір электродының қышқыл ортадағы электрохимиялық қасиетіне электролит температурасының әсері 20-80 °С аралығында зерттелінді. Температураның жоғарылауы темірдің еруінің ток бойынша шығымын арттырады. Жоғары температура темір беті тотықтық пленкадан толық арылып, темірдің электрохимиялық еруімен қатар химиялық еру жылдамдығы да артады (3- сурет).



1-сурет. Темір (III) ионының түзілуінің ток бойынша шығымына үш фазалы айнымалы ток тығыздығының әсері

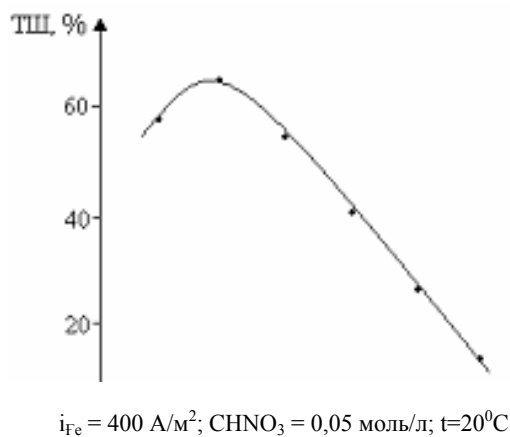


2-сурет. Темірдің еруінің ток бойынша шығымына азот қышқылы концентрациясының әсері



3-сурет. Темір (III) иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына электролит температурасының әсері

Темір электродының еруінің ток бойынша шығымына электролиз уақытының әсері 0,25-1,5 сағат аралығында жүргізілді (4-сурет). Электролиз уақытының артуымен ток бойынша шығымның төмендеуін ерітіндідегі нитрат-иондарының концентрациясының біртіндеп азаюымен түсіндіруге болады. Сондай-ақ бұл құбылысты уақыт өте темір электродының беті $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ қабатымен қапталып пассивтелуімен байланысты болуы мүмкін.



4-сурет. Темір (III) иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына электролиз уақытының әсері:

Қорытындылай келе, темір электродының үш фазалы айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеті қышқыл орта – азот қышқылы ерітіндісінде зерттеліп, электролиз өнімі ретінде темір (III) нитраты түзілетіндігі анықталды.

ӘДЕБИЕТ

1. Краснобородько И.Г., Светашева Е.С. Электрохимическая очистка сточных вод. Л.: ЛИСИ, 1978, с. 89.
2. Баешов А., Сарбаева Г.Т., Баева К., Башова А.К. Способ получения хлорида железа (II). Предварительный патент РК № 18325 от 26.06.2007. Опубл.в бюлл № 3 15.03.2008
3. Баешов А., Андамасов Р.С., Галиева А.С и др. Формирование гидроксида железа (II) при поляризации переменным током. Комплексное использование минерального сырья. N.5, 1993, с. 86.
4. Баешов А., Егинбаева А., Башова А.К. Об образовании гидроксида железа при поляризации железных электродов переменным током в хлоридном растворе. Вестник КазГУ им. аль-Фараби, 2002, № 3 (27), с. 99-102.
5. Баешов А., Егинбаева А., Башова А.К. Исследование электрохимических процессов на железных электродах при поляризации переменным током в солянокислой среде. Наука и образование южного Казахстана, 2001, №25, с. 190-192.

LITERATURE

1. Krasnoborodko I.G., Svetasheva E.S. *Lisi*, 1978, 89 (in Russ).
2. Bayeshov A., Sarbaeva G.T., Baetova K., Bayeshova A.K. *Patent application RK №18325 26.06.2007. Published in bulletin №3 15.03.2008* (in Russ).
3. Bayeshov A., Andamasov R.S., Galieva A.S. *Kompleksnoe ispolzovanie mineralnogo syrya*, №5, 1993. 86. (in Russ).
4. Bayeshov A., Eginbaeva A., Bayeshova A.K. *Vestnik Kaz GU by the name of Al-Farabi* 2002, №3 (27), 99-102. (in Russ).
5. Bayeshov A., Eginbaeva A., Bayeshova A.K. *Nauka I obrazovanie yuzhnogo Kazakhstana*, 2001, №25, 190-192. (in Russ).

A.B. Bayeshov, M.T. Sarbaeva, G.T. Sarbaeva

ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В АЗОТНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТРЕХФАЗНЫМ ТОКОМ

Показано, что при поляризации железных электродов в азотнокислом растворе промышленным трехфазным током в растворе формируется нитрат железа. Установлено, что в определенных условиях кажущийся выход по току образования нитрата железа превышает 100%.

A.B. Bayeshov, M.T. Sarbayeva, G.T. Sarbayeva

BEHAVIORS OF IRON IN NITRIC ACID SOLUTION DURING POLARIZATION BY AN ALTERNATING THREE-PHASE CURRENT

It is shown that during polarization of ferrous electrodes in nitric acid solution with an industrial three-phase current the formation of iron nitrate takes place. It was found that in certain conditions the yield on current for iron nitrate formation exceeds 100%.

Ә.Қ. МОЛДАБАЕВ, Ж.С. КЕРІМБЕК

КӨМІРДІ ГИДРОГЕНДЕУ ПРОЦЕСІНІҢ КИНЕТИКАЛЫҚ МОДЕЛІ

Қазақ ұлттық аграрлық университеті, Алматы қаласы

Көмірді гидрогендеу процесінің кинетикасын түсіндіру үшін математикалық модельдеу арқылы қыздыру және изотермиялық сатыларға сәйкес келетін төрт реакцияның жылдамдық тұрақтысы анықталып, изотермиялық сатыда әрекеттеспеген көмірдің салмақтық үлесі кинетикалық сипаттау арқылы айқындалды.

Көмір ХХІ ғасыр пайдалы қазбаларының ішіндегі қоры өте көп болғандықтан негізгі энергия көзі болып табылады. Оны тиімді пайдаланса қоршаған ортаға зияны болмайды. Дамыған елдерде синтетикалық сұйық өнімдер (ССӨ) алу мақсатында көмірді деструктивті гидрогендеу мәселесімен 80 жылдан астам уақыт айналысып келеді.

Қазақстан кен орындары көмірлерін гидрогендеудің тиімді технологияларын жасау мақсатында зерттеулер жүргізілуде. Көмірді гидрогендеу процесінде кинетикалық заңдарды ашудың маңызы зор, оның себебі көмірдің органикалық массасының өзгеру механизмін зерттеу мен гидрогендеу процесін жүргізудің оңтайлы жағдайларын таңдау.

Бұл жұмыста көмірдің көп бөлігі қыздыру сатысында конверсияға ұшырайтындықтан, осы сатыдағы көмірді гидрогендеу кинетикасына талдау жүргізілді [1,3]. Қыздыру сатысындағы көмірді сұйылту реакциясының бастапқы температурасы 370 °С болғаны анықталды. Изотермиялық емес сатылардағы температура аралығы 370-430 °С, ал изотермиялық саты температурасы 430 °С болды.

1-2-кестелер гидрогендеу процесіндегі қыздыру және изотермиялық сатыларындағы өнім шығымдарын көрсетеді.

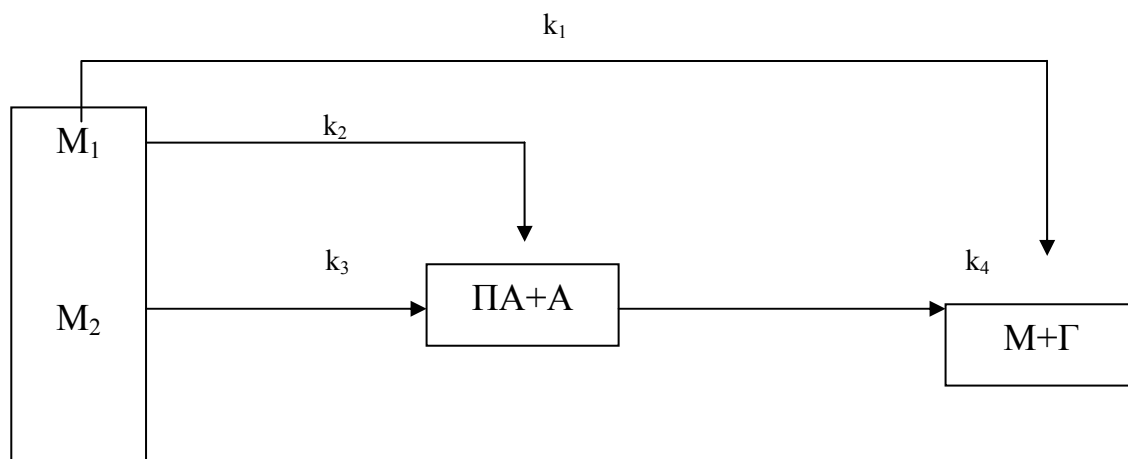
1-кесте. Қыздыру сатысындағы Талдықөл көмірін сұйылтудың тәжірибелік нәтижелері

Уақыт (мин)	Температура (°C)	Газ (%)	Май (%)	Асфальтен (%)	Преасфальтен (%)	Айналу дәрежесі (%)
0	370	0,02	0	0,02	0	0,05
1,2	385	2,37	5,99	0,65	11,17	20,17
3,5	400	3,18	11,97	0	23,84	38,99
9,0	415	4,26	18,82	9,60	16,07	48,76
13,5	430	4,96	24,43	11,20	15,10	55,72

2-кесте. Изотермиялық сатыдағы Талдықөл көмірін сұйылтудың тәжірибелік нәтижелері

Уақыт (мин)	Температура (°C)	Газ (%)	Май (%)	Асфальтен (%)	Преасфальтен (%)	Айналу дәрежесі (%)
0	430	4,96	24,43	11,20	15,10	55,72
10	430	6,31	32,15	19,96	15,15	73,57
20	430	7,23	36,30	23,79	11,06	78,37
30	430	6,90	42,07	24,11	8,09	81,18
40	430	7,26	48,65	19,26	7,94	83,11
60	430	8,74	53,78	15,86	5,93	84,30
90	430	8,47	62,24	12,19	4,26	87,16

Барлық реакциялар тізбекті және қатарлас реакцияларға жатады және бірінші реттік қайтымсыз реакциялар ретінде қарастырылды (1-сурет). Бұл кинетикалық сызба-нұсқаға келесілер тән: 1) көмір үш бөлікке жіктелді, олар: реакциялық қабілетті бөлігі (M₁), нашар реакциялық қабілетті бөлігі (M₂), реакциялық қабілетті емес бөлігі (M₃).



1-сурет. Көмірді гидрогендеу процесінің кинетикалық сызба-нұсқасы

Көмірдің органикалық массасының құрамында бірқатар инертті фюзинит пен семифюзинит сияқты мацералдар болатындықтан жалпы айналу дәрежесі 100 %-дан төмен болады; 2) өнім ретінде келесілер алынды: қалдық, асфальтен (А) мен преасфальтен (АПА), май мен газ (М+Г); гидрогендеу процесінде түзілген су майдың құрамына енеді. Асфальтен мен преасфальтен есептеу процесін жеңілдету үшін бөлек өнім ретінде алынды және нәтижелер көрсеткендей, бұл процесс моделінің дұрыстығына әсер етпейді. Сонымен қатар газ шығымы төмен болғандықтан, ол маймен бірге бір бөлік ретінде алынды; 3) сутегі қысымының, бөлшектер өлшемінің, масса алмасудың және тағы басқа факторлардың әсері ескерілмеді. Реакция механизмі Талдықөл көмірін гидрогендеу реакциясының сипаттамасына және берілген процесс шарттарына (тұрақты қыздыру жылдамдығы, енгізілген катализатордың құрамы т.б.) негізделген [2]. 1-суретте көрсетілгендей, реакция механизмін түсіндіру үшін төрт реакцияның жылдамдық тұрақтысы анықталды. Олар көмірді гидрогендеу процесінің қыздыру және изотермиялық сатыларына сәйкес келеді.

Кинетикалық сызба-нұсқаға сәйкес келетін математикалық модельдеу арқылы матрицалық теңдеулер құрылып, есептеулерді арнаулы бағдарлама құрылған ЭЕМ (Pentium-IV) жүргіздік.

Көмірді гидрогендеу реакциялары әртүрлі сатыларда әркелкі және белсенділік энергиясы мен жылдамдық тұрақтылары да әртүрлі болып келеді. Процесс қыздыру сатысы 370 °С температурадан 430 °С температураға дейінгі аралықта жүргізілді, бүкіл сатыдағы жылдамдық тұрақтыларының өзгеру мәні үлкен емес, сондықтан қыздыру сатысында жылдамдық константасы тұрақты деп алынды. Жоғарыда келтірілген математикалық модельге сәйкес M_1 , M_2 , M_3 және жылдамдық тұрақтылары қыздыру және изотермиялық сатылар үшін сызықты емес тәуелділікте төмендеді. Зерттеу нәтижелері 3-кестеде келтірілген.

3-кесте. Талдықөл көмірін гидрогендеу процесінің кинетикалық параметрлері

Сатылары	Жылдамдық тұрақтысы, мин ⁻¹				Компоненттер, масс. %		
	k_1	k_2	k_3	k_4	M_1	M_2	M_3
Қыздыру	0,579	0,198	0,254	0,050	17,00	38,72	44,28
Изотермиялық	0,005	0,006	0,142	0,011	16,14	21,04	7,10

Қыздыру сатысы басталғанда конверсия дәрежесі мен май шығымы температураның артуымен қарқынды жоғарылайды және қыздыру сатысының соңғы температурасында (430 °С) конверсия дәрежесі мен май шығымы сәйкесінше 55,72 % және 24,43 % құрады. Бұл қарқынды процесс физикалық әсер мен химиялық реакция нәтижесінде жүреді. Физикалық әсерлерге көмір құрамындағы еритін фракцияны ыстық еріткішпен экстракциялау жатады. Температураның өсуімен АПА шығымы қыздыру сатысында және изотермиялық сатының соңғы кезеңінде төмендейді, ал (М+Г) шығымы екі сатыда да төмендейді. Осыдан шығатыны, көмірдің АПА-ға реакциясы төмен температурада да жүреді және АПА-ның (М+Г)-ға реакциясы үшін жоғарылау температура жақсы болады. Бұл екі сатылы әсер көмірді гидрогендеу процесінің артықшылығы болып келеді.

3-кестеде көрсетілгендей, қыздыру сатысының жылдамдық тұрақтылары әр реакция үшін изотермиялық сатыдағыдан үлкен болып келеді. Көмірді гидрогендеу процесі барысында әртүрлі реакциялар жүреді және екі саты үшін реакция түрі әркелкі болып келеді. Қыздыру сатысында молекуласының кіші өлшемімен және жоғары реакциялық қабілетімен ерекшеленетін қосылыстар қалыпты жағдайда крекинг пен гидрогендеу процестеріне ұшырайды, сондықтан олардың жылдамдығы жоғары болады. Изотермиялық сатыда үш өлшемді күрделі көмір құрылымы босаңқы болып, реакция жылдамдығы төмен болады.

Реакциялық қабілетті және нашар реакциялық қабілетті бөліктердің қатынасы M_1/M_2 , қыздыру және изотермиялық сатылары үшін сәйкесінше 0,44 және 0,77. Яғни M_2 көмірді тура гидрогендеу процесінің басында негізгі реакциялық бөлік болып келеді де, реакция барысында M_2 үлесі төмендейді. Температураның артуы көмірдің майға айналу реакциясын жылдамдатады.

ӘДЕБИЕТ

1. *Cronauer Donald C, Jewell Douglas M, Shah Yatish T, Vodi Rajiv J.* Mechanism and kinetics of selected hydrogen transfer reaction typical of coal liquefaction. *Ind Eng Chem Fundam* 1979;18:153.
2. *Гагарин С. Г., Скрипченко Г. Д.* Современные представления о химической структуре углей // ХТТ. – 1986. - № 3. – 14.
3. *Francesco Gioia, Fabio Murena.* Kinetics of hydrogen donation in the liquefaction of coal. *Ind Eng Chem Res* 1988;27:1978.

А.К. Молдабаев, Ж.С. Керімбек

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ УГЛЯ

Для объяснения кинетики процесса гидрогенизации угля с использованием математического моделирования определены константы скорости четырех реакций, соответствующих изотермическим ступеням, кинетически охарактеризована массовая доля непрореагировавшего угля.

А.К. Moldabaev, Zh.S. Kerimbek

KINETIC MODEL OF PROCESS HUDROGENIZATION OF COAL

For interpretation the kinetic model of process hudsonization of the coal with using mathematic modelerizing defined constants of velocity for the four reaction respective to the isothermic degrees, kinetical qualified the mass part of coal.

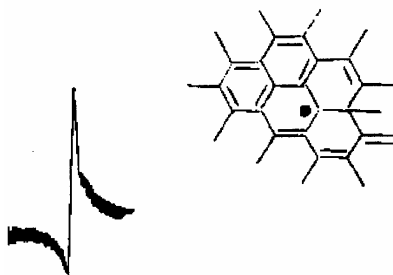
ҚҰРАМЫНДА БІР НЕМЕСЕ БІРНЕШЕ ЭКВИВАЛЕНТ ПРОТОНДАРЫ БАР ОРГАНИКАЛЫҚ ЕРКІН РАДИКАЛДАРДЫҢ ЖӘНЕ АНИОН РАДИКАЛДАРДЫҢ ЭПР-СПЕКТРЛЕРІН ЗЕРТТЕУ (ОҚУ-ҒЫЛЫМИ ТӘЖІРИБЕ)

Х.Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті

Соңғы жылдары еліміздің жоғары оқу орындарының «Химиялық зерттеудің физикалық әдістері» пәні бағдарламасында зертханалық практикум үшін электромагниттік толқындар шкаласының барлық бөлігі бойынша жұмыс жасайтын приборлармен қатар радиотолқындар бөлігінде жұмыс істейтін электрондық парамагниттік резонанс (ЭПР) құралының үлесі артып келеді [1-3].

Енді жұптаспаған электрон бір, екі немесе одан да көп эквивалент протондармен магниттік әсерлесу жайын қарастырайық.

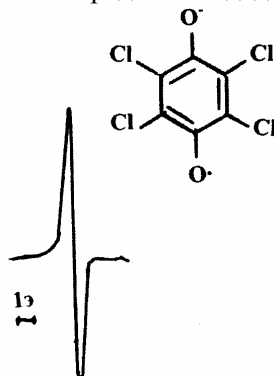
Егер де парамагнетик зат құрамындағы дара электрон оның бөлшегі құрамындағы атом ядроларының магниттік моментімен әрекеттеспесе, онда олардың ЭПР спектрі жалғыз сызық түрінде болады. Бұған жақсы мысал: ол ең алғаш 1956 жылы И.Гарифьянов пен Б.Козыревтің мұнайдағы парамагниттік резонансты ашуы. Бұлар алған ЭПР спектрдегі жалғыз сызық (1-сурет), ол мұнай құрамында кездесетін, өте орнықты асфальтендік құрылымды, жалғыз электроны бар еркін радикалдың ($R\cdot$) сызығы [4]. Бұл суретте құрамында асфальтені бар мұнайларға ғана тән осы еркін радикалдың құрылысы көрсетілген, мұнда оның жалғыз электронын бір-біріне жабысқан бензол сақиналары құрамына кіретін ^{12}C -көміртегі атомы ядролары қоршап тұр, ал олардың ядролар спині $I_C=0$ тең, олай болса, көміртегі атомы ядросының магниттік қасиеті жоқ, демек, электрон олармен әрекеттеспейді. Бұндай радикалы бар мұнай спектрі тек жалғыз сызықтан тұрады.



1-сурет. Бавлинск мұнайындағы (Татарстан) электрондық парамагниттік резонанс.

Бұл мұнайдың ЭПР спектріндегі жалғыз сызық, ол асфальтендік құрылымы бар еркін радикалға ($R\cdot$) ғана тән

Мұндай жағдай тетрахлорсемихинон ион радикалында болады (2-сурет).

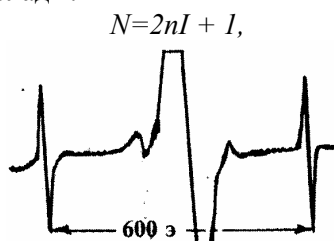


2-сурет. Тетрахлорсемихинон анион-радикалының ЭПР-спектрі.

Бұнда ^{16}O , ^{35}Cl , ^{12}C ядроларының спиндері 0-ге тең. Олармен дара электрон магниттік әсерлеспейді, сондықтан спектрде дара электронның жалғыз сызығы байқалады.

Дара электронның бір протонмен әсерлесуі.

Енді құрылысы қарапайым сутегі атомын қарастырсақ, оның жалғыз электроны сыртқы өріспен әрекеттесіп ғана қоймайды, ол оның ядросымен де әрекеттеседі, осының нәтижесінде біз оның ЭПР спектрінде 2 сызықты көреміз, басқаша айтқанда, жалғыз электронның бір сызығы нәзік әрекеттесу нәтижесінде 2 сызыққа ыдырайды (3-сурет) [5]. ЭПР спектріндегі сызық санын мынадай жай өрнекпен оңай есептеуге болады:



3-сурет. Рентген сәулесімен сәулелендірілген адам тісіндегі сутегі атомының ЭПР спектрі (Т.Коле, 1963)

Мұндағы n – ядро саны, I – оның спині. Сутегі атомы үшін $I_H = 1/2$, олай болса, $N=2$ -ге тең. Спектрдегі сызықтар саны, олардың бір-бірінен арақашықтығы ядролар табиғатына байланысты. Сызықтар арасындағы қашықтық нәзік әсерлесу коэффициенті деп аталады: $a_n = 600\text{э}$.

Ал бірнеше эквивалент ядролар болған жайда пайда болатын сызықтар қарқындылықтары (интенсивтілігі) әртүрлі. Жалпы түрде алғанда жұптаспаған электрон n эквивалент ядролармен нәзік әсерлескенде, олардың салыстырмалы қарқындылығы $(1+X)^n$ функциясын Ньютон биномы бойынша жіктегендегі коэффициенттері Паскаль үшбұрышының элементтеріне сәйкес келеді:

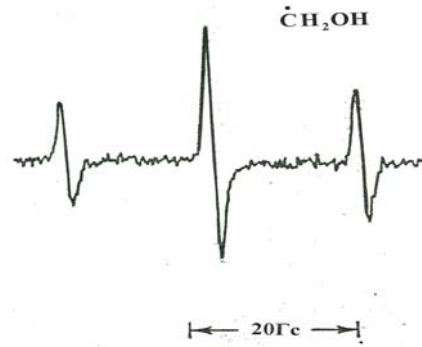
										n
					1					0
				1	1					1
			1	2	1					2
		1	3	3	1					3
	1	4	6	4	1					4
	1	5	10	10	5	1				5
	1	6	15	20	15	6	1			6
	1	7	21	35	35	21	7	1		7
	1	8	28	56	70	56	28	8	1	8

Мұндағы n – эквивалентті протондар саны және ол бүтін сандарды қабылдайды: $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$

Бұл схема Паскаль үшбұрышы деп аталады.

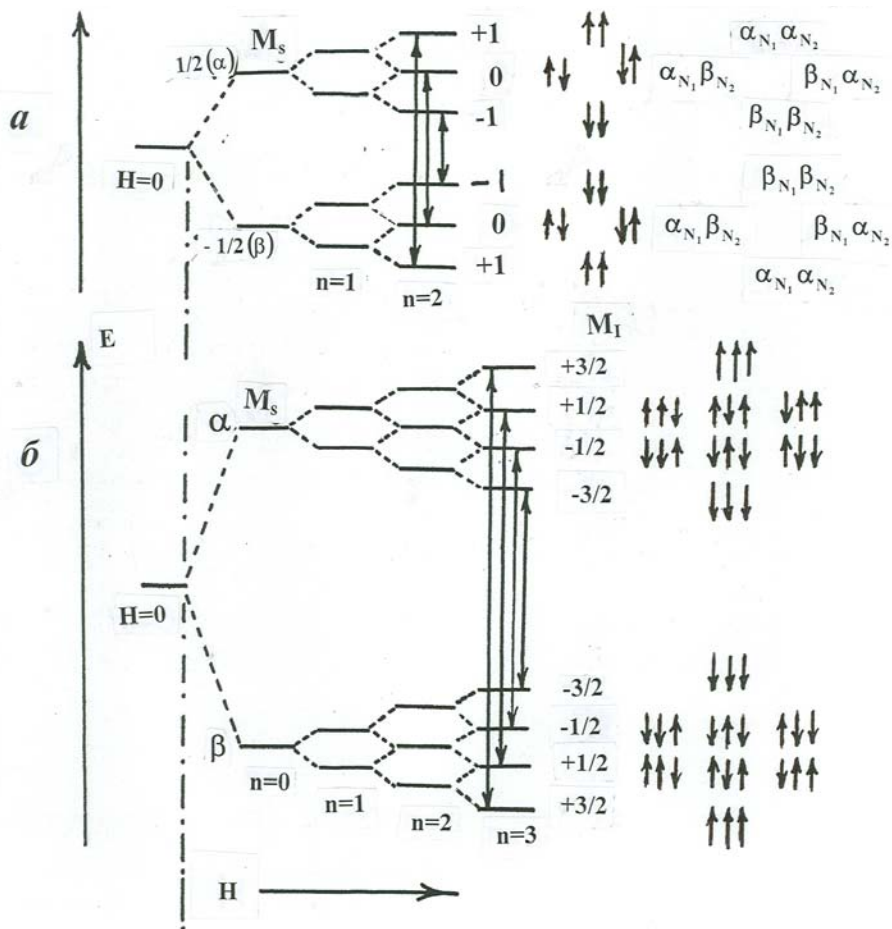
Екі эквивалент протонның $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ еркін радикалындағы дара электронмен әсері

4-суретте құрамында екі эквивалентті сутек ядросы бар метил спирті радикалының ЭПР спектрі көрсетілген [6]. Жұптаспаған электрон осы екі сутек протонымен нәзік әсерлесу нәтижесінде оның резонанс сызығы жоғарыда келтірілген Паскаль үшбұрышы бойынша қарқындылықтары 1:2:1 болатын үш сызыққа ыдырайды. Аса нәзік әсерлесу (АНӨ) тұрақтысы $a_n = 17,7$ Гс тең екендігін тәжірибелік ЭПР спектрден оңай анықтауға болады. Айта кетер жай бұл радикалдың құрамына кіретін ^{16}O және ^{12}C ядроларының спиндері нөлге тең болғандықтан дара электрон олармен магниттік өте нәзік әсерлесуге түспейді, ал ОН тобындағы 1 протон дара электрон тығыздығы толық локалданып тұрған көміртегі атомынан қашықтау орналасқандықтан бұл еркін радикалдың өмір сүру жағдайында, оның әрбір резонансты сызықты екіге жіктеуі айқын байқалмайды.



4-сурет. $\dot{C}H_2OH$ радикалының $pH=1,03$ кезіндегі ЭПР спектрі. Бұл жағдайда ОН тобындағы сутек протонынан нәзік жіңішке ыдырау байқалмайды

Е M_1 Ядроның спиндік күйлері



5-сурет. Дара электронның екі (а) және үш эквивалентті (б) протондармен әсерлесуі кезіндегі энергетикалық деңгейлері және өтулері

Бұл жайды теориялық жолмен дәлелдеуге де болады. Магнит өрісінде электронға екі әртүрлі спиндік күй сәйкес келеді:

$M_s = +\frac{1}{2}$, спин жоғары бағытталған \uparrow (α -спин күйі)

$M_s = -\frac{1}{2}$, спин төмен бағытталған \downarrow (β -спин күйі) (5a-сурет)

Екі эквивалент протонда дара электронмен әсерлесетіндіктен және олардың спиндері m_{I_1} және m_{I_2} болатындықтан $+\frac{1}{2}$ (α_N -ядро спині күйі) және $-\frac{1}{2}$ (β_N -ядро спині күйі) болады. Және айтар

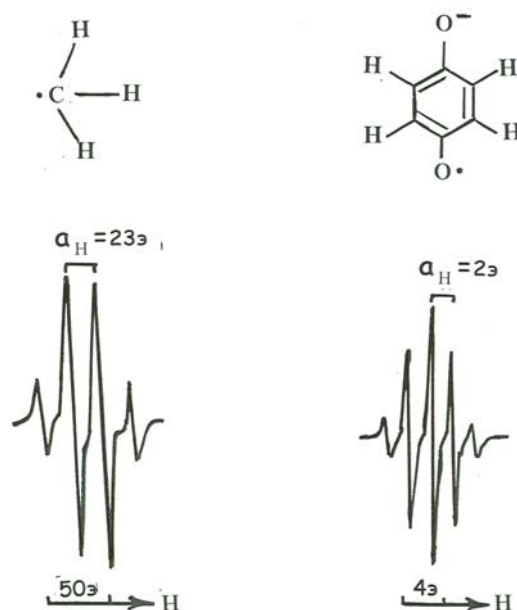
жай электрон заряды протон зарядына қарама-қарсы болады. Протондардың ядролық спиндерін магнит өрісі бағытында тұрғызсақ, онда 4 күйді аламыз, ал өтулер саны тандап алу ережесі бойынша үшеу болады

$$M_1 = m_{I_1} + m_{I_2} = +1; 0; -1$$

Ал мұндағы $M_1 = m_{I_1} + m_{I_2} = 0$ жайын екі әдіспен алуға болады: $+1/2 (\alpha_{N_1})$ және $-1/2 (\beta_{N_2})$, сонымен қатар $-1/2 (\beta_{N_1})$ және $+1/2 (\alpha_{N_2})$ (5а-сурет). Бұл орталық энергетикалық деңгей екі рет теңелгенін көрсетеді. Осындай жолмен алынған теориялық спектрде $2nI+1$ ережесіне сәйкес 1:2:1 қатынасындай болатын $\dot{C}H_2OH$ спектрін аламыз.

Дара электронның үш немесе төрт эквивалент протондармен әсерлесуі

6-суретте өте орнықсыз метил радикалының (а) және спиртті ерітіндіде орнықты п бензохинон анион-радикалының (б) ЭПР спектрлері көрсетілген. $2nI+1$ өрнегі негізінде метил радикалының ЭПР спектрінде дара электронның үш сутегі ядросы мен НӨ нәтижесінде оның жалғыз сызығы бір-бірінен бірдей қашықтықта орналасатын, ал қарқындылықтары Паскаль үшбұрышы бойынша 1:3:3:1 болатын төрт сызыққа [7], ал п бензохинон анион радикалында дара электронның сызығы осы электронның 4 эквивалентті сутегі протонымен әрекеттесуі нәтижесінде қарқындылықтары биноминалды заңға бағынатын (1:4:6:4:1) 5 сызыққа ыдырайды [8]. Метил радикалы үшін нәзік әрекеттесу тұрақтысы $a_H = 23$ эрстед, ал п бензохинон анион-радикалы үшін нәзік әрекеттесу тұрақтысы $a_H = 2$ эрстедке тең болады. Айтар жай: бұл екі қосылыста да олардың құрамына көміртегі атомдары, ал бензохинон анион-радикалы құрамына оттегі ядролары кіріп тұр, бірақ олардың ядроларының спиндері 0-ге тең, сондықтан дара электрон олармен әрекеттеспейді.

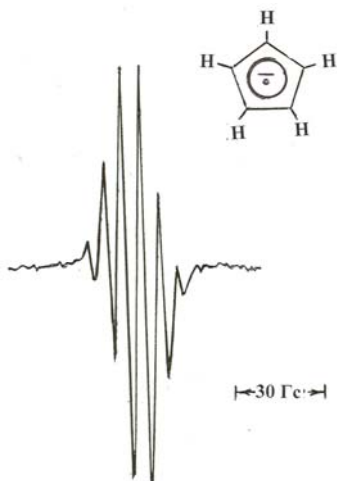


6-сурет. Метил радикалының (Т.Коле, 1958) және п-бензохинон анион-радикалының Б.Венкатараман, 1955) ЭПР спектрлері

Үш эквивалент протоны бар ($I = 1/2$) метил радикалында энергетикалық деңгей төрт деңгейге ажырап тұр (5б-сурет). Ішкі энергетикалық деңгейлер үш рет теңелгенін көрсетеді. Бұл теориялық спектр қарқындылықтары 1:3:3:1 тәжірибелік спектрге толық сәйкес келеді (6-сурет). Осындай теориялық спектрді келесі радикалдар үшін де тұрғызуға болады.

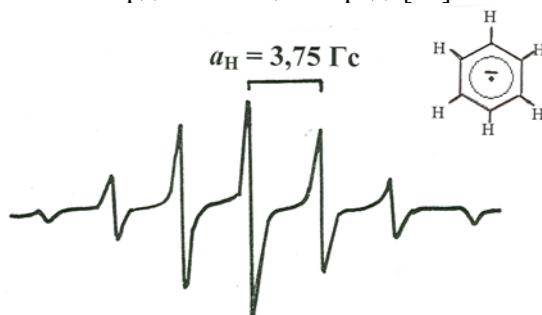
Дара электронның 5 және 6 эквивалент протондармен әсерлесуі

Сақиналы көмірсутектер ішінде барлық протондары эквивалент, ол циклопентадиенил радикалы. Бұл жағдайда нәзік әсерлесу тұрақтысы $a = 6,0$ Гс [9].



7-сурет. Циклопентадиенил радикалының ЭПР спектрі

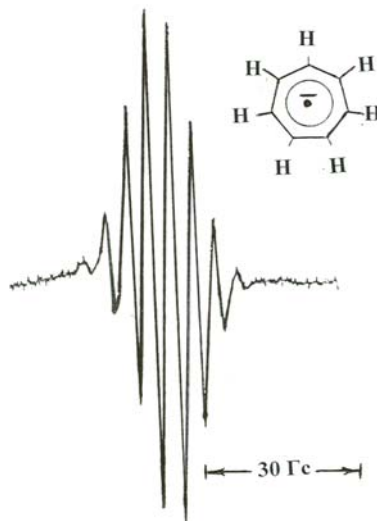
АЖҚ зерттеуде төмен температура орнықты болатын бензол анион-радикалының ЭПР-спектрі өте үлкен роль атқарды. Бензол анион-радикалында жұптаспаған электрон 6 эквивалент сутек протонымен нәзік әрекеттесіп ЭПР спектрде 7 сызықты береді [10].



8-сурет. Бензол анион-радикалының ЭПР спектрі

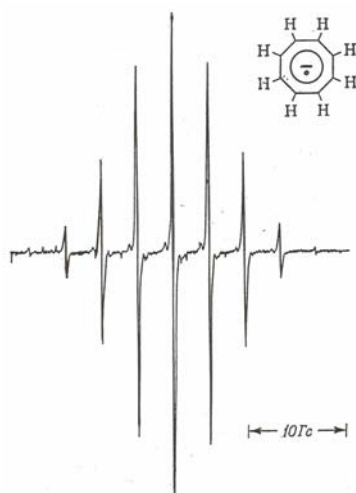
Жұптаспаған электронның 7 не 8 эквивалент протондармен әсерлесуі

Жұпталмаған электронның 7 эквивалент протонмен нәзік әсерлесу мысалына сызықтарының қарқындылықтарының салыстырмалы қатынасы 1:7:21:35:35:21:7:1 болатын циклогептатриенил радикалының октетті спектрін алуға болады [11] (9-сурет).



9-сурет. Циклогептатриенил радикалының октетті ЭПР спектрі

Сызықтарының қарқындылықтары 1:8:28:56:70:56:28:8:1 (10-сурет) циклооктатетраен анион-радикалының ЭПР спектрі бұндағы 8 протонның бір-бірімен эквивалент екенін көрсетеді. Басқа да мәліметтерге сәйкесті бұл спектр анион-радикалдың жазық құрылымын айқын дәлелдеді, ал керісінше анион-радикалдың бейтарап молекуласы жазық емес құрылымға ие болды. АЖҚ тұрақтысы $a=3,21$ Гс [12].



10-сурет. Циклооктатетраен анион-радикалының ЭПР спектрі

ӘДЕБИЕТ

1. Құспанова Б., Қалауова А., Насиров Р. Электрондық парамагниттік резонанс құбылысы және оның қолданылуы // Изденіс. 2001. №6. Б.46-49
2. Құспанова Б., Қалауова А., Насиров Р. Мұнай саласы мамандықтары студенттерін химия пәні бойынша оқулықтармен, ғылыми және мәліметші кітаптармен дербес жұмыс істеуге үйрету // Изденіс. 2002. №2. Б.203-208.
3. Насиров Р. О проведении элективного курса органической химии // Экологические системы и приборы. 2005. №9. С.81-82.
4. Гарифьянов Н.С., Козырев Б.М. Парамагнитный резонанс в антраците и других углеродистых веществах // Журнал exper. и теор. физики. – 1956. – №2. – С.255.
5. Cole T, Silver A.H. // Nature. 1963. v.200. P.700
6. Fischer H. // Mol. Phys. 1965. v.9. P.149.
7. Cole T., Pritchard H.O., Davidson N.R., Mc Connell H.M. // Mol Phys., 1958, V.1, p.406.
8. Venkataraman B., Segal B.G., Fraenkel G.K. // J. Chem. Phys., 1959, V.30, p.1006
9. Fessenden R.W., Ogawa S. // J. Am. Chem. Soc., 1964, V.86, p.3591.
10. Tuttle T.R., Weissman S.I. // J. Am. Chem. Soc., 1958, V.80, p.5342.
1. Vincow G., Morrell M.L., Volland W.V., Dauben H.J., Hunter F.R. // J. Am. Chem. Soc., 1965, V.87, p.3527.
2. Katz T.J., Strauss H.L. // J. Chem. Phys., 1960, V.32, p.1873.

Р. Насиров

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПР-СПЕКТРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ И АНИОН-РАДИКАЛОВ, ИМЕЮЩИХ В СВОЕМ СОСТАВЕ ОДИН ИЛИ НЕСКОЛЬКО ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ПРОТОНОВ

В данной работе вкратце рассматривается мультиплетная структура, возникающая в результате взаимодействия между неспаренным электроном и несколькими эквивалентными протонами.

МАЗМҰНЫ

<i>Туктин Б.Т., Шаповалова Л.Б., Омарова А.А., Комашко Л.И., Шаповалов А.А.</i> Модифицирленген құрамында цеолиті бар La-Zn-Mn/Al ₂ O ₃ катализаторында модельді н-алкандардың крекингі және өзгеріске ұшырауы.....	3
<i>Басымбаева Б.Б., Көбекова Ш.Н., Капралова В.И.</i> Модифицирленген алюмофосфатты сорбенттерді золь-гель әдіспен синтездеу үрдісінің ерекшеліктерін зерттеу.....	9
<i>Қозбағарова Г. А., Васильянова Л. С., Сайлыбаева М. Г.</i> Қазақстанның химия ғалымдарының зерттеушілік белсенділігін Web Of Science деректер қоры бойынша библиометриялық бағалау.....	12
<i>Фазылов С.Д., Нуркенов О.А., Аринова А.Е., Төлепбек И.С., Молдахметов З.М.</i> 4-аминобензальдегидінің синтезі мен химиялық түрлендірулері.....	21
<i>Фазылов С.Д., Нуркенов О.А., Сатпаева Ж.Б., Молдахметов З.М.</i> 2-амин-4-фенилтиазолдың синтезі мен химиялық түрлендірулері.....	25
<i>Фазылов С.Д., Нұхұлы А., Болдашевский А.В., Исабаева Г.М.</i> Микротолқынды белсендіру жағдайында 3-алкилтиопропионды қышқылдарын синтездеуді зерттеу.....	29
<i>Жұмағалиев С.Ж., Сағынаев А.Т., Серіков Т.П.</i> Адамандандардың кейбір 1-моноалмасқан туындыларының масс-спектрлері және фрагментация ерекшеліктері.....	33
<i>Дүйсенғалиев К.И., Серіков Т.П., Құлбатыров Д.Қ., Дүйсенғалиев А.К., Жұмағалиев С.Ж.</i> Теңіз ГӨЗ «дисульфидті майының» компоненттерін тиімді пайдалану мәселелері.....	40
<i>Айболова Г.Қ., Баешов А.Б., Баешова Ә.К., Түкібаева А.С., Төлешова Э.Ж., Мәдибекова М.</i> Нитрат-ионының сілтілі ортада мырыш электродында электрохимиялық тотықсыздануы.....	45
<i>Әуезханова Ә.С., Мұхамеджанова С.Г., Жармағамбетова А.К.</i> Жұмсақ жағдайда циклогексан мен н-октанды тотықтырудың бекітілген полимермодифицирленген кобальт катализаторлары.....	49
<i>Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Тілепберген Ж.Ж., Ахмет О.</i> Латунды және мыс электродтарындағы электродты реакцияларына нитрилтриметилден-фосфен қышқылының әсері.....	54
<i>Баешов Ә.Б., Сарбаева М.Т., Сарбаева Г.Т.</i> Үш фазалы айнымалы токпен поляризацияланған темір электродының азот қышқылы ерітіндісіндегі қасиеті.....	59
<i>Молдабаев Ә.Қ., Керімбек Ж.С.</i> Көмірді гидрогендеу процесінің кинетикалық моделі.....	63
<i>Насиров Р.</i> Құрамында бір немесе бірнеше эквивалент протондары бар органикалық еркін радикалдардың және анион радикалдардың ЭПР-спектрлерін зерттеу.....	66

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Туктин Б.Т., Шаповалова Л.Б., Омарова А.А., Комашко Л.И., Шаповалов А.А.</i> Крекинг и превращения модельных n-алканов на катализаторе $\text{La-Zn-Mn/Al}_2\text{O}_3 + \text{ZSM}$	3
<i>Басшибаева Б.Б., Кубекова Ш.Н., Капралова В.И.</i> Исследование особенностей синтеза золь-гель методом модифицированных алюмофосфатных сорбентов	9
<i>Козбагарова Г.А., Васильянова Л.С., Сайлыбаева М.Г.</i> Библиометрическая оценка исследовательской деятельности ученых-химиков Казахстана по Бд Web Of Science	12
<i>Фазылов С.Д., Нуркенов О.А., Аринова А.Е., Толепбек И.С., Мулдахметов З.М.</i> Синтез и химические превращения 4-аминобензальдегида	21
<i>Фазылов С.Д., Нуркенов О.А., Сатпаева Ж.Б., Мулдахметов З.М.</i> Синтез и некоторые химические превращения 2-амино-4-фенилтиазола.....	25
<i>Фазылов С.Д., Нухулы А., Болдашевский А.В., Исабаева Г.М.</i> Изучение синтеза 3-алкилтиопропионовых кислот в условиях микроволновой активации.....	29
<i>Жумагалиев С.Ж., Сагинаев А.Т., Сериков Т.П.</i> Масс-спектры и особенности фрагментации некоторых 1-монозамещенных производных адамантанов.....	33
<i>Дюсенгалиев К.И., Сериков Т.П., Кулбатыров Д.К., Дюсенгалиев А.К., Жумагалиев С.Ж.</i> Идентификация компонентов «дисульфидного масла» тенгизского ГПЗ физическими методами.....	40
<i>Айболова Г.К., Баешов А.Б., Баешова А.К., Тукибаева А.С., Тулешова Э., Мадиекова М.</i> Электрохимическое восстановление нитрат-ионов в щелочной среде на цинковом электроде	45
<i>Ауезханова А.С., Мухамеджанова С.Г., Жармагамбетова А.К.</i> Нанесенные полимермодифицированные кобальтовые катализаторы окисления углеводов в мягких условиях.....	49
<i>Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Тилепберген Ж.Ж., Ахмет О.</i> Влияние нитрилтриметиленфосфоновой кислоты на электродные реакции на латунном и медном электродах.....	54
<i>Баешов А.Б., Сарбаева М.Т., Сарбаева Г.Т.</i> Поведение железа в азотнокислом растворе при поляризации переменным трехфазным током.....	59
<i>Молдабаев А.К., Керимбек Ж.С.</i> Кинетическая модель процесса гидрогенизации угля.....	63
<i>Насиров Р.</i> Исследование ЭПР спектра органических и свободных радикалов и анион радикалов, имеющих в составе один или несколько эквивалентов протона.....	66

Редакторы: *Ж.М. Нургожина, М.С. Ахметова,*
Верстка *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 19.02.2012 г.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
4,6 п. л. Тираж 300. Заказ 1.

Национальная академия наук РК
050010, Алматы, ул. Шевченко, 28, т. 293-95-07, 272-13-18, 272-13-19