

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

I ISSN 2224-5286

# Х А Б А Р Л А Р Ы

---

---

## ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

## NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ  
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ  
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES  
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**1 (397)**

**ЯНВАРЬ – ФЕВРАЛЬ 2013 ж.  
ҚАҢТАР – АҚПАН 2013 г.  
JANUARY - FEBRUARY 2013**

1963 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН  
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1963 ГОДА  
PUBLISHED SINCE JANUARY 1962

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ  
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД  
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА  
АЛМАТЫ, НАН РК  
ALMATY, NAS RK

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 а 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 кандидаты **А.С. Жұмақанова** (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. Газалиев**, **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**,  
кандидат химических наук **А.С. Жумақанова** (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**,  
candidate of chemical sciences **A.S. Zhumakanova** (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: 3000 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г.Алматы, ул.Шевченко, 28, ком.218-220, тел. 272-13-19, 272-13-18 <http://akademiyanauk.kz/>

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*

УДК 541.13

М.Ж. ЖҰРЫНОВ, А.Ж. ЕРНАЗАРОВА, Ә. БАЕШОВ

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

## МЫС ИОНДАРЫНЫҢ ҚЫШҚЫЛДЫ ХЛОРИДТІ ЕРІТІНДІЛЕРДЕ КАТОДТА ТОТЫҚСЫЗДАНУЫ

### Аннотация

Мыс (II) хлориді ерітіндісінде, мыс (II) иондарының титан және мыс катодында тотықсыздану реакциялары зерттелді. Тотықсыздану механизмнің электрод материалына байланысты әртүрлі болатындығы көрсетілді. Эксперимент шарттарына байланысты электродта мыс тұнбасы немесе мыс ұнтақтарының түзілетіндігі анықталды.

**Кілт сөздер:** Мыс (II) хлориді, титан және мыс катоды, тотықсыздану реакциясы, электрод, электролиз.

**Ключевые слова:** хлорид меди (II), титановый и медный катоды, реакция восстановления, электрод, электролиз.

**Key words:** Copper chloride (II), titanium and copper cathodes, reduction reaction, electrode, electrolysis.

Соңғы жылдары гидрометаллургия, оның ішінде мысты бөліп алу және оның өте майда ұнтақтарын алу әдістерінің түсті металлургия саласында алатын орны ерекше болып отыр. Бүгінгі күнге дейін металл ұнтақтарын алу үшін қолданылып келе жатқан физикалық және физика-химиялық әдістер тиімді болмағандықтан, қарапайым және арзан электрохимиялық әдістерді жасау және оларды жан-жақты дамыту өте қажет. Осыған орай бұл жұмыстың мақсаты мыс (II) иондарының электрохимиялық катодта тотықсыздану заңдылықтарын анықтап, олардың нәтижелері негізінде металды бөліп алу және олардың ұнтақтарының түзілу мүмкіншіліктерін табу болып табылады.

Жоғарыда көрсетілген мақсатқа сәйкес, мыс (II) иондарының тотықсыздануының ток бойынша шығымына титан және мыс электродтарындағы ток тығыздығының, мыс (II) иондары және тұз қышқылы концентрациясының және электролиз уақытының әсері зерттелді.

1-суретте, мыс (II) иондарының металға дейін тотықсыздануының ток бойынша шығымына титан электродындағы ток тығыздығының әсері бейнеленген. Катодтағы ток тығыздығын 100-150 А/м<sup>2</sup>- ге дейін жоғарылатқанда, мыстың тотықсыздануының ток бойынша шығымы жоғарылайтынын байқауға болады. Одан жоғары ток тығыздығында мыс (II) иондары мыс ұнтақтарын түзе тотықсызданып, олардың түзілуінің ток бойынша шығымы төмендейді. Бұл жағдай, жоғары ток тығыздығында қосымша реакция болып табылатын сутегінің бөліну үлесінің жоғарылауымен түсіндіріледі. Әдебиеттегі мәліметтер бойынша бұндай нәтижелер М.И. Номберг [1] және А.В. Помосовтардың [2] зерттеу жұмыстарында күкірт қышқылы ерітінділерінде байқалған. Титан электродында мыс (II) иондарының катодты разрядталу реакциясы жүреді:



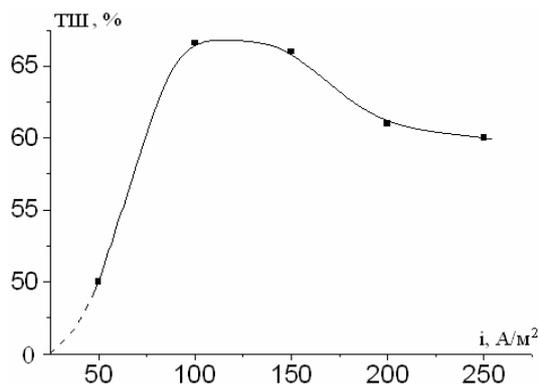
Сонымен қатар, жоғары ток тығыздықтарында катодта сутек иондарының разрядталу реакциясы орын алады:



Осы кезде анод қызметін атқарып жатқан мыс электродында оның бір және екі валентті мыс иондарын түзе тотығу реакциялары жүреді:



Әдебиеттерден белгілі, хлоридті ерітінділерде мыс (II) иондарының тотықсыздануы және мыс электродының тотығуы, бір валентті мыс иондарын түзе отырып сатылы түрде жүреді. [3]

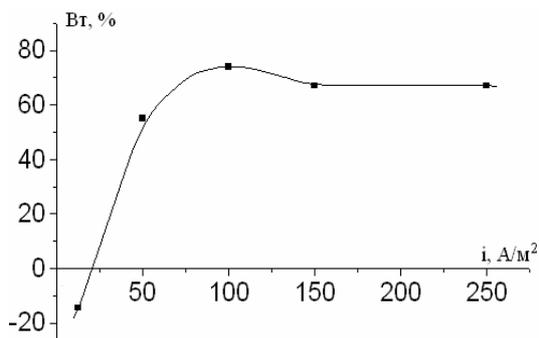


$\text{HCl} = 1,5 \text{ M}$ ;  $\text{Cu(II)} = 2,5 \text{ г/л}$ ;  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\tau = 0,5 \text{ сaғ}$

1 сурет – Титан электродындағы ток тығыздығының мыс (II) иондарының металға дейін тотықсыздануының ток бойынша шығымына әсері

Титан электродының орнына мыс катодын қолданғанда, төменгі токтың тығыздықтарында ( $12,5 \text{ A/m}^2$  және одан төмен ток тығыздықтарында) электрод салмағының өспей, керісінше кемитіндігін байқауға болады (2-сурет). Катодты поляризацияланған мыс электродының салмағы өсудің орнына ериді. Бұл құбылысты мақаланың кейінгі жағында түсіндіреміз.

Мыс электродындағы ток тығыздығы  $100 \text{ A/m}^2$ -ге дейін артқанда оның металға дейін тотықсыздануының ток шығымы мардымды артады, ал одан ары  $250 \text{ A/m}^2$ -ге дейін оның мәнінің төмендеу тенденциясы байқалады (2-сурет).



$\text{HCl} = 1,5 \text{ M}$ ;  $\text{Cu(II)} = 2,5 \text{ г/л}$ ;  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\tau = 0,5 \text{ сaғ}$ .

2 сурет – Мыс электродындағы ток тығыздығының мыс (II) иондары тотықсыздануының ток бойынша шығымына әсері

Катодта металл қаптамасын алу үшін электролиттегі металл иондарының мөлшері жеткілікті болуы қажет. 3-суретте катодта мыс тұнбасының түзілуіне, ерітіндідегі мыс (II) иондары концентрациясының әсері көрсетілген. Мыстың тотықсыздануының ток бойынша шығымы ерітіндідегі мыс (II) концентрациясын  $5 \text{ г/л}$ -ге дейін көтергенде, максимум мәніне жетіп  $78,5\%$  құрайды, ал одан жоғары концентрациясында күрт төмендейді.

Тұз қышқылы ерітіндісінде екі валентті мыс (II) иондары концентрацияларының  $5 \text{ г/л}$ -ден артуы, металдың түзілуінің ток бойынша шығымын төмендетеді. Бұл аномальды құбылыс, себебі металл иондарының ерітіндідегі концентрациясының өсуі, катодта түзілетін мыстың ток бойынша шығымын жоғарылатуы тиіс. Біздің зерттеулерімізде аномальды құбылыс болып көрінетін бұл ғылыми нәтижелерді былай түсіндіруге болады. Мыс (II) иондарының концентрациясы өскен сайын, электрод бетінде катодты бөлінген металл түріндегі мыс пен ерітіндідегі мыс (II) иондарының химиялық әрекеттесуі байқалады:

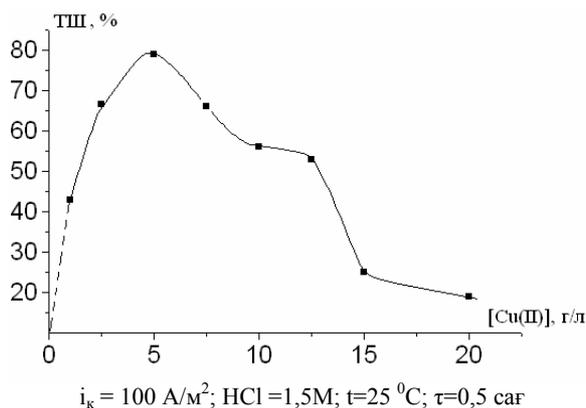


Көрсетілген реакция нәтижесінен мыс (II) иондарының ерітіндідегі концентрациясының өсуі, катодта түзілген мыстың қайта химиялық еруіне мүмкіншілік тудырады және ол өскен сайын мыстың еру жылдамдығы да артады.

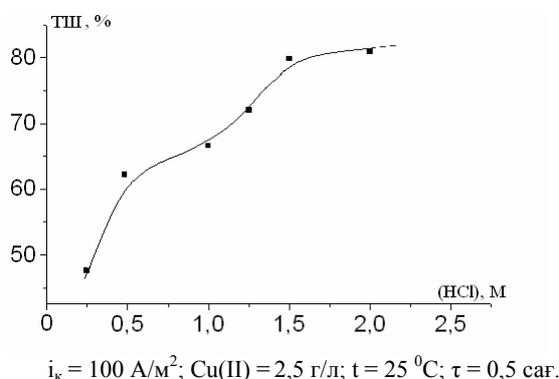
Мыс (II) иондарын электрохимиялық жолмен тотықсыздану үдерісіне тұз қышқылы концентрациясы да әсерін тигізеді. 4-суретте көрсетілгендей, тұз қышқылы концентрациясын 1,5-2,0 М-ге дейін жоғарылатқанда мыс түзілуінің ток бойынша шығымы өседі, ал одан жоғары концентрацияда тұрақталады. Әдеби деректерге сүйенетін болсақ, [4] тұз қышқылы ерітіндісінде оның әртүрлі хлоридті комплекстерінің түзілетіндігі белгілі:



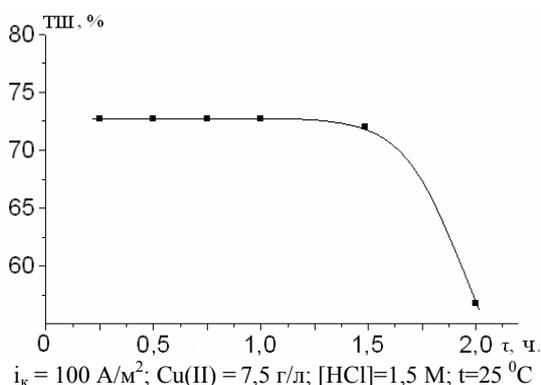
Сондықтан катодта түзілген мыстың, (5) диспропорция реакция негізінде химиялық жолмен қайта еруі азаяды.



3 сурет – Мыс (II) иондарының бастапқы концентрациясының оның металға дейін тотықсыздануының ток бойынша шығымына әсері



4 сурет – Тұз қышқылы концентрациясының мыс (II) иондарының металға дейін тотықсыздануының ток бойынша шығымына әсері



5 сурет – Мыс (II) иондарының тотықсыздануының ток бойынша шығымына электролиз ұзақтығының әсері

Мыстың катодта тотықсыздану үдерісіне 0,25-2,0 сағат аралығындағы уақыттың тәуелділігі зерттелді (5- сурет). Электролиз уақытын 1,5 сағатқа дейін жоғарылатқанда мыстың тотықсыздану үдерісінің ток бойынша шығымы шамамен 77 %-ға тең, ал уақытты одан әрі ұзарту ток бойынша шығымның күрт төмендеуіне алып келеді. Бұл құбылысты электролиз уақыты өскен сайын ерітіндідегі мыс (II) иондары концентрациясының төмендеуімен және сутегінің бөліну үлесінің жоғарылауымен түсіндіруге болады.

Қорыта айтқанда, эксперименттік мәліметтер тұз қышқылы ерітіндісінде, мыс және титан электродтарында катодты токпен поляризациялағанда, мыс (II) иондарының тотықсыздану ерекшеліктері анықталды. Тәжірибе шарттарына байланысты, электродтарда мыс ұнтағы немесе мыс тұнбалары түзілетіндігі көрсетілді.

#### ӘДЕБИЕТ

- 1 Номберг М.И. Производство медного порошка электролитическим способом – М: Metallurgy, 1971. С. 134.
- 2 Помосов А.В., Калугин В.Д. Влияние материала катода на электроосаждение порошкообразной меди // Журн. прикл. химии. 1963. № 367 Т 9. С. 1969-1973.
- 3 Астахов Р.К., Красиков Б.С. К вопросу об электрохимическом поведении меди в солянокислых электролитах. Ж. прикл. химии, 1971 №2, С.363-370.
- 4 Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. –М.: Высш.школа. С.1965. -334 .

#### REFERENCES

- 1 Nomberg M.I. *M: Metallurgy*, 1971, 134 (in Russ).
- 2 Pomosov A.V., Kalugin V.D. *Journal prikl. Chemiy*, 1963. 36, 9, 1969-1973 (in Russ).
- 3 Astakhov R.K., Krasikov B.S. *Journal prikl. Chemiy*, 1971, 2, 363-370 (in Russ).
- 4 Ugay J.A *M.: High school*, 1965, 334 (in Russ).

#### Резюме

*М.Ж. Журинов, А.Ж. Ерназарова, А. Баешов*

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

#### ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ НА КАТОДЕ В ХЛОРИДНО-КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Исследовано катодное восстановление ионов меди (II) в растворе соляной кислоты на титановом и медном электродах. Показано, что на механизм восстановления ионов меди (II) существенное влияние оказывает материал электрода. Установлено, что в зависимости от условий электролиза образуется порошок меди или осаждается компактный осадок.

**Ключевые слова:** хлорид меди (II), титановый и медный катоды, реакция восстановления, электрод, электролиз

#### Summary

*M.Zh. Zhurinov, A.Zh. Ernazarova, A. Bayeshov*

(Institute of an organic catalysis and electrochemistry of D. V. Sokolsky", Almaty)

#### RECOVERY OF COPPER IONS AT THE CATHODE AS SODIUM CHLORIDE ACID SOLUTIONS

Cathodic restoration of ions of copper (II) in solution of chloride of copper (II) on titanic and copper electrodes is investigated. It is shown that the electrode material has essential impact on the restoration mechanism. It is established that depending on conditions of electrolysis powder of copper or its common people is formed.

**Key words:** Copper chloride (II), titanium and copper cathodes, reduction reaction, electrode, electrolysis.

*Поступила 15.01.2013 г.*

Ә.Б. БАЕШОВ., А.С. ҚАДЫРБАЕВА., Т.Е. ГАИПОВ., М.Ж. ЖҰРЫНОВ

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

## ҚЫШҚЫЛДЫ ОРТАДА АЙНЫМАЛЫ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН МЫСТЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ЕРУ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

### Аннотация

Өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған мыстың тұз қышқылы ертіндісінде еру мүмкіншіліктері зерттелді. Мыс еруінің ток бойынша шығымына және еру жылдамдығына: айнымалы ток тығыздығының, электролит және ертіндідегі мыс (II) иондары концентрациясының, ертінді температурасының әсерлері қарастырылып, жоғарғы ток бойынша шығыммен ертіндігі көрсетілді. Жүргізілген зерттеулер нәтижелері, электролиз кезінде түзілген мыс (I) хлориді тұзының рентгенограммасы CuCl қосылысының түзілетіндігін көрсетеді.

**Кілт сөздер:** айнымалы ток, поляризация, мыс, электролит, электролиз, рентгенография.

**Ключевые слова:** переменный ток, поляризация, медь, электролит, электролиз, рентгенография.

**Keywords:** alternating current, polarization, copper, electrolyte, electrolysis, x-radiography.

Қазіргі таңда металдардың маңызды қосылыстарын синтездеуде стационарлы емес режимдегі электролизді қолдану үлкен қызығушылық тудырып отыр. Стационарлы емес электролиздің ерекшелігі, таза металдар немесе олардың қосылыстарын алуға, реагент шығынын кемітуге, қалдықсыз әрі қарапайым ұтымды технологиялық үрдістер құруға мүмкіндік тудырады [1].

Айнымалы токтың әртүрлі формасын қолдану анодтық еру үдерісінің жылдамдығын арттыруға, электрод пассивациясын жоюға мүмкіндік береді. Электролиз барысында айнымалы токты пайдалану кезінде электрод әлеуетінің тепе-теңдік жағдайынан ауытқуы, бірнеше электродтық реакциялардың жүруімен жүзеге асады [2-3].

Мыс (I) хлориді химиялық өндірісте, әсіресе органикалық заттарды синтездеуде кеңінен қолданылатын күшті тотықсыздандырғыш болып табылады. Мыс (I) хлориді мысты өндіруде аралық зат болып табылады. Ацетиленді тазартуда және анализ кезінде СО газын сіңіруші құрал ретінде қолданылады. Органикалық синтез кезінде, мысалы метан мен этиленді хлорлауда катализатор қызметін атқарады. Мыс (I) хлоридін тұз қышқылы ертіндісінде және әртүрлі тотықсыздандырғыштармен, мысалы сутегімен, натрий сульфаты және жаңа түзілген мыс ұнтақтарымен алудың бірнеше түрлері белгілі [4].

Мыс (I) хлоридін электрохимиялық жолмен тұз қышқылы және калий хлориді ертінділерінде мыс электродының анодты поляризациялау арқылы электрод кеңістері ионитті мембранамен бөлінген электролизерде алуға болады. Тұрақты токпен поляризациялағанда мыс (II) иондары бар тұз қышқылы ертіндісінде, мыс электродтарының бетінде келесі үдерістер орын алады: катодта – мыс (II) иондары сатылы тотықсызданады, ал анодта мыс электродының сатылы еруі келесі реакция бойынша жүре алады:



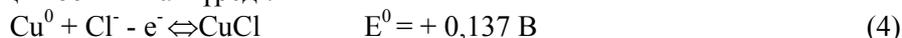
Электролиз үдерістері, біздің алдыңғы жұмысымызда [5] келтірілген сыйымдылығы 100 мл-лік термостатты шыны электролизерде тұз қышқылды ертіндісінде жүргізілді. Электродтар ретінде таза мыстан (99,96 %) жасалған өлшемі  $12,95 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$  тік бұрышты екі пластинкасы қолданылды.

Электродтарды жиілігі 50 Гц өндірістік айнымалы токпен поляризациялау кезінде катодты және анодты жартылай период кезінде тек бір валентті мыс иондарының түзілу реакциялары жүріп үлгереді. Егер ертіндіде мыс (II) иондары болса, электролиз кезінде мыс электродының химиялық еруі диспропорциялану реакциясы іске асады [6]:

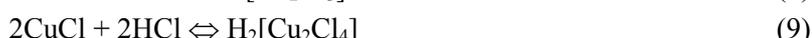
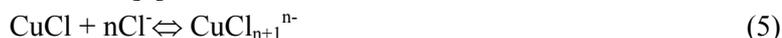


Жалпы алғанда, мыс электродтарын айнымалы токпен поляризациялау мыс (I) хлоридін өте жоғары ток бойынша шығыммен алуға мүмкіндік береді. Мыс (I) хлоридінің алынуына ток тығыздығының, тұз қышқылы және мыс (II) иондары концентрациясының әсерлері зерттелді.

Тұз қышқылы ерітіндісінде, айнымалы токтың анодты жартылай периодында мыстың ионизациялануы келесі реакция бойынша жүреді:



Түзілген CuCl суда нашар ериді, бірақ тұз қышқылды ортада олар әртүрлі құрамдағы ерігіш хлорид комплекстерін түзе алатындығы белгілі [7]:

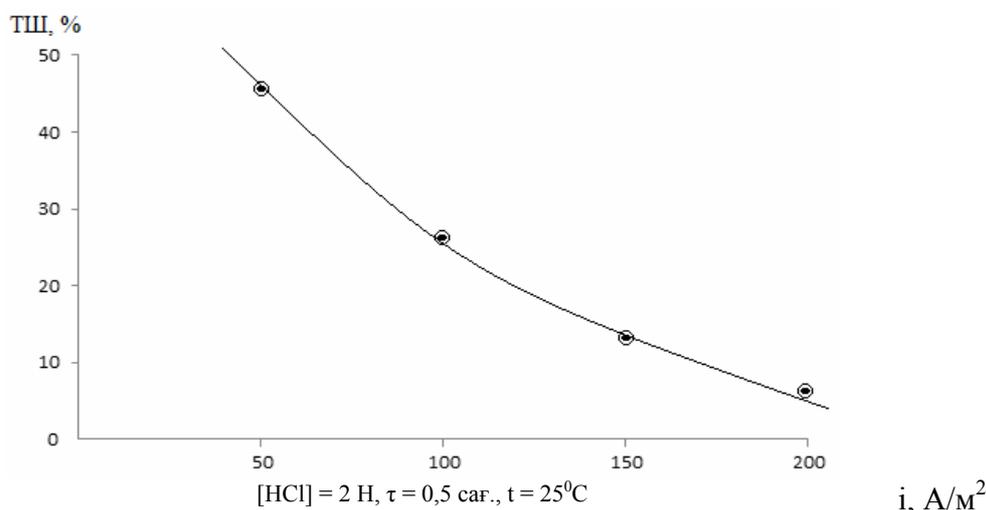


Сонымен қатар түзілген  $\text{Cu}^+$  иондары төменгі реакция бойынша  $\text{Cu}^{2+}$  иондарына дейін тотыға алады:



[8-9] жұмыс мәліметтері бойынша, тұз қышқылды ортада мыстың тотығуы (4)-реакция бойынша бір валентті иондардың түзілуі орын алады, (11)-реакцияның жылдамдығы бірінші сатыға қарағанда әлде қайда төмен.

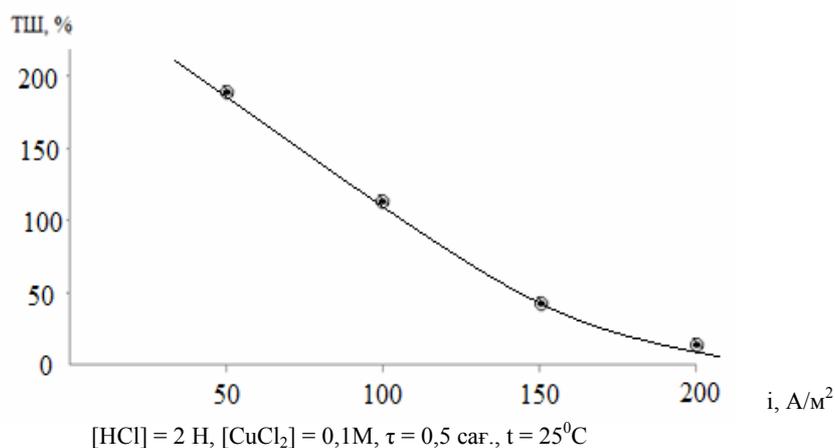
Айнымалы токпен поляризациялау кезінде мыстың еруіне мыс электродындағы ток тығыздығының әсері 50-200  $\text{A}/\text{m}^2$  аралығында зерттелді (1-сурет). Мыс электродтарындағы ток тығыздығы 50  $\text{A}/\text{m}^2$  болғанда, мыстың бір валентті иондарын түзе еруінің ток бойынша шығымы 45 % төмендеу. Ток тығыздығын біртіндеп арттыру, мыс (I) хлориді түзілуінің ток бойынша шығымының күрт төмендеуіне әкеледі. Мұның себебі, ток тығыздығының артуымен, мыс электродының нашар еритінін бір валентті мыс хлоридінің электрод бетіне түзілуі нәтижесінде пассивтеліп, мыс электроды еруінің ток бойынша шығымы төмендейді.



1 сурет – Тұз қышқылы ерітіндісінде айнымалы токпен поляризацияланған мыс электроды еруінің ток бойынша шығымына ток тығыздығының әсері

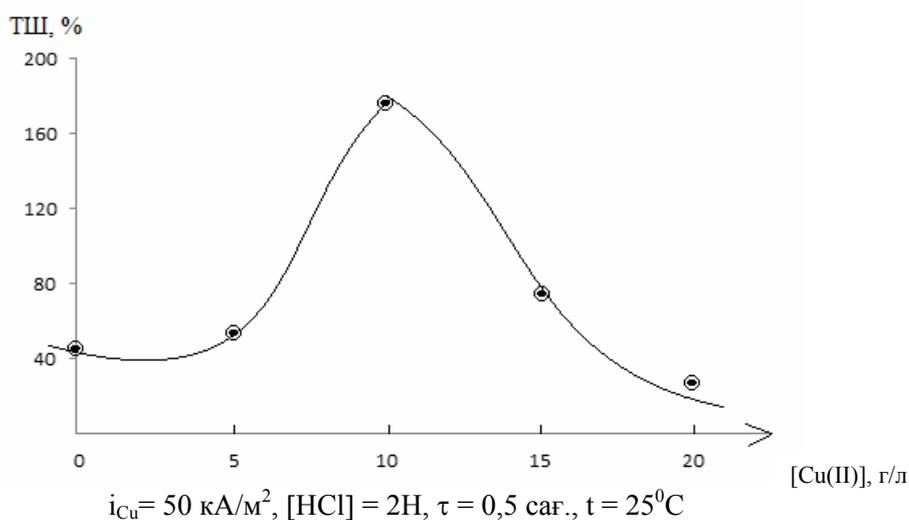
Тұз қышқылы ерітіндісінде мыс (II) иондары қатысында айнымалы токпен поляризацияланған мыс электроды еруінің ток бойынша шығымына ток тығыздығының әсері зерттелді (2-сурет). Электродтағы ток тығыздығын арттырғанда, катод әлеуеті теріс мәнге, ал анод әлеуеті оң мәнге ығысады. Осылайша, әлеует амплитудасының ауытқуы, мыс (I) иондарының түзілуіне бағытталған электродтық үдерістердің жылдамдығын төмендетеді.

Мыс электродын мыс (II) хлориді ерітіндісіне салғанда, металдың еруі мыс (I) иондарының түзілуімен төмендегі реакция бойынша жүреді:



2 сурет – Тұз қышқылы ерітіндісінде мыс (II) иондары қатысында айнымалы токпен поляризацияланған мыс электроды еруінің ток бойынша шығымына ток тығыздығының әсері

Айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі мыс электродтары еруінің ток бойынша шығымына, ерітіндідегі мыс (II) иондарының алғашқы концентрациясының әсері зерттелді (3-сурет).

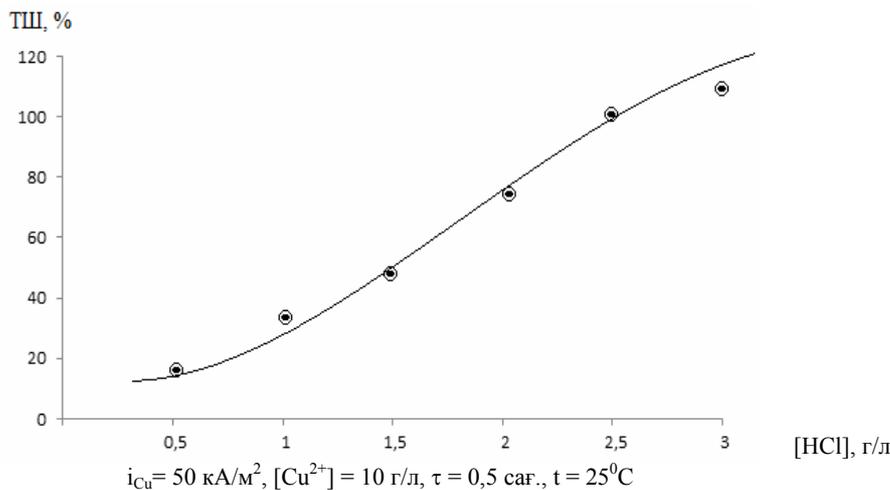


3 сурет – Айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі мыс электродтары еруінің ток бойынша шығымына ерітіндідегі мыс (II) иондары концентрациясының әсері

Ерітіндідегі мыс (II) иондарының бастапқы концентрациясының өсуі, мыс (I) иондарының түзілуінің ток бойынша шығымының артуына әкеледі. Бұл тәуелділікті мыс электродының 1-реакция бойынша мыс (II) иондарының қатысуымен химиялық еруі және айнымалы токтағы анодты жартылай периодтындағы электрохимиялық реакциясының бірінші сатысы бойынша жүретіндігімен түсіндіруге болады.

Айнымалы токпен поляризацияланған мыс электродтарының электрохимиялық еру ерекшелігі 0,5-3,0 Н концентрация аралығында зерттелді (4-сурет). Тұз қышқылы концентрациясының жоғарылауымен мыс (I) хлориді түзілуінің ток бойынша шығымы артады.

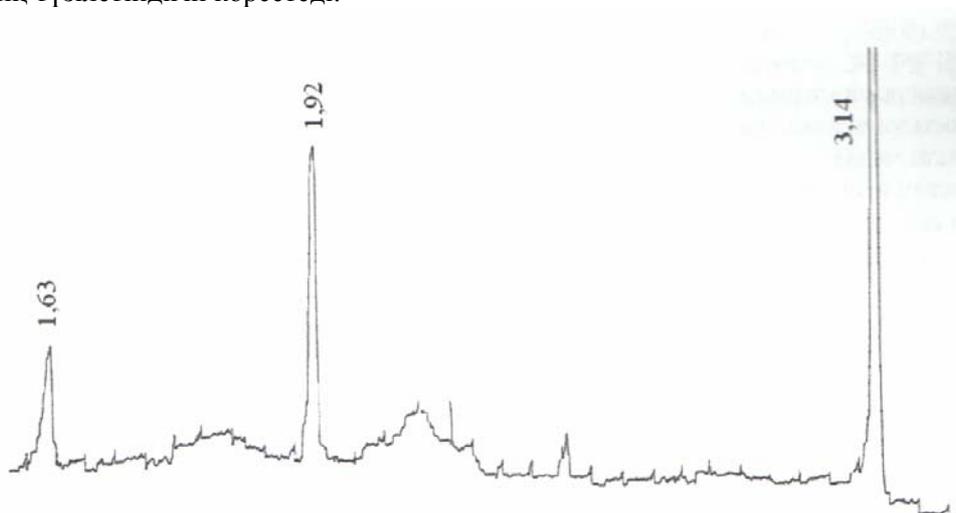
Бұл құбылысты ерітіндінің қышқылдылығының өсуімен мыстың хлоридті комплекстерінің тұрақтылығының артатындығымен, анионның концентрация өсуімен, оның тотықтырғыштық қасиеті артатындығымен, әрі қышқыл концентрациясының артуымен оның электр өткізгіштігі жоғарылайтындығымен түсіндіруге болады.



4 сурет – Айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі мыс электроды еруінің ток бойынша шығымына ерітінді концентрациясының әсері

Ерітінді температурасы  $50^{\circ}\text{C}$  жоғарылағанда мыс электродының бір валентті иондарын түзе еруінің ток бойынша шығымы 100 % аса жоғарылайды.

Электролиз кезінде түзілген мыс (I) хлориді тұзының рентгенограммасы (5-сурет) CuCl қосылысының түзілетіндігін көрсетеді.



5 сурет – CuCl (ASTM 6 - 344) рентгенограммасы

Қорытындылай келе, алынған зерттеу нәтижелері негізінде айнымалы токпен поляризацияланған мыс электродтарының тұз қышқылды мыс (II) ерітіндісінде еріту арқылы мыстың бір валентті хлоридін алуға болатындығы көрсетілді. Тиімді жағдайларда, тұз қышқылы ерітіндісінде мыс (I) хлоридінің айнымалы токпен анодты жартылай периодындағы түзілуінің ток бойынша шығымы 180 % құрады.

#### ӘДЕБИЕТ

1 Баешов А.Б. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. 2011. № 2. С. 3-23.

- 2 Шульгин Л.П. Перенапряжение электродных реакций в растворах при прохождении симметричного переменного тока // Журн. физич. химии. -1979. №3. С. 2048-2051.
- 3 Шульгин Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе.- Л.: Наука, 1974. С. 74.
- 4 Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества, М., Химия, 1974. С. 408.
- 5 Кадирбаева А.С., Нурділлаева Р.Н. Cu-Ni негізіндегі құймалардың электрохимиялық еру ерекшелігін айнұмалы ток қатысында зерттеу. «Жас Ғалым» студенттер мен магистранттардың XIX ғылыми-теориялық конференциясының материалдары, Қ.А.Ясауи атындағы ХҚТУ, Түркістан, 2011. С. 21-25 .
- 6 Баешов А.Б. Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтеза их соединений.- Алма-Ата:Наука, 1990. С. 28-32.
- 7 Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. М.: Мир, Т. 2. 1972. С.697.
- 8 Черная С.С., Мецевский Е.В. Потенциометрическое исследование комплексообразования ионов меди (I) и меди (II) в хлоридных водных растворах // Изв.АнЛитССР. Сер.хим. 1963. №3. С. 336-340.
- 9 Астахова Р.К., Красиков Б.С. К вопросу об электрохимическом поведении меди в солянокислых электролитах // Журнал прикладной химии. 1971. №2. С. 363-371.

## REFERENCES

- 1 Baeshov A. *Izvestiya NAN RK, seriyachimiitehnologii*, **2011**, №2, 3-23 (in Russ).
- 2 Shulgin L. P. L.: *Nauka. Journal of Physical Chemistry*, **1979**, №3, 2048-2051 (in Russ).
- 3 Shulgin L.P. L.:*Nauka*, **1974**, 74 (in Russ).
- 4 KaryakinUY.V.,Angelov I.I. *Moskva, Izdatelstvo «Chemistry»*, **1974**, 408 (in Russ).
- 5 KadirbayevaA.S.Nurdillaeva R.N. *HKTU, materialsConference*, **2011**, 21-25 (in Kaz).
- 6 Baeshov A.B. – *Alma-Ata:Nauka*, **1990**, 28-32 (in Russ).
- 7 Ripan R., Chatanu I. M.: *Mir*, **1972**, 697 (in Russ).
- 8 Chernaya S.S., Meseevskii E.V. *IzvestiyaAnLitSSR. Ser.Chem*, **1963**,3, 336-340 (in Russ).
- 9 Astahova R.K., Crasikov B.S. *Journal ofApplied Chemistry*, **1971**, 2, 363-371 (in Russ).

## Резюме

А.Б. Баешов, А.С. Кадирбаева, Т.Е. Гаипов, М.Ж. Журинов

(АО «Институт Органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского», Алматы)

РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ  
В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Исследовано электрохимическое поведение меди в растворе соляной кислоты при поляризации промышленным переменным током. Исследовано влияние различных параметров на выход по току растворения меди: плотности тока на медном электроде, концентрации электролита и ионов меди (II), температуры электролита. На основании проведенных исследований рентгенограммы во время электролиза доказано образование соли хлорида меди (I).

**Ключевые слова:** переменный ток, поляризация, медь, электролит, электролиз, рентгенография.

## Summary

A.B. Bayeshov, A.S. Kadirbayeva, T.E. Gaipov, M.J. Jurinov

(«Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry of D.V.Sokolsky», Almaty)

## THE COPPER DISSOLUTION FROM POLARIZATION CURRENT IN THE ACIDIC ENVIRONMENT

The investigated electrochemical behavior of copper in solution hydrochloric acid from industrial polarization alternating current. The influence various parameters of current efficiency of copper dissolution: the current density on copper electrode, electrolyte concentration and copper ions (II), temperature of electrolyte. Based on the study, radiographs during electrolysis, proved the formation of salt copper chloride (I).

**Keywords:** alternating current, polarization, copper, electrolyte, electrolysis, x-radiography.

Поступила 21.02.2013 г.

М.О. САТИЕВ

(Институт Химии и химической технологии НАН КР, Бишкек, Кыргызстан)

## НАНОТРУБКИ ВИСМУТА ИЗ ДМСО И ДМФА

### Аннотация

В работе исследовано влияние природы органической среды на состав продуктов диспергирования висмута, полученных в импульсной плазме, создаваемой между двумя электродами из металлического висмута, при энергии единичного импульса 0,05 Дж, силе тока 6 А, напряжении 220 В в органической среде.

**Ключевые слова:** нанотрубки, висмут, дисперсия, импульсная плазма, электрод.

**Кілт сөздөр:** нанотүтіктер, висмут, дисперсия, импульсті плазма, электрод.

**Keywords:** nanotubes, bismuth, dispersion, pulsed plasma, electrode.

После открытия углеродных нанотрубок С. Ииджимой в 1991 г. [1] начаты интенсивные работы по поиску и получению их аналогов из неорганических соединений. Впервые в 1992 г. были получены [2] многостенные нанотрубки  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$  при росте пленок этих соединений на кварцевой подложке.

Обнаружено [3], что нанотрубки, изготовленные из неорганических материалов, обладают уникальными свойствами и могут применяться в ряде областей, существенно отличающихся от сферы применения углеродных наноструктур. Появились сообщения [4-5] о создании более 50 различных видов неорганических нанотрубок, в составе которых задействованы элементы всей Периодической системы.

Нанотрубки висмута и сурьмы ромбоэдрической структуры впервые были получены китайскими исследователями автоклавным методом при давлении  $>73$  атм. и температуре  $200^\circ\text{C}$  восстановлением солей данных металлов [6-7].

Внедрение в производство и различные разделы науки и техники наноструктур висмута и сурьмы сдерживается несовершенством используемых способов их синтеза. Например, гидротермальный метод синтеза наноструктур взрывоопасен и требует наличия толстостенных автоклавов из специальных видов стали. Использование растворов солей и восстановителей не позволяет получать чистые нанотрубки висмута и сурьмы. Кроме того, невозможно использование автоклавов больших размеров из-за чрезвычайных условий протекания гидротермального процесса, т.е. нет возможности синтеза достаточных количеств нанотрубок.

Авторы [8] использовали простой химический метод синтеза для получения наночастиц висмута с размером 6 - 13 нм с использованием  $\text{BiCl}_3$  и боргидрида натрия в качестве восстановителя. N,N-диметилформамид (ДМФА) и поливинилпирролидон (ПВП) были использованы в качестве растворителя и стабилизатора. Размер и дисперсность наночастиц висмута могут легко изменяться в зависимости от молярного соотношения ПВП к  $\text{BiCl}_3$  и концентрации  $\text{BiCl}_3$ .

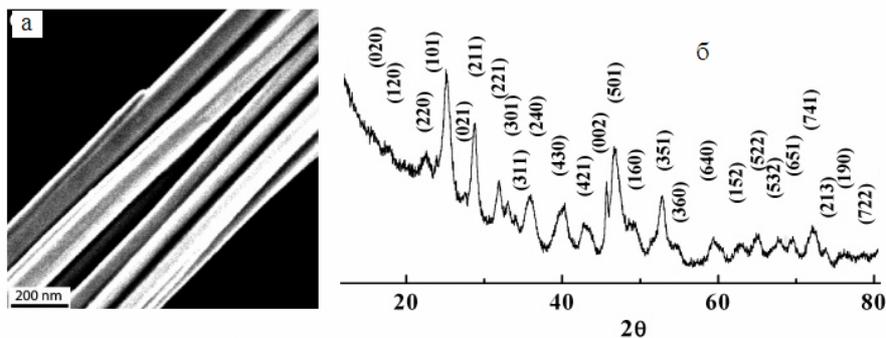


Рисунок 1 – ПЭМ снимок наностержней  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  и дифрактограмма образца, полученного сольвотермальным методом [10].

Исследователями [9-11] были получены нанопроволоки и наностержни сульфида висмута сольвотермальным методом.  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  кристаллизуется в (220) плоскостях в орторомбической сингонии. На рис.1 (а,б) приведены дифрактограмма и микроснимок наностержней сульфида висмута с орторомбической сингонией.

В наших исследованиях наноструктурирование висмута и сурьмы проведено при воздействии энергии импульсной плазмы, создаваемой в жидких средах.

Импульсная плазма в жидкостях (ИПЖ) - одно из наиболее эффективных и локализованных воздействий на твердое тело. Аппаратурное оформление этого способа наноструктурирования твердого тела - простое, экономичное и доступное. Кроме того, при постоянной подаче энергии возможен непрерывный процесс. Данный метод позволяет получать наноструктурные материалы с большим разнообразием состава, строения, форм и размеров [12-13].

Ранее мы сообщали [14], что при диспергировании сурьмы в ДМСО и ДМФА с использованием импульсной плазмы, образуются сферические наночастицы сурьмы и многогранники различного размера.

В данной работе приведены результаты исследования продукта диспергирования висмута в импульсной плазме в диметилсульфоксиде (ДМСО) и в N,N'-диметилформамиде (ДМФА).

На дифрактограмме (рис.2а) продукта диспергирования висмута в ДМСО (химическая формула  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ) обнаружены  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  и  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  кристаллизуется в орторомбической сингонии (пространственная группа Pbnm, 62) с параметрами кристаллической решетки:  $a=11,06\text{\AA}$ ,  $b=11,37\text{\AA}$ ,  $c=4,01\text{\AA}$ , что совпадает с данными картотеки JCPDS файл № 17-320 ( $a=11,149\text{\AA}$ ,  $b=11,304\text{\AA}$ ,  $c=3,981\text{\AA}$ ), а моноклинный  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  имеет две линии, отмеченные звездочками. Электронно-микроскопические исследования, сделанные на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (JEOL-200 FX), показали наличие нанотрубок сульфида висмута (рис.2б) с диаметром 20 - 25 нм и длиной 500 - 1000 нм. Выход продукта диспергирования висмута в ДМСО по результатам энергодисперсионного анализатора состоит на 92,8 % из нанотрубок  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

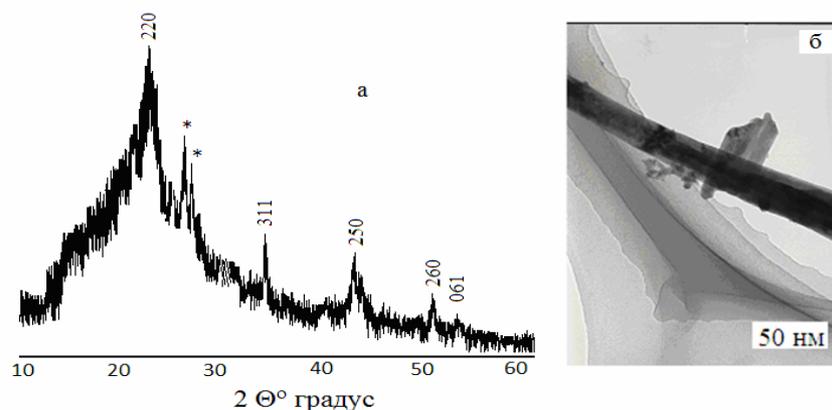


Рисунок 2 – Дифрактограмма и ПЭМ ВР снимок продукта диспергирования висмута в ДМСО

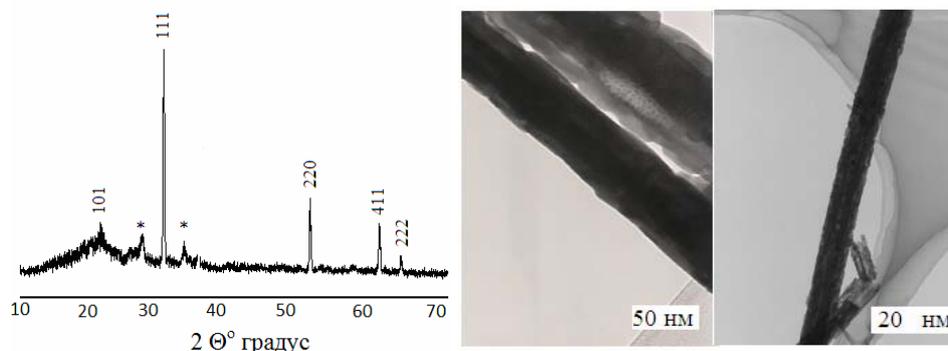


Рисунок 3 – Дифрактограмма и ПЭМ ВР изображение нанотрубок металлического висмута, полученного диспергированием висмута в ДМФА.

На дифрактограмме продукта диспергирования висмута в ДМФА, химическая формула  $C_3H_7ON$ , обнаружена фаза (рис.3 слева) металлического висмута в моноклинной сингонии (пространственная группа  $P2_1/m, 11$ ) с параметрами кристаллической решетки:  $a=6,55\text{\AA}$ ,  $b=4,18\text{\AA}$ ,  $c=4,45\text{\AA}$ , и две линии, принадлежащие  $\alpha\text{-Bi}_2O_3$  моноклинной сингонии (пространственная группа  $P2_{1/c}$  (14)), отмеченные звездочкой. ПЭМ ВР снимки показали наличие нанотрубок (рис.3 справа) металлического висмута моноклинной сингонии с диаметром 80 - 160 нм и длиной до 1 мкм.

Таким образом, при диспергировании висмута в импульсной плазме в  $(CH_3)_2SO$  и  $C_3H_7ON$  образуются прямые нанотрубки металлического висмута моноклинной сингонии в ДМФА и сульфида висмута орторомбической сингонии в ДМСО.

Металлический висмут имеет слоистую ромбоэдрическую (тригональную) кристаллическую структуру, очень близкую к кубической гранецентрированной с гофрированными гексагональными слоями, подобными плоским слоям в графите [15]. Слоистое строение висмута позволило нам осуществить прямой синтез нанотрубок в импульсной плазме.

В природе висмут, в основном, встречается в виде минерала висмутина ( $Bi_2S_3$ ) из-за высокого сродства этого металла к сере. Импульсная плазма приближается по своим свойствам к процессам, протекающим в природе, т.е. при диспергировании висмута в ДМСО, содержащем как серу, так и кислород, предпочтительно формирование сульфида висмута.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Iijima S. Helical microtubules of grafitic carbon. // Nature. 1991. V. 354. № 7. P. 56 - 58.
- 2 Tenne R., Margulis L., Genul M. et al. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide. // Nature. 1992. V. 360. P. 444.
- 3 Remskar M. Inorganic Nanotubes. // Adv. Mater. 2004. V.16. № 17. P. 1497 - 1504.
- 4 Tenne R. // Colloids Surf. A. 2002. V. 205. P. 83.
- 5 Ivanovskii A.L. Non-carbon nanotubes: synthesis and simulation. // Russ. Chem. Rev. 2002. V. 71. № 3. P. 175.
- 6 Yang B., Li C., Hu H. et al. A room-temperature route to bismuth nanotube arrays. // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. № 21. P. 3699 - 3702.
- 7 Wang D., Yu D., Peng Y. et al. Formation of antimony nanotubes via a hydrothermal reduction process. // Nanotechnology. 2003. V.14. P. 748 - 751.
- 8 Wang Y.W., Hong B.H., Kim K.S. Size control of semimetal bismuth nanoparticles and the UV-visible and IR absorption spectra. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 7067 - 7072.
- 9 Sigman M.B., Korgel B.A. Solventless synthesis of  $Bi_2S_3$  (bismuthinite) nanorods, nanowires, and nanofabric. // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 7. P. 1655 - 1660.
- 10 Lou W., Chen M., Wang X. et al. Novel single-source precursors approach to prepare highly uniform  $Bi_2S_3$  and  $Sb_2S_3$  nanorods via a solvothermal treatment. // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 872 - 878.
- 11 Ye C., Meng G., Jiang Z. et al. Rational growth of  $Bi_2S_3$  nanotubes from quasi-two-dimensional precursors. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 51. P. 15180 - 15181.
- 12 Лазаренко Б.Р. Состояние развития электронной обработки материалов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 24 - 28.
- 13 Сулайманкулова С.К. Асанов У.А. Энергонасыщенные среды в плазме искрового разряда. Б.: Кыргызпатент, 2002. 264 с.
- 14 Маткасымова А.А., Маметова А.С., Сатиев М.О. и др. Наночастицы сурьмы из импульсной плазмы в ДМСО и ДМФА. // Известия НАН КР. 2011. № 4. С. 162 - 165.
- 15 Данильчик Л.Н., Окунев А.О., Тимофеева Ю.В. и др. Изучение дефектов структуры монокристаллических сплавов  $Bi+Sb$  методом двухкристалльной топографии в геометрии Брэгга. // Электронный научный журнал «Исследовано в России». 2005. С. 2307 - 2314. Режим доступа: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/224>.

#### REFERENCES

- 1 Iijima S. Nature. **1991**, 354, 7, 56 – 58 (in Eng.).
- 2 Tenne R. Margulis L. Genul M. et al. Nature. **1992**. V. 360. P. 444 (in Eng.).
- 3 Remskar M. Adv. Mater. **2004**, 16, 17, 1497 – 1504 (in Eng.).
- 4 Tenne R. Colloids Surf. A. **2002**, 205, 83 (in Eng.).
- 5 Ivanovskii A.L. Russ. Chem. Rev. **2002**, 71, 3, 175 (in Eng.).
- 6 Yang B. Li C. Hu H. et al. Eur. J. Inorg. Chem. **2003**, 21, 3699 – 3702 (in Eng.).
- 7 Wang D. Yu D. Peng Y. et al. Nanotechnology. **2003**, 14, 748 – 751 (in Eng.).
- 8 Wang Y.W. Hong B.H. Kim K.S. J. Phys. Chem. B. **2005**, 109, 7067 – 7072 (in Eng.).
- 9 Sigman M.B. Korgel B.A. Chem. Mater. **2005**, 17, 7, 1655 – 1660 (in Eng.).
- 10 Lou W. Chen M. Wang X. et al. Chem. Mater. **2007**, 19, 872 – 878 (in Eng.).
- 11 Ye C. Meng G. Jiang Z. et al. J. Am. Chem. Soc. **2002**, 124, 51, 15180 – 15181 (in Eng.).
- 12 Lazarenko B.R. M. Izd. AN SSSR, **1963**, 24 - 28 (in Russ.).
- 13 Sulaymankulova S.K. Asanov U.A. B.: Kyrgyzpatent, **2002**, 264 (in Russ.).

14 Matkasymova A.A. Mametova A.S. Satiev M.O. et al. *Izvestiy NAN KR* **2011**, 4, 162 - 165 (in Russ.).

15 Danilchik L.N. Okunev A.O. Timofeeva Y.V. et al. *Electronic scientific journal "Isledovano v Rossii"*. **2005**, 2307 – 2314. Access mode: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/224/>(in Russ.).

### Резюме

*M.O. Satiev*

#### ДМСО ЖӘНЕ ДМФА-дан АЛЫНҒАН ВИСМУТТЫҢ НАНОТҮТІКТЕРІ

(Қырғыз Республикасы Ұлттық ғылым академиясының Химия және химиялық технология институты, Бішкек қ., Қырғызстан)

Жұмыста органикалық ортада энергияның 0,05Дж бірлік импульсы, 6А ток күші, 220В кернеуі кезіндегі металды висмуттан жасалған екі электродтың арасында туатын импульстық плазмада алынған висмуттың дисперсиялану өнімдерінің құрамына органикалық орта табиғатының әсері зерттелген.

**Кілт сөздер:** нанотүтіктер, висмут, дисперсия, импульсті плазма, электрод.

### Summary

*M.O. Satiev*

#### THE NANOTUBES OF BISMUTH FROM DMSO AND DMF

(Institute of Chemistry and Chemical Technology,  
National Academy of Sciences, Bishkek, Kyrgyzstan)

We investigated the influence of the organic medium on the composition of the product of dispersion, obtained by pulsed plasma in liquid, created between two electrodes of the metal bismuth in organic media. The energy of a single pulse - 0.05 J, the current intensity - 6 A, voltage - 220 V.

**Keywords:** nanotubes, bismuth, dispersion, pulsed plasma, electrode.

*Поступила 23.01.2013 г.*

*Р.Р. АБДРЕИМОВА, В.Н. СТАЦЮК, А.А. КАРИМОВА, Г.С. ПОЛИМБЕТОВА*

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

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АЛКОГОЛИЗА БЕЛОГО ФОСФОРА**

*Посвящается 75 годовщине рождения проф. Я.А. Дорфмана (1938-1996)*

### **Аннотация**

Исследован процесс окислительного алкоголиза белого фосфора с электрохимической регенерацией медного катализатора.

**Ключевые слова:** катализатор, регенерация, электрокаталитический синтез, окислительный алкоголиз, фосфор.

**Кілт сөздер:** катализатор, регенерация, электрокаталитік синтез, тотықтырғыш алкоголиз, фосфор.

**Key words:** catalyst, regeneration, electrocatalytic synthesis, oxidative alcoholysis, phosphorus.

В качестве окислителей белого фосфора ( $P_4$ ) в реакциях получения эфиров фосфористой и фосфорной кислот в присутствии катализаторов на основе соединений меди (II) применялись кислород [1, 2], перекись водорода [3], органические пероксиды [4], тетрахлорметан [5, 6], способные реокислить восстановленную форму этих соединений и вернуть их в каталитический цикл. В данной работе регенерацию медного катализатора мы осуществляли путем электролиза. Метод электрохимической стабилизации металлокомплексных катализаторов переменной валентности, развитый Д. В. Сокольским и Я.А. Дорфманом [7], заключается в навязывании гомогенному катализатору необходимого окислительно-восстановительного потенциала при помощи внешнего источника тока. Важным достоинством электрохимической регенерации катализатора является упрощение реакционной системы, уменьшение количества отходов и увеличение выхода целевого продукта. Известно, что при использовании окислителя  $O_2$  образуется вода, которая зачастую отравляет катализатор или стимулирует побочные реакции. Во избежание подобных нежелательных процессов, вместо ввода в реакцию окислителей ( $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2O_2$  и др.) или восстановителей ( $H_2$ ,  $N_2H_4$  и др.) катализатор может быть помещен либо в анодное, либо в катодное пространство электролизера, где осуществляется “безреагентная” регенерация катализатора. Целью настоящей работы было определение кинетических и термодинамических параметров, а также механизма электрокаталитического процесса окислительного алкоголиза белого фосфора.

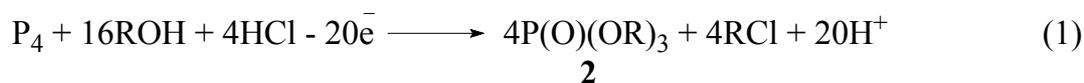
### **Экспериментальная часть**

Электрокаталитический синтез эфиров кислот фосфора из белого фосфора и спиртов проводили при 40-80°C в трехэлектродной ячейке из стекла “пирекс” с разделенным катодным и анодным пространством при перемешивании магнитной мешалкой в атмосфере аргона. Объем электролита был равен 10 мл. Редокс-потенциал пары  $Cu^{II}/Cu^I$  (E, мВ) измеряли платиновым электродом относительно насыщенного хлорсеребряного электрода. Анодом служила платиновая сетка с развитой поверхностью. Концентрации  $CuCl_2$  и  $P_4$  изменяли в интервале  $(0,4 \div 2,0) \cdot 10^{-1}$  и  $10^{-3} \div 10^{-2}$  М, соответственно. Ионную силу  $\mu = 0,1 \div 0,5$  поддерживали при помощи  $LiClO_4$  и  $NaClO_4$ . Величину тока поддерживали постоянной в диапазоне 2÷6 мА. Тетрафосфор вводили в ячейку в виде спиртового раствора. Количественный анализ фосфорорганических соединений проводили методом газовой хроматографии (хроматограф Модель 3700). Спирты предварительно очищали и осушали по общепринятым методикам [8]. Аргон осушали, пропуская через хлорид кальция. Катализатор  $CuCl_2$  осушали при 80-100°C до постоянного веса.

### **Результаты и их обсуждение**

Установлено, что в анодном пространстве диафрагменной ячейки с платиновыми электродами в спиртовом растворе  $CuCl_2$  белый фосфор легко окисляется до смеси эфиров фосфора –

диалкилфосфита  $P(O)H(OR)_2$  **1**, триалкилфосфата  $P(O)(OR)_3$  **2**, а в ряде экспериментов наблюдается также образование следового количества промежуточного триалкилфосфита  $P(OR)_3$ . Основным продуктом, выход которого достигает 60-80%, является триалкилфосфат **2**:



Кинетические и термодинамические закономерности, механизм электрокаталитического синтеза эфиров кислот фосфора из  $P_4$  изучали путем исследования поведения системы  $CuCl_2$ - $P_4$ - $ROH$ - $LiCl$ - $LiClO_4$  в отсутствие и в присутствии тока. При перемешивании в анодной части ячейки спиртовых ( $BuOH$ ) растворов  $CuCl_2$  (0,01 М) и  $LiCl$  (0,2 М) при  $60^\circ C$  в атмосфере аргона образуется прозрачный светло-зеленый раствор с начальным потенциалом  $E_n = 310$  мВ. После добавления в ячейку спиртового раствора  $P_4$  ( $1,6 \cdot 10^{-3}$  М) при разомкнутой электрической цепи происходит быстрое восстановление  $CuCl_2$  фосфором (процесс № 1), раствор темнеет и появляется обильный темно-коричневый осадок меди с примесью  $CuCl$ . Редокс-потенциал пары  $Cu^{II}/Cu^I$  при введении  $P_4$  резко смещается в область более отрицательных потенциалов, а затем потенциал постепенно достигает постоянного значения  $E_k = 218$  мВ к 50 мин (Рис. 1, кривая 1).

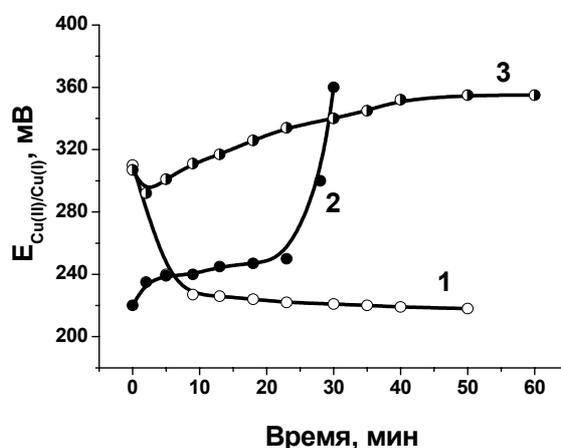


Рисунок 1 – Изменение потенциала каталитического раствора 0,01 М  $CuCl_2$ , 0,2 М  $LiCl$ , 10 мл  $BuOH$  при проведении следующих процессов при  $60^\circ C$  в атмосфере аргона:

- 1 - стехиометрическое восстановление  $CuCl_2$  до  $CuCl$  белым фосфором ( $[P_4] = 1,6 \cdot 10^{-3}$  М) при разомкнутой электрической цепи; 2 - электроокисление  $CuCl$  до  $CuCl_2$  на платиновом аноде при силе тока 2 мА; 3 - одновременное восстановление  $CuCl_2$  до  $CuCl$  белым фосфором ( $[P_4] = 1,6 \cdot 10^{-3}$  М) и электроокисление  $CuCl$  до  $CuCl_2$  на аноде при силе тока 2 мА при замкнутой электрической цепи

Хроматографический анализ раствора над осадком показал образование дибутилфосфита  $P(O)H(OBu)_2$  **1** (16%) и трибутилфосфата  $P(O)(OBu)_3$  **2** (28%) (Табл. 1, опыт 1). В ходе опыта наблюдалось также промежуточное формирование небольшого количества трибутилфосфита  $P(OBu)_3$ .

После окончания процесса химического восстановления  $CuCl_2$  замыкали электрическую цепь и проводили анодное окисление  $CuCl$  при токе 2 мА (процесс № 2). В ходе электролиза осадок светлел, его количество уменьшалось, к 25 мин осадок исчезал, раствор в ячейке был сначала бесцветным, а к 30 мин приобрел первоначальный светло-зеленый цвет. Потенциал пары  $Cu^{II}/Cu^I$  сначала медленно смещался в сторону более положительных потенциалов, проходил через плато, а затем быстро возрастал до финального значения 360 мВ (Рис. 1, кривая 2). Хроматографический анализ раствора показал формирование дибутилфосфита **1** (23%) и трибутилфосфата  $P(O)(OBu)_3$  **2** (55%) (Табл. 1, опыт 2).

Процесс окислительного алкоголиза  $P_4$  с электрохимической регенерацией катализатора можно проводить не только по вышеописанной периодической методике, но и непрерывным способом. При введении  $P_4$  в каталитический раствор при замкнутой электрической цепи происходит одновременное восстановление  $CuCl_2$  до  $CuCl$  белым фосфором и электроокисление

CuCl до CuCl<sub>2</sub> на аноде (процесс № 3). Потенциометрическая кривая при этом характеризуется небольшим минимумом в начале процесса, затем потенциал пары Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup> в течение 60 мин постепенно смещается в область более положительных потенциалов до постоянного значения 355 мВ (Рис. 1, кривая 3). Хроматографический анализ раствора показал образование дибутилфосфита **1** (24%) и трибутилфосфата P(O)(OBu)<sub>3</sub> **2** (50%) (Табл. 1, опыт 3).

Таблица 1 – Электрохимический синтез эфиров кислот фосфора из P<sub>4</sub> и спиртов в присутствии CuCl<sub>2</sub>

№ опыта	№ процесса	CuCl <sub>2</sub> ·10 <sup>2</sup> (М)	P <sub>4</sub> ·10 <sup>3</sup> (М)	Фон (М)	Т (°С)	Время (мин)	<b>1</b> (%)	<b>2</b> (%)
1	1	1	1,6	LiCl (0,2)	60	50	16	28
2	2	1	1,6	LiCl (0,2)	60	30	23	55
3	3	1	1,6	LiCl (0,2)	60	60	24	50
4	2	1	1,6	LiCl (0,2)	70	60	40	52
5	2	1	1,6	LiCl (0,2)	80	40	13	80
6	2	1	0,8	LiCl (0,2)	60	50	34	61
7	2	4	1,6	LiClO <sub>4</sub> (0,1)	70	40	20	78
8	2	1	2,2	NaClO <sub>4</sub> (0,1)	60	70	15	45
9	3	1	2,2	NaClO <sub>4</sub> (0,1)	60	50	21	54

Условия: атмосфера аргона; ROH 10 мл; I = 2 мА. Опыты 1-8: R = Bu, опыты 8, 9: R = Et. Выход продуктов определен методом газовой хроматографии: **1** = диалкилфосфит P(O)H(OR)<sub>2</sub>, **2** = триалкилфосфат P(O)(OR)<sub>3</sub>.

Процесс 1 - стехиометрическое восстановление CuCl<sub>2</sub> до CuCl белым фосфором в спирте при разомкнутой электрической цепи;

Процесс 2 - анодное окисление CuCl до CuCl<sub>2</sub> после окончания процесса 1;

Процесс 3 - одновременное стехиометрическое восстановление CuCl<sub>2</sub> до CuCl белым фосфором в спирте и анодное окисление CuCl до CuCl<sub>2</sub> при замкнутой электрической цепи.

Скорость смещения потенциала, величина ΔE и выход фосфорорганических продуктов возрастают с повышением температуры до 70 и 80°С (Табл. 1, опыты 4, 5). При увеличении молярного отношения CuCl<sub>2</sub>/P<sub>4</sub> величина ΔE при восстановлении CuCl<sub>2</sub> уменьшается, осадок светлеет и облегчается стадия последующей электрохимической регенерации катализатора (Табл. 1, опыты 6, 7). Найденные закономерности соблюдаются и в среде этилового спирта (Табл. 1, опыты 8, 9). На основании полученных результатов сделали вывод о том, что процесс электрокаталитического синтеза (**1**) осуществляется путем чередования (*i*) объемной стехиометрической реакции восстановления CuCl<sub>2</sub> белым фосфором в спирте до меди с образованием фосфорорганических продуктов **1** и **2**, (*ii*) реакции окисления Cu дихлоридом меди до CuCl и (*iii*) электрохимической реакции окисления CuCl на аноде (рис. 2).

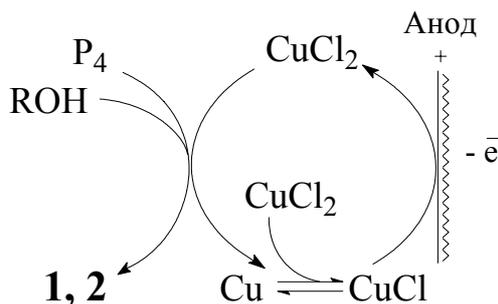


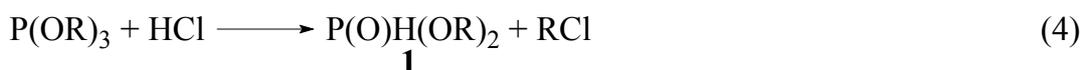
Рисунок 2 –Схема предполагаемого механизма окислительного алкоголиза белого фосфора с электрохимической регенерацией медного катализатора

Формальным окислителем белого фосфора в уравнении (**1**) является электрический ток, но молекула P<sub>4</sub> не взаимодействует непосредственно с анодом, а передает ему электроны через катализатор-переносчик электронов - CuCl<sub>2</sub>. Подобные процессы с участием катализаторов-переносчиков заряда основаны на том, что катализаторы, обратимо восстанавливаясь (или окисляясь) в растворе, окисляют (или восстанавливают) органические или неорганические субстраты [9].

**Стехиометрическое восстановление  $\text{CuCl}_2$  до  $\text{CuCl}$  белым фосфором в спирте.** Процесс образования основного продукта **2** выражается следующей брутто-реакцией:



Учитывая склонность  $\text{P}_4$  и  $\text{CuCl}_2$  к двухэлектронным редокс-реакциям, мы полагаем, что уравнение (2) складывается из нескольких нижеследующих уравнений. Первым продуктом окисления  $\text{P}_4$  дихлоридом меди в спирте является промежуточный триалкилфосфит (3), который в присутствии кислоты, генерированной *in situ*, легко деалкилируется до диалкилфосфита **1** по уравнению (4) [10]. Триалкилфосфат **2** формируется в результате восстановления  $\text{CuCl}_2$  диалкилфосфитом в спирте (5) [11].



В объеме ячейки протекает также обратимая реакция репропорционирования - окисления выделяющейся элементной меди дихлоридом меди:



Механизм реакции окисления  $\text{P}_4$  до  $\text{P}(\text{OR})_3$  соединениями  $\text{Cu}(\text{II})$  в алифатических спиртах (3) подробно изучен ранее и представлен нами в работе [2]. Для определения ядерности комплексов меди в растворах  $\text{CuCl}_2$  в бутаноле процесс 1 исследовали при разных концентрациях хлоридов лития и меди (II). Постоянную ионную силу раствора  $\mu = 0,5$  поддерживали с помощью  $\text{LiClO}_4$ . Найдено, что при изменении концентраций  $\text{CuCl}_2$  в диапазоне  $(4 \div 10,8) \cdot 10^{-2}$  М и  $\text{LiCl}$   $(0 \div 0,5)$  М восстановление  $\text{CuCl}_2$  белым фосфором в бутиловом спирте при  $50^\circ\text{C}$  протекает за 25-55 мин. Потенциометрические кривые после первоначального резкого смещения ( $\Delta E$ ) в область более отрицательных потенциалов достигают постоянных значений  $E_k$ , представленных в Табл. 2.

Таблица 2 – Влияние концентраций хлоридов лития и меди (II) на конечный потенциал восстановления  $\text{CuCl}_2$  белым фосфором в бутаноле

$\text{CuCl}_2 \cdot 10^2$ (М)	$E_k$ (мВ)					
	0,5 М $\text{LiClO}_4$	0,1 М $\text{LiCl}$ , 0,4 М $\text{LiClO}_4$	0,2 М $\text{LiCl}$ , 0,3 М $\text{LiClO}_4$	0,3 М $\text{LiCl}$ , 0,2 М $\text{LiClO}_4$	0,4 М $\text{LiCl}$ , 0,1 М $\text{LiClO}_4$	0,5 М $\text{LiCl}$
4,0	587 ± 2	582 ± 1	573 ± 2	565 ± 1	555 ± 2	548 ± 3
4,9	596 ± 1	590 ± 2	583 ± 2	575 ± 1	563 ± 2	555 ± 1
6,65	608 ± 3	602 ± 2	594 ± 1	588 ± 2	575 ± 1	565 ± 1
8,35	615 ± 1	608 ± 1	602 ± 2	595 ± 1	582 ± 2	573 ± 2
10,8	623 ± 2	616 ± 1	610 ± 2	602 ± 1	592 ± 2	580 ± 1

Условия:  $50^\circ\text{C}$ ; атмосфера аргона;  $\text{BuOH}$  10 мл;  $\mu = 0,5$ ;  $[\text{P}_4] = 1,05 \cdot 10^{-3}$  М;  $[\text{Cu}^+] = 2,1 \cdot 10^{-2}$  М.

Найдено, что кинетические кривые стехиометрического восстановления  $\text{CuCl}_2$  белым фосфором при  $[\text{Cl}^-] = \text{const}$  линеаризуются в координатах  $E_k - \lg \text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$  с наклоном, равным 62 мВ (рис. 2).

Это свидетельствует о доминировании моноядерных комплексов меди (II) и меди (I) в спиртовой среде. Графическим решением зависимостей  $\lg S_{\text{P}_4}$  от времени восстановления  $\text{CuCl}_2$  рассчитали значения констант скорости первого порядка  $k_v$ , равные  $1,8 \cdot 10^{-2}$  и  $5,3 \cdot 10^{-2}$  мин<sup>-1</sup> при 40 и  $60^\circ\text{C}$ . Энергия и энтропия активации реакции восстановления  $\text{CuCl}_2$  белым фосфором составляют 46 кДж/моль и -109 Дж/моль·К, соответственно.

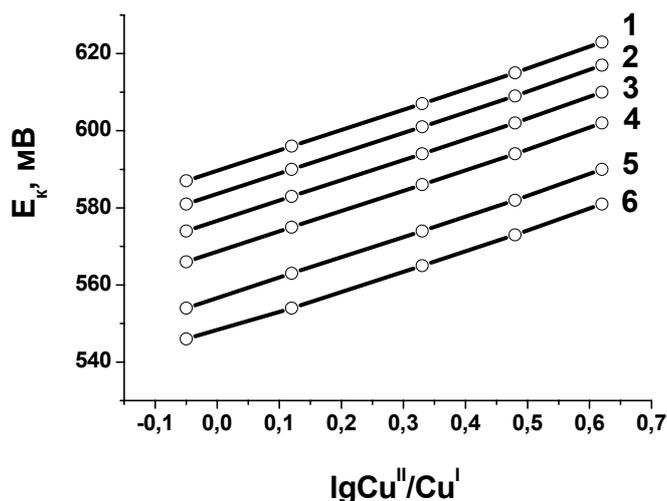


Рисунок 2 – Изменение конечного потенциала платинового электрода в зависимости от  $\lg \text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$  при химическом восстановлении  $\text{CuCl}_2$  до  $\text{CuCl}$  белым фосфором ( $[\text{P}_4] = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) при различных концентрациях  $\text{LiCl}$  (M): 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,4; 6 – 0,5

**Анодное окисление  $\text{CuCl}$  до  $\text{CuCl}_2$ .** При включении тока после завершения процесса 1 хлорид меди легко окисляется на платиновом аноде до полной регенерации катализатора:



Процесс (7) проводили при малой силе тока 2-6 мА, чтобы не допустить восстановления спирта на катоде и окисления хлорид-ионов на аноде. После регенерации катализатора в ячейку вводили новую порцию спиртового раствора  $\text{P}_4$ . Если молярное отношение  $\text{CuCl}_2/\text{P}_4 \geq 20$ , то вся навеска  $\text{P}_4$  окисляется до  $\text{P}(\text{O})(\text{OR})_3$  за один цикл, в противном случае полная конверсия  $\text{P}_4$  достигается за несколько циклов восстановления  $\text{Cu}(\text{II})$  до  $\text{Cu}(\text{I})$  тетрафосфором и электроокисления  $\text{Cu}(\text{I})$  до  $\text{Cu}(\text{II})$ . Прохождение кривой 2 (Рис. 1) через плато свидетельствует о том, что на этом участке скорости реакций восстановления  $\text{CuCl}_2$  остаточным фосфором и анодного окисления  $\text{CuCl}$  равны. В оптимальных условиях выходы фосфорорганических продуктов по току и на вступивший в реакцию  $\text{P}_4$  близки к 100%.

**Одновременное протекание восстановления  $\text{CuCl}_2$  до  $\text{CuCl}$  белым фосфором в спирте и анодного окисления  $\text{CuCl}$  до  $\text{CuCl}_2$  при замкнутой электрической цепи.** Как видно из Рис. 1, даже при включенном токе потенциал пары  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$  на кривой 3 первые минуты смещается в сторону более отрицательных потенциалов из-за высокой скорости реакции восстановления  $\text{CuCl}_2$  белым фосфором. По мере конверсии  $\text{P}_4$  скорость анодного окисления  $\text{CuCl}$  начинает превалировать и потенциал пары  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$  сдвигается в обратную сторону. В принципе, при подборе оптимальных значений концентраций реагентов, плотности тока, ионной силы и др. скорости химической (2) и электрохимической (7) реакций будут равны, а общий процесс (1) будет осуществляться в непрерывном режиме при постоянном потенциале.

Таким образом, путем совмещения химических и электрохимических процессов в трехэлектродной ячейке показана принципиальная возможность осуществления непрямого электросинтеза эфиров фосфорной и фосфористой кислот из белого фосфора в спиртовых растворах дихлорида меди. Показано, что  $\text{CuCl}_2$  является переносчиком электронов с  $\text{P}_4$  на платиновый анод. Для стадии химического восстановления  $\text{CuCl}_2$  белым фосфором в спирте рассчитаны кинетические и термодинамические параметры.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Дорфман Я.А., Абдреймова Р.Р. // ЖОХ. 1993. Т. 63. № 2. С.289.
- 2 Abdreimova R. R., Faizova F. Kh., Karimova A.A. // Eurasian Chemico-Technological J. 2010. Vol. 12. No. 3-4. P. 267.
- 3 Trofimov B., Timokhin B., Gusarova N., Kazantseva M., Golubin A. // Phosph., Sulf. and Silic. 2002. Vol. 177. P. 2385.
- 4 Akbayeva D. N., Faisova F.Kh., Abdreimova R. R., Peruzzini M. // J. Molec. Catal. 2007. Vol. 267. P. 181.

- 5 Алиев М. Б., Фаизова Ф. Х., Полимбетова Г. С., Абдреимова Р. Р. // Доклады НАН РК. 2004. № 4, С. 62.
- 6 Абдреимова Р. Р., Фаизова Ф. Х., Борангазиева А. К. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2007. № 4. С. 35.
- 7 Dorfman Ya. A., Sokolsky D. V. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 167. С. 102.
- 8 Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1979. 541 с.
- 9 Моисеев И.И. // Кин. кат. 2001. Т.42. № 1. С. 5.
- 10 Fakhraian H., Mirzaei A. // Org. Proc. Res. Develop. 2004. Vol. 8. P. 401.
- 11 Okamoto Y., Kusano T., Takamuku S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988. Vol. 61. P. 3359.

#### REFERENCES

- 1 Dorfman Ya.A., Abdreimova R.R., *Zh. Obshch. Khim.*, **1993**, 63, 289 (in Russ.).
- 2 Abdreimova R.R., Faizova F.Kh., Karimova A.A., *Eurasian Chemico-Technological J.*, **2010**, 12, No. 3-4, 267 (in Eng.).
- 3 Trofimov B., Timokhin B., Gusarova N., Kazantseva M., Golubin A., *Phosph., Sulf. and Silic.*, **2002**, 177, 2385 (in Eng.).
- 4 Akbayeva D. N., Faisova F.Kh., Abdreimova R. R., Peruzzini M., *J. Molec. Catal.*, **2007**, 267, 181 (in Eng.).
- 5 Aliev M.B., Faizova F.Kh., Polimbetova G.S., Abdreimova R. R., *Dokl. NAN RK*, **2004**, 4, 62 (in Russ.).
- 6 Abdreimova R.R., Faizova F.Kh., Borangazieva A.K., *Izv. NAN RK. Ser. Khim.*, **2007**, 4, 35 (in Russ.).
- 7 Dorfman Ya.A., Sokolsky D.V., *Dokl. AN SSSR*, **1966**, 167, 102 (in Russ.).
- 8 Gordon A., Ford R. *Sputnik khimika. Moskva: Mir*, **1979**, 541 (in Russ.).
- 9 Moiseev I. I., *Kin. kat.*, **2001**, 42, No.1, 5 (in Russ.).
- 10 Fakhraian H., Mirzaei A., *Org. Proc. Res. Develop.*, **2004**, 8, 401 (in Eng.).
- 11 Okamoto Y., Kusano T., Takamuku S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1988**, 61, 3359 (in Eng.).

#### Резюме

*Р.Р. Әбдірейімова, В.Н. Стацюк, А.А. Каримова, Г.С. Полимбетова*

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

#### АҚ ФОСФОРДЫҢ ТОТЫҒУ АЛКОГОЛИЗИ КАТАЛИЗАТОРЫНЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАЛПЫНА КЕЛУІ

Мыс катализаторының электрохимиялық қалпына келуімен ақ фосфордың тотығу алкоголиз үдерісі зерттелді.

**Кілт сөздер:** катализатор, регенерация, электрокатализдік синтез, тотықтырғыш алкоголиз, фосфор.

#### Summary

*R.R. Abdreimova, V.N. Statzuk, A.A. Karimova, G.S. Polimbetova*

(JSC “D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry”, Almaty)

#### ELECTROCHEMICAL REGENERATION OF THE OXIDATIVE ALCOHOLYSIS OF WHITE PHOSPHORUS CATALYST

The process of oxidative alcoholysis of white phosphorus with electrochemical regeneration of the copper catalyst has been explored.

**Keywords:** catalyst, regeneration, electrocatalytic synthesis, oxidative alcoholysis, phosphorus.

*Поступила 16.02.2013 г.*

З.Т. ЖЕКСЕНБАЕВА

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

## НИКЕЛЬ-МЫС-ХРОМҚҰРАМДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДАН АДСОРБЦИЯЛАНҒАН ОТТЕГІНІҢ ТЕРМОДЕСОРБЦИЯЛАНУЫ

### Аннотация

Мақалада температуралы-бағдарламаланған десорбция (ТБД) әдісімен Ni-Cu-Cr/ ( $\gamma+\theta$ )Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторының оттегі бойынша адсорбциялық қасиеттері зерттелді. Термодесорбция спектрінде 773, 923К-де қисық иілімдер және 1023К-де максимум, адсорбцияланған оттегінің (670-870К, E<sub>дес</sub> = 88-89 кДж/моль) десорбциясына және Ni, Cu тотықтарының (870-1070К, E<sub>дес</sub>=100-128кДж/моль) Cu<sub>2</sub>O, Ni<sub>2</sub>O-ға дейін, одан әрі аралас тотықтар мен алюминаттардың ыдырауынан, мөлшері (>1073К, E<sub>дес</sub>=140-144кДж) 1473К-де қыздырғанда күрт азаятындығы көрсетілді. CH<sub>4</sub>-тің CO<sub>2</sub>-ге дейін тотығу реакциясындағы белсенділігі біраз төмендеген Ni-Cu-Cr/2%Ce/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторын >973-1223К-де H<sub>2</sub>-мен тотықсыздандыру әдісі жасалды.

**Кілт сөздер:** катализатор, термодесорбция, тотығу, оттегі, тотықтар, алюминаттар.

**Ключевые слова:** катализатор, термодесорбция, окисление, кислород, оксиды, алюминаты.

**Key words:** catalyst, thermal desorption, oxidation, oxygen, oxides, aluminates.

Тотықтық катализаторлардағы оттектің байланыс энергиясы тотығу реакцияларында олардың белсенділігі мен талғамдылығын анықтайды. IV период металдары жекелеген тотықтарының H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> және басқаларды тереңдете тотықтыру реакциясындағы белсенділігі Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO, NiO, MnO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub> қатары бойынша төмендейтіні белгілі және мұның өзі ттықтың беткі қабатындағы оттектің байланыс энергиясының өсу ретімен сәйкес келеді. Металдарды тасымалдағышқа отырғызу, қатты ерітінділер, шпинельдер, перовскиттер түзуші металдар тотықтарының қоспасын пайдалану көпшілік жағдайларда катализаторлардың белсенділігі мен тұрақтылығын арттыруға мүмкіндік береді [1,2]. Осы себепті көпкомпонентті катализаторларға адсорбцияланған және торлық оттектің мөлшерлік қатынасын зерттеу және белсенділік, талғамдылық пен оттегі-катализатор байланыс энергиясы арасындағы тәуелділікті анықтау тотықтыру катализ теориясы үшін аса маңызды болып табылады. Тасымалдағыштағы (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, алюмосиликаттар) Ni-Cu-Cr катализатор тотықтыру-тотықсыздандыру үдерістерінде, мысалы, өнеркәсіп орындары тастандыларын CO, органикалық қосылыстардан [3] тотықтыра тазалауда, CH<sub>4</sub>-ті жағуда [4], азот тотықтарын тотықсыздандыруда кең қолданылады.

Осыған байланысты біздің жұмысымызда ТБД әдісімен алюминий тотығындағы Ni-Cu-Cr катализаторларының оттегі бойынша адсорбциялық қасиеттері зерттелді.

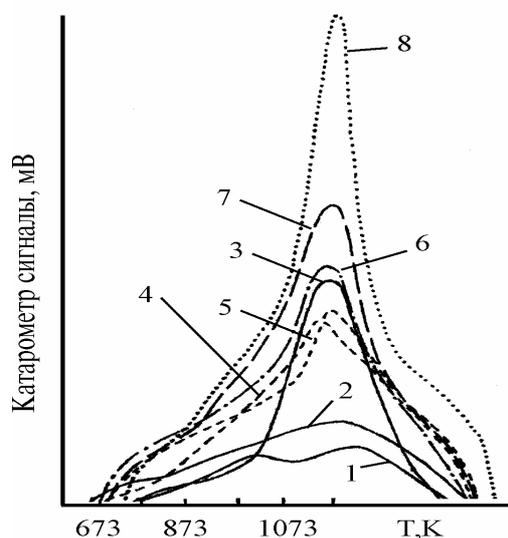
### Тәжірибе әдістемесі

Оттекті ТБД алдында катализатор вакуумда 573К-де, p=10<sup>-5</sup>мм сынап бағанасында, 1 сағ. бойы тазаланды, сонан соң әртүрлі температурада оттегімен өңдеу (1сағ., 40мл/мин ағында) жүргізілді. Бұл жағдайда метал тотықтары әуелі ең төмен тотығу дәрежесіне дейін тотықсызданып, одан соң қайтадан тотығады. O<sub>2</sub> жіберіп, үлгілерді 293К дейін салқындатқан соң, оттегі инертті газ He-мен алмастырылды және бағдарламалық режимде (20К/мин) тазаланған He ағынында (20мл/мин) тұтқыларда CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O және O<sub>2</sub> басқа да газдарды ұстата отырып термодесорбция жүргізілді. Бөлінген оттегі мөлшері катарометрде O<sub>2</sub> бойынша алдын ала белгіленіп алынған термодесорбциялық шыңдар бойынша және жекелеген тәжірибелерде мөлшерлеуші кранда 77К-де ұсталған O<sub>2</sub> жиынтық мөлшерін жылу өткізгіш детекторы бар хроматографта молекулалық NaX елеуішті үш метрлік бағанды қолдана отырып, талдау арқылы анықталды.

### Нәтижелер және оларды талқылау

1-суретте оттекті 870К-де адсорбцияланғаннан кейін тотықтық Ni-Cu-Cr/( $\gamma+\theta$ )-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-тен оттегі термодесорбциясының спектрі келтірілген. Көріп тұрғанымыздай, 1173К-ге дейін қыздырғанда бөлінетін оттегі мөлшері аралас катализатордың құрамы күрделенуіне қарай арта түседі. Десорбция

қисығында 773, 923К-де иілімдер және 1023К-де максимум бар және мұның өзі адсорбцияланған оттектің десорбциялануынан (670-870К) және әуелі (870-1070К) мыс пен никель тотықтарының ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}$ -ға дейін) онан соң аралас тотықтардың (>1070К) ыдырауынан болады. Бөлінген оттектің жалпы мөлшері (1г.активті фазада / 9,7 ммоль) әрбір тотықтағы сорбциялану мөлшерінен артық.



1-сурет – Ауада 873К-де қыздырылған  $(\gamma+\theta)/\text{Al}_2\text{O}_3$ -тегі Ni-Cu-Cr катализаторынан оттектің термодесорбциялануы: 1-5% Ni; 2-5% Cu; 3-5% Cr; 4-5% (Ni+Cr); 5- 5% (Cu+Cr); 6-8- 10% Ni-Cu-Cr үлгілерді тұнбаға түсіру әдістерін алмастыра қолдану; 6-  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ; 7-  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ; 8-  $\text{NH}_4\text{HCO}_3+\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

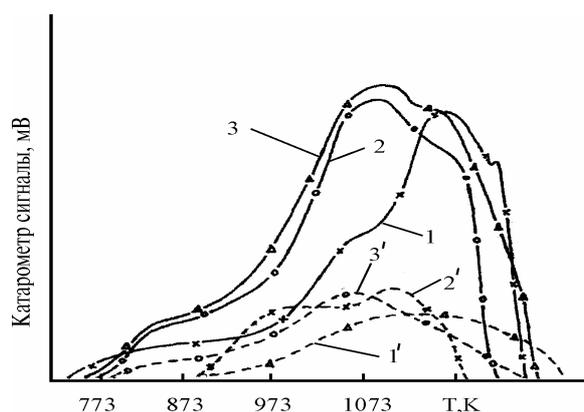
Мұның өзі біршама төмен температурада бөлінетін стехиометриядан жоғары оттектің тотықтарының түзілген қатты ерітінділерінде еруімен түсіндіріледі. Ni-Cu-Cr катализаторынан бөлінетін оттектің (негізінен әлсіз адсорбцияланған) жалпы мөлшері аралас карбонаттар алу жағдайына және олардың ыдырауына тәуелді. Ол  $\text{NH}_4\text{HCO}_3+\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  қоспасын тұнбаға түсіруді қолдану кезінде 2 есе өседі.

Катализатордан оттек бөлуінің белсендену энергиясын есептеу, ол адсорбцияланған оттек үшін 88-89 кДж/мольді құрайды, жеке тотықтардың  $E_{\text{дес}}$  мыс үшін – 128 кДж/моль, никельдікі – 120 кДж/моль, ал аралас тотықтардан бөлінуі – 140-144 кДж/моль.

2%Ce/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -тегі Ni-Cu-Cr катализаторынан оттектің термодесорбциялану спектрлері жоғарыда сипатталған  $(\gamma+\theta)$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ке отырғызылған катализаторына сәйкес келеді (2-сурет). Бөлінген оттек мөлшерін есептеу меншікті сорбцияның 1г.активті фазада/0,64 ммоль-ге дейін елеулі төмендейтінін көрсетеді. Катализатор құрамына Pt (0,93 ммоль/г) мен Pd-ді (0,75 ммоль/г) енгізу меншікті адсорбцияның өсуіне әкеледі. Промоторлар аралас тотықтардың ыдырау температурасын ~100К-ге төмендетеді, ал десорбцияның белсендену энергиясының мәні  $(\gamma+\theta)$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ке отырғызылған Ni-Cu-Cr катализаторына ұқсас: адсорбцияланған оттек үшін –  $E_{\text{дес}}$  90,8кДж/моль, ал промоторланған үлгіде – 96-98-ді, аралас тотықтардың ыдырауы кезінде – 142 кДж/моль құрайды.

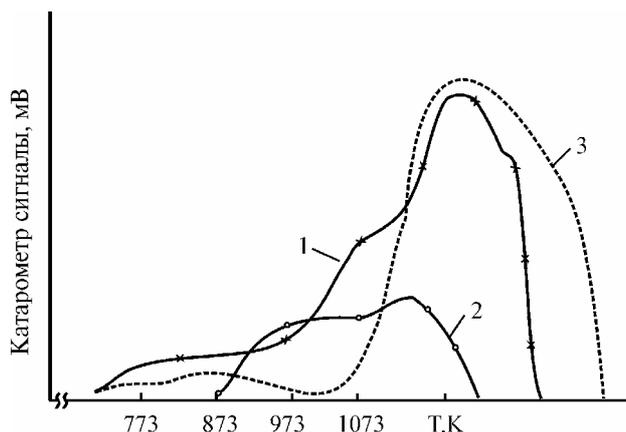
Ni-Cu-Cr/2%Ce/ $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  1473К-де қыздыру бастапқы және промоторланған катализаторларда метал тотықтарының ыдырау аймағында оттек бөлінуін күрт төмендетеді. Ni-Cu-Cr және Ni-Cu-Cr-Pt катализаторларының спектрлерінде адсорбцияланған оттек аймағы толық көрінбей кетеді. Бұл құбылысты метал тотықтарының басым бөлігінің тасымалдағышпен әрекеттесуге түсіп, ірі (200-1000Å)  $\text{AV}_2\text{O}_4$  тектес алюминаттар Ni (Cu)  $\text{Al}_2\text{O}_4$  түзіп (РФА және микродифракциялы ЭМ әдістерімен көрсетілгендей [5,6], соның салдарынан үлгінің жалпы беті 60-тан 5 м<sup>2</sup>/г дейін кішіреюімен түсіндіруге болады.

Жоғары температурада оттек атмосферасында түзілетін мыс пен никель алюминаттарының  $\text{H}_2$  ықпалымен тотықтарға айналуы жайы тотықсыздандырылған Ni-Cu-Cr катализатор үлгісіндегі оттектің ТБД қисығын түсіру арқылы (3-сурет, 3-спектр) дәлелденді.



2-сурет – Ауада 873К-де қыздырылған 9,5% Ni-Cu-Cr/2%Ce/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> және Pd,Pt-мен промоторланған катализаторлардан оттектің термодесорбциялануы: 1- Ni-Cu-Cr/2%Ce/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2- Ni-Cu-Cr+Pd; 3- Ni-Cu-Cr+Pt; 1', 2', 3'-1473К қыздырылған катализаторлар спектрлері

Біздің зерттеуіміз, егер CH<sub>4</sub> пен басқа заттардың тотығу үдерісі 973-1000К-нен жоғары емес, катализатор құрамында Ni мен Cu алюминаттарының елеулі мөлшері түзілмейтін температураларда жүретін болса, онда катализаторлар белсенділігі жоғары деңгейде ( $\alpha_{\text{CH}_4}$ =80-90%) қалатынын көрсетеді.



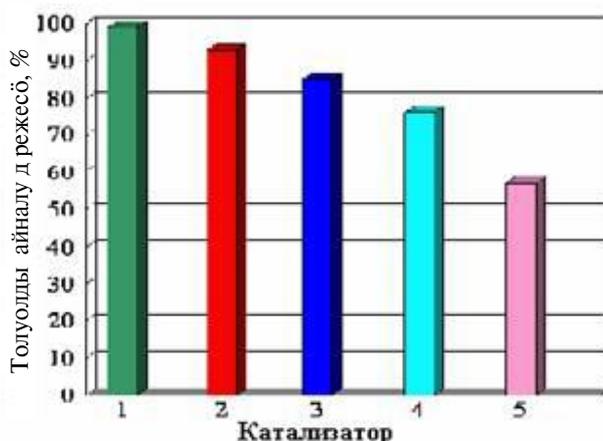
3-сурет – Ni-Cu-Cr/2%Ce/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, катализаторының ТБД спектрлері: 1-673К, 2-1473К, 3-1273К-де H<sub>2</sub>-мен тотықсыздануынан кейінгі

H<sub>2</sub>-мен тотықсызданған Ni-Cu-Cr катализаторларының белсенділігі оларды жоғары температурада қыздырғаннан кейін қайтадан қалпына келетіні байқалады: 973К-де CH<sub>4</sub>-ның CO<sub>2</sub> дейін 90% -дық тотығуы қамтамасыз етіледі. Алынған нәтижелер түзілген элементтердің тотықсыздана ыдырауы есебінен белсенділігі төмендеп қалған Ni-Cu-Cr катализаторын қайта жаңғыртуға болатындығын көрсетеді.

Политотықты катализаторлардың 5×10<sup>3</sup>сағ<sup>-1</sup> көлемдік жылдамдықта және 723К-де толуолдың толық тотығу реакциясындағы белсенділіктері 4-суретте көрсетілген. Көрініп тұрғандай, толуолдың тотығу дәрежесі катализатор құрамы күрделенуіне қарай өседі. Толуолдың ең жоғары тотығу дәрежесін NiCuCr/2%Ce/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы (98,8% дейін), ал ең аз тотығу дәрежесін (57%) Ni/2%Ce/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы көрсетті. Катализаторлар өздерінің белсенділігі бойынша мынадай қатарға орналасады:

NiCuCr/2%Ce/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(98,8%) > NiCuCr/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (93% ) > Ni-Cu/2%Ce/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(85%) > Ni-Cr/2%Ce/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(76%) > Ni/2%Ce/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(57%);

Цериймен модифицирленген Ni-Cu-Cr/2%Ce/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторының тотығу дәрежесі (98,8%)Ni-Cu-Cr/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (93%) катализаторына қарағанда әлдеқайда жоғары.



4-сурет – Тотықты никель-мыс-хромқұрамды катализаторлардағы толуолдың ауада тотығуы: 1-Ni-Cu-Cr/2%Ce/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2-Ni-Cu-Cr/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3-Ni-Cu/2%Ce/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4-NiCr/2%Ce/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5- Ni/2%Ce/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; C<sub>толуол</sub> = 320 мг/м<sup>3</sup>

Сонымен толуолдың ең жоғары тотығу дәрежесі (98,8% дейін) цериймен модифицирленген Ni-Cu-Cr/2%Ce/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторында, ең төменгі тотығу дәрежесі Ni/2%Ce/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторында байқалды.

Никель-мыс-хромқұрамды катализаторларында толуолдың CO<sub>2</sub> және H<sub>2</sub>O дейін тотығуы үшін белсенді компоненттерді енгізу әдістері зерттелді. Белсенді компоненттерді Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ке қондырудың әртүрлі тәсілдерін (бір мезгілді, бірінен соң бірін) қолдануда ең дұрыс тәсіл ретінде элементтердің азотқышқылды тұздары қоспасының ерітіндісін бір мезгілде сіндіру екені анықталды (1-кесте).

1-кесте – 1 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-тегі Ni-Cu-Cr катализаторы құрамына белсенді компоненттерді енгізу әдістерінің толуолдың ауада тотығу реакциясына әсері (W=5×10<sup>3</sup>сағ<sup>-1</sup>)

Компоненттерді енгізу әдістері (Ni, Cu, Cr)	$\alpha$ (%) температура, К			
	523	573	673	723
Бір мезгілді (Ni, Cu, Cr)	73	89	94	98,8
Бірінен соң бірін (әуелі Cr, сосын Ni және Cu қоспасы)	56	66	80	91
Бірінен соң бірін (әуелі Ni, сосын Cr және Cu қоспасы)	52	62	78	85
Бірінен соң бірін (әуелі Ni, сосын Cu және соңынан Cr)	50	61	75	82

Политотықты 2%Ce/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-тегі Ni-Cu-Cr катализаторы 5×10<sup>3</sup>сағ<sup>-1</sup> көлемдік жылдамдықта, 723-773К температурада және толуолдың ауамен бастапқы қоспасындағы құрамы 320 мг/м<sup>3</sup> болғанда 98,5-98,8% толуолдың CO<sub>2</sub> дейін тотығуын қамтамасыз етеді.

Біздің зерттеулер [7] 973-1223К-де түзілген Ni мен Cu алюминаттары H<sub>2</sub> ықпалымен бастапқы тотықтарға немесе олардың қоспасына дейін тотықсыздануы мүмкін екенін көрсетті. Температуралы-бағдарламаланған тотықсыздану тәжірибелерінде тотықсыздандырғыш H<sub>2</sub>-нің көрсетілген оттектің құрылымдармен әрекеттесуі 473К-нен бастап 673К-ге дейін жеңіл жүреді. Тотықтар ыдырағаннан кейін Ni-Cu-Cr катализаторларында O<sub>2</sub> қайтадан адсорбциялануы төмен температураларда (325К) жүреді. Бұл адсорбцияланған O<sub>2</sub>, O және дисперсті тотықтардың және олардың қоспаларының торлық оттегінің жоғары реакциялық қабілеті барлығын, сондай-ақ оның қайта белсендену қабілеті бар екендігін көрсетеді.

#### ӘДЕБИЕТ

- 1 Dossunov K., Popova N.M., Zheksenbaeva Z.T. // *Catalysis in Industry*. **2009**. Vol.1. №6. P.60-67.
- 2 Попова Н.М., Досумов К., Комашко Л.В., Григорьева В.П., Сасс А.С. // *Кинетика и катализ*, **2007**, Т. 47, №6, С.935-944.
- 3 Altynbekova K.A., Popova N.M., Sokolova L.A. // *Regularities of deep oxidation of compounds on solid catalysts: Scien. Conf., Novosibirsk, May 22, 2000/ Novosibirsk*, **2000**. P.242-247.

4. S.A. Tungatarova, Z.T. Zheksenbaeva, N.O. Omarova, E. Shaizadauly. // *XX Intern. Conf. on Chemical Reactors, CHEMREACTOR-20*, December 3-7, **2012**, Luxembourg, C.228-229.
5. A.K. Umbetkaliev, S.A. Tungatarova, Z.T. Zheksenbaeva, E. Shaizadauly, K. Kasymkan. // *ISICC, Munich, Germany*. July 1-6. **2012**. P.2061.
6. S.A. Tungatarova, Z.T. Zheksenbaeva, N.O. Omarova, E. Shaizadauly. // *XX International Conference on Chemical Reactors, CHEMREACTOR-20*, December 3-7, **2012**, C.228-229.
7. Попова Н.М., Жексенбаева З.Т., Досумов К., Сасс А.С., Салахова Р.Х. // *Изв. МОН РК, Сер хим*, **2003**. №5, - С.50-59.

#### REFERENCES

1. Dossumov K., Popova N.M., Zheksenbaeva Z.T. // *Catalysis in Industry*. **2009**, 1, 6, 60-67.
2. Popova N.M., Dossumov K., Komashko L.V., Grigorieva V.P., Sass A.S. // *Kinetika i kataliz*, **2007**, 47, 6, 935-944.
3. Altynbekova K.A., Popova N.M., Sokolova L.A. // *Regularities of deep oxidation of compounds on solid catalysts: Scien. Conf., Novosibirsk*, May 22, 2000/ Novosibirsk, **2000**, 242-247.
4. S.A. Tungatarova, Z.T. Zheksenbaeva, N.O. Omarova, E. Shaizadauly. // *XX Intern. Conf. on Chemical Reactors, CHEMREACTOR-20, Luxembourg*. **2012**, 228-229.
5. A.K. Umbetkaliev, S.A. Tungatarova, Z.T. Zheksenbaeva, E. Shaizadauly, K. Kasymkan. // *ISICC, Munich, Germany*. **2012**, 2061.
6. S.A. Tungatarova, Z.T. Zheksenbaeva, N.O. Omarova, E. Shaizadauly. // *XX Intern. Conf. on Chemical Reactors, CHEMREACTOR-20, Luxembourg*. **2012**, 228-229.
7. Popova N.M., Z.T. Zheksenbaeva, Dossumov K., Sass A.S., Salahova R.H. // *Izvestiya MON RK, Ser. khimicheskay*, **2003**. 5, C.50-59.

#### Резюме

З.Т. Жексенбаева

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

#### ТЕРМОДЕСОРБЦИЯ АДсорБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА С НИКЕЛЬ-МЕДЬ-ХРОМСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В статье представлены результаты исследования адсорбционных свойств Ni-Cu-Cr катализатора на  $(\gamma+\theta)/Al_2O_3$  методом ТПД кислорода. Для Ni-Cu-Cr катализатора показано, что кривая термодесорбции имеет перегибы при 773, 923 и максимум при 1023К, что обусловлено десорбцией адсорбированного кислорода (670-870К,  $E_{des.}=88-89$ кДж/моль) и разложением оксидов Ni, Cu (870-1070К,  $E_{des.}=100-128$ кДж/моль) до  $Cu_2O$ ,  $Ni_2O$ , а затем смешанных оксидов и алюминатов (>1070К,  $E_{des.}=140-144$ кДж/моль), содержание которых резко уменьшается при прогреве при 1473К.

**Ключевые слова:** катализатор, термодесорбция, окисление, кислород, оксиды, алюминаты.

#### Summary

Z.T. Zheksenbaeva

(JSC "D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry", Almaty)

#### THERMAL DESORPTION OF ADSORPTION OXYGEN FROM NI-CU-CR/ $(\gamma+\theta)$ $Al_2O_3$ CATALYSTS

The results of investigation of adsorption properties of the nickel-copper-chromium catalysts on  $(\gamma+\theta)/Al_2O_3$  by TPD oxygen of oxygen method are presented in paper. For Ni-Cu-Cr catalyst was shown the curve has kinks desorption at 773, 923 and a maximum at 1023K, which is caused by desorption of adsorbed oxygen (670-870K,  $E_{des.}=88-89$  kJ/mol) and the expansion of oxides Ni, Cu (870 -1070K,  $E_{des.}=100-128$  kJ/mol) to  $Cu_2O$ ,  $Ni_2O$ , and then mixed oxides and aluminates (> 1070K,  $E_{des.}=140-144$  kJ/mol), the content of which is sharply reduced by heating at 1473K.

**Key words:** catalyst, thermal desorption, oxidation, oxygen, oxides, aluminates.

Поступила 04.02.2013 г.

УДК 577.4:550.41:66.097:661(004.8)

*Ж.К. ШОМАНОВА, Ж.Х. ТАШМУХАМБЕТОВА, Р.З. САФАРОВ,  
Ю.Г. НОСЕНКО, А.Г. КАЛИАКПАРОВ, А.С. ШОМАНОВ*

(Павлодарский государственный педагогический институт;  
Инновационный Евразийский университет)

## **СОСТАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ КАРТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗОЛОШЛАМОНАКОПИТЕЛЕ АКСУСКОГО ЗАВОДА ФЕРРОСПЛАВОВ**

### **Аннотация**

Методом нейронных сетей был проведен анализ распределения элементов на территории золошламонакопителя Аксуского завода ферросплавов. Разработанная методика «обучения» нейронной сети показала хорошую корреляцию результатов спектрального анализа с результатами компьютерного расчета. Полученная модель нейронной сети позволила построить комплекс эколого-техно-геологических карт распределения элементов, входящих в состав отходов производства АЗФ. В данной работе представлены теоретические основы построения нейронной сети, а также карты распределения O, Al и Ca.

**Ключевые слова:** нейронные сети, матрица, интегральная карта, спектральный анализ, отходы.

**Кілт сөздер:** нейрондық желісі, матрица, интегралды карта, спектрлі талдау, қалдықтар.

**Keywords:** neural networks, matrix, integral map, spectral analysis, waste products.

При извлечении полезных компонентов из минерального сырья в Казахстане практически не применяется вторичная переработка отходов производства, в том числе токсичных, которые захораниваются на специальных полигонах, в накопителях и хвостохранилищах. В результате – почва, подземные и поверхностные воды многих регионов подвержены интенсивному загрязнению. Постоянно возрастающие объемы складироваемых отходов формируют новые техногенные интенсивно пылящие ландшафты.

Минеральное сырье перерабатывается некомплексно, технологии не обновляются и по этим причинам многие ценные, технологически возвращаемые компоненты безвозвратно теряются в хвостохранилищах и отвалах. Нередко в хвостохранилищах и отвалах содержатся запасы, равные целому месторождению. Ежегодно в республике образуется порядка 700 млн. тонн промышленных отходов из них токсичных – около 250 млн. тонн.

Для решения вышеуказанных проблем необходимо: создать и организовать работу исследовательского комплекса по определению активных запасов полезных ископаемых в структуре техногенных минеральных образований (ТМО) провести детальную инвентаризацию и эколого-экономическую оценку с выявлением активных запасов полезных ископаемых с использованием современных лабораторных комплексов и методов компьютерного анализа.

Определить экологическое состояние, в том числе и в промышленной зоне, можно, проанализировав геохимические коэффициенты или суммарные показатели загрязнения. Процесс оценки современного экологического состояния завершается составлением целого комплекса компьютерных (электронных) эколого-техно-геохимических карт как по отдельным элементам-загрязнителям, так и синтетической (интегральной) карты.

Одним из перспективных методов компьютерной диагностики, анализа и прогнозирования является метод нейронных сетей.

Нейронные сети – это современные адаптивные системы для обработки и анализа данных, которые представляют собой математическую структуру имитирующую некоторые аспекты работы человеческого мозга и демонстрирующие такие его возможности, как способность к неформальному обучению, способность к обобщению и кластеризации неклассифицированной информации, способность самостоятельно строить прогнозы на основе уже предъявленных временных рядов. Главным их отличием от других методов, например, таких, как экспертные системы, является то, что нейросети в принципе не нуждаются в заранее известной модели, а

строят ее сами только на основе предъявляемой информации. Именно поэтому нейронные сети и генетические алгоритмы вошли в практику всюду, где нужно решать задачи прогнозирования, классификации, управления - иными словами, в области человеческой деятельности, где есть плохо алгоритмизируемые задачи, для решения которых необходимы либо постоянная работа группы квалифицированных экспертов, либо адаптивные системы автоматизации, каковыми и являются нейронные сети.

Поэтому на основе пробных данных, полученных из золошламонакопителя Аксуского ферросплавного завода, впервые был реализован алгоритм обратного распространения ошибки в среде Matlab, используя специальный модуль работы с нейронными сетями “Neural Network Toolbox”. Данные методы анализа впервые использовались для изучения распределения элементов-загрязнителей на исследуемой территории с построением электронных карт.

На основе проб, взятых из золошламонакопителя Аксуского ферросплавного завода, была построена нейронная сеть для предсказания концентраций различных элементов, составляющих отходы производства завода. На этапе обучения в качестве входных данных для нейросети подаются координаты места, где были получены пробы для анализа. Также на этапе обучения нейронной сети для каждой пары координат из входных данных мы явно задаем тот результат, который мы ожидаем получить для текущей пары входных данных. После этого, на основе алгоритма обучения нейронной сети и эмпирических подсчетов формируются весовые коэффициенты и выбираются соответствующие функции переходов для каждого слоя нейронной сети [21]. Данный этап является наиболее сложным, поскольку поведение сети зависит от данных настроечных параметров, и каждое изменение в диапазоне входных данных должно адекватно обрабатываться сетью и, соответственно, таким образом, сеть должна выдавать определенный прогнозируемый результат.

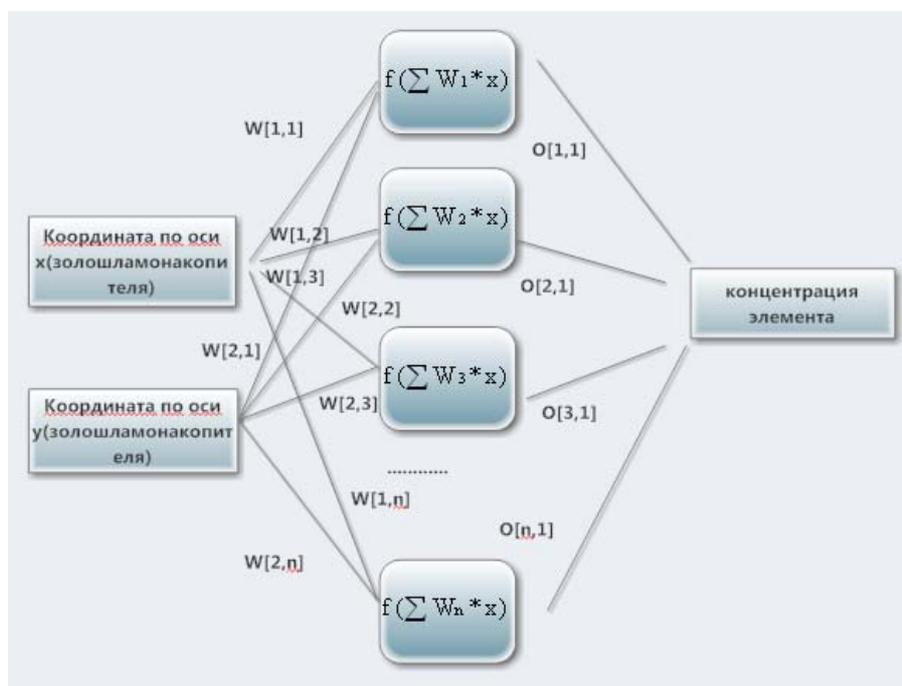


Рисунок 1 – Архитектура нейронной сети для прогнозирования концентраций элементов

При создании карты распределения каждого элемента использовалась различные настроечные параметры. Это связано с тем, что диапазон концентрации различных элементов отличается, что соответственно влияет на весовые коэффициенты различных слоев, а также функции активации тоже могут отличаться.

Из архитектуры нейронной сети (рисунок 1) видно, что матрица весовых коэффициентов имеет размерность  $2 \times n$ . Для нейронной сети предсказания концентрации элементов на вход подаются 2 координаты. Второй (скрытый) слой нейронной сети состоит из  $n$  нейронов, которые объединяются

с входными нейронами посредством матрицы весовых коэффициентов. Затем на каждом из  $n$  нейронов скрытого слоя вычисляется функция активации. Нейроны скрытого слоя в свою очередь объединены с нейронами выходного слоя посредством матрицы весовых коэффициентов  $O$  размерности  $n \times 1$  (в силу того, что у нас имеется всего один нейрон выходного слоя) [22, 23]. После на основе подсчета функции активации на выходном слое мы получаем определенный результат.

Данные элементного анализа отходов отобранных с золошламонакопителя АЗФ использовались для обучения нейронной сети. Например, данные по координатному распределению содержанию магния приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Распределение магния по координатам пробной площадки

№ образца	Координата X	Координата Y	Mg (вес.%)
1	230	105	4,87
2	235	160	5,67
3	266	193	3,51
4	308	215	3,62
5	401	208	3,99
6	465	193	6,17
7	501	219	5,43
8	564	206	7,45
9	569	150	3,6
10	675	153	5,31
11	645,9	82,1	4,33
12	565,7	26,3	5,87
13	476	14	3
14	404	29	6,26
15	368,1	66,9	6,07
16	622	246	6,67

Данные из вышеприведенной таблицы использовались на этапе обучения нейронной сети. Как видно из карты озера отходов производства распределение координат по периметру озера практически равномерное, в силу того, что для получения адекватных прогнозируемых значений, требуется охватить как можно больший регион карты, при этом распределение координат должно быть равномерным. Ниже приведены графики отражающие соответствие настоящих значений концентрации алюминия значениям, предсказанным с помощью нейросети (рисунок 2, 3).



Рисунок 2 – График соответствия предсказанных значений/настоящих значений для Al

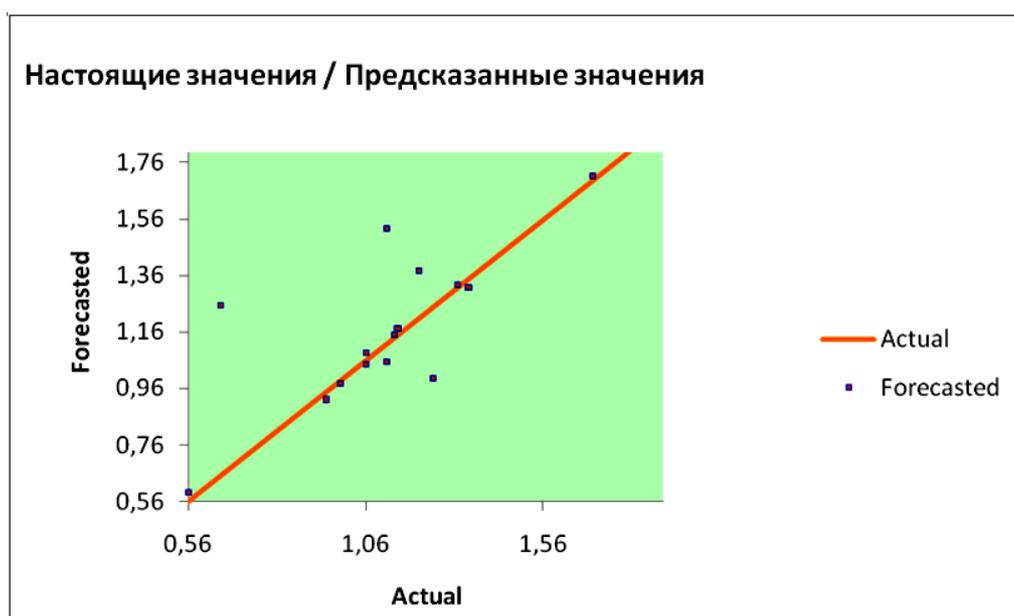


Рисунок 3 – График соответствия предсказанных значений/настоящих значений для AI

Из вышеприведенных графиков видно, что построенная нами нейронная сеть обучилась на выходе выдавать значения концентраций, близкие по значению к настоящим. В таблице 2 приведены значения ошибок обученной нейронной сети для AI.

Таблица 2 – Ошибки обученной нейронной сети для AI

Входные данные		Настоящее значение Концентр.	Результат			
x	y		Предсказ-е значение	Абсолютная ошибка	Относительная ошибка	Оценка
230	105	0,65	1,2556983	0,6056983	93,18%	Плохо
235	160	0,99	0,9763032	-0,013697	1,38%	Хорошо
266	193	1,21	1,3775461	0,1675461	13,85%	Хорошо
308	215	1,32	1,3263102	0,0063102	0,48%	Хорошо
401	208	1,15	1,172577	0,022577	1,96%	Хорошо
465	193	1,9	1,9082978	0,0082978	0,44%	Хорошо
501	219	1,12	1,52534	0,40534	36,19%	Плохо
564	206	1,35	1,3188744	-0,031126	2,31%	Хорошо
569	150	0,56	0,5904889	0,0304889	5,44%	Хорошо
675	153	1,06	1,0465978	-0,013402	1,26%	Хорошо
645,9	82,1	1,12	1,0551957	-0,064804	5,79%	Хорошо
565,7	26,3	1,14	1,1505744	0,0105744	0,93%	Хорошо
476	14	1,06	1,0870503	0,0270503	2,55%	Хорошо
404	29	0,95	0,9208914	-0,029109	3,06%	Хорошо
368,1	66,9	1,25	0,9967061	-0,253294	20,26%	Плохо
622	246	1,7	1,7108035	0,0108035	0,64%	Хорошо

Из таблицы ошибок видно, что, действительно, почти на всех координатах относительная ошибка нейронной сети достигает в среднем около 2%.

На основе обученной нейронной сети нами было взято 407 точек для аппроксимации значений концентраций в них. Данные точки были взяты из различных мест на карте озера отходов равномерно. Данные сгенерированные точки были введены для обработки в обученную нейронную сеть. На выходе нейронной сети были получены соответствующие значения концентраций элементов в заданных координатных областях озера отходов производства. На основе этих данных

были построены карты распределения различных элементов, входящих в состав отходов производства, а также общая интегральная карта распределения всех элементов по территории данного озера отходов.

Карта распределения каждого из элементов отличается тем, что различные элементы имеют различный характер изменения концентраций по территории озера отходов.

Карты распределения O, Al и Ca приведены на рисунках 4 – 6. Данные по координатному распределению элементов приведены в таблицах 3 – 5.

Таблица 3 – Распределение кислорода по координатам

x	y	%
540	42	40,48507
619	244	43,61655
420	234	40,53655
622	95	53,39046
463	246	40,10186
405	212	43,6235
594	155	52,04592
438	29	44,103
619	214	43,55452
485	222	42,35604
242	52	47,61911
542	212	53,09163
248	74	45,02298
549	57	52,90418
411	140	40,19915
424	82	40,4213

Таблица 4 – Распределение алюминия по координатам

x	y	%
540	42	1,177278
619	244	1,708829
420	234	1,197242
622	95	1,102447
463	246	1,382187
405	212	1,168566
594	155	0,590373
438	29	0,887177
619	214	1,347226
485	222	1,456163
242	52	1,199827
542	212	1,393362
248	74	1,204855
549	57	1,168866
411	140	0,723643
424	82	0,770396

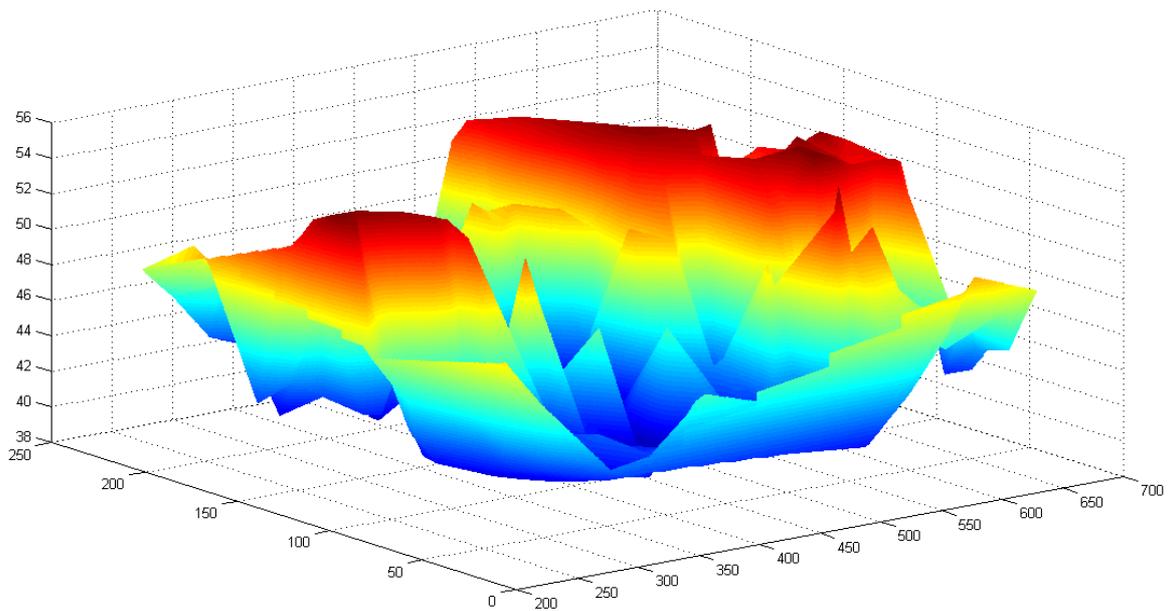


Рисунок 4 – Распределение кислорода O

На данном графике изображена карта распределения кислорода по территории озера отходов. При этом из графика видно, что максимальное процентное содержание кислорода составляет 56%, минимальное – 38%.

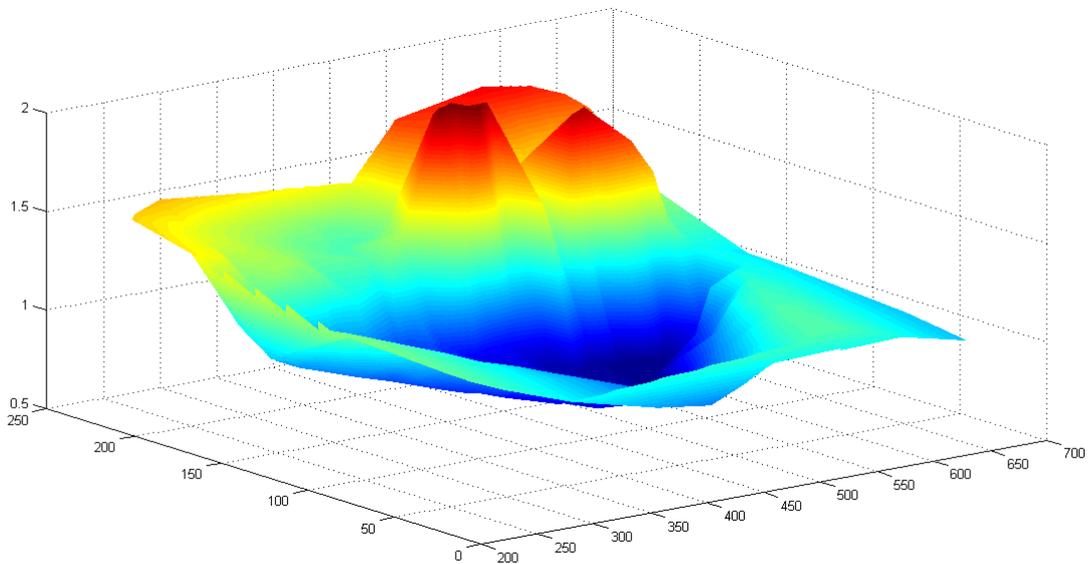


Рисунок 5 – Распределение алюминия Al

На данном графике изображена карта распределения алюминия по территории озера отходов. При этом из графика видно, что максимальное процентное содержание алюминия составляет 2%, минимальное – 0.5%.

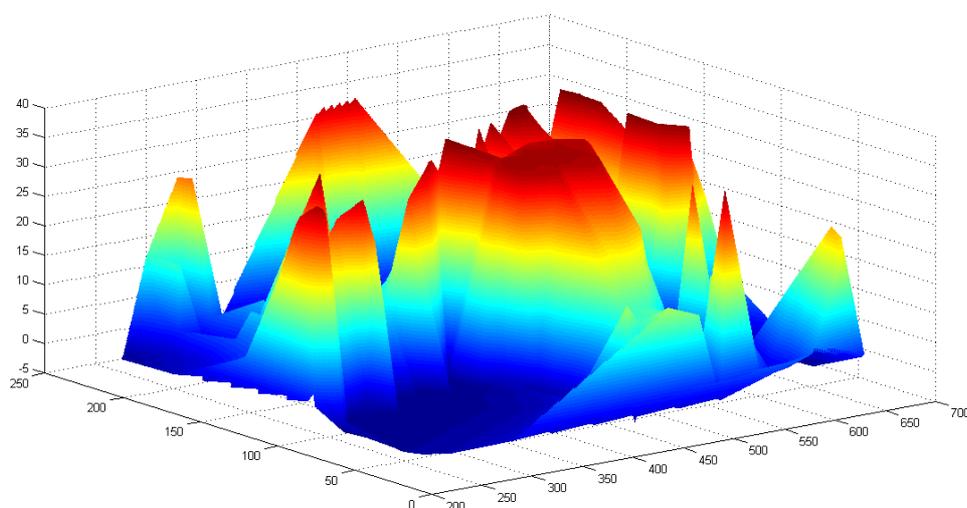


Рисунок 6 – Распределение кальция Ca

На данном графике изображена карта распределения кальция по территории озера отходов. При этом из графика видно, что максимальное процентное содержание кальция составляет 40%, минимальное – - 5%. Наличие отрицательных концентраций обосновывается тем фактом, что нейронная сеть, обученная на концентрации элементов кальция и соответствующих координатах, имеет достаточно большой разброс значений концентраций в различных точках, что ведет к таким ошибкам сети. Хотя, следует отметить, что данные ошибки лежат в допустимых пределах, не превышая заранее заданный процент ошибок.

Таблица 5 – Распределение кальция по координатам

x	y	%
540	42	0,356088
619	244	1,250454
420	234	-2,63089
622	95	-2,89418
463	246	31,8084
405	212	0,589695
594	155	16,31436
438	29	17,1952
619	214	-2,6313
485	222	-1,71541
242	52	-2,71422
542	212	-0,31374
248	74	-2,99367
549	57	-3,03672
411	140	33,22333
424	82	-1,18157

Таким образом, на основе пробных данных, полученных из золошламонакопителя Аксуского ферросплавного завода был реализован, алгоритм обратного распространения ошибки в среде Matlab, используя специальный модуль работы с нейронными сетями “Neural Network Toolbox”. На основе анализа различных алгоритмов обучения был выбран алгоритм обучения обратного распространения ошибки, в силу того, что он больше всех подходит для решения задач прогнозирования и аппроксимации, и конкретно в случае задачи аппроксимации концентраций

элементов дает наилучшие результаты по сравнению с другими алгоритмами. На основе функциональных возможностей среды Matlab по визуализации трехмерной графики были построены карты распределения каждого из элементов в отдельности, а также целостная интегральная карта распределения элементов по территории озера, в который поступают отходы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Chow W.S., Tommy W.S. Chow Siu-Yeung Cho. //Neural Networks and Computing: Learning Algorithms and Applications. – London: Imperial College Press, 2007. С.309.
- 2 Croall I.F., Mason John P. // Industrial applications of neural networks: project ANNIE handbook: Springer-Verlag, 1992. С. 794.
- 3 Fine Terrence L. // Feedforward Neural Network Methodology. – New York: Springer-Verlag New York, 1999. С. 340 .

#### REFERENCES

- 1 Chow W.S., Tommy W.S. Chow Siu-Yeung Cho. *Neural Networks and Computing: Learning Algorithms and Applications*. – London: Imperial College Press, 2007, 309 (in Eng)
- 2 Croall I.F., Mason John P. *Industrial applications of neural networks: project ANNIE handbook: Springer-Verlag, 1992*. 794 (in Eng).
- 3 Fine Terrence L. *Feedforward Neural Network Methodology*. : Springer-Verlag New York, 1999, 340 (in Eng).

#### Резюме

*Ж.К. Шоманова, Ж.Х. Ташмұхамбетова,  
Р.З. Сафаров, Ю.Г. Носенко, А.Г. Қалиақпаров, А.С. Шоманов*

(Павлодар мемлекеттік педагогикалық институты; Инновациялық Еуразиялық университеті)

#### АҚСУ ФЕРРОҚҰЙМАЛАР ЗАУЫТЫНЫҢ КҮЛ-ШЛАМ ЖИНАҚТАРЫНДАҒЫ ЭЛЕМЕНТТЕРІ ТАРАЛУЫНЫҢ ЭЛЕКТРОНДЫҚ КАРТАЛАРЫН ҚҰРАСТЫРУ

Нейрондық желісі әдісімен Ақсу ферроқұймалар зауытының (АФЗ) күл-шлам жинақтары аумағында элементтердің таралуына талдау жүргізілді. Жасалынған нейрондық желісінің «оқу» әдісі спектрлік талдау нәтижелері мен компьютерлік есептеулер нәтижелері арасындағы жақсы үйлесімділікті көрсетті. Нейрондық желісінің алынған үлгісі АФЗ өндіріс қалдықтары құрамына кіретін элементтері таралуының экология-техно-геологиялық карталары комплекстерін құруға мүмкіндік берді. Бұл жұмыста нейрондық желісін құрудың теориялық негізі, сонымен қатар О, Al және Са таралуының карталары келтіріліп отыр.

**Кілт сөздер:** нейрондық желісі, матрица, интегралды карта, спектрлі талдау, қалдықтар.

#### Summary

*Zh.K. Shomanova, Zh.H. Tashmuchambetova,  
R.Z. Safarov, Yu.G. Nosenko, A.G. Kaliakparov, A.S. Shomanov*

(Pavlodar state teacher training college; Innovative Euroasian university)

#### COMPILATION OF ELECTRONIC CARDS OF ELEMENTS DISTRIBUTION IN SLURRY-STORE OF AKSU FERROALLOY PLANT

Analysis of elements distribution on territory of slurry-store of Aksu Ferroalloy plant (AFP) have been executed using method of neural networks. Developed technique of neural network «studying» showed good correlation of results of spectral analysis to results of computer calculation. Obtained model of neural network allowed compiling the complex of eco-techno- geological maps of distribution of elements, that are included into the manufacture wastes of AFP. In this work theoretical aspect of neural network creation and maps of distribution of O, Al, Ca are presented.

**Keywords:** neural networks, matrix, integral map, spectral analysis, waste products.

*Поступила 27.02.2013 г.*

УДК 577.4:550.41:66.097:661(004.8)

*Ж.К. ШОМАНОВА, Ж.Х. ТАШМУХАМБЕТОВА,  
Р.З. САФАРОВ, Ю.Г. НОСЕНКО, А.Г. КАЛИАКПАРОВ, А.С. ШОМАНОВ*

(Павлодарский государственный педагогический институт;  
Инновационный Евразийский университет)

## **ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АКСУСКОГО ЗАВОДА ФЕРРОСПЛАВОВ**

### **Аннотация**

Выполнен спектральный элементный анализ отходов производства Аксуского завода ферросплавов (АЗФ). Выявлено наличие элементов-загрязнителей четвертого класса опасности. Полученные данные показывают возможность вторичного использования отходов АЗФ в качестве катализаторов различных химических процессов промышленного значения в целях улучшения экологической ситуации в регионе.

**Ключевые слова:** элементный талдау, спектрограмма, редкоземельные элементы, отходы, вторичное сырье.

**Кілт сөздер:** элементтік талдау, спектрограмма, сирекжер элементтері, қалдықтар, қайталама шикізаттар.

**Keywords:** elemental analysis, spectrograms, rare-earth elements, waste products, secondary raw materials.

Важность создания и развития системы вторичного обращения отходов изложена в книге Нурсултана Абишевича Назарбаева «Стратегия ресурсосбережения и переход к рынку», изданной в Москве в 1992 году: «Для Казахстана крайне необходимо обеспечить оздоровление экологической обстановки, особенно в районах концентрации предприятий добывающей промышленности, металлургии и химии.» «...полное и эффективное использование вторичных сырьевых ресурсов в виде отходов и превращение их в новую потребительскую стоимость – важное направление улучшения состояния окружающей среды.» «...необходимо добиться комплексного использования минеральных ресурсов, что является ведущим фактором улучшения состояния окружающей среды. Технические и технологические возможности дальнейшего развития комплексного использования сырья значительны и продолжают расти. Они обеспечивают основное или полное сокращение промышленных выбросов и утилизацию отходов производства, снижение загрязнения окружающей среды, т.е. создают безотходное производство.» [1].

Так, производственные отходы Аксуского завода ферросплавов (АЗФ) характеризуются значительным содержанием редкоземельных элементов (РЗЭ) и могут рассматриваться как вторичные ресурсы для их добычи. В то же время эти элементы имеют огромное промышленное значение, в том числе и в качестве активных центров многих современных катализаторов и каталитических систем для различных процессов нефтехимии и нефтепереработки. С точки зрения катализа также большое внимание привлекает возможность создания катализаторов и носителей на основе промышленных отходов.

В связи с этим извлечение РЗЭ из вторичного сырья – отходов производства АЗФ – с целью повышения эффективности производства, снижения экологического ущерба с получением полезных продуктов – катализаторов для нефтехимической отрасли – является чрезвычайно актуальной задачей.

### **Экспериментальная часть**

Отбор проб проводили для оценки качественного и количественного элементного состава отходов промышленного производства АЗФ. Отбор проб проводили согласно «ГОСТ 17.4.4.02-84. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, биологического и гельминтологического анализа» [2], «ГОСТ 17.4.3.01-83. Почвы. Общие требования к отбору проб» [3], «ГОСТ 5180-84. Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик» [4].

На карту наносили расположение пробной площадки. На рисунке 1 изображено озеро, в котором накапливаются производственные отходы АЗФ. Точки, отмеченные белым цветом на

озере, являются областью, в которой были взяты пробы для элементного анализа (рисунок 1). Соответствующие координаты точек рассчитываются относительно точки (0,0), которая также показана на карте. Озеро имеет ширину (ось x) 750 м, а длину (ось y) равную 323 метрам.



Рисунок 1 – Координаты точек отбора проб отходов золошлакоотстойника

Расположение точек для отбора образцов зависит от конфигурации поля. На узком, вытянутом в длину участке их можно разместить вдоль (посередине) поля. На широком, близком к квадрату поле оптимально шахматное расположение точек отбора образцов. На очень больших площадях отбор проб проводится по одной или двум диагоналям [5]. Так как исследуемый золошлакоотстойник имел форму приближенную к овалу, было выбрано концентрическое расположение точек.

Точечные пробы отбирали на пробной площадке из одного слоя методом конверта с таким расчетом, чтобы каждая проба представляла собой часть почвы, типичной для генетического горизонта данного типа почвы. Точечные пробы отбирали по генетическим горизонтам на всю глубину почвенного профиля массой не более 200 г каждая. Количество точечных проб соответствует ГОСТ 17.4.3.01-83 и составляет 80 образцов отходов.

Точечные пробы отбирали пластмассовым шпателем из прикопок. Объединенную пробу составляли путем смешивания точечных проб, отобранных на одной пробной площадке. Для химического анализа объединенную пробу составляли из пяти точечных проб, взятых с одной пробной площадки. Масса объединенной пробы – не менее 1 кг. Всего получено 16 объединенных проб.

Элементный анализ объединенных проб отходов выполнен с помощью метода Japan Computer Xray analyser JCXA 733. Спектры образцов получали трехкратно. За основной показатель содержания элемента брали среднее значение. Анализы выполнены научным сотрудником Левиным В.Л.

### Результаты и их обсуждение

На рисунке 2 приведена стандартная спектрограмма исследованных образцов.

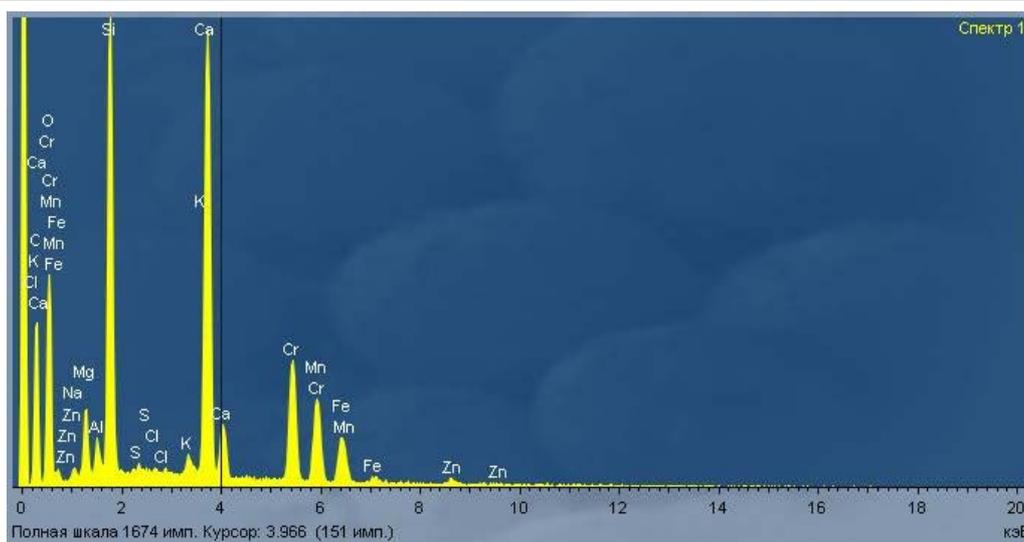


Рисунок 2 – Спектрограмма образца отходов производства АЗФ

Результаты анализов приведены в таблицах 1 – 16. Все результаты указаны в весовых процентах.

Таблица 1 – Результаты элементного анализа образца отходов №1

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Zn	Итого
Спектр 1	47,47	0,36	4,87	0,65	40,22	0,14	0,13	1,37	1,02	0,65	1,79	0,41	0,93	100,00
Спектр 2	46,35	0,64	4,38	0,94	40,27	0,18	0,12	1,35	0,76	1,16	1,77	0,72	1,35	100,00
Спектр 3	46,30	0,43	3,40	1,16	41,24	0,21	0,05	1,36	0,68	1,08	1,92	1,05	1,10	100,00
Среднее	46,71	0,48	4,22	0,92	40,58	0,18	0,10	1,36	0,82	0,96	1,83	0,73	1,13	100,00
Станд. отклонение	0,66	0,15	0,75	0,26	0,58	0,04	0,05	0,01	0,18	0,28	0,09	0,32	0,21	
Макс.	47,47	0,64	4,87	1,16	41,24	0,21	0,13	1,37	1,02	1,16	1,92	1,05	1,35	
Мин.	46,30	0,36	3,40	0,65	40,22	0,14	0,05	1,35	0,68	0,65	1,77	0,41	0,93	

Таблица 2 – Результаты элементного анализа образца отходов №2

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Zn	Итого
Спектр 1	45,11	0,74	5,67	0,99	37,68	0,70	0,33	1,48	1,71	1,95	1,29	0,95	1,40	100,00
Спектр 2	45,17	0,70	5,72	1,38	37,83	0,32	0,25	1,47	1,59	1,93	1,53	0,93	1,17	100,00
Спектр 3	45,40	0,64	5,79	1,16	38,18	0,55	0,27	1,57	1,13	1,69	1,41	0,86	1,33	100,00
Средн.	45,23	0,70	5,73	1,18	37,90	0,52	0,28	1,51	1,48	1,86	1,41	0,91	1,30	100,00
Станд. отклонение	0,16	0,05	0,06	0,19	0,25	0,19	0,04	0,06	0,31	0,15	0,12	0,05	0,12	
Макс.	45,40	0,74	5,79	1,38	38,18	0,70	0,33	1,57	1,71	1,95	1,53	0,95	1,40	
Мин.	45,11	0,64	5,67	0,99	37,68	0,32	0,25	1,47	1,13	1,69	1,29	0,86	1,17	

Таблица 3 – Результаты элементного анализа образца отходов №3

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Zn	Итого
Спектр 1	46,19	0,28	3,51	1,21	41,97	0,31	1,22	0,84	1,36	1,21	0,75	1,15	100,00
Спектр 2	46,11	0,49	3,68	1,04	41,33	0,25	1,36	0,99	1,49	1,16	0,77	1,34	100,00
Спектр 3	46,12	0,53	3,54	1,17	41,09	0,45	1,21	1,19	1,23	1,23	1,07	1,17	100,00
Среднее	46,14	0,43	3,58	1,14	41,46	0,34	1,26	1,00	1,36	1,20	0,86	1,22	100,00
Станд. отклонение	0,04	0,14	0,09	0,09	0,45	0,10	0,08	0,17	0,13	0,04	0,18	0,11	
Макс.	46,19	0,53	3,68	1,21	41,97	0,45	1,36	1,19	1,49	1,23	1,07	1,34	
Мин.	46,11	0,28	3,51	1,04	41,09	0,25	1,21	0,84	1,23	1,16	0,75	1,15	

Таблица 4 – Результаты элементного анализа образца отходов №4

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Zn	Итого
Спектр 1	46,75	0,44	3,62	1,32	40,16	0,39	1,34	0,96	1,47	1,43	0,66	1,48	100,00
Спектр 2	46,64	0,49	3,74	1,39	40,08	0,35	1,44	0,92	1,28	1,29	0,85	1,53	100,00
Спектр 3	45,90	0,45	3,64	1,35	40,85	0,59	1,41	0,75	1,31	1,28	0,72	1,73	100,00
Среднее	46,43	0,46	3,67	1,36	40,36	0,44	1,40	0,88	1,35	1,33	0,74	1,58	100,00
Станд. отклонение	0,46	0,03	0,07	0,04	0,43	0,13	0,05	0,11	0,10	0,08	0,09	0,13	
Макс.	46,75	0,49	3,74	1,39	40,85	0,59	1,44	0,96	1,47	1,43	0,85	1,73	
Мин.	45,90	0,44	3,62	1,32	40,08	0,35	1,34	0,75	1,28	1,28	0,66	1,48	

Таблица 5 – Результаты элементного анализа образца отходов №5

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Zn	Итого
Спектр 1	47,37	0,40	3,99	1,15	39,56	0,39	0,16	1,43	0,69	0,82	2,08	0,81	1,15	100,00
Спектр 2	47,51	0,40	4,21	1,19	39,28	0,36	0,11	1,37	0,71	0,82	2,02	0,91	1,11	100,00
Спектр 3	47,64	0,50	3,80	1,14	38,97	0,31	0,16	1,55	0,82	1,08	1,92	0,79	1,32	100,00
Среднее	47,51	0,43	4,00	1,16	39,27	0,35	0,14	1,45	0,74	0,91	2,01	0,84	1,19	100,00
Станд. отклонение	0,13	0,06	0,20	0,03	0,30	0,04	0,03	0,09	0,07	0,15	0,08	0,06	0,11	
Макс.	47,64	0,50	4,21	1,19	39,56	0,39	0,16	1,55	0,82	1,08	2,08	0,91	1,32	
Мин.	47,37	0,40	3,80	1,14	38,97	0,31	0,11	1,37	0,69	0,82	1,92	0,79	1,11	

Таблица 6 – Результаты элементного анализа образца отходов №6

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Zn	Итого
Спектр 1	46,05	0,85	6,17	1,90	36,04	0,39	0,37	1,82	1,18	1,42	1,54	0,71	1,57	100,00
Спектр 2	46,58	0,82	5,55	1,26	36,85	0,44	0,39	1,86	0,85	1,50	1,52	0,77	1,60	100,00
Спектр 3	47,32	0,76	6,10	0,92	36,12	0,46	0,64	1,75	0,70	1,70	1,18	0,88	1,47	100,00
Среднее	46,65	0,81	5,94	1,36	36,34	0,43	0,47	1,81	0,91	1,54	1,41	0,79	1,55	100,00
Станд. отклонение	0,64	0,05	0,34	0,50	0,44	0,04	0,15	0,05	0,25	0,14	0,20	0,09	0,07	
Макс.	47,32	0,85	6,17	1,90	36,85	0,46	0,64	1,86	1,18	1,70	1,54	0,88	1,60	
Мин.	46,05	0,76	5,55	0,92	36,04	0,39	0,37	1,75	0,70	1,42	1,18	0,71	1,47	

Таблица 7 – Результаты элементного анализа образца отходов №7

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Zn	Итого
Спектр 1	45,33	0,34	5,43	1,12	38,89	0,39	0,21	1,60	1,19	1,43	1,68	0,87	1,52	100,00
Спектр 2	45,22	0,53	5,18	1,15	39,20	0,40	0,35	1,58	1,01	1,52	1,33	1,01	1,51	100,00
Спектр 3	44,57	0,53	5,30	1,24	39,33	0,41	0,29	1,55	1,02	1,49	1,57	0,93	1,76	100,00
Среднее	45,04	0,47	5,31	1,17	39,14	0,40	0,28	1,58	1,07	1,48	1,53	0,94	1,60	100,00
Станд. отклонение	0,41	0,11	0,13	0,06	0,23	0,01	0,07	0,03	0,10	0,04	0,18	0,07	0,14	
Макс.	45,33	0,53	5,43	1,24	39,33	0,41	0,35	1,60	1,19	1,52	1,68	1,01	1,76	
Мин.	44,57	0,34	5,18	1,12	38,89	0,39	0,21	1,55	1,01	1,43	1,33	0,87	1,51	

Таблица 8 – Результаты элементного анализа образца отходов №8

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Zn	Итого
Спектр 1	45,17	0,58	7,45	1,35	36,76	0,61	0,14	1,28	1,26	1,43	1,38	0,91	1,66	100,00
Спектр 2	45,54	0,73	7,65	1,23	36,18	0,39	0,11	1,16	1,18	1,69	1,55	1,00	1,57	100,00
Спектр 3	45,21	0,41	8,29	1,21	34,95	0,46	0,11	1,19	1,32	2,49	1,43	1,13	1,80	100,00
Среднее	45,31	0,57	7,80	1,27	35,96	0,49	0,12	1,21	1,25	1,87	1,45	1,02	1,68	100,00
Станд. отклонение	0,20	0,16	0,44	0,08	0,92	0,11	0,02	0,06	0,07	0,55	0,09	0,11	0,12	
Макс.	45,54	0,73	8,29	1,35	36,76	0,61	0,14	1,28	1,32	2,49	1,55	1,13	1,80	
Мин.	45,17	0,41	7,45	1,21	34,95	0,39	0,11	1,16	1,18	1,43	1,38	0,91	1,57	

Таблица 9 – Результаты элементного анализа образца отходов №9

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Sn	Итого
Спектр 1	52,11	0,59	3,60	0,56	4,45	0,14	0,20	0,50	31,20	4,61	0,37	0,73	0,95	100,00
Спектр 2	52,12	0,11	3,56	0,49	4,84	0,19	0,22	0,53	29,20	6,30	0,38	0,96	1,09	100,00
Спектр 3	52,65	0,25	3,56	0,66	4,74	0,24	0,19	0,38	30,39	5,17	0,43	0,72	0,63	100,00
Среднее	52,29	0,31	3,57	0,57	4,68	0,19	0,20	0,47	30,26	5,36	0,39	0,80	0,89	100,00
Станд. отклонение	0,31	0,24	0,03	0,08	0,20	0,05	0,01	0,08	1,00	0,86	0,03	0,14	0,24	
Макс.	52,65	0,59	3,60	0,66	4,84	0,24	0,22	0,53	31,20	6,30	0,43	0,96	1,09	
Мин.	52,11	0,11	3,56	0,49	4,45	0,14	0,19	0,38	29,20	4,61	0,37	0,72	0,63	

Таблица 10 – Результаты элементного анализа образца отходов №10

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Zn	Итого
Спектр 1	47,78	0,52	5,31	1,06	33,96	0,37	0,24	1,14	4,66	1,26	1,65	0,85	1,22	100,00
Спектр 2	48,98	0,30	5,33	1,06	34,17	0,33	0,15	1,06	4,10	1,17	1,53	0,70	1,11	100,00
Спектр 3	47,93	0,41	5,16	1,13	33,20	0,37	0,18	1,17	5,67	1,17	1,87	0,76	0,99	100,00
Среднее	48,23	0,41	5,26	1,08	33,78	0,36	0,19	1,12	4,81	1,20	1,68	0,77	1,11	100,00
Станд. отклонение	0,65	0,11	0,09	0,04	0,51	0,02	0,04	0,05	0,79	0,05	0,17	0,07	0,11	
Макс.	48,98	0,52	5,33	1,13	34,17	0,37	0,24	1,17	5,67	1,26	1,87	0,85	1,22	
Мин.	47,78	0,30	5,16	1,06	33,20	0,33	0,15	1,06	4,10	1,17	1,53	0,70	0,99	

Таблица 11 – Результаты элементного анализа образца отходов №11

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Zn	Итого
Спектр 1	45,05	0,36	4,33	1,12	40,48	0,30	0,19	1,32	1,68	1,17	2,01	0,77	1,22	100,00
Спектр 2	45,76	0,40	4,40	1,37	38,81	0,25	0,18	1,30	2,37	1,13	1,82	0,96	1,25	100,00
Спектр 3	45,88	0,24	4,87	1,12	38,28	0,28	0,06	1,45	2,13	1,45	2,11	0,74	1,37	100,00
Среднее	45,57	0,33	4,54	1,20	39,19	0,28	0,14	1,35	2,06	1,25	1,98	0,82	1,28	100,00
Станд. отклонение	0,45	0,08	0,30	0,14	1,14	0,03	0,07	0,08	0,35	0,18	0,15	0,12	0,08	
Макс.	45,88	0,40	4,87	1,37	40,48	0,30	0,19	1,45	2,37	1,45	2,11	0,96	1,37	
Мин.	5,05	0,24	4,33	1,12	38,28	0,25	0,06	1,30	1,68	1,13	1,82	0,74	1,22	

Таблица 12 – Результаты элементного анализа образца отходов №12

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Zn	Итого
Спектр 1	46,03	0,93	5,87	1,14	36,02	0,51	0,55	1,91	1,38	1,66	1,34	0,98	1,67	100,00
Спектр 2	46,52	0,95	5,79	1,06	35,92	0,55	0,61	1,83	1,38	1,21	1,62	0,75	1,80	100,00
Спектр 3	45,42	0,60	5,62	1,10	36,23	0,51	0,63	1,74	1,85	1,78	1,67	0,98	1,87	100,00
Среднее	45,99	0,83	5,76	1,10	36,06	0,53	0,60	1,83	1,54	1,55	1,54	0,90	1,78	100,00
Станд. отклонение	0,55	0,20	0,13	0,04	0,15	0,02	0,04	0,08	0,27	0,30	0,18	0,13	0,10	
Макс.	46,52	0,95	5,87	1,14	36,23	0,55	0,63	1,91	1,85	1,78	1,67	0,98	1,87	
Мин.	45,42	0,60	5,62	1,06	35,92	0,51	0,55	1,74	1,38	1,21	1,34	0,75	1,67	

Таблица 13 – Результаты элементного анализа образца отходов №13

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Zn	Итого
Спектр 1	42,27	0,27	3,00	1,06	14,44	0,17	0,16	0,49	17,99	8,89	6,27	4,10	0,90	100,00
Спектр 2	50,28	0,19	2,90	0,92	16,75	0,24	0,08	0,54	18,98	0,41	6,86	0,52	1,32	100,00
Спектр 3	50,53	0,41	3,02	0,61	13,55	0,18	0,14	0,52	22,08	0,26	7,07	0,61	1,02	100,00
Среднее	47,69	0,29	2,97	0,86	14,91	0,20	0,13	0,52	19,69	3,18	6,73	1,74	1,08	100,00
Станд. отклонение	4,69	0,11	0,06	0,23	1,65	0,04	0,04	0,03	2,14	4,94	0,42	2,04	0,21	
Макс.	50,53	0,41	3,02	1,06	16,75	0,24	0,16	0,54	22,08	8,89	7,07	4,10	1,32	
Мин.	42,27	0,19	2,90	0,61	13,55	0,17	0,08	0,49	17,99	0,26	6,27	0,52	0,90	

Таблица 14 – Результаты элементного анализа образца отходов №14

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Zn	Итого
Спектр 1	44,77	1,12	6,26	0,95	34,83	1,24	0,66	2,80	1,64	1,44	1,48	1,13	1,69	100,00
Спектр 2	44,71	0,96	6,64	1,14	34,69	0,61	0,96	2,14	2,24	1,49	1,74	0,71	1,98	100,00
Спектр 3	45,85	0,84	6,04	0,90	34,21	0,70	0,68	2,08	3,16	1,41	1,72	0,75	1,67	100,00
Среднее	45,11	0,97	6,31	1,00	34,58	0,85	0,77	2,34	2,35	1,45	1,65	0,86	1,78	100,00
Станд. отклонение	0,64	0,14	0,30	0,13	0,33	0,34	0,17	0,40	0,77	0,04	0,14	0,23	0,17	
Макс.	45,85	1,12	6,64	1,14	34,83	1,24	0,96	2,80	3,16	1,49	1,74	1,13	1,98	
Мин.	44,71	0,84	6,04	0,90	34,21	0,61	0,66	2,08	1,64	1,41	1,48	0,71	1,67	

Таблица 15 – Результаты элементного анализа образца отходов №15

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Zn	Итого
Спектр 1	42,71	0,81	6,07	1,25	34,26	0,64	0,57	1,83	1,74	4,46	2,05	2,03	1,58	100,00
Спектр 2	42,24	0,80	6,40	1,26	36,75	0,54	0,35	2,04	0,97	3,74	1,70	1,58	1,63	100,00
Спектр 3	42,92	0,71	6,53	1,48	35,32	0,51	0,62	1,96	1,19	3,63	1,65	1,86	1,63	100,00
Среднее	42,62	0,77	6,33	1,33	35,44	0,57	0,51	1,94	1,30	3,94	1,80	1,82	1,62	100,00
Станд. отклонение	0,35	0,05	0,24	0,13	1,25	0,07	0,14	0,10	0,40	0,45	0,22	0,23	0,03	
Макс.	42,92	0,81	6,53	1,48	36,75	0,64	0,62	2,04	1,74	4,46	2,05	2,03	1,63	
Мин.	42,24	0,71	6,07	1,25	34,26	0,51	0,35	1,83	0,97	3,63	1,65	1,58	1,58	

Таблица 16 – Результаты элементного анализа образца отходов №16

Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Zn	Итого
Спектр 1	43,34	0,41	6,67	1,70	36,94	0,31	0,14	1,30	0,81	0,06	2,76	2,04	1,70	1,82	100,00
Спектр 2	42,63	0,25	5,71	1,65	37,25	0,31	0,16	1,29	1,13	0,26	4,07	1,90	2,26	1,13	100,00
Спектр 3	41,29	0,68	3,11	5,37	36,64	0,30	0,14	1,42	0,91	0,19	4,43	2,16	2,04	1,31	100,00
Среднее	42,42	0,45	5,16	2,91	36,94	0,31	0,15	1,33	0,95	0,17	3,75	2,04	2,00	1,42	100,00
Станд. отклонение	1,04	0,22	1,84	2,13	0,30	0,01	0,01	0,07	0,16	0,10	0,88	0,13	0,28	0,36	
Макс.	43,34	0,68	6,67	5,37	37,25	0,31	0,16	1,42	1,13	0,26	4,43	2,16	2,26	1,82	
Мин.	41,29	0,25	3,11	1,65	36,64	0,30	0,14	1,29	0,81	0,06	2,76	1,90	1,70	1,13	

Элементный анализ показывает среднее содержание (вес. %) кислорода – 46,18, натрия – 0,54, магния – 5,01, алюминия – 1,23, кремния – 34,16, серы – 0,40, хлора – 0,26, калия – 1,41, кальция – 4,44, титана – 0,01, хрома – 1,73, марганца – 2,18, железа – 1,01, цинка – 1,38, олова – 0,06. Основные элементы загрязнители, обнаруженные в отходах АЗФ – хром, марганец, сера, железо, цинк.

Таким образом, был выполнен элементный анализ образцов с применением современных спектральных методов. В результате было выявлено наличие в отходах элементов-загрязнителей относящихся к четвертому классу опасности (хром, цинк, марганец, железо и др.). Эти элементы могут быть извлечены для их использования в качестве компонентов эффективных катализаторов для нефтехимической отрасли.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Назарбаев Н.А. Стратегия ресурсосбережения и переход к рынку. //М.: Машиностроение. 1992. С 352.
- 2 ГОСТ 17.4.4.02-84. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, биологического и гельминтологического анализа.
- 3 ГОСТ 17.4.3.01-83. Почвы. Общие требования к отбору проб.
- 4 ГОСТ 5180-84. Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик.
- 5 Минеев В.Г. Практикум по агрохимии. // М.: Изд-во МГУ. 2001. С 689.

---

---

REFERENCES

- 1 Nazarbaev N.A. *M.* *Mashinostroenie*, **1992**, 352 (in Russ).
- 2 GOST 17.4.4.02-84. Pochvi (in Russ).
- 3 GOST 17.4.3.01-83. Pochvi (in Russ).
- 4 GOST 5180-84. Grunti (in Russ).
- 5 *Minachev V.G.* *Praktikum po agrokhimii*. M.: MGU, **2001**, 689 (in Russ).

Резюме

*Ж.К. Шоманова, Ж.Х. Ташмұхамбетова,  
Р.З. Сафаров, Ю.Г. Носенко, А.Г. Қалиақпаров, А.С. Шоманов*

(Павлодар мемлекеттік педагогикалық институты;  
Инновациялық Еуразиялық университеті)

АҚСУ ФЕРРОҚҰЙМАЛАР ЗАУЫТЫ ӨНДІРІС ҚАЛДЫҚТАРЫНЫҢ  
ЭЛЕМЕНТТІК ТАЛДАУЫ

Ақсу ферроқұймалар зауытының (АФЗ) өндіріс қалдықтарының спектрлі элементтік талдауы жасалды. Қауіптілігі төртінші класқа жататын ластандырғыш-элементтер бар екендігі анықталды. Алынған нәтижелер аймақтағы экологиялық жағдайды жақсарту мақсатында, АФЗ-ның қалдықтарын өнеркәсіптік тұрғыда өртүрлі химиялық үдерістердің катализаторлары ретінде қайтадан қолдану мүмкіншілігін көрсетеді.

**Кілт сөздер:** элементтік талдау, спектрограмма, сирекжер элементтері, қалдықтар, қайталама шикізаттар.

Summary

*Zh.K. Shomanova, Zh.H. Tashmuchambetova,  
R.Z. Safarov, Yu.G. Nosenko, A.G. Kaliakparov, A.S. Shomanov*

(Pavlodar state teacher training college; Innovative Euroasian university)

ELEMENT ANALYSIS OF AKSU FERROALLOY PLANT MANUFACTURE WASTES

The spectral element analysis of manufacture wastes of Aksu Ferroalloy plant (AFP) have been executed. The existence of elements pollutants of the fourth class of danger is revealed. The obtained data show possibility of recycling of AFP wastes as catalysts for various chemical processes of industrial importance in order to improve ecological situation in the region.

**Keywords:** elemental analysis, spectrograms, rare-earth elements, waste products, secondary raw materials.

*Поступила 04.02.2013 г.*

М.Е. АГЕЛЬМЕНЕВ, З.М. МУЛДАХМЕТОВ, С.М. БРАТУХИН,  
В.В. ПОЛИКАРПОВ, Г.С. БЕКТАСОВА, Д. ЕРБОЛАТУЛЫ

(Институт органического синтеза и углехимии, Караганда)

## ПОВЕДЕНИЕ НЕПЛОСКИХ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ МОЛЕКУЛ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub>

### Аннотация

В работе представлены результаты компьютерного моделирования поведения нематических жидких кристаллов. Обнаружено, что при наличии 2-х электроотрицательных заместителей в нематических арилпропаргильных эфирах фенолов присутствие фуллерена приводит к невозможности проведения моделирования. При увеличении молекул фуллерена в фенилпропаргильном эфире *o*-нитрофенола происходит стабилизация положения максимума плотности функции распределения при изменении температуры.

**Ключевые слова:** компьютерное моделирование, кристалл, эфиры фенолов, фуллерен, кластеры, молекулярная динамика.

**Кілт сөздер:** компьютерлік үлгілеу, кристалл, фенол эфирлері, фуллерен, кластерлер, молекулалық динамика.

**Keywords:** computer modeling, crystal, ethers of phenols, fullerene, clusters, molecular dynamics.

Известно [1–8], что введение фоточувствительных компонентов в ЖК матрицу является одним из способов увеличения скорости переключения электрооптических ячеек. Эти компоненты представляют собой комплексы с переносом заряда между органическим донором (мономер, полимер, наночастица) и фуллереном как сильным акцептором электронов с энергией сродства к электрону 2.3-2.65 эВ. Обладая повышенным дипольным моментом [9], новый комплекс приводит к увеличению поляризуемости системы, что вызывает более эффективное ее управление при приложении внешнего электрического или светового воздействия. В [10] показано, что комплекс органический донор – фуллерен выступает как активатор процесса самоорганизации ЖК системы, обуславливая более упорядоченную укладку молекул ЖК. При этом достигнуто уменьшение на 2 порядка времени переключения структур.

В таких системах обычно используют нематические жидкие кристаллы (НЖК). Как известно [11], знак анизотропии диэлектрической проницаемости таких соединений определяет тип эффекта, который будет наблюдаться на конкретных НЖК при воздействии электрического поля. В случае НЖК на основе арилпропаргильных эфиров фенолов положительные знаки были достигнуты путем присоединения нитро- группы в орто- положении к остову молекул [12]. Это привело к тому, что бензольные кольца потеряли компланарность между собой. Для этих молекул характерна склонность к комплексообразованию [13-14]. Поэтому становится интересным изучение влияния молекул фуллерена на поведение таких НЖК. Целью данной работы явилось исследование влияния на поведение НЖК, имеющего неплоскую структуру, молекулы фуллерена C<sub>60</sub>. В качестве такого нематического ЖК был выбран фенилпропаргильный эфир *o*-нитрофенола (PEoN) [12], а также фенилпропаргильный эфир *para*-нитрофенола (PEN) [15], который имеет протяженную структуру. Второй объект отличается местом присоединения и удобен для анализа полученных результатов. Также были выбраны в качестве неплоских ЖК фенилпропаргильный эфир *o*-нитро *n*-фторфенола (PEoF), фенилпропаргильный эфир *o*-нитро *n*-хлорфенола (PEoC) [12].

Для проведения моделирования поведения этих соединений был использован метод молекулярной динамики на основе программы GROMACS [16] версии 3.3.1 в приближении жидкого агрегатного состояния [17-18]. При моделировании использован NPT ансамбль. Радиусы отсечки дисперсионного и кулоновского взаимодействия составляли 2 нм. Были проведены последовательные отжиги в режиме нагрева. Компьютерное моделирование было осуществлено

для случая планарной ориентации молекул относительно подложки в присутствии электрического поля, направление которого было перпендикулярно подложке. Время отжига при одной температуре составляло 10 пс, но при этом кластер располагался в одной ячейке, чем было реализовано жидкое агрегатное состояние системы, а значение напряженности электрического поля составляло  $1,0 \cdot 10^7$  В/м.

В этой работе исследованы кластеры с молекулами PEoN, PEN, PEoF, PEoC, с 1 фуллереном и 8 фуллеренами в виде прямоугольного параллелепипеда (рис.1).

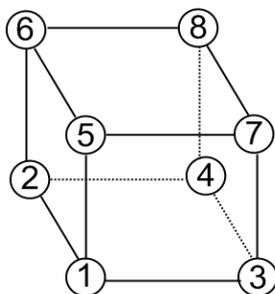


Рисунок 1 – Расположение молекул фуллерена в кластере в случаях, когда их восемь

Линии, соединяющие молекулы фуллеренов 1-2, 3-4, 5-6, 8-7, совпадают с осью OY и направлением директора в исходном кластере. Исходные кластеры ЖК молекул составляли прямоугольные параллелепипеды размерами –  $13 \times 13 \times 17$  молекул. Молекулы одной из граней XOY были заморожены и представляли подложку. Расстояния между плоскостями (OZ) составили 0,5 нм для всех молекул; по OY – 1,6 нм (PEoN, PEN), 2 нм (PEoF, PEoC); по OX – 0,8 нм (PEoN, PEN) и 1 нм (PEoF, PEoC). Смещение молекул в соседних рядах составляла по OY – 0,7 нм (PEoN, PEN); 1 нм (PEoF, PEoC) и соседние молекулы располагались антипараллельно по отношению друг другу. Направление электрического поля совпала с OZ, а направление директора – с OY. Фуллерен располагался на расстоянии 0,7 нм (по оси OZ) и 1 нм от соседней молекулы в случае PEoF, PEoC; в случае PEoN, PEN – 0,7 нм по OZ и 0,8 нм по OX. В случае 1 фуллерена он находился в центре кластера ( $7 \times 7 \times 9$ ). Радиус фуллерена C<sub>60</sub>  $r = 0.357$  нм [19-20].

При 8 фуллеренах в кластерах с PEoN расстояния между фуллеренами составляли – 1-2, 3-4, 5-6, 7-8 = 3,2 нм; 1-5, 2-6, 3-7, 4-8 = 1,4 нм; 1-3, 2-4, 5-7, 6-8 = 3,6 нм (нумерация молекул фуллерена указана на рисунке 1). Координаты в исходном кластере относительно молекул с PEoN следующие: 1 фуллерен –  $5 \times 6 \times 7$ , 2 –  $5 \times 8 \times 7$ , 3 –  $9 \times 6 \times 7$ , 4 –  $9 \times 8 \times 7$ , 5 –  $5 \times 6 \times 9$ , 6 –  $5 \times 8 \times 8$ , 7 –  $9 \times 6 \times 9$ , 8 –  $9 \times 8 \times 9$ .

Необходимо отметить, что моделирование кластеров с PEoF, PEoC было неудачным. Расчеты останавливались, происходил разрыв кластеров. По-видимому, причина может быть связана с наличием 2 электроотрицательных заместителей в этих соединениях. Этот результат требует проведения дополнительных работ по подготовке кластера.

Методика подготовки и проведения экспериментов по компьютерному моделированию описана в [17-18].

Результаты проведенных исследований представлены на рисунках 2-8.

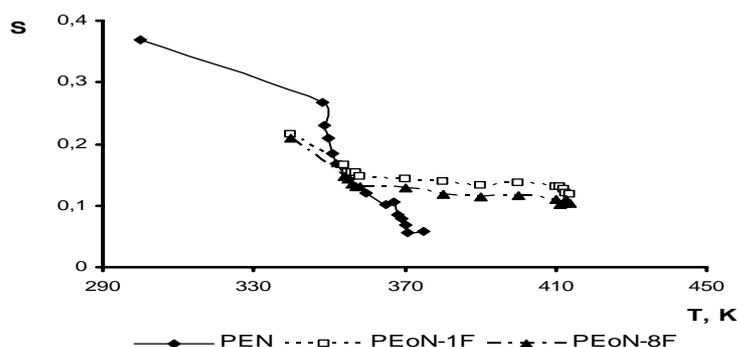


Рисунок 2 – Температурная зависимость степени упорядоченности исследуемых соединений

Как видно на рисунке 2, при наличии 1 фуллера степень упорядоченности сильнее уменьшается для протяженной молекулы PEN с ростом температуры, чем для неплоской молекулы PEO<sub>n</sub>. Это, по-видимому, связано со склонностью к агрегации молекул PEO<sub>n</sub>, обнаруженной экспериментально и подтвержденной результатами компьютерного моделирования [13,14]. Этим объясняются трудности при моделировании подобных соединений с участием фуллеренов. Увеличение молекул фуллера в системе PEO<sub>n</sub>-8F уменьшает степень упорядоченности.

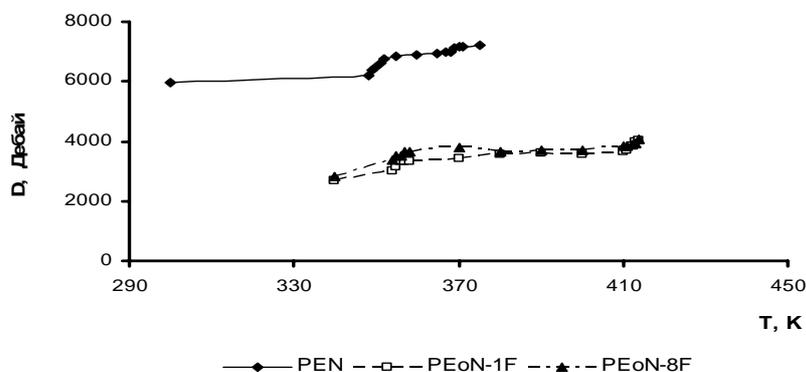


Рисунок 3 – Температурная зависимость суммарного дипольного момента исследуемых соединений

Протяженность молекулы PEN, по-видимому, способствует лучшей самоорганизации в росте суммарного дипольного момента (рис. 3). Изменение количества фуллеренов незначительно изменяет эту величину.

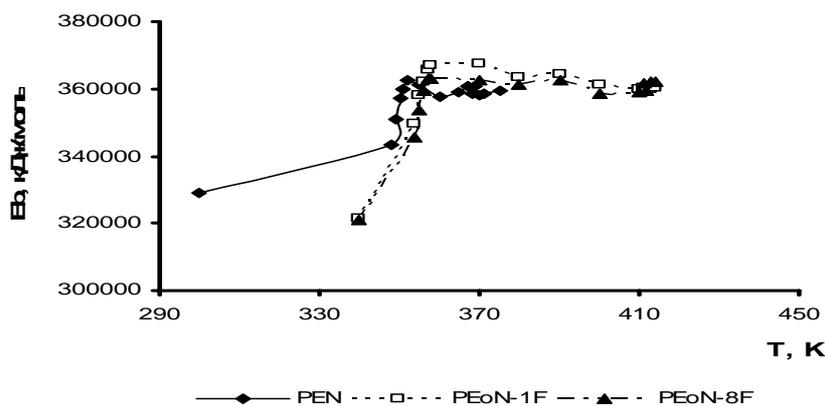


Рисунок 4 – Температурная зависимость энергии связи исследуемых соединений

Энергия связи в указанных соединениях близка друг другу (рис.4).

На рисунках 5-6 представлены снимки кластеров исследуемых молекул с одним фуллереном в проекции YOZ при кристаллическом состоянии, плавлении, мезофазе, просветлении.

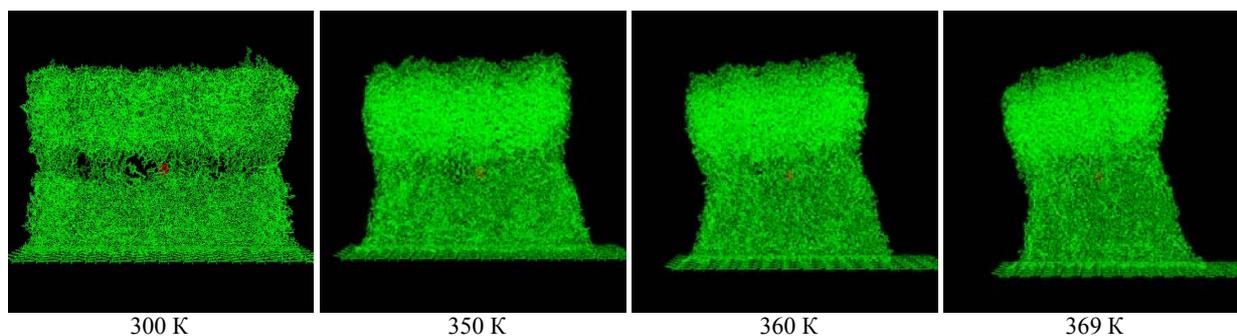


Рисунок 5 – Снимки кластеров с молекулами PEN и молекулой фуллера

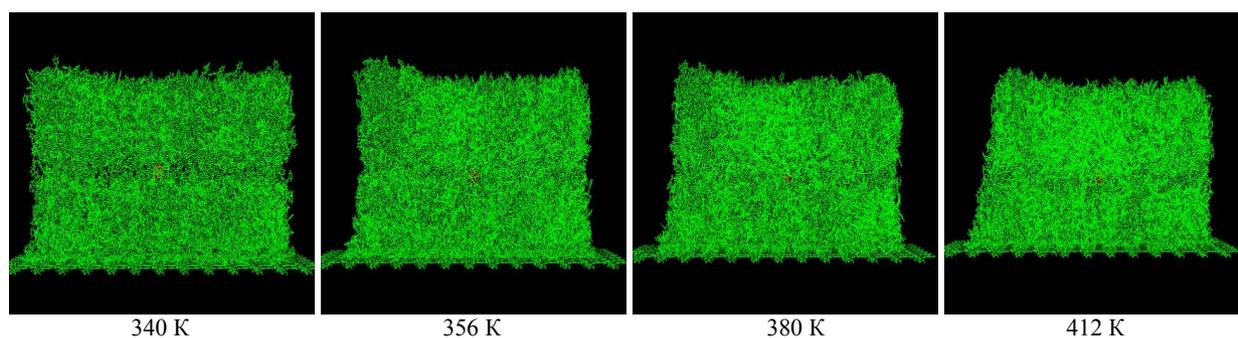


Рисунок 6 – Снимки кластеров с молекулами PEoN и молекулой фуллера

Как видно на снимках, наличие фуллера приводит к появлению «трещины» на уровне его нахождения в кластере. При этом она сохраняется во всех фазовых состояниях у обеих молекул. С ростом температуры форма кластера особенно сильно меняется у молекулы PEN, вытягиваясь вверх. Это связано с меньшим межмолекулярным взаимодействием в кластере PEN по сравнению с молекулой PEoN. Это находит свое отражение в температурной зависимости объема ячеек, в которых находятся эти кластеры. Если объем ячейки с PEN растет с увеличением температуры, то в случае с PEoN – падает.

На рисунке 7 представлены температурные зависимости самодиффузии фуллера при его одном количестве в кластере.

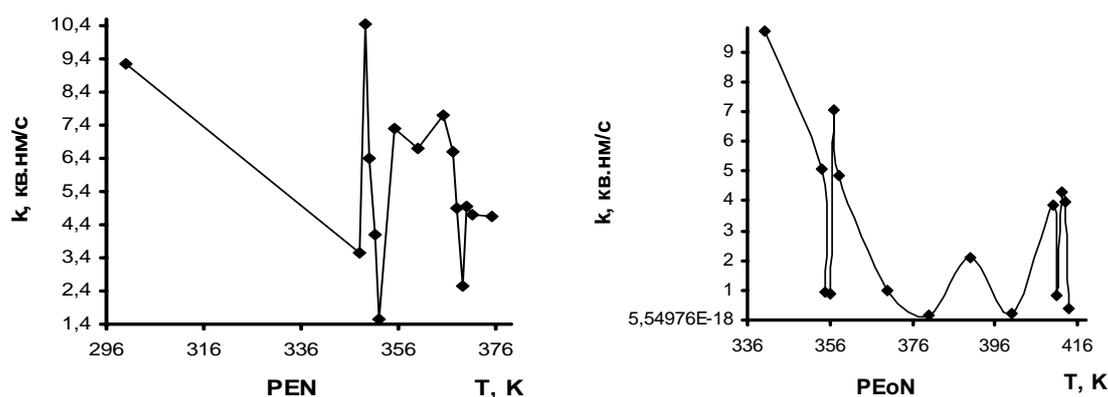


Рисунок 7 – Температурная зависимость коэффициента самодиффузии фуллера в кластерах исследуемых молекул

Как видно, резкое увеличение диффузии фуллера происходит при плавлении. С дальнейшим ростом температуры наблюдается значительная подвижность фуллера в кластере с PEN, тогда как молекулы PEoN замедляют подвижность фуллера. Это хорошо согласуется с высокой степенью этих молекул к образованию комплексов.

На рисунке 8 представлены кривые функции радиального распределения плотности расположения ЖК молекул при наличии 1 (PEoN-1F) и 8 (PEoN-8F) фуллеренов. Кривые соответствуют кристаллическому состоянию, плавлению, мезофазе, просветлению.

Радиальная функция распределения или функция парной корреляции  $g_{AB}(r)$  между частицами типов А и В определяется следующим образом [9]:

$$\begin{aligned}
 g_{AB}(r) &= \frac{\langle \rho_B(r) \rangle}{\langle \rho_B \rangle_{local}} \\
 &= \frac{1}{\langle \rho_B \rangle_{local}} \frac{1}{N_A} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{\delta(r_{ij} - r)}{4\pi \cdot r^2}
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

где –  $\langle \rho_B(r) \rangle$  плотность частиц типа Б на расстоянии  $r$  вокруг частиц А, и  $\langle \rho_B \rangle_{local}$  – плотность частиц типа Б, усредненная по всем сферам вокруг частиц А с радиусом  $r_{max}$ . В качестве частицы А был выбран центр исходного кластера, в качестве частицы Б – заместитель ЖК. В случае одной молекулы фуллерепа центр кластера совпадал с ее положением.

Как видно на рисунке 8, увеличение фуллеренов приводит к существенному уменьшению широкой полосы, которая присутствует в системах протяженные нематические ЖК – фуллерены.

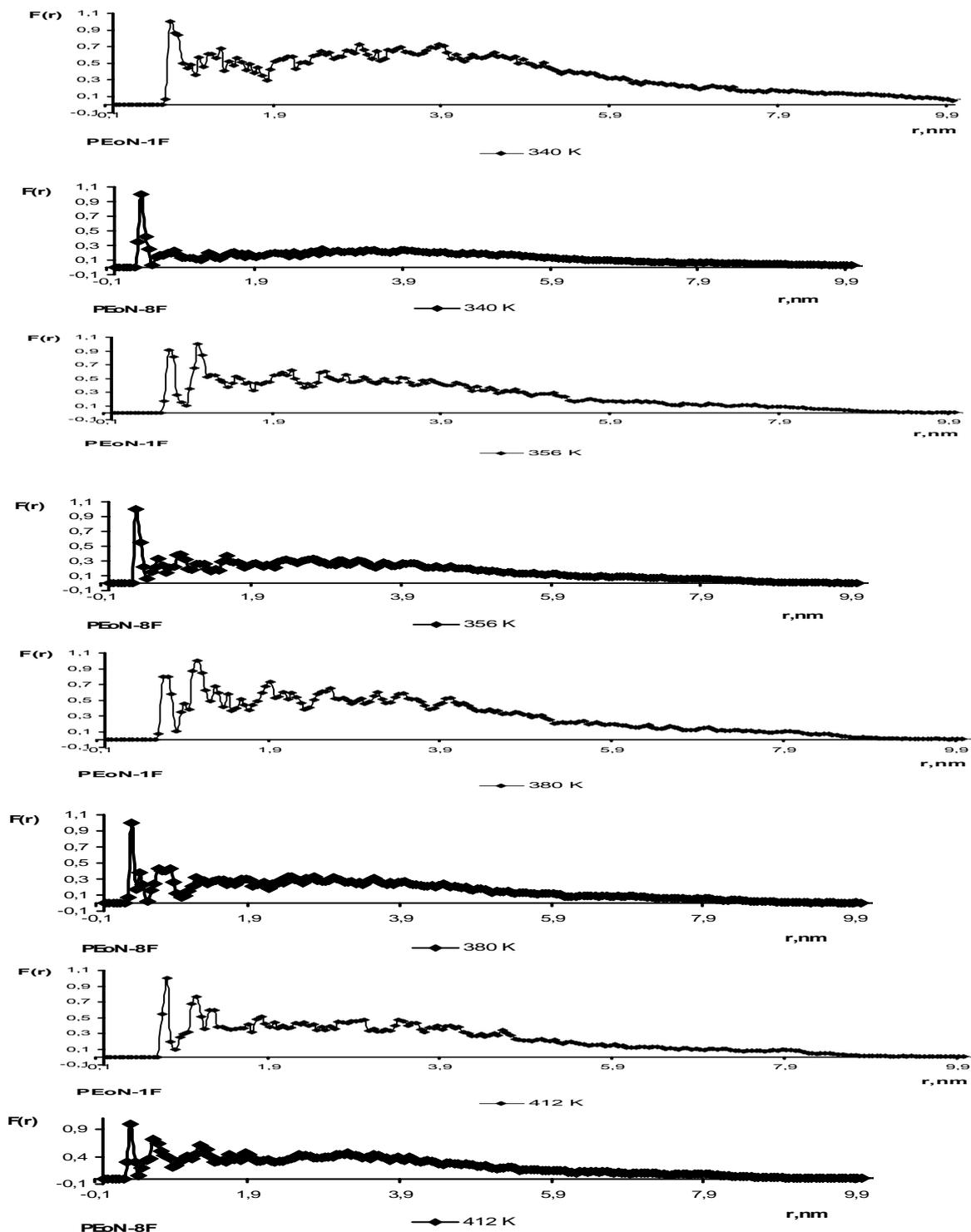


Рисунок 8 – Функция радиального распределения плотности расположения молекул PEoN при различных температурах и количестве фуллеренов

Происходит стабилизация положения максимума плотности при вариации температуры ( $\gamma = 0,375$  нм). При одном 1 фуллерене максимум плотности с ростом температуры занимает следующие положения 0,675 нм; 0,675 нм; 1,075 нм; 0,725 нм.

Обнаружено, что при наличии 2-х электроотрицательных заместителей в нематических ЖК на основе АПЭФ присутствие фуллерена приводит к невозможности проведения моделирования.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Hosoda K., Tada R., Ishikawa M., Yoshino K. Effect of C60 doping on electrical and optical properties of poly[(disilanylene)oligophenylenes] // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1997. Pt. 2. Vol.36. № 3B. P.L372-L375.
- 2 Itaya A., Sizzuki I., Tsuboi Y., Miyasaaka H. Photoinduced electron transfer processes of C60-doped poly(Nvinylcarbazole) films as revealed by picosecond laser photolysis // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. Vol. 101, № 26. P.5118-5123.
- 3 Kamanina N.V. Reverse saturable absorption in fullerene-containing polyimides. Applicability of the Forster model // *Opt. Commun.* 1999. Vol. 162, № 4-6. P.228-232.
- 4 Kamanina N., Barrientos A., Leyderman A. et al. Effect of fullerene doping on the absorption edge shift in COANP // *Molecular Materials.* 2000. Vol. 13, № 1-4. P.275-280.
- 5 Lu Z., Goh S.H., Lee S.Y. et al. Synthesis, characterization and nonlinear optical properties of copolymers of benzylaminofullerene with methyl methacrylate or ethyl methacrylate // *Polymer.* 1999. Vol. 40. P.2863-2867.
- 6 Kamanina N.V., Bagrov I.V., Belousova I.M. et al. Fullerene-doped  $\pi$ -conjugated organic systems under infrared laser irradiation // *Opt. Commun.* 2001. Vol. 194, № 4-6. P.367-372.
- 8 Каманина Н.В. Светоиндуцированное изменение показателя преломления в системе полиимид-фуллерен // *Оптика и спектроскопия.* 2001. Т. 90, № 6. С. 960-964.
- 9 Каманина Н.В., Сизов В.Н., Стаселько Д.И. Запись тонких фазовых голограмм в полимер-диспергированных жидкокристаллических композитах на основе фуллереносодержащих  $\pi$ -сопряженных органических систем // *Оптика и спектроскопия.* 2001. Т. 90, № 1. С.5-7.
- 9 Ruani G., Biscarini M., Cavallini M. et al. Optical limiting in the near infrared: a new approach // Abstract booklet of 2nd Intern. Symp. on Optical Power Limiting, Venice (Italy), July 2-5, 2000. P.69.
- 10 Каманина Н.В. Фуллереносодержащие диспергированные нематические жидко-кристаллические структуры: динамические характеристики и процессы самоорганизации // *Успехи физ.наук.* 2005. Т.175, №4. С.445-454.
- 11 Сонин А.С. Введение в физику жидких кристаллов. – М.: Наука, 1983. С.320.
- 12 Агельменев М.Е. Инверсия знака величины анизотропии диэлектрической проницаемости мезогенных ацетиленилсодержащих пропаргильных эфиров // *Известия НАН РК, серия хим.* 2002. №5. С.20-26.
- 13 Агельменев М.Е. Влияние функциональной группы NO<sub>2</sub> на свойства жидких кристаллов на основе ацетиленилсодержащих пропаргильных эфиров // *Известия НАН РК. Сер.хим.* 2002. №5.– С.35-38.
- 14 Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В. Поведение неплоских арилпропаргильных эфиров фенолов при температурном воздействии в присутствии электрического поля // *Известия НАН РК, серия хим.* 2009. №4. С.40-45.
- 15 Мулдахметов З.М., Агельменев М.Е., Советов Е.С. Влияние заместителей на мезоморфизм ацетиленовых соединений // *Ж. физ. хим.* 1999. Т. 73, № 11. С. 2085-2086.
- 16 Van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., van Buuren A.R., Apol E., Meulenhoff P.J., Tieleman D.P., Sijbers A.L.T.M., Feenstra K.A., van Drunen R. and Berendsen H.J.C., GROMACS User Manual version 3.3.1, [www.GROMACS.org](http://www.GROMACS.org)
- 17 Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В. Моделирование мезогенной системы в жидком агрегатном состоянии // *Ж. физ. хим.* 2010. Т. 84. № 7. С.1280-1284.
- 18 Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Pak V.G., Polikarpov V.V., Yakovleva O.A. The Dynamics of Some Nematic Liquid Crystals // *Mol. Crys. Liq. Cryst.* 2008. Vol.494. P.339-352.
- 19 Wong-ekkabut J., Baoukina S., Triampo W., Tang I-M., Tieleman D.P., Monticelli L. A simulation study of fullerene translocation through lipid membranes // *Nature Nanotechnology.* – 2008. Vol.3. P.363-368.
- 20 <http://www.dsimb.inserm.fr/~luca>

#### REFERENCES

- 1 Hosoda K., Tada R., Ishikawa M., Yoshino K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, Pt. 2, 36, 3B, 372-L375 (in Eng.).
- 2 Itaya A., Sizzuki I., Tsuboi Y., Miyasaaka H. *J. Phys. Chem. B.* , **1997**, V. 101, 26, 5118-5123(in Eng.).
- 3 Kamanina N.V. *Opt. Commun.* **1999**, 162, 4-6, 228-232 (in Eng.).
- 4 Kamanina N., Barrientos A., Leyderman A. et al. *Molecular Materials.* **2000**, 13, 1-4, 275-280 (in Eng.).
- 5 Lu Z., Goh S.H., Lee S.Y. et al. *Polymer*, **1999**, 40, 2863-2867 (in Eng.).
- 6 Kamanina N.V., Bagrov I.V., Belousova I.M. et al. *Opt. Commun.* **2001**, 194, 4-6, 367-372 (in Eng.).
- 8 Kamanina N.V. *Optika I spektroskopiy*, **2001**, 90, 6. 960-964 (in Russ.).
- 9 Kamanina N.V., Sizov V.N., Staselko D.I. *Optika I spektroskopiy*, **2001**, 90, 1, C.5-7(in Russ.).
- 9 Ruani G., Biscarini M., Cavallini M. et al. *Optika I spektroskopiy*, (Italy), **2000**, 69 (in Eng.).
- 10 Kamanina N.V. *Uspehi chemiy phiz. nauk*, **2005**, 175, 4, 445-454 (in Russ.).
- 11 Sonin A.S. M.: Nauka, **1983**. 320 (in Russ.).
- 12 Agelmenev M.E *Izvestiy NAN RK ser. chem.*, **2002**, 5. 20-26 (in Russ.).
- 13 Agelmenev M.E *Izvestiy NAN RK ser. chem.*, **2002**, 5, 35-38 (in Russ.).

- 14 Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratuhin C.M., Polikarpov V.V. *Izvestiy NAN RK ser chem.* **2009**, 40-45 (in Russ.).
- 15 Muldakhmetov Z.M., Agelmenev M.E., Sovetov E.S. *J. Phys. chem.* **1999**, 73, 11, 2085-2086 (in Russ.).
- 16 Van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., van Buuren A.R., Apol E., Meulenhoff P.J., Tieleman D.P., Sijbers A.L.T.M., Feenstra K.A., van Drunen R. and Berendsen H.J.C., *GROMACS User Manual version 3.3.1*, [www.GROMACS.org](http://www.GROMACS.org) (in Eng.).
- 17 Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratuhin C.M., Polikarpov V.V. *J. Phys. chem.* **2010**, 84, 7, 1280-1284 (in Russ.).
- 18 Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Pak V.G., Polikarpov V.V., Yakovleva O.A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2008**, 494, 339-352 (in Eng.).
- 19 Wong-ekkabut J., Baoukina S., Triampo W., Tang I-M., Tieleman D.P., Monticelli L. *Nature Nanotechnology.* **2008**, 3, 363-368 (in Eng.).
- 20 <http://www.dsimb.inserm.fr/~luca>

### Резюме

*М.Е. Агелменев, З.М. Молдахметов, С.М. Братухин,  
В.В. Поликарпов, Г.С. Бектасова, Д. Ерболатұлы*

(Органикалық синтез және көмірхимиясы институты, Қарағанды қ.)

#### С60 ФУЛЛЕРЕН МОЛЕКУЛАЛАРЫ БАР ЖАҒДАЙЫНДАҒЫ ЖАЗЫҚ ЕМЕС СҰЙЫҚ КРИСТАЛДАРДЫҢ ТӘРТІБІ

Жұмыс барысында нематикалық сұйық кристалдар тәртібін компьютерлік үлгілеудің нәтижелері көрсетілген. Нематикалық арилпропаргил эфирлерінде 2 электр теріс орынбасарлардың бар болған жағдайында, оның фуллеренмен қатынасқанда үлгіленуі мүмкін еместігі анықталған. Фуллерен молекулаларды санын арттырғанда, температура өзгеруі әсерінен фенилпропаргил о-нитрофенол эфирінде үлестіру функциясы тығыздығының максимумы тұрақтандырылатындығы анықталған.

**Кілт сөздер:** компьютерлік үлгілеу, кристалл, фенол эфирлері, фуллерен, кластерлер, молекулалық динамика.

### Summary

*M.E. Agelmenev, Z.M. Muldakhmetov, S.M. Bratukhin,  
V.V. Polikarpov, G.S. Bektasova, D. Erbolatuly*

(Institute of organic synthesis and coal chemistry, Karaganda)

#### THE BEHAVIOR OF NON-PLANAR NEMATIC LIQUID CRYSTAL IN THE PRESENCE OF C60 MOLECULES

In this paper the results of the computer modeling of the behavior of nematic liquid crystals were presented. It was found that in the presence of 2-electronegative substituent in the nematic arylpropargyl ethers of phenols the fullerene presence makes it impossible to conduct the simulation. It was found that the increasing of the fullerene molecules in the phenylpropargyl either of o-nitrophenol at the temperature change brings to the stabilization of the position of distribution functions' density maximum.

**Keywords:** computer modeling, crystal, ethers of phenols, fullerene, clusters, molecular dynamics.

*Поступила 08.02.2013 г.*

УДК:532.783:541.1:539.21:535.37

М.Е. АГЕЛЬМЕНЕВ, З.М. МУЛДАХМЕТОВ, С.М. БРАТУХИН,  
В.В. ПОЛИКАРПОВ, Г.С. БЕКТАСОВА, Д. ЕРБОЛАТУЛЫ

(Институт органического синтеза и углехимии, Караганда)

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ НАЛИЧИИ ВНУТРИ КЛАСТЕРА НЕСКОЛЬКИХ МОЛЕКУЛ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub>

### Аннотация

В работе представлены результаты компьютерного моделирования поведения нематических жидких кристаллов (ЖК) в присутствии фуллеренов. Установлено, что с ростом температуры фуллерены сближаются в направлении директора ЖК матрицы. При этом наблюдается расширение по высоте параллелепипеда, в вершинах которого расположены фуллерены. Наличие фуллеренов способствует в целом стабилизации положения максимума плотности при температурном воздействии.

**Ключевые слова:** компьютерное моделирование, жидкие кристаллы, эфиры фенолов, фуллерен, кластеры, наночастица, полярные молекулы.

**Кілт сөздер:** компьютерлік үлгілеу, сұйық кристалдар, фенол эфирлері, фуллерен, кластерлер, нанобөлшектер, полярлық молекулалар.

**Key words:** computer modeling, liquid crystals, ethers of phenols, fullerene, clusters, nanoparticles, polar molecules.

Ориентирующая способность жидких кристаллов (ЖК) используется при создании электрооптических ячеек. Характерные времена электрооптического переключения в нематических ЖК обычно находятся в миллисекундном диапазоне. Существуют определенные способы улучшения времен переключения нематических ЖК-ячеек. Обычно это повышение напряжения питания и уменьшение толщины структуры. Кроме известных способов, используют физические принципы, связанные с введением в жидкий кристалл фоточувствительных компонентов. В качестве фоточувствительных компонентов могут выступать комплексы с переносом заряда между органическим донором (мономер, полимер, наночастица) [1–8] и фуллереном как сильным акцептором электронов с энергией сродства к электрону 2.3 – 2.65 эВ. Обладая повышенным дипольным моментом [9], новый комплекс приводит к увеличенной поляризуемости системы, что вызывает более эффективное ее управление при приложении внешнего электрического или светового воздействия. В [10] показано, что комплекс органический донор – фуллерен выступает как активатор процесса самоорганизации ЖК системы, обуславливая более упорядоченную укладку молекул ЖК. При этом установлено на 2 порядка сокращение времени переключения структур.

Для формирования такой системы необходимо понимание влияния молекул фуллерена на поведение ЖК. Симметричность формы фуллерена C<sub>60</sub> в окружении нематических ЖК не создает сильных пространственных возмущений. При введении в матрицу ЖК фуллеренов возможно более сложное распределение фуллеренов, которые способны модулировать пространственную упорядоченность ЖК.

Поэтому целью данной работы явились исследования влияния расположения нескольких молекул фуллерена в кластере на поведение нематических ЖК при воздействии температуры и электрического поля.

В качестве ЖК были использованы фенилпропаргиловый эфир *n*-хлорфенола (РЕС), фенилпропаргиловый эфир *n*-фторфенола (РЕФ), фенилпропаргиловый эфир *n*-крезола (РЕК) [11–12].

Для проведения моделирования поведения этих соединений был использован метод молекулярной динамики на основе программы GROMACS [13] версии 3.3.1 в приближении жидкого агрегатного состояния [14–15]. При моделировании использован NPT ансамбль. Радиусы

отсечки дисперсионного и кулоновского взаимодействий составляли 2 нм. Были проведены последовательные отжиги в режиме нагрева. Компьютерное моделирование было осуществлено для случая планарной ориентации молекул относительно подложки в присутствии электрического поля, направление которого было перпендикулярно подложке. Время отжига при одной температуре составляло 10 пс, но при этом кластер располагался в одной ячейке, чем было реализовано жидкое агрегатное состояние системы, а значение напряженности электрического поля составляло  $1,0 \cdot 10^7$  В/м.

### 1 Линейное расположение молекул фуллера

3 фуллера располагались на расстоянии 0,6 нм (по оси OZ) (PEC, PEF) и 0,7 нм (PEK) от соседней плоскости в центре кластера. Ряд, в котором находились фуллерены, был смещен относительно соседних рядов на 0,7 нм (по оси OY) (PEC, PEF) и 0,8 нм (по оси OX) (PEK). Исходные кластеры жидких молекул составляли прямоугольные параллелепипеды размерами – 14x14x14 (PEC, PEF) и 13x13x16 (PEK). Молекулы одной из граней XOY были заморожены и представляли подложку. Расстояния между плоскостями (OZ) составили 0,4 нм (PEC, PEF), 0,5 нм (PEK); по OY – 1,6 нм для всех молекул (это направление совпадает с направлением директора); по OX – 0,8 нм (PEC, PEF) и 0,6 нм (PEK). Смещение молекул в соседних рядах составляла по OY – 0,7 нм и соседние молекулы располагались антипараллельно по отношению друг другу. Направление электрического поля совпало с OZ, а направление директора – с OY. Радиус фуллера C60 составил  $r=0.357$  нм [16-17].

Методика подготовки и проведения экспериментов по компьютерному моделированию описана в [14-15].

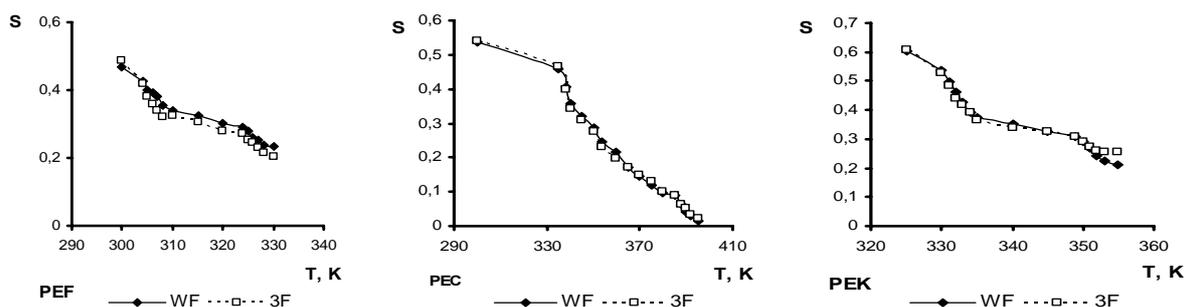


Рисунок 1 – Температурная зависимость степени упорядоченности исследуемых соединений (WF-кластер без фуллера, 3F- наличие трех фуллеренов)

Линейное расположение 3-х фуллеренов в кластере слегка ослабляет упорядоченность исследуемых соединений (рис. 1). Эта тенденция подтверждается и температурными зависимостями информационной энтропии исследуемых соединений (рис. 2).

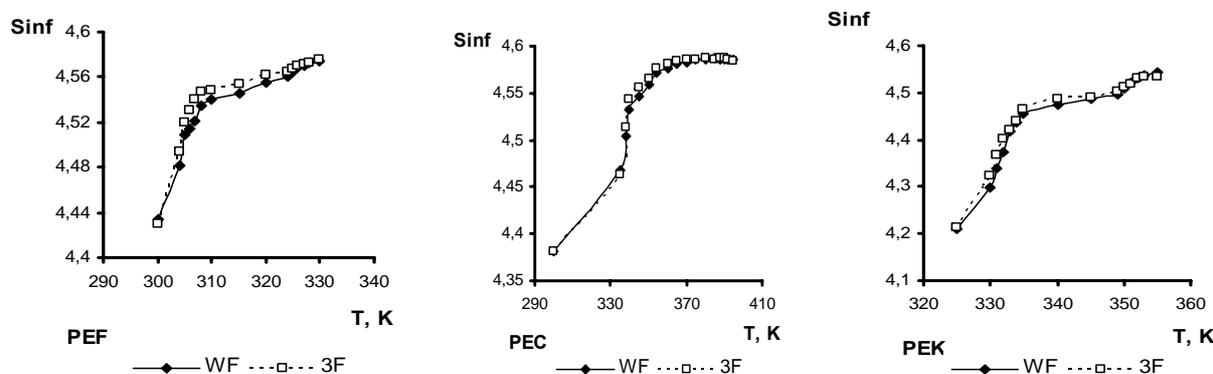


Рисунок 2 – Температурная зависимость информационной энтропии исследуемых соединений

Влияние полярности исследуемых соединений проявляется на кривых температурной зависимости суммарного дипольного момента молекул кластера (рис. 3).

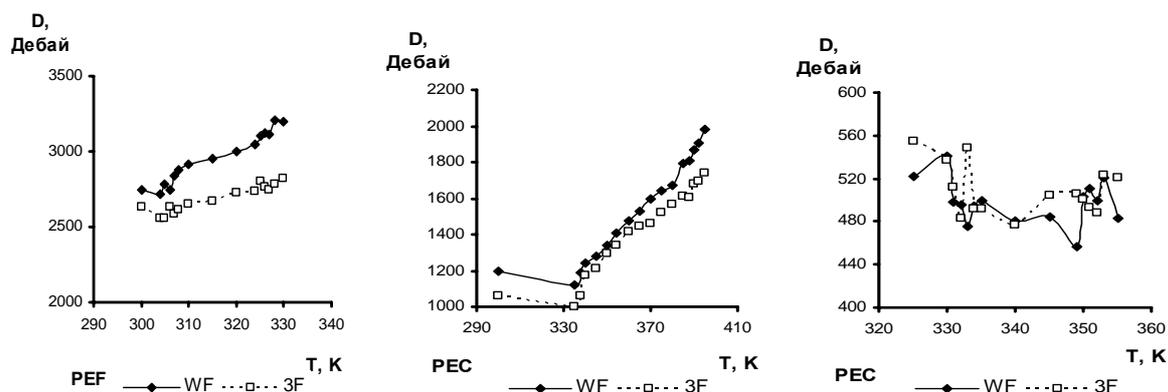


Рисунок 3 – Температурная зависимость информационной энтропии исследуемых соединений

Для полярных молекул PEF и PEC с ростом температуры наблюдается увеличение суммарного дипольного момента. Наличие фуллерена приводит к уменьшению его значений. Это влияние проявляется для молекулы PEF с наиболее электроотрицательным атомом фтора. Для неполярной молекулы PEK влияние фуллерена на суммарный дипольный момент не столь очевидно.

На рисунке 4 представлены снимки кластеров исследуемых соединений при различных фазовых состояниях.

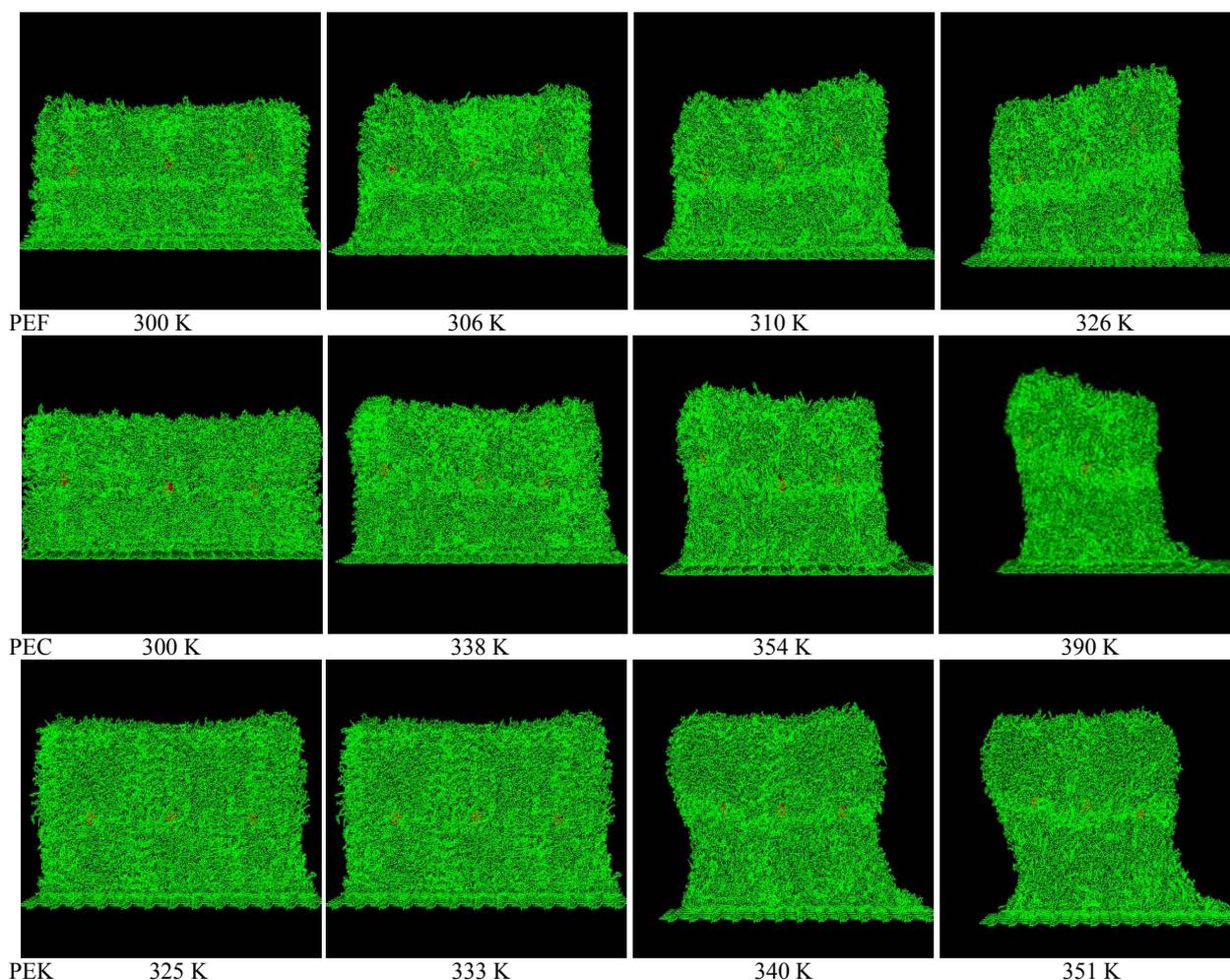


Рисунок 4 – Снимки кластеров исследуемых соединений при различных фазовых состояниях (кристаллическое, плавление, мезофаза, просветление)

Снимки показывают наличие своеобразной полосы вдоль линии, соединяющей фуллерены. С ростом температуры происходит изменение рельефа кластера. У полярных молекул PEF, PEC это изменение происходит уже при плавлении. Это может быть связано с большим межмолекулярным взаимодействием по сравнению с PEK, которое приводит к большему уплотнению после фазовых переходов.

Как видно на рисунке 5, расстояния между фуллеренами уменьшаются с ростом температуры.

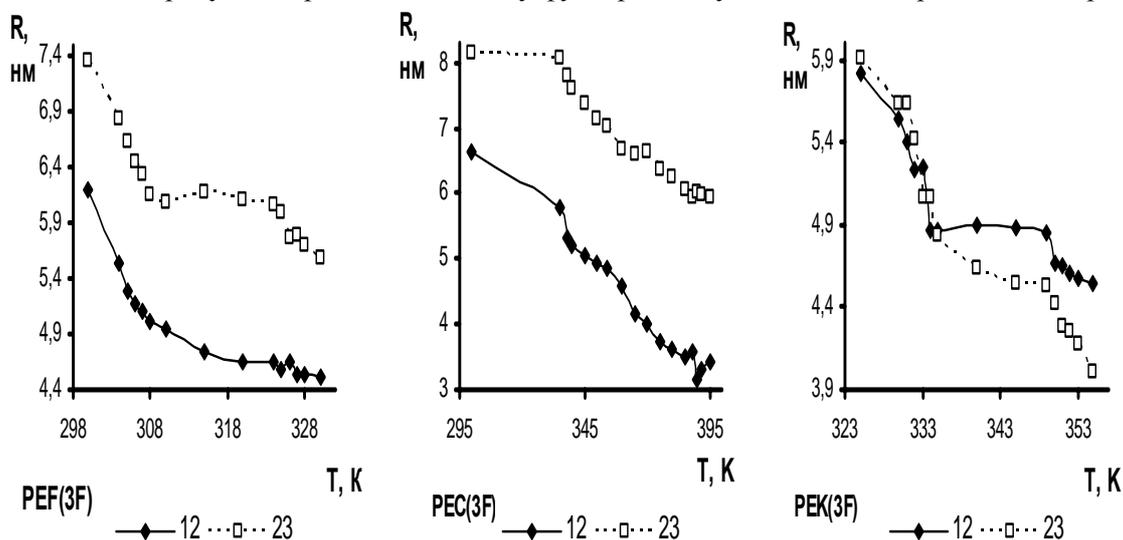


Рисунок 5 – Температурные зависимости расстояний между фуллеренами в кластерах (2- средний фуллерен)

Наиболее быстрое уменьшение расстояния наступает после плавления. Для полярных молекул PEF, PEC уже при первых отжигах устанавливается разница между 1-2 и 2-3, которая сохраняется в дальнейшем. В случае неполярной молекулы PEK равенство между ними сохраняется до плавления, а в области просветления на кривых наблюдается очередной перегиб. Увеличение подвижности после фазовых переходов приводит к возможности сближения фуллеренов. В области мезофазы наблюдается некоторое замедление этого процесса. Одной из причин установившейся разницы между длинами 1-2 и 2-3 может быть появление «пустоты» в области 2-3 за счет отталкивания однополярных концов молекул.

Анализ функции радиального распределения исследуемых молекул показывает тенденцию стабилизации положения максимума плотности от центрального (2) фуллерена. Радиальная функция распределения или функция парной корреляции  $g_{AB}(r)$  между частицами типов А и В определяется следующим образом [9]:

$$g_{AB}(r) = \frac{\langle \rho_B(r) \rangle}{\langle \rho_B \rangle_{local}} = \frac{1}{\langle \rho_B \rangle_{local}} \frac{1}{N_A} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{\delta(r_{ij} - r)}{4\pi r^2}$$

где  $\langle \rho_B(r) \rangle$  – плотность частиц типа В на расстоянии  $r$  вокруг частиц А, и  $\langle \rho_B \rangle_{local}$  – плотность частиц типа В, усредненная по всем сферам вокруг частиц А с радиусом  $r_{max}$ . В качестве частицы А был выбран центр исходного кластера, совпадающий со средней молекулой фуллерена. В качестве частицы В был выбран заместитель ЖК. Так для молекулы PEC после кристаллического состояния сильно уменьшается интенсивность широкой полосы и остается один пик при 0,725 нм. Эта положение соответствует максимуму плотности после кристаллического состояния и в молекуле PEK. Помимо нее постоянно присутствуют в районе пики при 1,075 нм и 1,625 нм. Для молекулы PEF картина сложнее. Интенсивный пик в области 0,725 нм также присутствует, но

максимум колеблется в области от 1,125 нм, при просветлении достигая 0,675 нм, в изотропной фазе – 0,725 нм. При этом наблюдается интенсивные пики в плоть до 3,125 нм.

Разница функции распределения для исследуемых молекул обусловлена, по-видимому, тем, что PEC и PEK менее подвижны по сравнению с PEF из-за больших размеров заместителей. Сокращение расстояния между фуллеренами, по-видимому, также способствует этой стабилизации.

## 2 Моделирование поведения нематических жидких кристаллов при наличии внутри кластера нескольких фуллеренов C<sub>60</sub>, расположенных вдоль замкнутой линии

В этом разделе исследованы кластеры с молекулами PEF, PEC, PEK, с наличием 6 фуллеренов в виде правильного шестиугольника и 8 фуллеренов в виде прямоугольного параллелепипеда (рис.6).

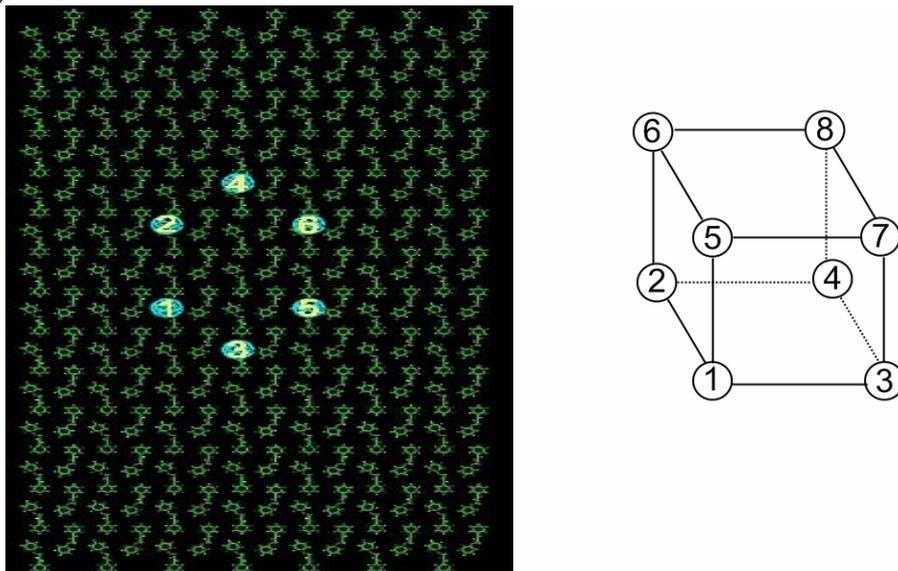


Рисунок 6 – Расположение молекул фуллерена в кластере в случаях, когда их шесть и восемь

Линии, соединяющие молекулы фуллеренов 1-2, 3-4, 5-6, 8-7, совпадают с осью OY и направлением директора в исходном кластере. Исходные кластеры ЖК молекул составляли прямоугольные параллелепипеды размерами – 14x14x16 (PEC, PEF) и 13x13x17 молекул (PEK). Молекулы одной из граней XOY были заморожены и представляли подложку. Расстояния между плоскостями (OZ) составили 0,4 нм (PEC, PEF), 0,5 нм (PEK); по OY – 1,6 нм для всех молекул; по OX – 0,8 нм (PEC, PEF) и 0,6 нм (PEK). Смещение молекул в соседних рядах составляло по OY – 0,7 нм и соседние молекулы располагались антипараллельно по отношению друг другу. Направление электрического поля совпало с OZ, а направление директора – с OY. Ряд, в котором находились фуллерены, был смещен относительно соседних рядов на 0,6 нм (по оси OY) (PEC, PEF); в PEK на 0,8 нм по оси OX и 0,7 нм по оси OZ.

В случае 6 фуллеренов в кластерах с PEC, PEF, PEK расстояния между фуллеренами составляли – 1-2, 5-6 = 3,2 нм; 1-3, 2-4, 3-5, 4-6 = 2,26 нм (нумерация молекул фуллерена указана на рисунке 6). Координаты в исходном кластере относительно молекул с PEC, PEF следующие: 1 фуллерен – 5x7x9, 2 – 5x9x9, 3 – 7x6x9, 4 – 7x10x9, 5 – 9x7x9, 6 – 9x9x9. В случае 6 фуллеренов в кластерах с PEK: 1 фуллерен – 5x6x9, 2 – 5x8x9, 3 – 7x5x9, 4 – 7x9x9, 5 – 9x6x9, 6 – 9x8x9.

При 8 фуллеренах в кластерах с PEC, PEF расстояния между фуллеренами составляли – 1-2, 3-4, 5-6, 7-8 = 3,2 нм; 1-5, 2-6, 3-7, 4-8 = 2,4 нм; 1-3, 2-4, 5-7, 6-8 = 2,4 нм (нумерация молекул фуллерена указана на рисунке 6). Координаты в исходном кластере относительно молекул с PEC, PEF следующие: 1 фуллерен – 5x7x7, 2 – 5x9x7, 3 – 8x7x7, 4 – 8x9x7, 5 – 5x7x12, 6 – 5x9x12, 7 – 8x7x12, 8 – 8x9x12. В случае 8 фуллеренов в кластерах с PEK расстояния между фуллеренами составляли – 1-2, 3-4, 5-6, 7-8 = 3,2 нм; 1-5, 2-6, 3-7, 4-8 = 1,4 нм; 1-3, 2-4, 5-7, 6-8 = 2,8 нм. Координаты в исходном кластере относительно молекул с PEK следующие: 1 фуллерен – 5x6x7, 2 – 5x8x7, 3 – 9x6x7, 4 – 9x8x7, 5 – 5x6x9, 6 – 5x8x9, 7 – 9x6x9, 8 – 9x8x9.

Методика подготовки и проведения экспериментов по компьютерному моделированию описана в [18-19].

Результаты проведенных исследований представлены на рисунках 7-11.

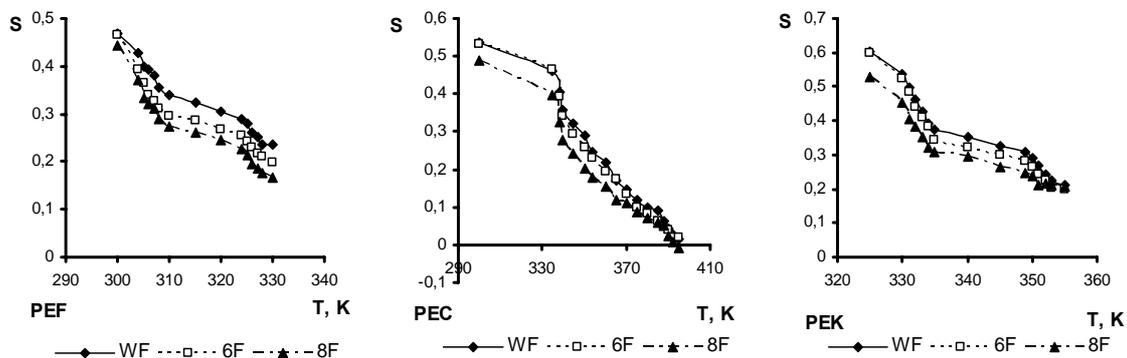


Рисунок 7 – Температурная зависимость степени упорядоченности исследуемых соединений (WF-кластер без фуллерена, 6F- наличие шести, 8F- фуллеренов)

Как видно на рисунке 7, при увеличении количества фуллеренов происходит уменьшение упорядоченности.

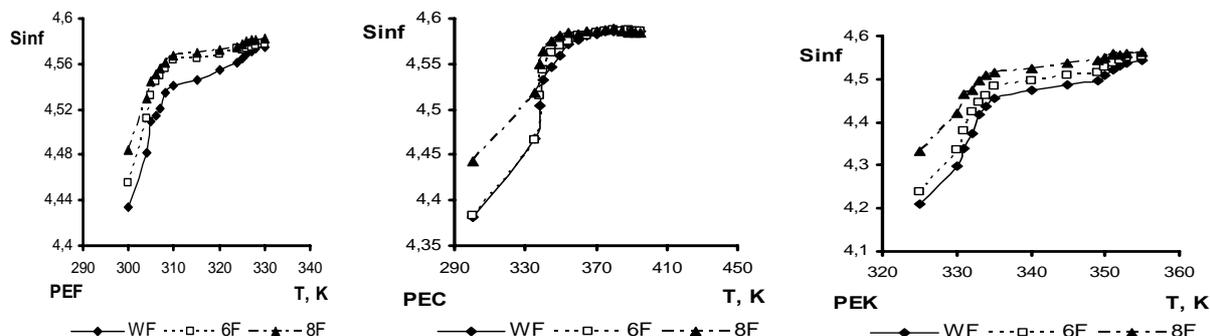


Рисунок 8 – Температурная зависимость информационной энтропии исследуемых соединений

Эта тенденция подтверждается на кривых температурной зависимости информационной энтропии исследуемых соединений (рис. 8).

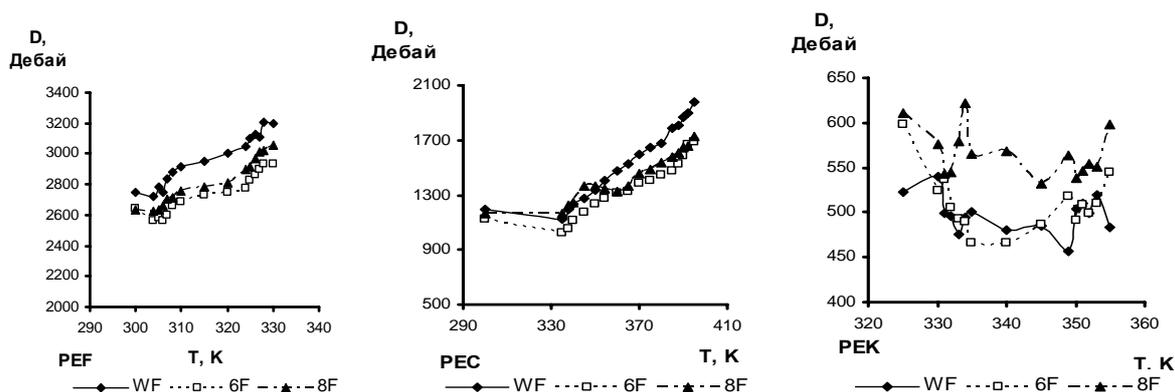


Рисунок 9 – Температурная зависимость суммарного дипольного момента исследуемых соединений

Характер изменения температурных зависимостей суммарного дипольного момента для полярных молекул PEC, PEF (рис. 9) не изменяется при появлении фуллеренов, а ее величина незначительно уменьшается. Для неполярной молекулы PEK нет такой однозначности.

На рисунках 10-12 представлены температурные зависимости расстояний между фуллеренами. Обозначения находятся в соответствии с обозначениями (рис. 6). Тип рисунка PEF(1), PEC(1),

РЕК(1) соответствует длинам сторон, совпадавшим с направлением директора для случаев 6 и 8 фуллеренов; РЕФ(2), РЕС(2), РЕК(2) – сторонам, совпадающим с нормалью к подложке в случае 8 фуллеренов; РЕФ(3), РЕС(3), РЕК(3) – сторонам, перпендикулярным директору в случае 8 фуллеренов; РЕФ(4), РЕС(4), РЕК(4) – сторонам, имеющий угол с директором в случае 6 фуллеренов.

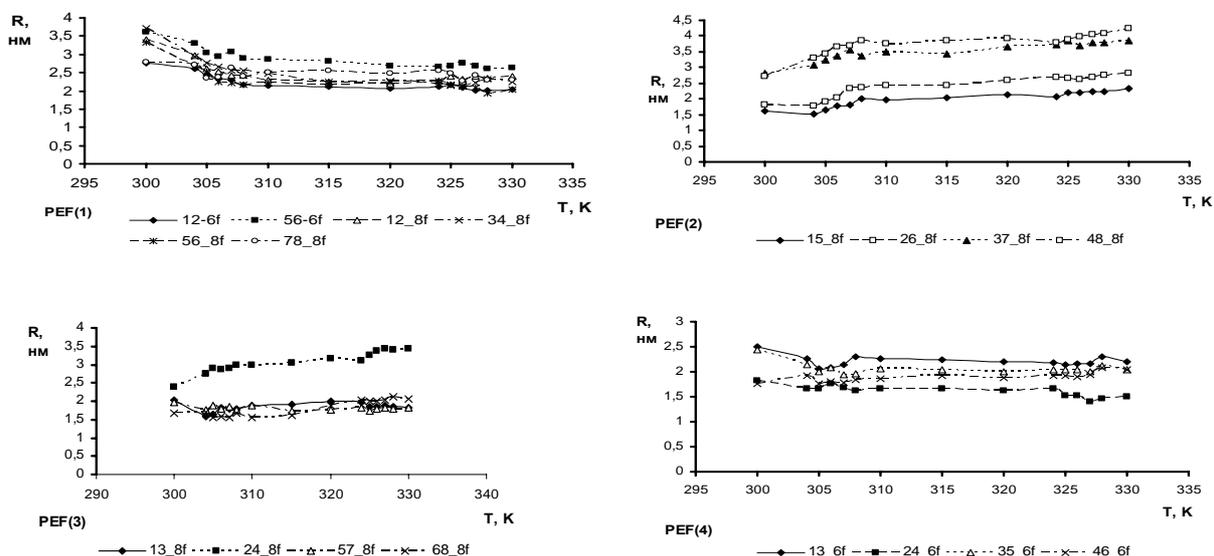


Рисунок 10 – Температурные зависимости длин сторон фигур, образуемых фуллеренами в кластере с РЕФ

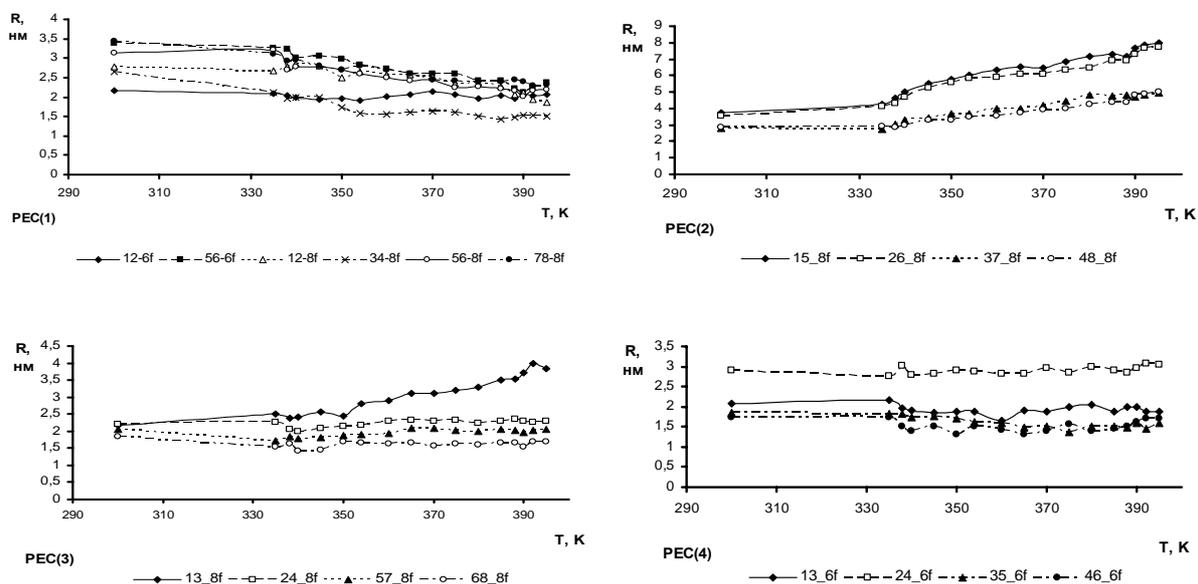


Рисунок 11 – Температурные зависимости длин сторон фигур, образуемых фуллеренами в кластере с РЕС

Как видно из кривых температурных зависимостей длины сторон, образованных 6 и 8 фуллеренами  $C_{60}$ , стороны, совпадающие с директором, с ростом температуры уменьшаются, высоты же параллелепипеда увеличиваются. На других же сторонах нет ясной закономерности. Перегибы на полученных кривых показывают, что увеличение подвижности ЖК матрицы позволяет фуллеренам так перемещаться.

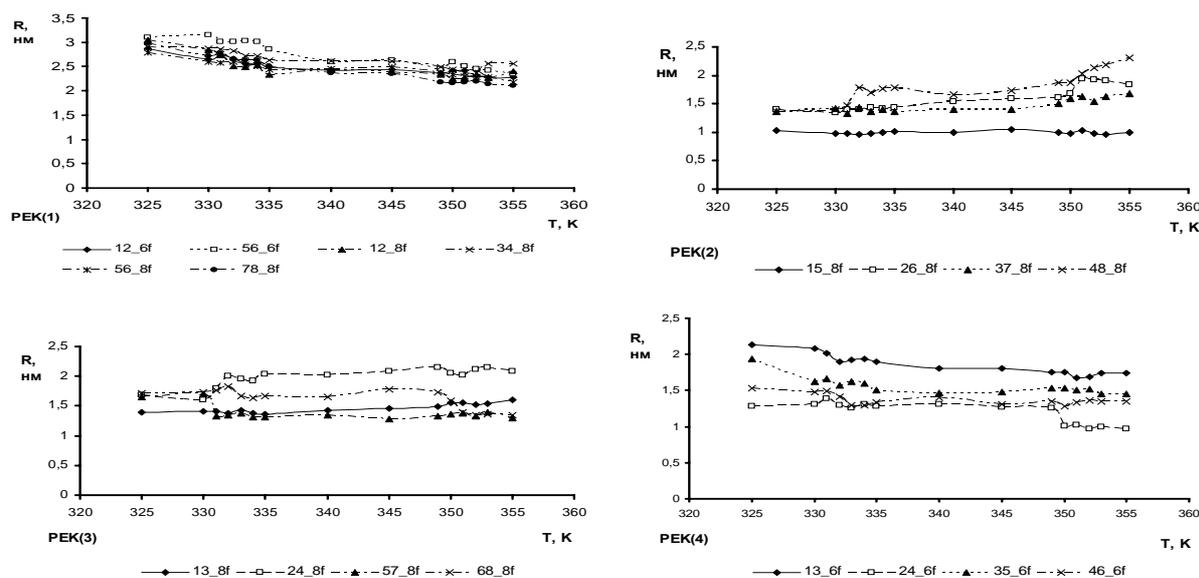


Рисунок 12 – Температурные зависимости длин сторон фигур, образуемых фуллеренами в кластере с РЕК

Анализ температурных зависимостей функции радиального распределения плотности ЖК молекул относительно центральной молекулы показывает, что наличие фуллеренов способствует стабилизации положения максимума плотности в кластере. Так при наличии 6 фуллеренов в РЕК этот максимум находится во всех состояниях при 0,625 нм, а при изотропной жидкости имеются 2 пика – 0,475(1) и 0,625(0,95). В кластере РЕС максимум соответствует 0,725 нм, при этом присутствуют дополнительные пики в области 0,925 нм, 0,575 нм. В кластере с РЕФ максимум в основном варьируется в области 0,675 нм, при плавлении – 0,425 нм, изотропной жидкости 0,525 нм. Имеются также немногочисленные интенсивные пики в окрестности максимума. Во всех рассмотренных случаях наблюдается широкая полоса, простирающаяся до 10 нм.

В случае 8 фуллеренов в кластере РЕК максимум остается при 0,625 нм, как и в случае с 6. Только при просветлении и изотропной жидкости он становится ближе к центру – 0,275 нм, но интенсивный пик при 0,625 нм также присутствует. Наблюдается также небольшая широкая полоса, простирающаяся до 10 нм. В кластере РЕС максимум плотности в кристаллическом состоянии находится при 0,725 нм, при плавлении – 0,575 нм, в мезофазе 0,475 нм с наличием пика при 0,725 нм (0,72), просветлении – 0,625 нм с пиками 0,725 нм (0,49) и 0,925 (0,89), в изотропной жидкости – 0,725 нм с пиками 0,625 нм (0,998). Имеется широкая полоса, которая значительно возрастает при плавлении и просветлении, что обусловлено увеличением подвижности молекул. В кластерах с РЕФ максимум варьируется в области 0,675 нм, при этом он перемещается при просветлении в 0,425 нм и в изотропной жидкости – 0,475 нм. При этом наблюдается интенсивный пик в 0,675 нм.

Таким образом, показано, что с ростом температуры фуллерены сближаются в направлении директора ЖК матрицы. При этом наблюдается расширение по высоте параллелепипеда, в вершинах которого расположены фуллерены. Наличие фуллеренов способствует в целом стабилизации положения максимума плотности при температурном воздействии.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Hosoda K., Tada R., Ishikawa M., Yoshino K.. Effect of C60 doping on electrical and optical properties of poly[(disilanylene)oligophenylenes] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1997. – Pt 2. Vol. 36, № 3B. – P.L372-L375.
- 2 Itaya A., Sizzuki I., Tsuboi Y., Miyasaaka H. Photoinduced electron transfer processes of C60-doped poly(N-vinylcarbazole) films as revealed by picosecond laser photolysis // J. Phys. Chem. B. – 1997. – Vol. 101, № 26. – P.5118-5123.
- 3 Kamanina N.V. Reverse saturable absorption in fullerene-containing polyimides. Applicability of the Forster model // Opt. Commun. – 1999. – Vol. 162, № 4-6. – P.228-232.
- 4 Kamanina N., Barrientos A., Leyderman A. et al. Effect of fullerene doping on the absorption edge shift in COANP // Molecular Materials. – 2000. – Vol. 13, № 1-4. – P.275-280.

- 5 Lu Z., Goh S.H., Lee S.Y. et al. Synthesis, characterization and nonlinear optical properties of copolymers of benzylaminofullerene with methyl methacrylate or ethyl methacrylate // *Polymer*. – 1999. – Vol. 40. – P.2863-2867.
- 6 Kamanina N.V., Bagrov I.V., Belousova I.M. et al. Fullerene-doped  $\pi$ -conjugated organic systems under infrared laser irradiation // *Opt. Commun.* – 2001. – Vol. 194, № 4-6. – P.367-372.
- 8 Каманина Н.В. Светоиндуцированное изменение показателя преломления в системе полиимид-фуллерен // *Оптика и спектроскопия*. – 2001. – Т. 90, № 6. – С. 960-964.
- 9 Каманина Н.В., Сизов В.Н., Стаселько Д.И. Запись тонких фазовых голограмм в полимер-диспергированных жидкокристаллических композитах на основе фуллеренсодержащих  $\pi$ -сопряженных органических систем // *Оптика и спектроскопия*. – 2001. – Т. 90, № 1. – С.5-7.
- 9 Ruani G., Biscarini M., Cavallini M. et al. Optical limiting in the near infrared: a new approach // Abstract booklet of 2nd Intern. Symp. on Optical Power Limiting, Venice (Italy), July 2-5, 2000. P.69.
- 10 Каманина Н.В. Фуллеренсодержащие диспергированные нематические жидко-кристаллические структуры: динамические характеристики и процессы самоорганизации // *Успехи физ.наук*. – 2005. – Т.175, №4. – С.445-454.
- 11 Мулдахметов З.М., Агельменев М.Е., Советов Е.С. Влияние заместителей на мезоморфизм ацетиленовых соединений // *Ж. физ. хим.* – 1999. – Т. 73, № 11. – С.2085-2086.
- 12 Агельменев М.Е., Бажиков К.Т., Мулдахметов З.М., Сизых М.Ю. Влияние атомов галогена на мезоморфизм ацетиленовых соединений // *Ж. физ. хим.* – 2002. – Т. 76, № 10. – С.1891-1893.
- 13 Van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., van Buuren A.R., Apol E., Meulenhoff P.J., Tieleman D.P., Sijbers A.L.T.M., Feenstra K.A., van Drunen R. and Berendsen H.J.C., *GROMACS User Manual version 3.3.1*, [www.GROMACS.org](http://www.GROMACS.org)
- 14 Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В. Моделирование мезогенной системы в жидком агрегатном состоянии // *Ж. физ. хим.* – 2010. – Т. 84, № 7. – С. 280-1284.
- 15 Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Pak V.G., Polikarpov V.V., Yakovleva O.A. The Dynamics of Some Nematic Liquid Crystals // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2008. – Vol.494. – P.339-352.
- 16 Wong-ekkabut J., Baoukina S., Triampo W., Tang I-M., Tieleman D.P., Monticelli L. A simulation study of fullerene translocation through lipid membranes // *Nature Nanotechnology*. – 2008. – Vol.3. – P.363-368.
- 17 <http://www.dsimb.inserm.fr/~luca>

## REFERENCES

- 1 Hosoda K., Tada R., Ishikawa M., Yoshino K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, Pt. 2, 36, 3B, 372-L375 (in Eng.).
- 2 Itaya A., Sizzuki I., Tsuboi Y., Miyasaaka H. *J. Phys. Chem. B.* , **1997**, V. 101, 26, 5118-5123 (in Eng.)
- 3 Kamanina N.V. *Opt. Commun.*, **1999**, 162, 4-6, 228-232 (in Eng.).
- 4 Kamanina N., Barrientos A., Leyderman A. et al. *Molecular Materials*. **2000**, 13, 1-4, 275-280 (in Eng.).
- 5 Lu Z., Goh S.H., Lee S.Y. et al. *Polymer*, **1999**, 40, 2863-2867 (in Eng.).
- 6 Kamanina N.V., Bagrov I.V., Belousova I.M. et al. *Opt. Commun.* **2001**, 194, 4-6, 367-372 (in Eng.).
- 8 Kamanina N.V. *Optika I spektroskopiy*, **2001**, 90, 6. 960-964 (in Russ.).
- 9 Kamanina N.V., Sizov V.N., Staselko D.I. *Optika I spektroskopiy*, **2001**, 90, 1, 5-7 (in Russ.).
- 9 Ruani G., Biscarini M., Cavallini M. et al. *Optika I spektroskopiy*, (Italy), **2000**, 69 (in Eng.).
- 10 Kamanina N.V. *Uspеhi chemiy phiz.nauk*, **2005**, 175, 4, 445-454 (in Russ.).
- 11 Muldakhmetov Z.M., Agelmenev M.E., Sovetov E.S. *J. Phys. chem.* **1999**, 73, 11, 2085-2086 (in Russ.).
- 12 Agelmenev M.E., Bazhikov K.T., Muldakhmetov Z.M., Sizih M.Y. *J. Phys. chem.* **2002**, 76, 10, 1891-1893 (in Russ.).
- 13 Van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., van Buuren A.R., Apol E., Meulenhoff P.J., Tieleman D.P., Sijbers A.L.T.M., Feenstra K.A., van Drunen R. and Berendsen H.J.C., *GROMACS User Manual version 3.3.1*, [www.GROMACS.org](http://www.GROMACS.org) (in Eng.).
- 14 Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V. *J. Phiz. chem.* **2010**, 84, 7, 1280-1284 (in Russ.).
- 15 A Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Pak V.G., Polikarpov V.V., Yakovleva O.A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2008**, 494, 339-352 (in Eng.).
- 16 Wong-ekkabut J., Baoukina S., Triampo W., Tang I-M., Tieleman D.P., Monticelli L. *Nature Nanotechnology*. **2008**, 3, 363-368 (in Eng.).
- 17 <http://www.dsimb.inserm.fr/~luca>

## Резюме

М.Е. Агельменев, З.М. Молдахметов, С.М. Братухин,  
В.В. Поликарпов, Г.С. Бектасова, Д. Ерболатұлы

(Органикалық синтез және көмірхимиясы институты, Қарағанды қ.)

#### КЛАСТЕРДЕ С60 ФУЛЛЕРЕННІҢ БІРНЕШЕ МОЛЕКУЛАЛАРЫ БАР ЖАҒДАЙДА НЕМАТИКАЛЫҚ СҰЙЫҚ КРИСТАЛДАРДЫҢ ТӘРТІБІН ҮЛГІЛЕУ

Жұмыс барысында нематикалық сұйық кристалдардың фуллерен молекулалардың қатысуындағы тәртібінің компьютерлік үлгілеу нәтижелері көрсетілген. Фуллерендер температураның өсуімен СҚ матрицаның директоры бағытында жақындайтындығы анықталған. Бұл жағдайда фуллерендер шырдарында

орналасқан параллелепипед биіктігінің өскендігі байқалған. Фуллерендердің бар болуы температура әсерінен жалпы тығыздық максимумы жағдайының тұрақтандыруына әсер етеді.

**Кілт сөздер:** компьютерлік үлгілеу, сұйық кристалдар, фенол эфирлері, фуллерен, кластерлер, нанобөлшектер, полярлық молекулалар.

### Summary

*M.E. Agelmenev, Z.M. Muldakhmetov, S.M. Bratukhin,  
V.V. Polikarpov, G.S. Bektasova, D. Erbolatuly*

(Institute of organic synthesis and coal chemistry, Karaganda)

#### MODELING OF THE NEMATIC LIQUID CRYSTALS BEHAVIOR IN THE PRESENCE IN CLUSTER OF SEVERAL C60 FULLERENE MOLECULES

In this work the results of the computer modeling of the behavior of nematic liquid crystals (LCs) in the presence of fullerenes were presented. It was found that with increasing temperature the fullerenes converge towards the director of the LC matrix. At the same time was shown the increase in height of the parallelepiped, on point of which the fullerenes are located. The presence of fullerenes in general contributes to the stabilization of the maximum density at the temperature influence.

**Key words:** computer modeling, liquid crystals, ethers of phenols, fullerene, clusters, nanoparticles, polar molecules.

*Поступила 17.02.2013 г.*

УДК:532.783:541.1:539.21:535.37

*М.Е. АГЕЛЬМЕНЕВ, З.М. МУЛДАХМЕТОВ, С.М. БРАТУХИН,  
В.В. ПОЛИКАРПОВ, М.М. БУКЕНОВ, Г.С. БЕКТАСОВА, Д. ЕРБОЛАТУЛЫ*

(Институт органического синтеза и углехимии, Караганда)

## **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ОДНОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК НА ПОВЕДЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СМЕКТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ**

### **Аннотация**

В работе представлены результаты компьютерного моделирования поведения смектических жидких кристаллов, расположенных на поверхности одностенной углеродной нанотрубки. Установлено влияние структуры молекул на процессы, происходящие в системе при воздействии температуры и электрического поля.

**Ключевые слова:** компьютерное моделирование, жидкие кристаллы, квантово-химический метод, радиальная функция, мезоморфизм, фуллерен, кластеры, нанотрубки.

**Кілт сөздер:** компьютерлік үлгілеу, сұйық кристалдар, кванттық-химиялық әдіс, радиальды функция, мезоморфизм, фуллерен, кластерлер, нанотүтіктер.

**Keywords:** computer modeling, liquid crystals, quantum-chemical method, radial function, mesomorphism, fullerene, clusters, nanotubes.

Возрастающий интерес к нанокompозитным углеродистым материалам, полученным на основе фуллеренов, нанотрубок и графена, связан с возможностями их эффективного применения в различных отраслях промышленности. Большие перспективы создания новых функциональных и конструкционных материалов открывает модифицирование углеродных нанотрубок.

Как показали зарубежные исследования [1-4], добавление углеродных нанотрубок даже в небольших количествах способно существенно изменить физико-химические свойства жидких кристаллов. Например, в работах [5-6] показано, что при введении углеродных нанотрубок жидкий кристалл способен выполнять функции оптического затвора, т.е. на основе одного вида жидкокристаллического соединения реализуется оптоэлектронное устройство. Очевидно, что подобные эффекты во многом определяются межмолекулярным взаимодействием между компонентами системы жидкий кристалл - нанотрубка.

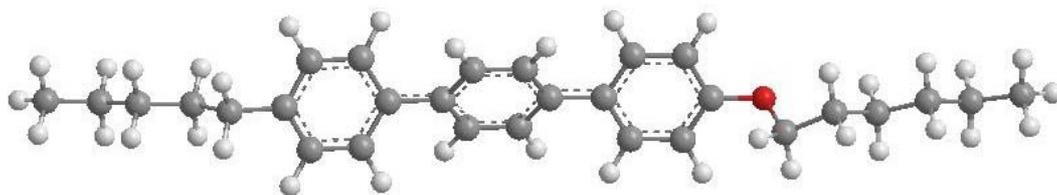
Для решения подобных задач активно используется компьютерное моделирование большого ансамбля частиц методом молекулярной динамики [7-12]. Такой подход позволяет не только проанализировать имеющиеся экспериментальные данные, но и прогнозировать наиболее эффективные способы формирования композитов с заданными свойствами. Успешная реализация этого метода определяется максимально возможным приближением такого исследования к эксперименту. Как было показано в [13], моделирование поведения нематических жидких кристаллов без граничных условий при временах, рекомендованных в [7-11], приводит к потере корректности постановки самого эксперимента. В то же время, полученные нами результаты позволяют утверждать, что такой эксперимент является вполне корректным для учета жидкого агрегатного состояния жидких кристаллов. Разработанный нами метод моделирования показал свою эффективность при исследовании различных видов жидких кристаллов разного состава и строения. В числе исследованных были нематические жидкие кристаллы на основе арилпропаргиловых эфиров фенолов, впервые синтезированные и экспериментально изученные в нашем институте. Поэтому актуальность исследований в этом направлении заключается в дальнейшем развитии данного метода моделирования с целью изучения процессов, происходящих в композиционных материалах на основе смектических жидких кристаллов (ЖК) и одностенных углеродных нанотрубок (УНТ).

Результаты исследований в области нанотехнологий показывают важность учета не только структурных особенностей соединений, но и их пространственного расположения относительно

друг друга, в котором часто проявляются свойства молекул к самоорганизации. В этом смысле показательна работа [14], где проведено экспериментально детальное исследование этих процессов в стержнеобразных жидких кристаллах, имеющих в остове три бензольных кольца, и терминальные алифатические цепи при вариации положения атома фтора в остове молекулы. Показано, что изменение положения атома фтора в молекуле существенно меняют тип мезоморфизма, температуры фазовых переходов и другие физико-химические свойства. При этом выявляется сложная картина влияния строения молекулы на исследуемые свойства. Проведенные нами эксперименты по компьютерному моделированию поведения некоторых из этих соединений показали, что наличие атома фтора приводит к увеличению конформаций, отличающихся углами между остовом и алифатической цепью, а вариации этого угла меньше при отсутствии в молекуле атома фтора. Было показано, что при отсутствии атома фтора объем ячейки с увеличением температуры отжига уменьшается, а при его наличии – увеличивается при планарной и гомеотропной ориентации подложки, что связано в последнем случае с движением всего ансамбля молекул относительно направления электрического поля. Влияние же на процессы самоорганизации таких систем УНТ является интересным с точки зрения их практического применения. Появление течения нематических ЖК на поверхности таких наноструктур, как прямоугольной формы графена – риббона и одностенных УНТ [15, 16], ставит вопрос о возможном появлении течения в смектических ЖК.

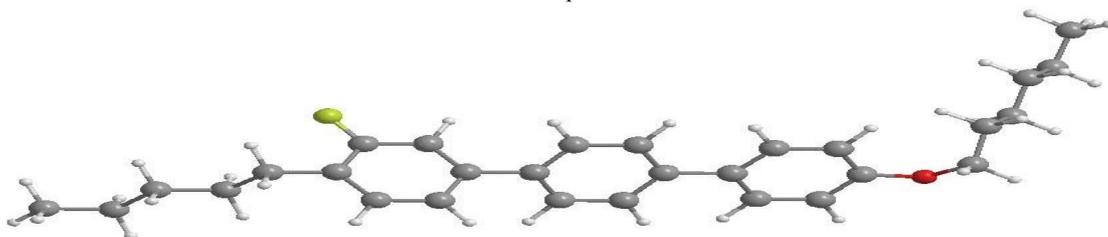
Для решения данной задачи нами был использован метод молекулярной динамики в приближении жидкого агрегатного состояния [13, 17] для моделирования процессов, происходящих при фазовых переходах в таких соединениях.

Геометрия исходных соединений была определена с помощью квантово-химического метода MNDO. Их структуры с экспериментально определенными температурами [14] представлены на рисунке 1.



Cr 478 SmB 489 SmA 501 Iso Liq

1ph



Cr 449 SmA 483 Iso Liq

2ph



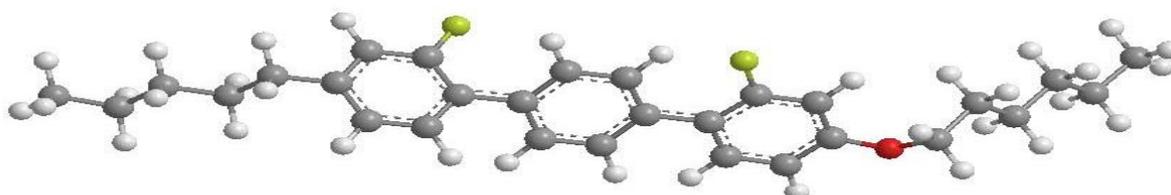
Cr 388 SmC 404 N 439 Iso Liq

3ph



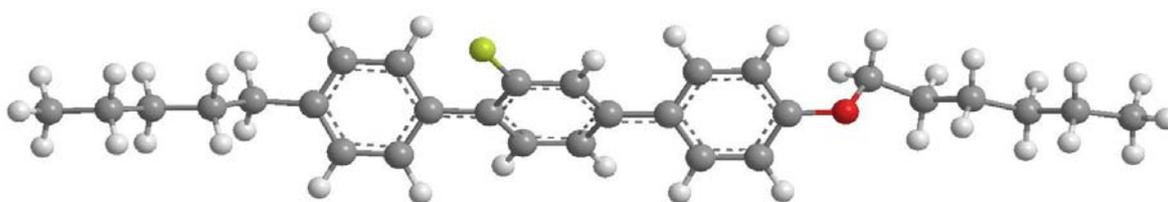
Cr 334 N 395 Iso Liq

4ph



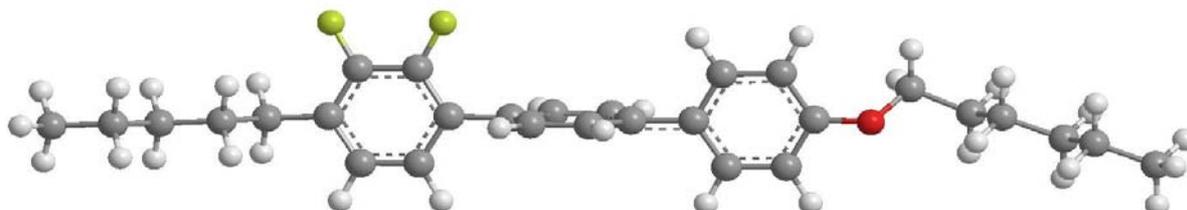
Cr 318 N 404 Iso Liq

5ph



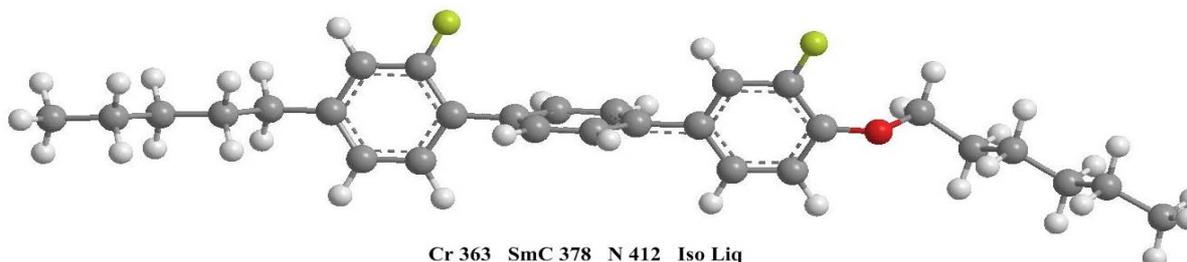
Cr 343 G 351 SmB 363 SmI 366 SmC 391 SmA 388 N 439 Iso Liq

6ph



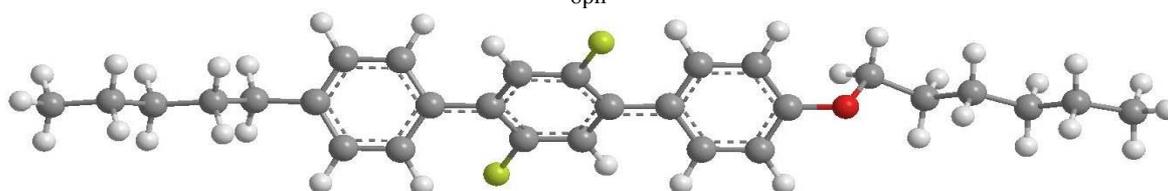
Cr 374 SmC 429 SmA 440 N 444 Iso Liq

7ph



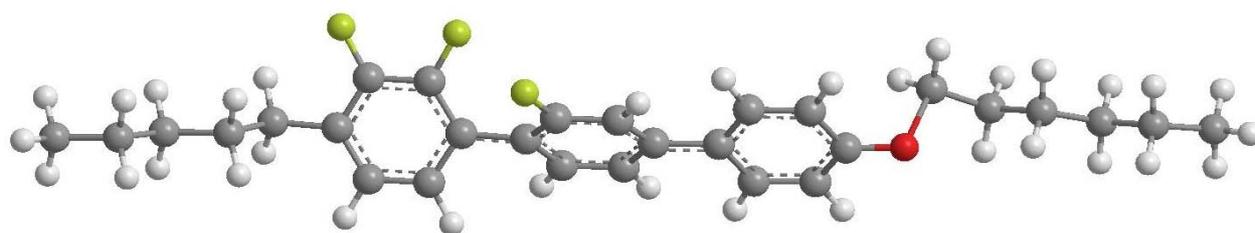
Cr 363 SmC 378 N 412 Iso Liq

8ph



Cr 324 N 390 Iso Liq

9ph



Cr 320 SmC 364 N 382 Iso Liq

10ph

Темно серый – углерод, светло серый – водород, красный – кислород, зеленый – фтор.

Рисунок 1 – Геометрия исследуемых ЖК молекул 6ph, 7ph, 8ph, 9ph, 10ph

Как видно на рисунке 1, присоединение атома фтора в различных положениях приводит к изменению углов между алифатическими цепями, содержащими атом кислорода, и остовом, а также компланарности бензольных колец остова. Это определяет различия дипольных моментов теплот образования и типа мезоморфизма молекул (таблица 1). Как было установлено [14], наличие атома фтора в *орто*-положении по отношению к крайнему бензольному кольцу приводит к отсутствию нематической фазы (молекула 2ph). В тоже время, присоединение атома фтора внутри остова приводит к наличию только нематической фазы (4ph, 5 ph и 9ph). Поэтому самоорганизация исследуемых молекул изменяется с типом мезоморфизма.

Таблица 1 – Теплоты образования, дипольные моменты D, угол между остовом и алифатической цепью молекул

Тип молекулы	Теплота образования, ккал/моль	D, Дебай	Угол, градус
1ph	5.71388	1.736	-143.3
2ph	-65.44475	1.954	-85.6
3ph	-65.49957	0.923	-82.2
4ph	-106.94127	1.559	-81.6
5ph	-103.84668	1.999	-110.8
6ph	-16.49995	2.690	-144.6
7ph	-108.27709	2.735	-155.7
8ph	-109.93644	4.143	-141.0
9ph	-18.62541	2.077	-143.8
10ph	-72.71623	5.085	-147.3

Большие углы между остовом и алифатической цепью приводят к увеличению пространства, занимаемого исходным кластером из трех слоев исследуемых молекул, расположенных вокруг УНТ. Это, в свою очередь, увеличивает количество молекул в кластере (таблица 2).

Тип структуры УНТ соответствовал зигзаг-структуре (12, 0). Длина УНТ составляла – 29,92 нм, радиус трубки – 0,475 нм. Количество молекул ЖК варьировалось от 330 до 620 молекул при трехслойном расположении (таблица 2). Расстояния между плоскостями (OZ) были в пределах от 0,5 нм до 1,1 нм, по OY – от 2 нм до 3 нм, по OX – 0,8 нм. Расстояние C-C в УНТ составляло 1,421 Å. Вариации в расстояниях связаны с различиями 10 видов исследованных ЖК.

Проведенные предварительные эксперименты по моделированию созданных кластеров с использованием УНТ позволили подобрать оптимальные параметры эксперимента. Был создан входной файл для формирования кластера, в котором учитывалось расстояние между молекулами, рядами и слоями кластера в направлениях XYZ. Методика приготовления и проведения эксперимента соответствовала [13, 17].

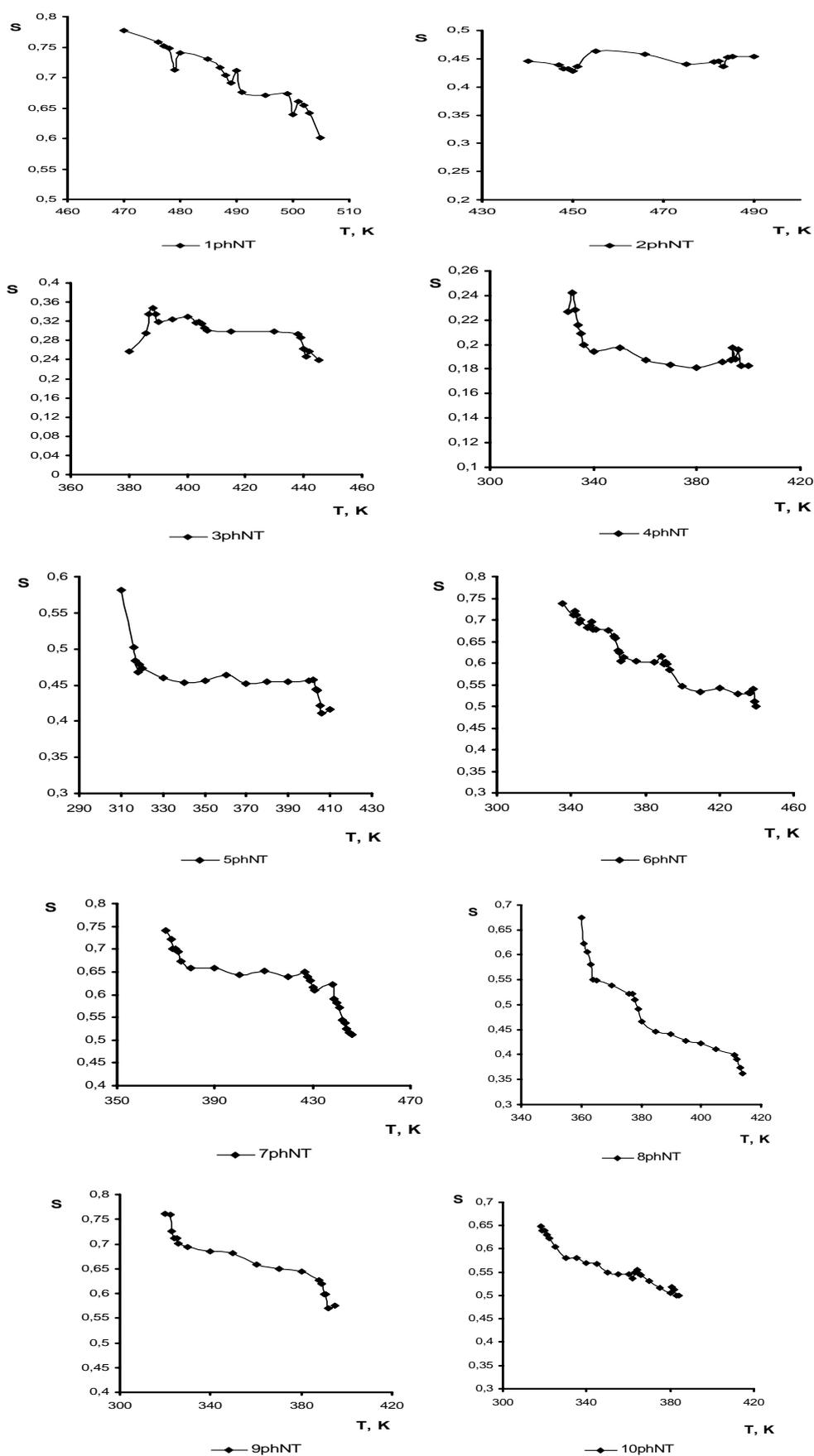


Рисунок 2 – Температурная зависимость степени упорядоченности исследуемых соединений

Таблица 2 – Расстояния между молекулами в исходных кластерах и их количество

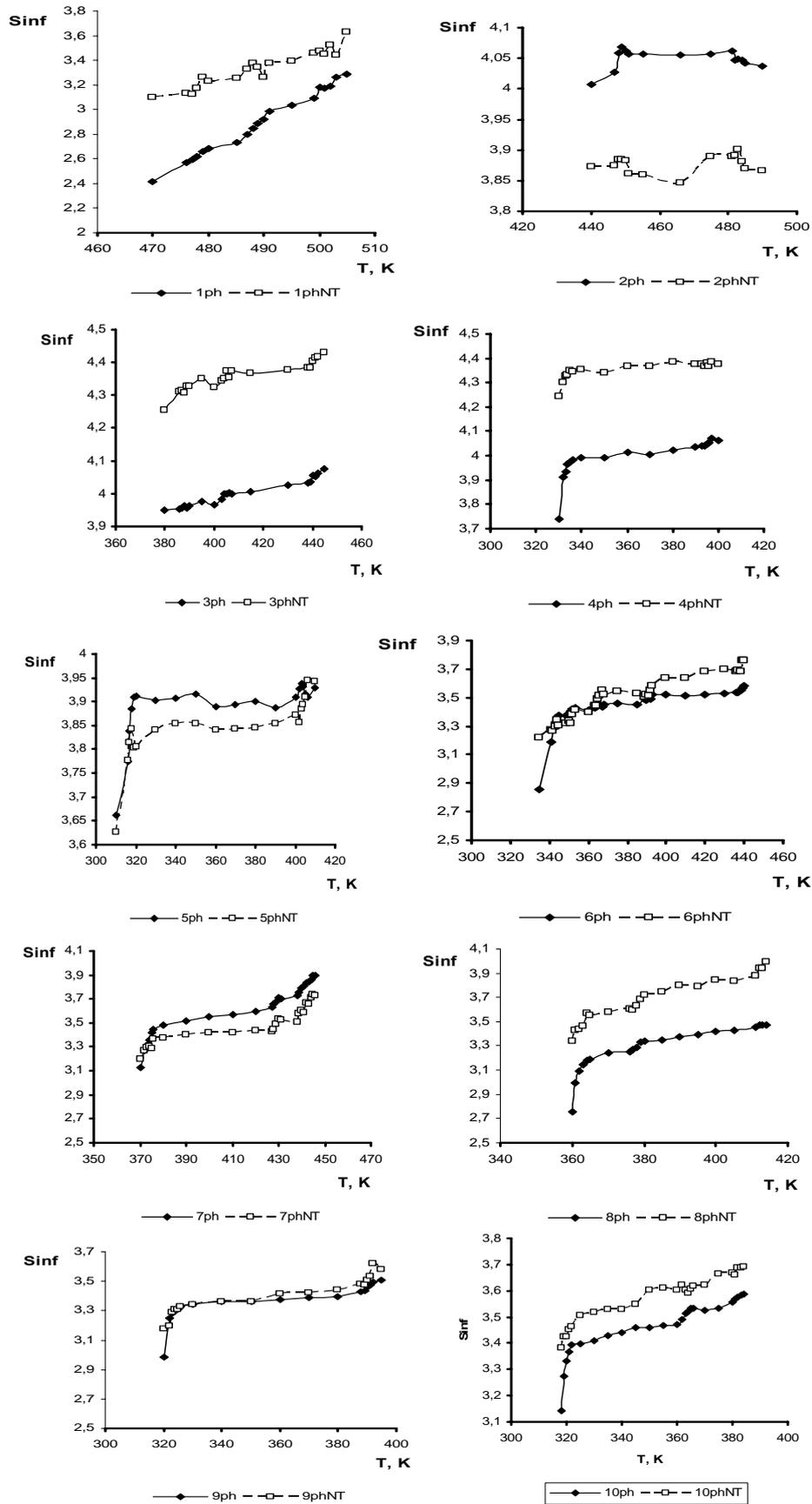
Тип молекулы	Расстояние по OX	Расстояние по OY	Расстояние по OZ	Количество молекул в кластере
1ph	0,8	3	0,5	330
2ph	0,8	2,5	0,8	390
3ph	0,8	2	1,1	620
4ph	0,8	2	1,1	620
5ph	0,8	2,5	1,1	620
6ph	0,8	3	0,6	330
7ph	0,8	3	0,7	430
8ph	0,8	3	0,7	430
9ph	0,8	3	0,6	380
10ph	0,8	3	0,6	380

Для проведения моделирования поведения этих соединений был использован метод молекулярной динамики на основе программы GROMACS [18] версии 3.3.1 в приближении жидкого агрегатного состояния [13, 17]. При моделировании использован NPT ансамбль. Радиусы отсечки дисперсионного и кулоновского взаимодействия составляли 2 нм. Были проведены последовательные отжиги в режиме нагрева. Компьютерное моделирование было осуществлено для случая планарной ориентации молекул относительно боковой поверхности УНТ в присутствии электрического поля, направление которого было в основном параллельно УНТ. Время отжига при одной температуре составляло 10 пс, но при этом кластер располагался в одной ячейке, чем было реализовано жидкое агрегатное состояние системы, а значение напряженности электрического поля составляло  $1,0 \cdot 10^7$  В/м.

Как видно на рисунке 2, с ростом температуры степень упорядоченности для различных молекул имеет разный характер изменения.

Для молекулы без атома фтора 1ph в области фазовых переходов (478 К, 489 К, 501,5 К, рис. 1) на кривых  $S(T)$  наблюдаются характерные перегибы, сопровождающиеся уменьшением этой величины с ростом температуры. Однако присоединение атома фтора к молекулам существенно усложняет характер кривых  $S(T)$ . Несмотря на наличие перегибов в области фазовых переходов (рис. 1), в случае атома фтора в *орто*-положении (2ph) степень упорядоченности слабо изменяется, что может быть связано как с ее смектичностью, так и усилением межмолекулярного взаимодействия по сравнению с 1ph за счет наличия атома фтора. Последнее является причиной общего уменьшения степени упорядоченности 2ph относительно 1ph. Появление атома фтора в *мета*-положении на терминальном кольце остова (3ph и 4ph) приводит к общему уменьшению степени упорядоченности по сравнению с 1ph и ее слабому изменению с ростом температуры. Эта тенденция наблюдается для молекулы 5ph, в которой происходит присоединение атома фтора в *мета*-положении к двум терминальным бензольным кольцам. При этом значения степени упорядоченности близко к случаю 2ph. Однако изменение положения атома фтора на одном из колец с *мета*- на *орто*-положение (8ph) приводит к росту степени упорядоченности и появлению монотонного уменьшения этой величины с ростом температуры. Для всех других ситуаций с положением атома фтора (6ph, 7ph, 9ph, 10ph) возрастает упорядоченность и наблюдается ее уменьшение с ростом температуры. Такие различия, по-видимому, обусловлены как взаимодействиями молекул внутри кластера, а также ЖК молекул с УНТ.

Влияние УНТ на упорядоченность исследуемых молекул можно видеть на кривых температурных зависимостей информационной энтропии для случаев без и с УНТ (рис. 3). Ранее нами были исследованы кластеры с данными соединениями размерами  $10 \times 10 \times 15$  молекул, расположенные на подложке из этих же молекул. К сожалению, из-за движения самого кластера, расчеты степени упорядоченности для некоторых молекул оказались затруднительными. Поэтому для сравнения была выбрана информационная энтропия.

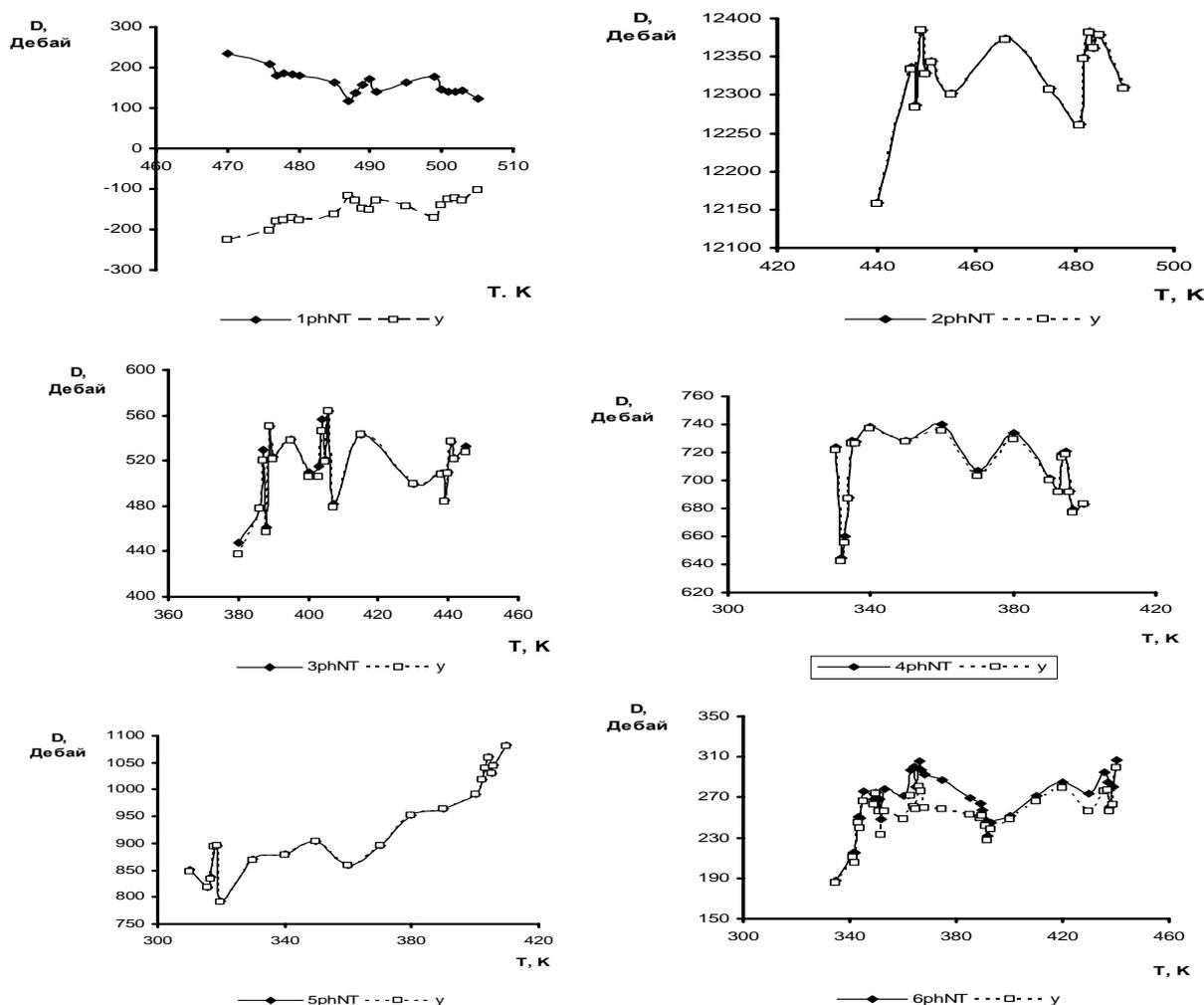


Индекс НТ соответствует случаю наличия УНТ в качестве подложки.

Рисунок 3 – Температурная зависимость информационной энтропии исследуемых соединений при отсутствии и присутствии нанотрубки

Как видно на рисунке 3, УНТ заметно увеличивает энтропию для 1рh, уменьшая упорядоченность молекул кластера. Это влияние незначительно, когда присоединение атома фтора происходит на среднем бензольном кольце (6рh, 9рh), хотя и в этом случае наблюдается незначительное уменьшение упорядоченности. Это можно объяснить, что для них более существенным является межмолекулярное взаимодействие между молекулами кластера. При этом для молекул – 1рh, 6рh, 9рh – наблюдается наличие достаточно малых значений энтропии как в присутствии, так и в отсутствии УНТ. Определяющая роль взаимодействия атомов остова находит свое проявление при анализе кривых зависимостей  $\text{Sinf}(T)$  для 7рh и 10рh. Добавление атома фтора к среднему бензольному кольцу (10рh) приводит к увеличению этого взаимодействия, что проявляется в изменении влияния УНТ на упорядоченность этой молекулы по сравнению с 7рh. Как видно на рисунке 3, появление УНТ приводит к росту упорядоченности для молекул 2рh, 5рh и 7рh. Появление дополнительного атома фтора во внутренней части остова 7рh приводит к уменьшению влияния УНТ и росту упорядоченности по сравнению с 2рh. Изменение положения атома фтора на втором крайнем бензольном кольце 5рh приводит к тому, что влияние УНТ становится более значимым, чем в 8рh.

Таким образом, упорядоченность ЖК определяется двумя конкурирующими взаимодействиями – молекул ЖК с УНТ и между самими молекулами. Учитывая, что в данных соединениях варьируется положение атома фтора, влияющего на их полярность, интересным становится динамика изменения суммарного дипольного момента молекул кластера. На рисунке 4 представлена температурная зависимость суммарного дипольного момента исследуемых молекул.



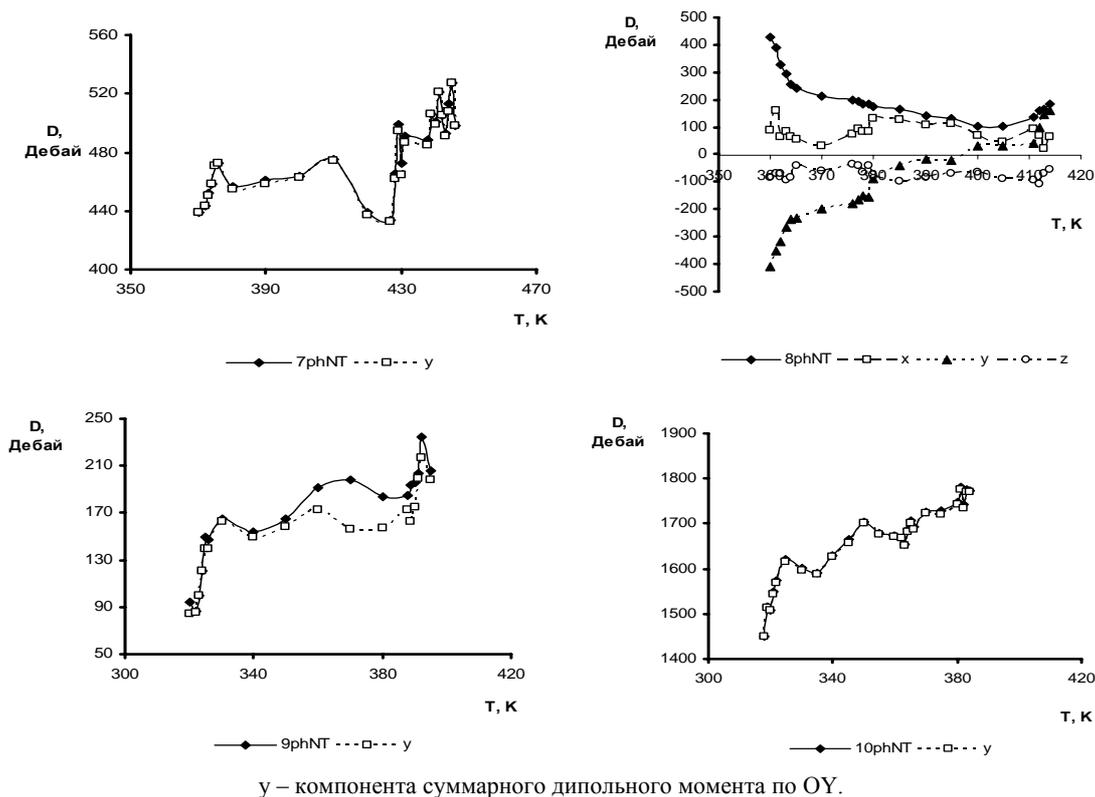


Рисунок 4 – Температурная зависимость суммарного дипольного момента молекул кластера и ее составляющей по оси OY

Как видно на рисунке 4, изменение суммарного дипольного момента определяется ее Y-компонентой, которая совпадает с направлением директора в исходных кластерах и направлением оси УНТ. Можно предположить, что при воздействии температуры и электрического поля, которое направлено вдоль оси УНТ, молекулы в основной массе не теряют эту пространственную ориентацию. Стоит отметить, что при отсутствии УНТ изменение суммарного дипольного момента происходит чаще с Z, иногда с X составляющими, но ни разу с Y компонентой. Это, по-видимому, связано с уже упоминавшимся фактом движения всего кластера при температурном воздействии. Эта закономерность не столь очевидна в присутствии УНТ для молекулы 9ph, где все составляющие дают заметный вклад в суммарный дипольный момент, Однако и здесь вклад Y компоненты является наибольшим по сравнению с другими составляющими.

Анализ температурных зависимостей объема ячейки, в которых находились исследуемые кластеры, показывает их рост с увеличением температуры и наличием характерных перегибов в области фазовых переходов (рис. 1).

Для анализа изменения положения молекул при воздействии температур и электрического поля были рассчитаны радиальные функции распределения молекул относительно геометрического центра исследуемой системы. Он находился на середине оси УНТ. На рисунке 5 и в таблицах 3-11 приведены данные по функции радиального распределения плотности молекул [18] при различных фазовых состояниях.

Радиальная функция распределения (РФР) или функция парной корреляции  $g_{AB}(r)$  между частицами типов А и Б определяется следующим образом:

$$\begin{aligned}
 g_{AB}(r) &= \frac{\langle \rho_B(r) \rangle}{\langle \rho_B \rangle_{local}} \\
 &= \frac{1}{\langle \rho_B \rangle_{local}} \frac{1}{N_A} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{\delta(r_{ij} - r)}{4\pi r^2}
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

где —  $\langle \rho_B(r) \rangle$  плотность частиц типа Б на расстоянии  $r$  вокруг частиц А, и  $\langle \rho_B \rangle_{local}$  — плотность частиц типа Б, усредненная по всем сферам вокруг частиц А с радиусом  $r_{max}$ .

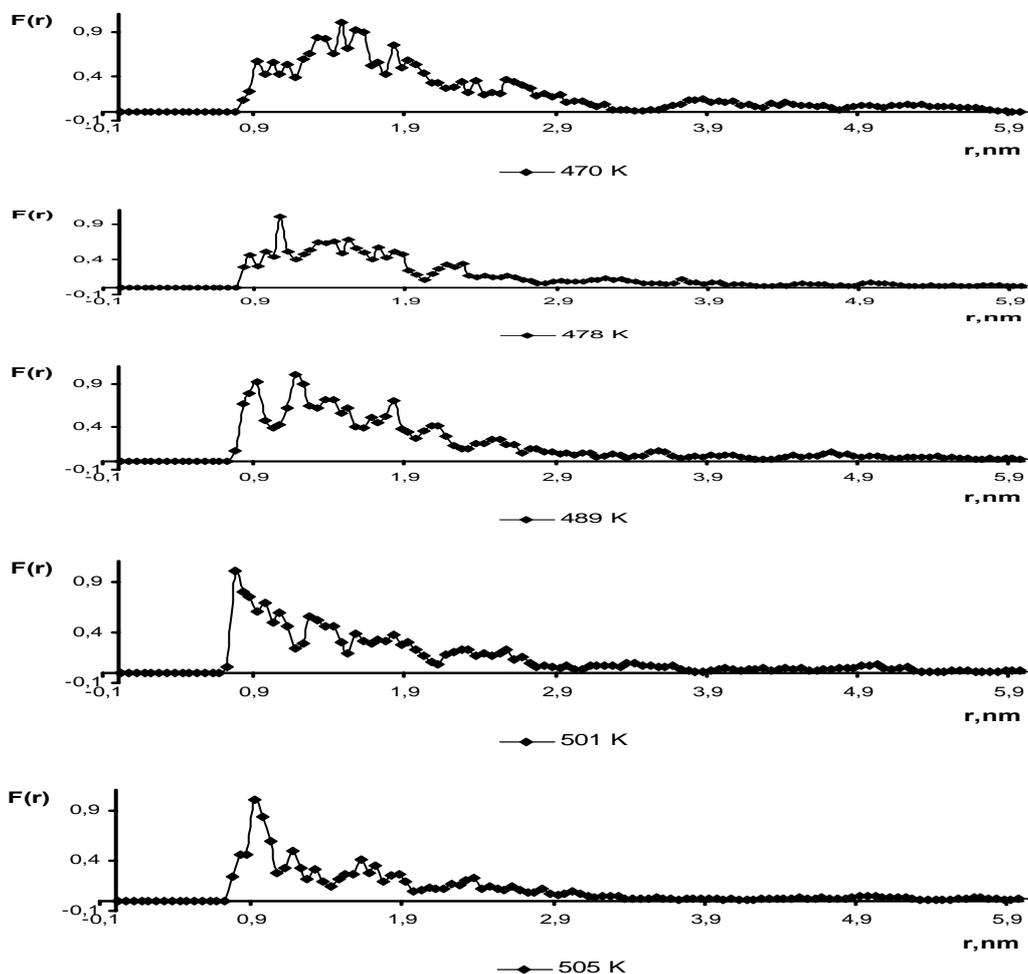


Рисунок 5 – Функции радиального распределения плотности молекулы 1ph при различных фазовых состояниях

Таблица 3 – Основные пики радиальной функции распределения молекул 2ph при различных температурах.

Температура, К	Расстояние (плотность), нм (отн.ед.)
440	<b>0,875(1)</b> 1,025(0,93) 1,225(0,68) 1,375(0,64) 2,025(0,71) 2,325(0,49) 2,775(0,36)
449	<b>0,775(1)</b> 0,925(0,51) 1,025(0,59) 1,325(0,81) 1,475(0,45) 1,575(0,58) 1,875(0,51) 1,975(0,51) 2,225(0,29) 2,625(0,22)
466	<b>0,775(1)</b> 0,925 (0,42) 1,025(0,66) 1,175(0,33) 1,325(0,62) 1,575(0,59) 1,875(0,41) 1,975(0,43) 2,075(0,54) 2,325(0,25)
483	0,825(0,53) <b>0,925(1)</b> 1,275(0,58) 1,475 (0,77) 1,975(0,49) 2,125(0,55)
490	0,775(0,63) 0,975(0,86) 1,325(0,77) <b>1,525(1)</b> 2,175(0,53) 2,475(0,4)

Таблица 4 – Основные пики радиальной функции распределения молекул 3ph при различных температурах.

Температура, К	Расстояние (плотность), нм (отн.ед.)
380	0,975(0,40) 1,875(0,51) 1,975(0,61) 2,325(0,69) 2,425(0,79) 2,825(0,97) <b>3,025(1)</b> 3,275(0,92) 3,925(0,51) 4,075(0,36) 4,275(0,30) 4,625(0,49) 3,775(0,47) 5,125(0,36) 5,275(0,45) 5,725(0,24) 6,225(0,22)
388	0,775(0,79) 0,975(0,55) 1,425(0,82) <b>1,775(1)</b> 1,975(0,75) 2,475(0,70) 2,575(0,63) 2,475(0,38) 3,425(0,33)
405	0,775(0,80) 1,275(0,75) 1,525(0,51) 1,725(0,81) <b>1,875(1)</b> 2,125(0,63)
440	0,825(0,8) 1,175(0,50) 1,475(0,60) <b>1,675(1)</b> 1,875(0,61) 2,225(0,63) 3,175(0,29)
445	0,825(0,81) 1,175(0,3) <b>1,475(1)</b> 1,875(0,47) 2,275(0,54)

Таблица 5 – Основные пики радиальной функции распределения молекул 4рh при различных температурах.

Температура, К	Расстояние (плотность), нм (отн.ед.)
330	1,525(0,14) 1,825(0,49) 2,125(0,74) 2,275(0,69) 2,425(0,85) 2,675(0,71) 2,825(0,83) <b>2,925(1)</b> 3,025(0,86) 3,125(0,75) 3,325(0,64) 3,575(0,41) 3,775(0,53) 3,975(0,39) 4,625(0,42) 4,875(0,38) 5,225(0,35) 5,525(0,27)
334	1,025(0,95) 1,225(0,87) 1,275(0,89) 1,425(0,62) 1,675(0,55) 1,875(0,64) <b>2,075(1)</b> 2,225(0,89) 2,425(0,47) 2,625(0,64) 2,875(0,68) 3,225(0,47) 3,525(0,32) 4,375(0,26)
370	0,875(0,47) 1,075(0,62) <b>1,375(1)</b> 1,575(0,46) 1,725(0,61) 1,975(0,48) 2,225(0,66) 2,375(0,54) 2,575(0,45) 2,775(0,46) 2,975(0,46) 3,075(0,48) 3,525(0,23) 4,175(0,21)
395	0,925(0,27) 1,125(0,64) <b>1,325(1)</b> 1,725(0,66) 2,075(0,49) 2,225(0,62) 2,625(0,50) 3,225(0,22)
400	0,825(0,49) <b>1,225(1)</b> 1,625(0,48) 1,825(0,51) 2,075(0,64) 2,625(0,56) 3,075(0,26) 3,375(0,24)

Таблица 6 – Основные пики радиальной функции распределения молекул 5рh при различных температурах

Температура, К	Расстояние (плотность), нм (отн.ед.)
310	1,275(0,60) 1,625(0,64) <b>2,125(1)</b> 2,575(0,78) 2,825(0,74) 2,975(0,69) 3,225(0,43) 3,625(0,35) 3,925(0,31) 4,525(0,37) 5,025(0,30)
318	0,775(0,49) 0,975(0,91) 1,325(0,66) 1,475(0,66) <b>1,825(1)</b> 2,225(0,58) 2,475(0,62) 2,675(0,32) 2,925(0,26)
360	<b>0,775(1)</b> 1,175(0,59) 1,325(0,93) 1,825(0,91) 2,175(0,90) 2,375(0,54) 2,725(0,33) 3,225(0,29)
404	<b>0,775(1)</b> 0,925(0,640) 1,225(0,49) 1,375(0,46) 1,725(0,81) 2,025(0,62) 2,225(0,52) 3,125(0,24)
410	0,725(0,60) 0,775(0,58) 0,875(0,74) 1,075(0,57) 1,275(0,66) <b>1,775(1)</b> 2,025(0,69) 2,375(0,48) 2,625(0,37) 3,125(0,36) 3,525(0,24)

Таблица 7. Основные пики радиальной функции распределения молекул 6рh при различных температурах

Температура, К	Расстояние (плотность), нм (отн.ед.)
335	<b>1,025(1)</b> 1,175(0,61) 1,375(0,68) 1,525(0,83) 1,625(0,86) 1,975(0,62) 2,075(0,45) 2,225(0,33) 2,375(0,40) 2,675(0,32)
343	<b>0,825(1)</b> 1,225(0,64) 1,525(0,29) 1,725(0,37) 1,825(0,39)
351	<b>0,825(1)</b> 0,975(0,72) 1,125(0,78) 1,325(0,49) 1,675(0,39) 1,875(0,26) 2,325(0,23)
365	<b>0,825(1)</b> 1,025(0,70) 1,225(0,49) 1,325(0,37) 1,625(0,31) 1,825(0,24)
391	<b>0,975(1)</b> 1,075(0,58) 1,325(0,60) 1,575(0,27)
438	<b>0,825(1)</b> 1,375(0,32) 1,725(0,23)
440	<b>0,875(1)</b> 1,225(0,35) 1,425(0,39)

Таблица 8 – Основные пики радиальной функции распределения молекул 7рh при различных температурах

Температура, К	Расстояние (плотность), нм (отн.ед.)
370	0,925(0,71) 1,125(0,92) 1,225(0,64) 1,425(0,50) 1,675(0,99) <b>1,875(1)</b> 2,075(0,76) 2,175(0,69) 2,325(0,61) 2,575(0,49) 2,925(0,36) 3,125(0,26)
374	0,925(0,57) 1,075(0,57) <b>1,375(1)</b> 1,725(0,60) 1,975(0,53) 2,175(0,41) 2,675(0,29)
429	<b>0,875(1)</b> 1,275(0,43) 1,475(0,36) 1,775(0,36) 2,225(0,21)
440	<b>0,975(1)</b> 1,325(0,77) 1,425(0,61) 1,625(0,50) 1,825(0,36) 2,025(0,30)
444	0,775(0,79) <b>1,075(1)</b> 1,475(0,75) 1,625(0,71) 2,125(0,40) 2,975(0,29)
446	0,775(0,68) <b>0,975(1)</b> 1,375(0,46) 1,525(0,51) 0,675(0,72) 2,025(0,37) 2,275(0,27)

Таблица 9 – Основные пики радиальной функции распределения молекул 8рh при различных температурах

Температура, К	Расстояние (плотность), нм (отн.ед.)
360	0,975(0,62) 1,225(0,74) <b>1,375(1)</b> 1,575(0,86) 1,675(0,71) 1,775(0,96) 1,875(0,86) 2,025(0,86) 2,475(0,76) 2,725(0,68) 2,925(0,50) 3,175(0,31) 4,425(0,24) 5,175(0,21)
363	0,925(0,65) <b>1,175(1)</b> 1,475(0,62) 1,625(0,64) 1,875(0,69) 2,225(0,570) 2,475(0,42) 2,675(0,30)
378	0,975(0,36) <b>1,175(1)</b> 1,375(0,64) 1,775(0,38) 1,875(0,52) 2,225(0,57)
412	0,775(0,47) <b>1,075(1)</b> 1,375(0,47) 1,525(0,47) 1,625(0,48) 1,775(0,56) 2,375(0,39)
414	0,875(0,78) <b>0,975(1)</b> 1,375(0,47) 0,475(0,46) 1,675(0,85) 1,875(0,48) 2,325(0,32) 2,525(0,46) 2,875(0,24) 3,275(0,23)

Таблица 10 – Основные пики радиальной функции распределения молекул 9ph при различных температурах

Температура, К	Расстояние (плотность), нм (отн.ед.)
320	<b>1,075(1)</b> 1,725(0,64) 1,975(0,64) 2,125(0,56) 2,275(0,42) 2,475(0,33) 2,625(0,37)
324	0,875(0,27) <b>1,075(1)</b> 1,375(0,47) 1,475(0,26) 1,575(0,39) 1,775(0,49) 2,125(0,46)
360	1,075(0,99) <b>1,325(1)</b> 1,525(0,92) 1,675(0,75) 1,875(0,54) 1,975(0,50) 2,225(0,63) 2,425(0,30) 2,625(0,23) 2,925(0,29)
390	<b>0,825(1)</b> 1,025(0,34) 1,175(0,38) 1,325(0,72) 1,575(0,79) 1,675(0,59) 1,875(0,32) 2,025(0,29) 2,275(0,32) 2,675(0,23)
395	0,775(0,88) 0,975(0,62) <b>1,175(1)</b> 1,375(0,82) 1,615(0,66) 1,825(0,38) 2,225(0,51) 2,675(0,27) 2,975(0,21) 3,125(0,24)

Таблица 11 – Основные пики радиальной функции распределения молекул 10ph при различных температурах

Температура, К	Расстояние (плотность), нм (отн.ед.)
318	0,925(0,25) 1,075(0,89) 1,175(0,78) 1,375(0,92) 1,525(0,88) <b>1,725(1)</b> 1,925(0,61) 2,075(0,61) 2,175(0,70) 2,425(0,72) 2,925(0,25) 3,925(0,23)
320	0,775(0,58) <b>0,875(1)</b> 1,225(0,37) 1,425(0,58) 1,775(0,46) 2,375(0,26) 2,775(0,21)
364	<b>0,775(1)</b> 0,925(0,67) 1,325(0,43) 1,675(0,22) 1,875(0,22)
382	<b>0,775(1)</b> 1,425(0,29)
384	<b>0,775(1)</b> 0,925(0,72) 1,325(0,48) 1,825(0,28)

Полученные значения нормированы по самому высокому значению плотности, которые в таблицах выделены жирным шрифтом. Приведенные для молекулы 1ph кривые (рис. 5) показывают общую тенденцию изменения функции радиального распределения при воздействии температуры. В кристаллическом состоянии – 470 К – максимальная плотность находится на расстоянии 1,475 нм от центра трубки. С учетом радиуса УНТ (0,475 нм), от поверхности УНТ эта величина будет составлять 1 нм. Это означает, что после процедуры минимизации энергии исходного кластера и последующего при этой температуре отжига наибольшая плотность наблюдается на расстоянии в 2 раза большем, чем расстояние между слоями в исходном кластере по OZ (таблица 2). Помимо этого пика имеются пики на расстояниях 0,925 нм (0,57) 1,375 нм (0,82) 1,575 нм (0,91) 1,825 нм (0,75) 1,925 нм(0,58), не считая пиков, плотность которых не превышает 0.50. Мы видим наличие молекул и на расстояниях, близких к расстояниям в исходном кластере 0,925 нм (~0,5 нм от поверхности УНТ), 1,375 нм (0,9 нм – второй слой от УНТ), 1,925 нм (~1,5 нм третий слой от УНТ). Имеются в наличии небольшие уширенные пики на расстояниях 2,575 нм; 3,875 нм; 2,375 нм. Поэтому можно утверждать, что при этой температуре помимо сохранения периодичности слоев ЖК исходного кластера, наблюдается расширение исходного кластера.

Однако уже при плавлении – 478К – происходит смещение наибольшей плотности –1,075(1) – к УНТ. Как видно из рисунка 5, наблюдаются пик 0,875(0,46), широкая полоса с максимумом 1,525(0,67), простирающаяся до значений 1,9; 2,275(0,34) и мелкие полосы до 3,9.

При температуре – 489К – фазового перехода из SmB в SmA максимум плотности смещается на 1 Å от УНТ, при этом наблюдаются пики 0,925(0,92) 1,425(0,72) 1,825(0,69) с мелкими полосами в районе 2,125; 4,725. По-видимому, большая выраженность периодичности связана с изменением типа смектичности. Известно [19], что SmA относится к неструктурным слоям, в которых центры масс молекул в слоях расположены хаотично. При этом длинные оси молекул перпендикулярны смектическим слоям. Фаза SmB относится к структурным слоям. В ней центры масс молекул в слоях расположены в узлах гексагональной гранецентрированной решетки, а директор направлен перпендикулярно слоям. В результате этого перехода происходит смещение молекул в основном относительно оси OY, что, по-видимому, улучшает их подвижность и качество периодичности.

При температуре 501К, близкой температуре просветления 501,5К (рис. 1), максимум плотности сдвигается к значению 0,775. Как видно на рисунке 5, перегибы на этой полосе 0,975; 1,275; 1,575; 1,825; 2,325 показывают существенное ослабление периодичности.

И, наконец, в области изотропной жидкости – 505K – максимум сдвигается на  $1,5 \text{ \AA}$  от стенки УНТ. Остальные пики –  $1,175(0,5)$   $1,625(0,41)$   $1,725(0,325)$   $1,875(0,23)$   $2,375(0,23)$  – демонстрируют, как при просветлении, что наибольшая плотность в кластере наблюдается около поверхности УНТ.

Как видно в таблице 3, в случае молекулы 2ph сохраняется тенденция смещения максимума плотности к УНТ по мере увеличения температуры. При этом максимум одинаково расположен и при плавлении и в мезофазе. При дальнейшем росте температуры – просветлении и изотропной жидкости – происходит сдвиг максимума от УНТ с уменьшением количества пиков по сравнению с более низкими температурами. С учетом расстояния в исходном кластере (таблица 2), молекулы кластера при отжигах приближаются к стенкам УНТ.

Для соединения 3ph (таблица 4) сохраняется общая тенденция смещения максимума плотности при переходе от кристаллического состояния к плавлению. Однако в силу того, что она при различных температурах обладает смектической SmC и нематической фазами (рис. 1), наблюдаются различия в последующем смещении этого максимума. Действительно, SmC, как и SmA, обладает неструктурными слоями, но имеет ненулевой угол между директором и нормалью к слою. Поэтому появляется возможность движения не только вдоль директора, но и вдоль осей OX и OZ. По-видимому, этим можно объяснить и сдвиг максимума плотности на  $1 \text{ \AA}$  к УНТ в мезофазе относительно плавления и некоторое перераспределение плотности между пиками. Это также приводит к тому, что в дальнейшем с ростом температуры максимум плотности уже смещается к УНТ. Это различие 2ph обусловлено с ранее упоминавшимся фактом, что *орто*-положение атома фтора в 2ph приводит только к смектическому мезоморфизму. Поэтому для более подвижных молекул 3ph максимум смещается к стенкам УНТ.

Как видно в таблице 5, для 4ph с ростом температуры максимум смещается к стенкам УНТ. Она в отличие от 3ph, обладает только нематическим мезоморфизмом, а значит большей подвижностью.

Молекула 5ph, как 4ph, обладает только нематическим мезоморфизмом (рис. 1). Однако иное расположение атомов фтора меняет характер поведения максимума плотности. При всех фазовых состояниях наблюдаются пики, которые находятся ближе (таблица 6), чем в случае 4ph. Параметры исходных кластеров для этих молекул одинаковы (таблица 2), поэтому причиной различий является разница в их структурах. Учитывая большие углы между алифатической цепью и остовом молекулы, можно предположить, что смещение максимума плотности на 1 нм от стенки УНТ в изотропной жидкости связано с ослаблением межмолекулярных сил. Однако часть молекул по-прежнему располагается близко к УНТ.

Более высокая подвижность нематических ЖК 4ph, 5ph, приводит к наличию большего количества пиков в кривых функции радиального распределения. Это различие видно в таблице 7, где для молекулы 6ph максимумы плотности для всех фазовых состояний соответствуют наблюдаемым ближайшим расстояниям относительно стенки УНТ и их количество меньше по сравнению с 4ph, 5ph. По-видимому, это связано с проявлением смектических фаз со структурными слоями SmB и SmI. Положение максимума после кристаллического состояния остается практически неизменным, сдвигаясь на  $1,5 \text{ \AA}$  от стенки УНТ при фазовом переходе SmC-SmA. Однако уже при следующей температуре положение занимает прежнее место  $0,875 \text{ нм}$ . Оно ближе к УНТ, чем расстояние в исходном кластере (таблица 2).

Расстояние максимума плотности относительно УНТ в случае 7ph (таблица 8) уменьшается с ростом температуры до момента фазового перехода SmC-SmA, где оно возрастает до  $0,975 \text{ нм}$ . При просветлении это расстояние вначале возрастает на  $1 \text{ \AA}$ , а в изотропной жидкости уменьшается на эту величину. При этом необходимо отметить, что помимо этого пика имеется пик при  $0,775 \text{ нм}$ , который находится ближе к стенке УНТ, а также пики на расстояниях больших максимумов.

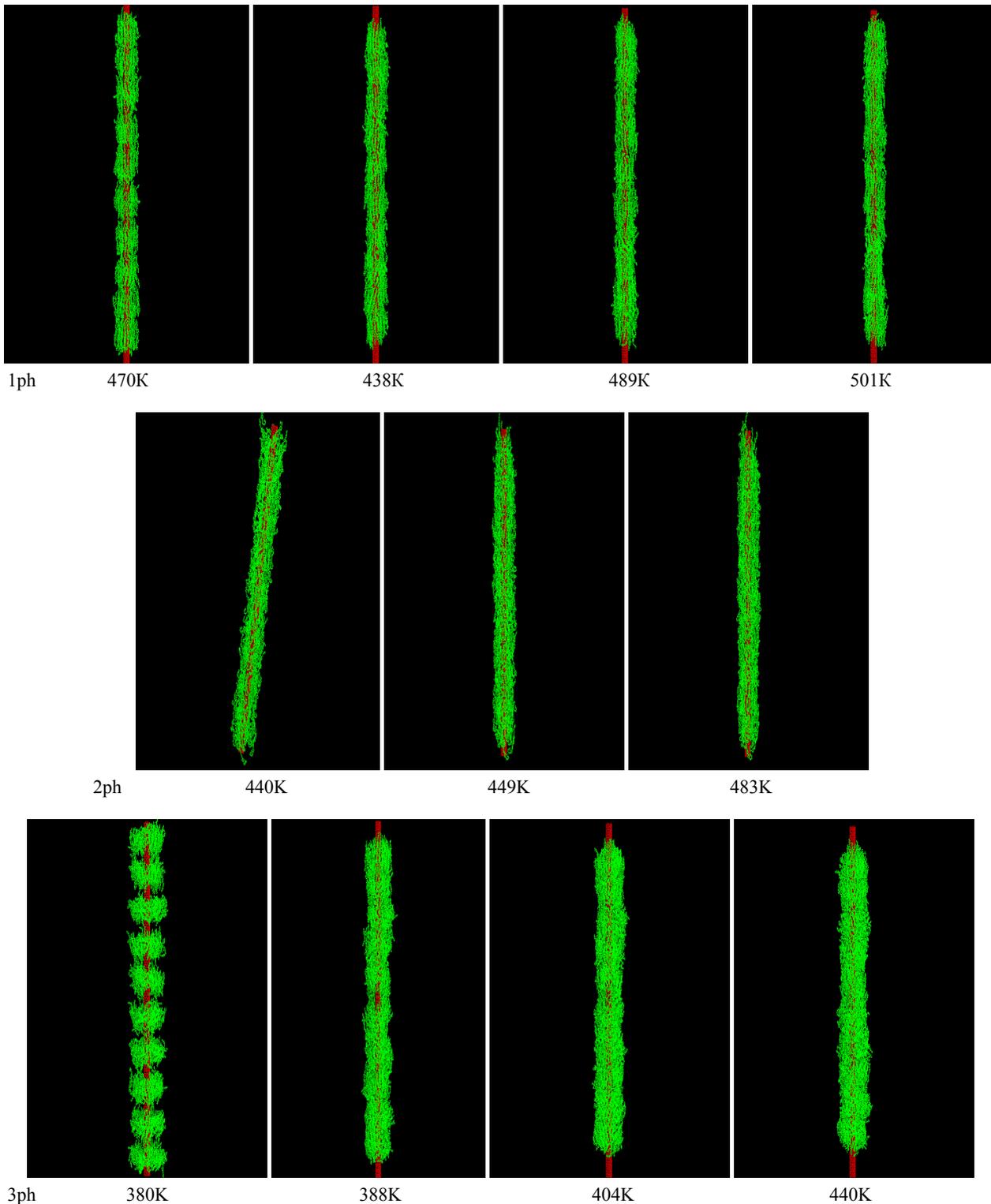
Расстояния максимума плотности до УНТ для 8ph (таблица 9) уменьшаются с ростом температуры, как и в случае 4ph.

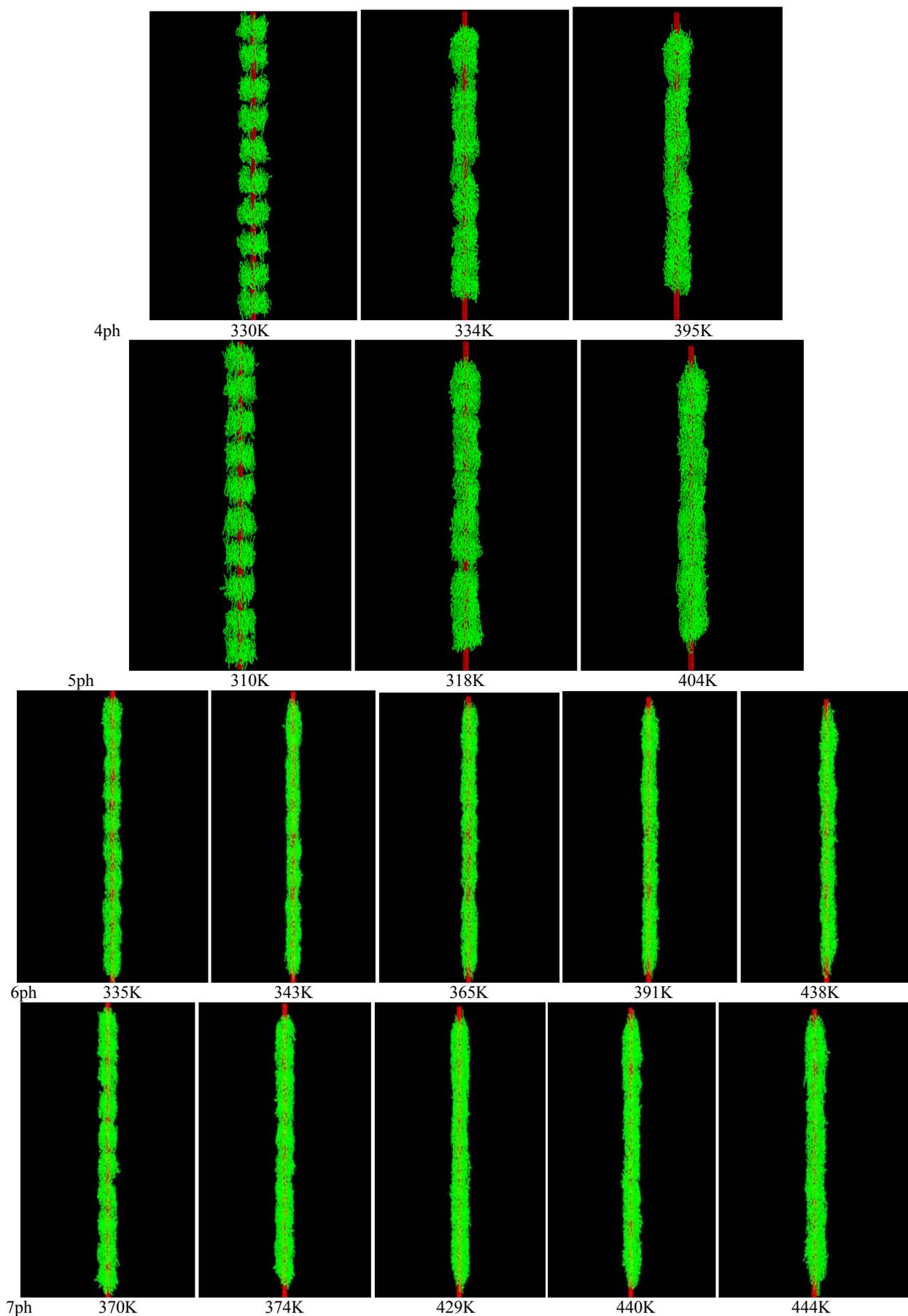
Наличие только нематического мезоморфизма у 9ph (таблица 10) делает схожим характер изменения распределения плотности с наблюдаемыми в молекулах 4ph, 5ph. Сохраняется достаточно большое количество пиков даже в случае изотропной жидкости.

Появление возможности обладать и смектической фазой SmC, как это происходит в 10ph (таблица 11), приводит к уменьшению количества пиков, особенно относительно кристаллического

состояния. При этом положение максимумов функции распределения практически не меняется после него.

Анализ температурных зависимостей энергии связи и конформаций оказался малоинформативным. На рисунке 6 представлены снимки кластеров при температурах различных фаз в соответствии с данными рисунка 1. Они представляют проекции в плоскости XOY.





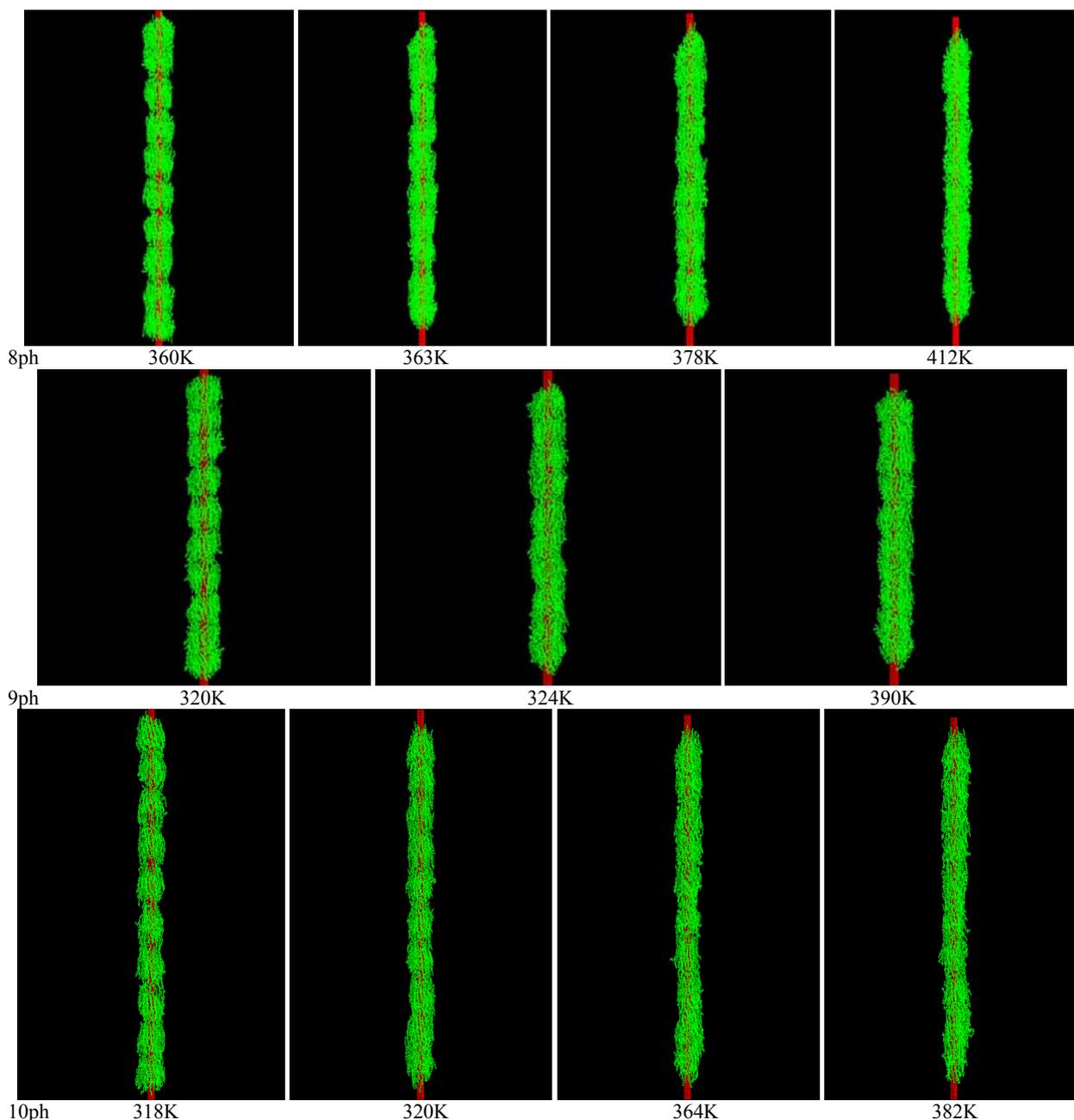


Рисунок 6 – Снимки кластеров исследуемых соединений при различных температурах

Первые значения температур на рисунке 6 соответствуют кристаллическим состояниям исследуемых молекул. Как видно после отжига исходного кластера, наблюдается разбиение кластеров на диски, «нанизанные» на УНТ. Наиболее четко это разбиение наблюдается для молекул 3ph, 4ph и 5ph, а ее отсутствие – на 2ph. Нетрудно заметить, что четкое разбиение соответствует ситуации, когда алифатические цепи имеют заметный изгиб по отношению к остову молекул. Поэтому их исходные кластеры имеют наибольшее количество молекул (таблица 2). С ростом температуры эти диски сливаются, при этом в большинстве молекул оголяются концы УНТ. Это не происходит только для молекулы 2ph. Наиболее неравномерно слияние дисков происходит в 3ph, 4ph и 5ph.

Таким образом, на основании проведенных исследований получены температурные зависимости степени упорядоченности, энтропии, энергии связи, функции распределения молекул, суммарного дипольного момента молекул кластеров, распределения конформаций. Установлено,

что самоорганизацию в исследуемых соединениях определяет конкуренция двух взаимодействий ЖК молекул – между собой и с УНТ. Показано, что наличие атома фтора, присоединенного к среднему бензольному кольцу, уменьшает влияние УНТ на упорядоченность ЖК. Обнаружено, что пространственное распределение молекул относительно УНТ зависит от типа мезоморфизма, и наибольшее разнообразие положений наблюдается для нематической фазы. Обнаружено, что смещение к УНТ максимума плотности в функции радиального распределения происходит после кристаллического состояния.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Basu R., Iannacchione G., Nematic anchoring on carbon nano tubes // *J. Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol.93. – P.183105-08.
- 2 Baik I.S., Jeon S.Y., Lee S.H., Park K.A., Jeong S.H., An. K.H. et al. Electrical field effect on carbon nanotubes in a twisted nematic liquid crystal cell // *J. Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol.87. – P.263110-14.
- 3 Russuell J.M., Oh S., LaRue I., Zhou O., Samulski E.T. Alignment of Nematic Liquid Crystals Using Carbon Nanotube Films // *Thin Solid Films.* – 2006. – Vol.509. – P.53-57.
- 4 Van der Schoot P.P.A.M., Popa-nita V., Kralj S. Alignment of carbon nanotubes in nematic liquid crystals // *J. Phys. Chem.* – 2008. – Vol. B112. – P.4512-4518.
- 5 Vijayakumar V.N., Madhu Mohan M.L.N. Experimental evidence of an optical shuttering action in cholesteric phase of a double Hydrogen bonded ferroelectric liquid crystal // *J. Optoelectr. and Adv. Materials.* – 2009. – Vol.11, N8. – P.1139-1146.
- 6 Tomylko S., Kovalchuk O., Yaroshchuk O., Maschke U. Dielectric and electro-optical properties of liquid crystals doped by diamond nanoparticles // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2011. – Vol.541. – P.35-43.
- 7 Mark R. Wilson. Progress in computer simulations of liquid crystals // *Intern. Rev. in Phys. Chem.* – 2005. – Vol. 24, № 3-4. – P.421-455.
- 8 Berardi R., Muccioli L., Zannoni C. Can nematic transitions be predicted by atomistic simulations a computational study of the odd  $\pm$  even effect? // *Chem. Phys. Chem.* – 2004. – Vol. 5. – P.104-111.
- 9 Care C.M., Cleaver D.J. Computer simulation of liquid crystals // *Rep. Prog. Phys.* – 2005. – Vol. 68. – P.2665-2700.
- 10 Ilnytskyi J.M., Wilson M.R. Molecular models in computer simulation of liquid crystals // *J.Molecular Liquids.* – 2001. – Vol. 92. – P.21-28.
- 11 Zannoni C. Molecular design and computer simulations of novel mesophases // *J. Mater. Chem.* – 2001. – Vol. 11. – P.2637-2646.
- 12 Gwizdała W., Gorny K., Gburski Z. Molecular dynamics and dielectric loss in 4-cyano-4-n-pentylbiphenyl (5CB) mesogene film surrounding carbon nanotube – Computer simulation // *Journal of Molecular Structure.* – 2008. – Vol. 887. – P.148-151.
- 13 Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В. Моделирование мезогенной системы в жидком агрегатном состоянии // *Ж. физ. хим.* – 2010. – Т.84, №7. – С.1280-1284.
- 14 Goodby J.W., Saez I.M., Cowling S.J., Gasowska J.S., MacDonald R.A., Sia S., Watson P., Toyne K.J., Hird M., Lewis R.A., Lee S.-E., Vaschenko V. Molecular complexity and the control of self-organising processes // *Liquid Crystals.* – 2009. – Vol.36, № 6-7. – P. 567-605.
- 15 Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V. The Influence of the Nano Substrate on the Nematic Liquid Crystals Behaviour // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2011. – Vol.545, №1. – P.36-43.
- 16 Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В., Иргашева О.Б., Айткенова Г.Т. Влияние на поведение нематических жидких кристаллов сочетания 2-х нано структур различного рельефа // *Известия НАН РК. Серия хим. и технол.* – 2011. – №6. – С.8-13.
- 17 Agelmenev M.E. The modeling with free boundary // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2011. – Vol. 545, №1. – P. 190-203.
- 18 Van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., van Buuren A.R., Apol E., Meulenhoff P.J., Tieleman D. P., Sijbers A.L.T.M., Feenstra K.A., van Druenen R. and Berendsen H.J.C., GROMACS User Manual version 3.3.1, [www.GROMACS.org](http://www.GROMACS.org)
- 19 Сонин А.С. Введение в физику жидких кристаллов. – М.: Наука, 1983. – 320 с.

#### REFERENCES

- 1 Basu R., Iannacchione G. *J. Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 183105-08 (in Eng.).
- 2 Baik I.S., Jeon S.Y., Lee S.H., Park K.A., Jeong S.H., An. K.H. et al. *J. Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 263110-14 (in Eng.).
- 3 Russuell J.M., Oh S., LaRue I., Zhou O., Samulski E.T. *Thin Solid Films.* **2006**, 509, 53-57(in Eng.).
- 4 Van der Schoot P.P.A.M., Popa-nita V., Kralj S. *J. Phys. Chem.* **2008**, B112, 4512-4518 (in Eng.).
- 5 Vijayakumar V.N., Madhu Mohan M.L.N. *J. Optoelectr. and Adv. Materials.* **2009**, 11, 8, 1139-1146 (in Eng.).
- 6 Tomylko S., Kovalchuk O., Yaroshchuk O., Maschke U. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2011**, 541, 35-43 (in Eng.).
- 7 Mark R. Wilson. *Intern. Rev. in Phys. Chem.* **2005**, 24, 3-4, P.421-455 (in Eng.).
- 8 Berardi R., Muccioli L., Zannoni C. *Chem. Phys. Chem.* **2004**, 5, 104-111 (in Eng.).
- 9 Care C.M., Cleaver D.J. *Rep. Prog. Phys.* **2005**, 68, 2665-2700 (in Eng.).
- 10 Ilnytskyi J.M., Wilson M.R. *J.Molecular Liquids.* **2001**, 92, 21-28 (in Eng.).
- 11 Zannoni C. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2637-2646 (in Eng.).
- 12 Gwizdała W., Gorny K., Gburski Z. *Journal of Molecular Structure.* **2008**, 887, 148-151 (in Eng.).
- 13 Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratuhin S.M., Polikarpov V.V. *J. Phys. chem.* **2010**, 84, 7, 1280-1284 (in Russ.).

14 Goodby J.W., Saez I.M., Cowling S.J., Gasowska J.S., MacDonald R.A., Sia S., Watson P., Toyne K.J., Hird M., Lewis R.A., Lee S.-E., Vaschenko V. *Liquid Crystals*. **2009**, 36, 6-7, 567-605 (in Eng.).

15 Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2011**, 545, 1, 36-43 (in Eng.).

16 Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V., Irgasheva O.B., Aitkenova G.T. *Izvestiy NAN RK ser chem.* **2011**, 6, 8-13 (in Russ.).

17 Agelmenev M.E. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2011**, 545, 1, 190-203 (in Eng.).

18 Van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., van Buuren A.R., Apol E., Meulenhoff P.J., Tieleman D.P., Sijbers A.L.T.M., Feenstra K.A., van Drunen R. and Berendsen H.J.C., *GROMACS User Manual version 3.3.1*, [www.GROMACS.org](http://www.GROMACS.org) (in Eng.).

19 Sonin A.C. *Vvedenie v fiziku zhidkikh kristallov*. M.: Nauka, **1983**, 320 (in Russ.).

### Резюме

*М.Е. Агелменев, З.М. Молдахметов, С.М. Братухин,  
В.В. Поликарпов, М.М. Бөкенов, Г.С. Бектасова, Д. Ерболатұлы*

(Органикалық синтез және көмірхимиясы институты, Қарағанды қ.)

### БІР ҚАБЫРҒАЛЫ КӨМІРТЕКТІ НАНО ТҮТІКТЕРДІҢ ӨРТҮРЛІ СМЕКТИКАЛЫҚ СҰЙЫҚ КРИСТАЛДЫҢ ТӘРТІБІНЕ ЫҚПАЛЫН ЗЕРТТЕУ

Жұмыс барысында бір қабырғалы көміртекті нанотүтіктердің бетінде орналасқан нематикалық сұйық кристалдардың тәртібін компьютерлік үлгілеудің нәтижелері көрсетілген. Температура және электр өрісінің әсерінен жүйедегі болған үдерістерге молекула құрылымының ықпалы бар екендігі анықталған.

**Кілт сөздер:** компьютерлік үлгілеу, сұйық кристалдар, кванттық-химиялық әдіс, радиальды функция, мезоморфизм, фуллерен, кластерлер, нанотүтіктер.

### Summary

*M.E. Agelmenev, Z.M. Muldakhmetov, S.M. Bratukhin,  
V.V. Polikarpov, M.M. Bukenov, G.S. Bektasova, D. Erbolatuly*

(Institute of organic synthesis and coal chemistry, Karaganda)

### THE STUDY OF THE EFFECT OF CARBON SINGLE-WALLED NANOTUBES ON THE BEHAVIOR OF VARIOUS SMECTIC LIQUID CRYSTALS

In this paper the results of the compute modeling of the behavior of smectic liquid crystals located on the surface of single-walled carbon nanotube were presented. The influence of the molecular structure on the processes occurring in the system under the influence of temperature and electric field was found.

**Keywords:** computer modeling, liquid crystals, quantum-chemical method, radial function, mesomorphism, fullerene, clusters, nanotubes.

*Поступила 06.02.2013 г.*

Ж.Т. БАЛТАБАЕВА, Г.Е. АЗИМБАЕВА, Б.М. БУТИН

(Қазақ мемлекеттік қыздар педагогикалық университеті, Алматы қ.)

## ARCTIUM LAPPA ЖЕР ҮСТІ БӨЛІГІНІҢ ҚҰРАМЫНДАҒЫ АМИНҚЫШҚЫЛДАРЫН ГАЗДЫ-СҰЙЫҚТЫҚ ХРОМАТОГРАФИЯЛЫҚ ӘДІСПЕН АНЫҚТАУ

### Аннотация

Бұл мақалада *Arctium lappa* жер үсті бөлігінің (жапырағы, сабағы, жемісі) құрамындағы аминқышқылдары «Карло-Эрба-4200» (Италия- АҚШ) газды-сұйықтық хроматографында анықталды. Оның құрамында глутамат, аспаратат, аланин, пролин, аргинин, лейцин, серин, изолейцин, тирозин, лизин, глицин көп мөлшерде кездесетіндігі анықталды.

**Кілт сөздер:** аминқышқылдары, дәрілік өсімдік *arctium lappa*, газды-сұйықтық хроматография.

**Ключевые слова:** аминокислоты, лекарственное растение *arctium lappa*, газо-жидкостная хроматография.

**Key words:** amino acids, *arctium lappa* herb, gas-liquid chromatography.

Тіршілік үшін аса маңызды қосылыс белоктың молекуласы аминқышқылдар қалдықтарынан құралатындықтан, олардың маңызы өте зор. Белок биосинтезіне жиырма шақты  $\alpha$ -аминқышқылдары қатысады. Олардың біразы алмаспайтын аминқышқылдары. Олар организмде синтезделмейді немесе өте аз мөлшерде синтезделеді, сондықтан олардың организмге қажеттілігі тек қана тағаммен қамтамасыз етіледі [1].

Табиғатта аминқышқылдардың 150-ден астам түрі бар. Олардың 20-сына жуығы белоктар түзілісінде аса маңызды қызмет атқарады. Аминқышқылдары барлық ағзалардың зат алмасу үдерісіне қатысады. Өсімдіктің өсіп жетілу кезеңінде белоктың құрамындағы аминқышқылдары (ауыстырылатын немесе ауыстырылмайтын) белоктың азотты және азотты емес бөлігінің көбеюі немесе азаюына байланысты да көбейіп, азайып отырады.

Қазіргі кезде адам және жануарлардың тамағына қосылатын аминқышқылдары биотехнологиялық синтездеу әдістерімен (химия және микробиология) игерілуде. Сонымен қатар олар өнеркәсіптік полиамидтер – бояулар мен дәрі-дәрмек шығаруда да үнемі пайдаланылатын өнімдер болып табылады [2].

Адам организміне қажетті аминқышқылдары азықпен бірге қабылданады. Олардың ішінде валин, лейцин, изолейцин, метионин, треонин, фенилаланин, лизин, аргинин, гистидин және триптофан ерекше қажет. Осы аталған аминқышқылдарының барлығы азық-түліктің қоректік құндылығын арттыра түседі [3].

Аминқышқылдар белоктардың негізгі құрылым бірлігі. Белок тіршілік етудің асқорыту, тітіркену, бөлу, көбею, қозғалу сияқты барлық құбылыстарына қатысып, тірі организмнің тіршілік көзі болып табылады. Адам организмін микробтардан, ауру туғызушы агенттерден сақтайтын анти дене.

Белок синтезіне қажетті аминқышқылдарын өндіруге соңғы жылдары баса назар аударылуда. Бұрын оларды құрамында белогы мол бағалы шикізаттардан гидролиздеу жолымен өндіретін еді және ол еңбекті көп қажет етеді. Соңғы он жыл ішінде аминқышқылдарын өндірудің жолдары зерттеліп, табылды. Валинді, метионинді, триптофанды және аланинді түзетін микроорганизмдер бар екендігі анықталды [4].

**Зерттеу жұмысының мақсаты:** *Arctium lappa* жер үсті бөлігінің (жапырағы, сабағы, жемісі) құрамындағы аминқышқылдарының мөлшерін анықтау.

**Зерттеу нысаны ретінде** Алматы облысы, Алматы қаласы, Алмалы ауданының *Arctium lappa* жер үсті бөлігі (жапырағы, сабағы, жемісі) 2010–2012 жылдардың маусым-қыркүйек айларында жинап алынды.

Arctium larpa жер үсті бөлігінің (жапырағы, сабағы, жемісі) құрамындағы аминқышқылдарының мөлшері «Карло-Эрба-4200» (Италия- АҚШ) газды-сұйықтық хроматографында анықталды.

Зерттеу нәтижесінде алынған мәліметтер 1-кестеде, 1-3 суреттерде және 1-диаграммада көрсетілген.

Кесте 1 – Arctium larpa жер үсті бөлігінің құрамындағы аминқышқылдарының мөлшері

Аминқышқылдарының атауы, мг/100г	Аланин	Глицин	Лейцин	Изолейцин	Валин	Глютамаг	Треонин	Пролин	Метионин	Серин	Аспаратат	Цистин	Оксипролин	Фенилаланин	Тирозин	Гистидин	Орнитин	Аргинин	Лизин	Триптофан
Arctium larpa жапырағы	1008	312	442	351	248	2485	251	822	148	440	1295	42	3	286	349	330	4	531	342	115
Arctium larpa сабағы	926	294	412	336	233	2388	242	790	136	422	1246	38	2	271	332	318	3	518	328	108
Arctium larpa жемісі	1058	332	464	370	265	2608	270	842	160	458	1324	48	4	306	368	351	5	550	365	128

Зерттеу барысында дәрілік өсімдік Arctium larpa жер үсті бөлігінің (жапырағы, сабағы, жемісі) құрамында аминқышқылдарының 20 түрі кездесетіндігі анықталды.

1-кестедегі мәліметте көрсетілгендей, Arctium larpa өсімдігінің құрамындағы аминқышқылдарының мөлшері сабағы→жапырағы→жемісі бойынша артады.

Arctium larpa өсімдігінің жер үсті бөлігі бойынша аминқышқылдарының ең көп мөлшерде кездесетін түрі— глютамаг. Глютамаг жемісінде – 2608 мг/100г, жапырағында-2485 мг/100г, сабағында-2388 мг/100г мөлшерде кездеседі.

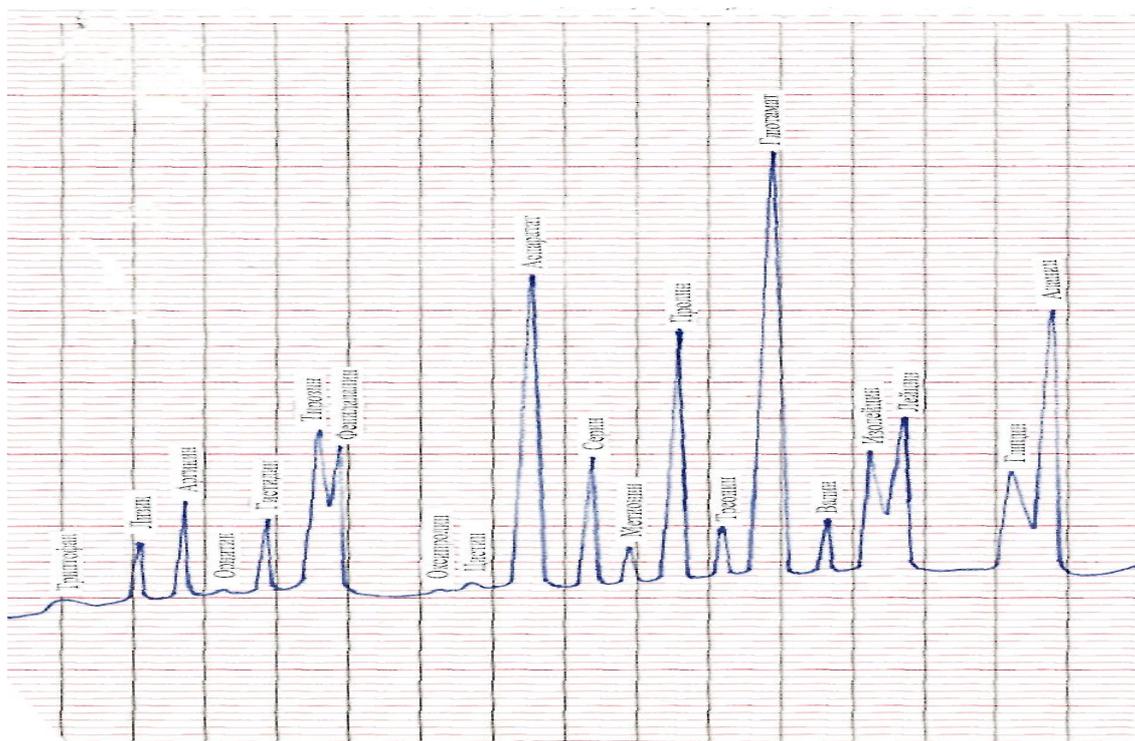
Arctium larpa жер үсті бөлігінің құрамында аспаратат, аланин аминқышқылдарының көп мөлшерде кездесетіндігі де анықталды. Аспарататтың мөлшері сабағына (38 мг/100г) қарағанда жапырағында (42 мг/100г) көбірек кездеседі. Ал жапырағымен салыстырғанда жемісіндегі (48 мг/100г) мөлшері көп.

Arctium larpa өсімдігіндегі аминқышқылдарының бір түрі аланиннің мөлшері сабағы (926мг/100г) → жапырағы (1008 мг/100г) → жемісі (1058 мг/100г) бойынша артады.

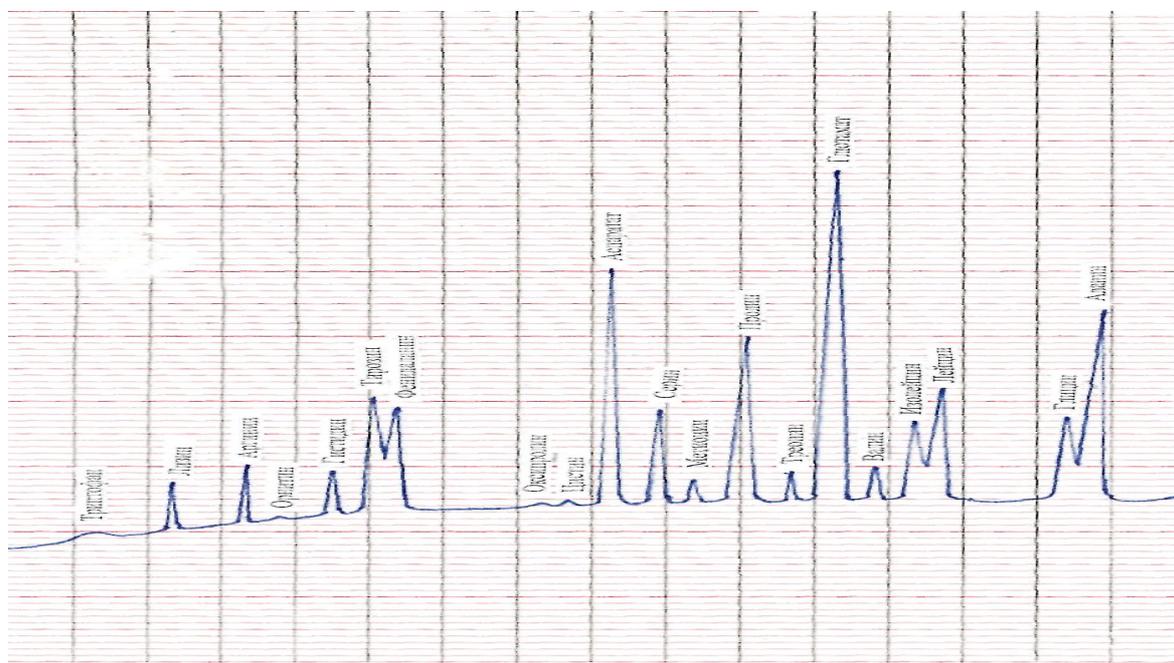
Яғни 1-кестеде көрсетілгендей, Arctium larpa жемісі, жапырағы, сабағының құрамындағы барлық аминқышқылдарының мөлшері әртүрлі.

Аминқышқылдарының адам ағзасында алатын орны ерекше. Мысалы, аминқышқылдарының ішінде ең алғаш өндірілген — *глутамин*. Глутамин қышқылы тамақ өнеркәсібінде азық-түлікке қосылады, оның сапасын жақсартады. Глутамин қышқылды медицинада жүйке ауруларын емдеуде қолданады. Қазір Жапонияда, Америка Құрама Штаттарында арнаулы зауыттарда бұл қышқылды жылына жүздеген мың тоннадай өндіреді[5].

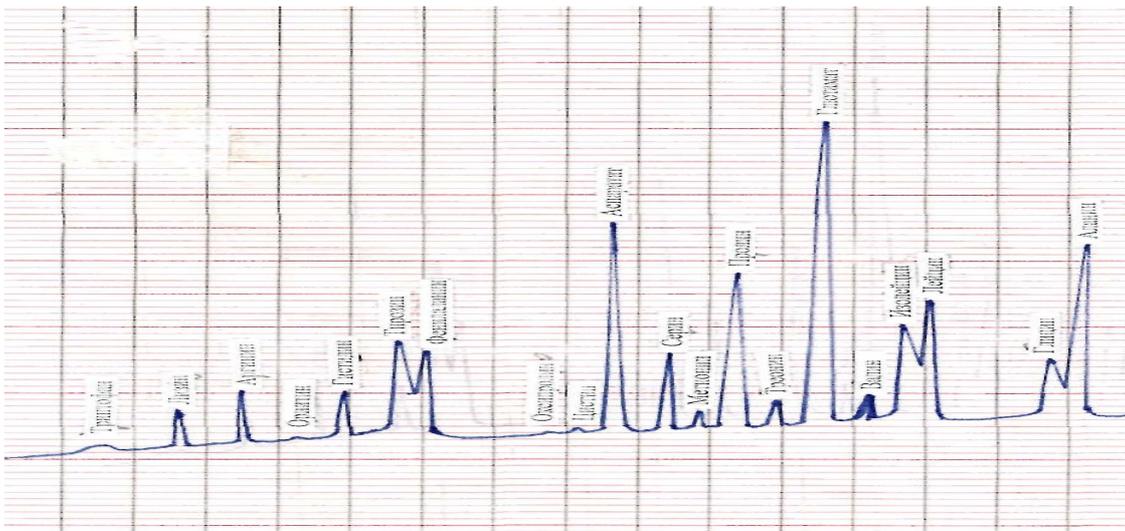
Белок молекуласындағы маңызды аминқышқылдарының бірі — *лизин*. Лизинді қосқанда нанның құнарлылығы артады. Бүкілодақтық өнеркәсіптік микроорганизмдер генетикасы мен селекциясы ғылыми-зерттеу институтында лизинді мол беретін микроорганизмдер табылды. Осының негізінде Арменияда жылына 1000 т кристалл лизин өндіретін зауыт іске қосылды[6].



Сурет 1 – *Arctium lappa* жемісінің құрамындағы аминқышқылдарының хроматограммасы (мг/100г)



Сурет 2 – *Arctium lappa* жапырағының құрамындағы аминқышқылдарының хроматограммасы (мг/100г)



Сурет 3 – *Arctium lappa* сабағының құрамындағы аминқышқылдарының хроматограммасы (мг/100г)

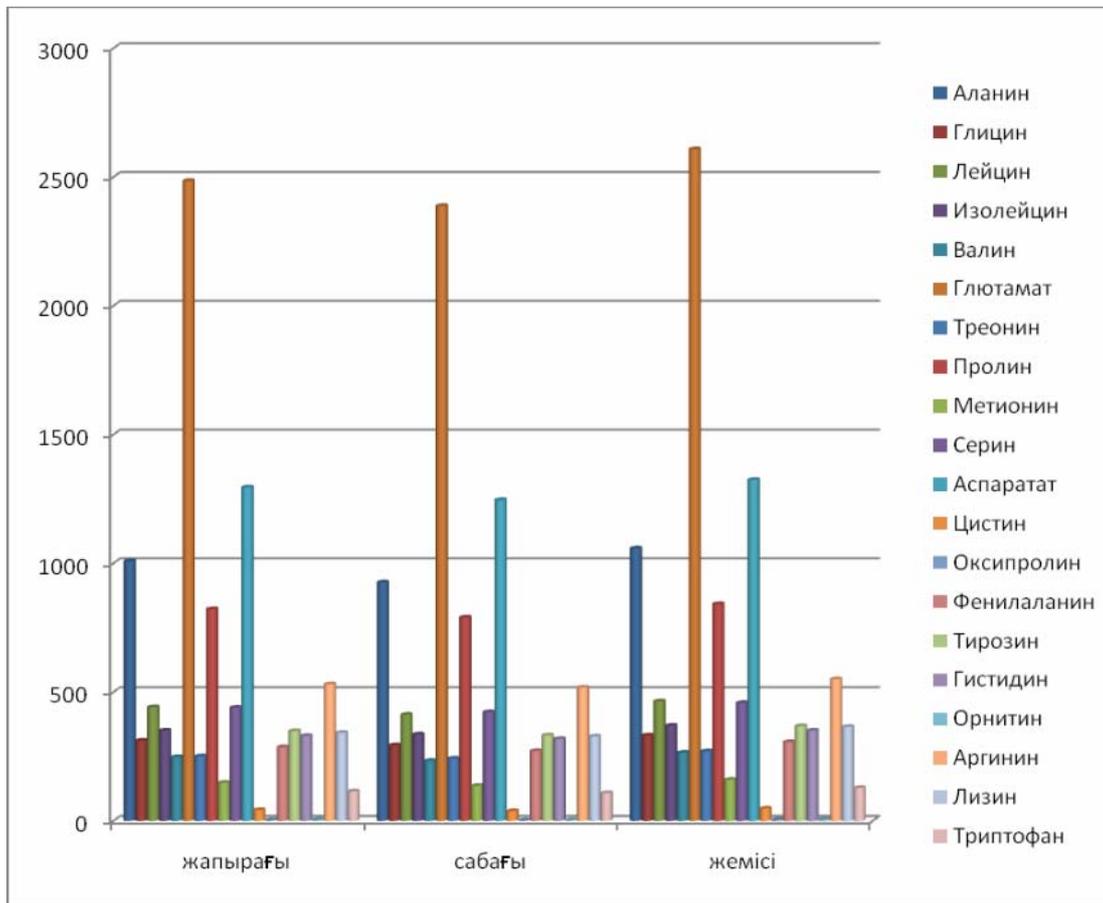


Диаграмма 1 – *Arctium lappa* жер үсті бөлігінің (жапырағы, сабағы, жемісі) құрамындағы аминқышқылдарының мөлшері

**Қорытынды.** Емдік профилактикалық өнімдер даярлаудағы болашағы зор шикізаттың түрі— *Arctium lappa* өсімдігі. Дәрілік өсімдік *Arctium lappa* жер үсті бөлігі глютамин, аспаратат, аланин, пролин, аргинин, лейцин, серин, изолейцин, тирозин, лизин, глицин т.б. аминқышқылдарының мол қоры болып табылады. Әр аминқышқылының тірі организм үшін маңызы өте зор.

Алдағы мақсат — олардың өндіріске жарамды топтарын таңдап алу және аминқышқылдарын өндіруді жолға қою.

1. Ломов А.А. Процессы протаивания грунта // Доклады НАН РК. 2007. №1. С. 16-19.
2. Чудновский А. Ф. Теплообмен в дисперсных средах. М.: Гостехиздат, 1994. 444 с.

#### ӘДЕБИЕТ

- 1 Г.Ж. Уәлиханова. Өсімдік биотехнологиясы // ЖШС «Дәуір». 2009 . Б.336 .
- 2 Кенесарина Н.А. Өсімдіктер физиологиясы және биохимия негіздері // Ақмола: Аграрлық университеті, 2005. Б. 68 .
- 3 Тыныбеков Б.М. Дәрілік өсімдіктер: оқу құралы. Алматы: Қазақ университеті, 2009.
- 4 Дроздова И.Л. Аминокислотный и минеральный состав листьев лопуха // Фармация. 2004 . №3.
- 5 Институт химических наук им. А.Б.Бектурова. Химия и применение природных и синтетических биологически активных соединений // Изд-во: «Комплекс». Алматы, 2004.
- 6 Институт биологии и биотехнологии растений НЦБ МОН РК. Институт ботаники и фитоинтродукции МОН РК. Казахский национальный университет им. Аль-Фараби МОН РК. Исследовательский центр использования природных продуктов, USDA-ARS, университет, Миссисипи, США. Введение в фитохимические исследования и выявление биологической активности веществ растений. Алматы, 2008.

#### REFERENCES

- 1 Ualihanova G.Zh. *Osimidik biotehnologiası. ZhShS «Daurı»,* Almaty, **2009**, 336 (in Kaz).
- 2 Kenesarina N.A. *Osimidikter fiziologiası zhane biohimia negizderi. Akmola: Agrarlik universiteti,* **2005**, 68 (in Kaz).
- 3 Tynybekov B.M. *Darilik osimidikter: oku kuralı. Almaty: Kazakh universiteti,* **2009** (in Kaz).
- 4 Drozdova I.L. *Farmazia,* **2004**, 3 (in Russ).
- 5 Institut himicheskikh nauk im. A.B.Bekturova. *Himia i primeneniye prirodnykh i sinteticheskikh biologicheskoy aktivnykh soedineniy. Izd-vo: «Kompleks».* Almaty, **2004** (in Russ).
- 6 Institut biology i biotehnology rasteny NZB MON RK. Institut botaniki i fitointrodukty MON RK. Kazhahsky natsionalny universitet im Al-Farabi MON RK. Issledovatelsky zentr ispolzovania prirodnykh produktov, USDA-ARS, universitet, Missisipi, CShA. *Vvedeniye v fitohimicheskoye issledovaniya i vievleniye biologicheskoy aktivnosti vechestv rasteny.* Almaty, **2008** (in Russ).

#### Резюме

*Ж.Т.Балтабаева, Г.Е.Азимбаева, Б.М.Бутин*

(КазГосЖенПУ)

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ ARCTIUM LAPPA МЕТОДОМ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В данной статье определено содержание аминокислот надземной части (листья, стебли, семена) лекарственного растения *Arctium lappa*. В результате исследований определено, что в растении *Arctium lappa* выявлено 20 аминокислот. Большое содержание аминокислот: глутамата, аспаратата, аланина, пролина, аргинина, лейцина, серина, изолейцина, тирозина, лизина, глицина в его составе.

**Ключевые слова:** аминокислоты, лекарственное растение *arctium lappa*, газо-жидкостная хроматография.

#### Summary

*Zh.T.Baltabaeva, G.E.Azimbaeva, B.M.Butin*

(Kazakh state female pedagogical university)

#### DETERMINATION OF THE AMINO ACID COMPOSITION OF THE AERIAL PARTS OF ARCTIUM LAPPA BY GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY

This article defines the amino acid content of above-ground parts (leaves, stems, seeds), a medicinal plant *Arctium lappa*. The studies determined that the plant *Arctium lappa* found 20 amino acids. The high content of amino acids: glutamate, asparatata, alanine, proline, arginine, leucine, serine, isoleucine, tyrosine, lysine, glycine in its composition.

**Key words:** amino acids, *arctium lappa* herb, gas-liquid chromatography.

*Поступила 05.06.2013 г.*

Н. НАЗИОЛЛА, Г.Е. АЗИМБАЕВА, Б.М. БУТИН

(Қазақ мемлекеттік қыздар педагогикалық университеті, Алматы қ.)

## ELAЕAGNUS ANGUSTIFOLIA ГҮЛІНІҢ ҚҰРАМЫНДАҒЫ БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ ЗАТТАРДЫ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ӘДІСТЕРМЕН ЗЕРТТЕУ

*Elaeagnus angustifolia* гүлінің құрамындағы биологиялық белсенді заттар физика-химиялық әдістермен зерттелді. Хлороформ және ацетонды экстрактілерінің УК спектрлері флаваноидтардың мөлшері көп екенін көрсетті. Аминқышқылдарының мөлшері «Карло-Эрба-4200» (Италия- АҚШ) газды-сұйықтық хроматографында жазылды. Нәтижесінде глютамат, аспаратат, пролин, аланин, серин, фенилаланин, лейцин мөлшерлері көп екен.

**Кілт сөздер:** аминқышқылдар, биологиялық белсенді заттар, УК спектрлері, хлороформ, ацетон, *elaeagnus angustifolia* гүлі.

**Ключевые слова:** аминокислоты, биологически активные вещества, УФ спектры, хлороформ, ацетон.

**Keywords:** amino acids, biological active substances, uv spectra, chloroform, acetone.

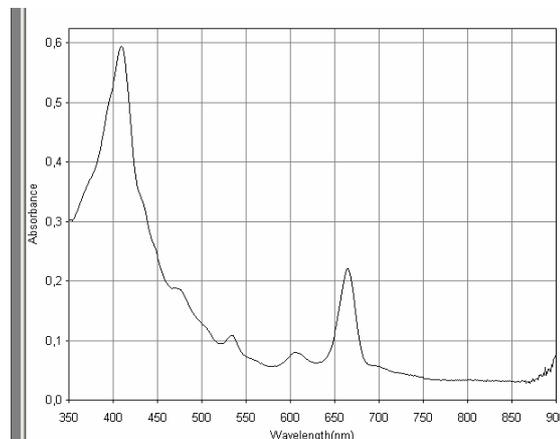
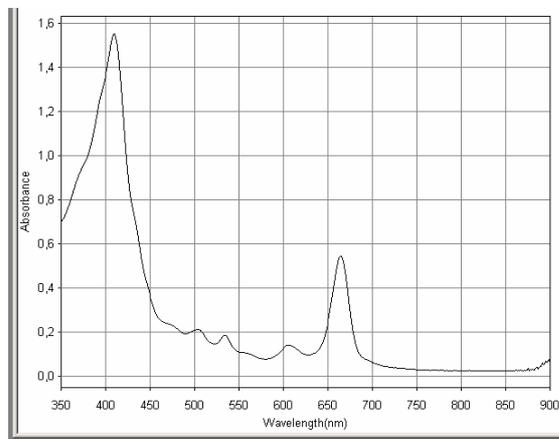
Өсімдіктер әртүрлі органикалық қосылыстарды, соның ішінде табиғатта кең таралған қосылыстар: флавоноидтар, илегіш заттар, алкалоидтар, терпеноидтар, фенол қышқылдары, амин қышқылдары, микроэлементтер, витаминдерді алудың негізгі көзі болып табылады. Қазіргі кезде өсімдік нысандарын зерттеу, жаңа экологиялық таза, улылығы төмен және жоғары нәтижелі отандық фитопрепараттарды өндіру маңызды талап болып саналады. Осы талаптарды орындау үшін біз химиялық зерттеулерді анықталатын нысанға жүргізуіміз керек. Ол сараптама өсімдік шикізатын сапалық және сандық бағалауға негізделген, олар, бірінші, өсімдік шикізатына бөлінген биологиялық белсенді заттар экстракцияна керекті реагенттерді табу; екінші, жеке қосылыстарды бөлуге қажет адсорбенттерді және тымді жүйелерді іздестіру; сонымен қатар бөлінген заттарды физика-химиялық әдістер көмегімен құрылысын анықтау және зерттеу болып табылады [1].

Химиялық құрамы толық зерттелмеген өсімдіктердің қасиеттерін зерттеу, биологиялық және физиологиялық белсенді заттарды бөлу – биоорганикалық химия саласындағы өзекті мәселелердің бірі.

Зерттеудің мақсаты: *Elaeagnus angustifolia* гүлінің химиялық құрамындағы биологиялық белсенді заттарды физика-химиялық әдістермен зерттеу.

Зерттеудің нысаны ретінде ШҚО Зайсан елді мекенінен 2011–2012 жылдары маусым айында жиналып алынған *Elaeagnus angustifolia* гүлі алынды.

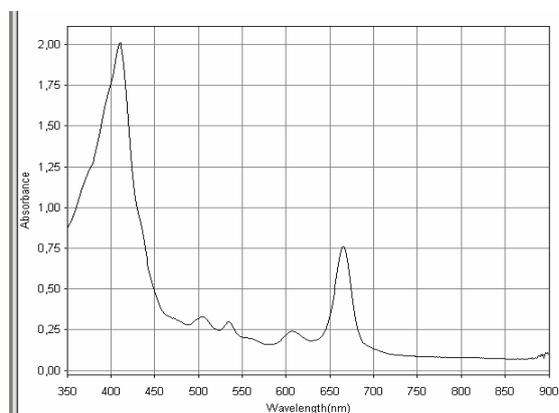
Ультрақұлгін (УК) спектрінің аймақтары



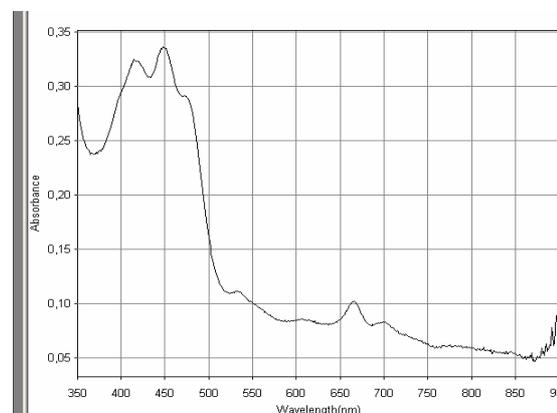
Сурет 1 – *Elaeagnus angustifolia* гүлінің ацетондағы спектрі

Сурет 2 – *Elaeagnus angustifolia* гүлінің бензолдағы спектрі

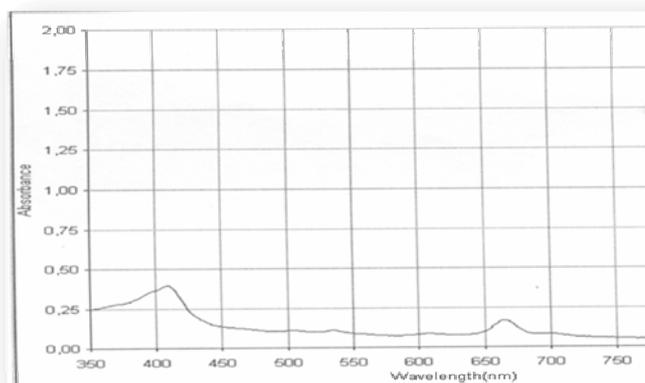
*Elaeagnus angustifolia* гүлінің хлороформ, бензол, ацетон, гексан, хлорметан сияқты органикалық еріткіштердегі экстрактылары УК–«Evolution 600» спектрінде, аминқышқылдарының мөлшері «Карло-Эрба-4200» (Италия- АҚШ) газды-сұйықтық хроматографында анықталды.



Сурет 3 – *Elaeagnus angustifolia* гүлінің хлороформдағы спектрі



Сурет 4 – *Elaeagnus angustifolia* гүлінің гександағы спектрі



Сурет 5 – *Elaeagnus angustifolia* гүлінің хлорметандағы спектрі

1-кестеде және 1-5 суреттен *Elaeagnus angustifolia* гүлінің хлороформдағы және ацетондағы ерітінділерінің құрамына флаваноид көп мөлшерде өтсе, бензолда және хлорметанда *a*-хлорофилл мен аз мөлшерде флаваноид өткенін, ал гександа тек *a*-хлорофилл ғана өтетінін көруімізге болады.

Бұл биологиялық белсенді заттардың күнделікті өмірде маңызы зор. Айталық, медицинада флаваноидты өсімдіктер зәр айдағыш, өт жүргізетін, қан тоқтататын, көз, бүйрек, жүрек, ішек-қарын ауруларын емдеу үшін, тышыштандыратын дәрі есебінде кеңінен қолданады [2].

Жас жеміс пен көкөніс жеу арқылы бойымызға өсімдік нәрін сіңіреміз. Ал жасыл өсімдіктер хлорофилл түріндегі күн сәулесіне өте бай. Хлорофилл — өсімдікте жинақталатын күн қуатының бір бөлігі — ағзаға аса пайдалы [3].

2-кестеде көрсетілгендей, *Elaeagnus angustifolia* гүлінің құрамындағы аминқышқылдары анализаторлық әдіспен анықталды. Анықталған аминқышқылдарының ішінде глютамат, аспаратат, пролин, аланин, серин, фенилаланин, лейцин мөлшерінің көптеп кездесетінін көруімізге болады.

Аминқышқылдары барлық ағзалардың зат алмасу үдерісіне қатысып гормондар, дәрумендер, мидиаторлар, пуринді және пиримидинді азоттық негіздердің, алколоидтердің т.б. гормондар биосинтезінің негізгі қосылыстарын түзу қызметін атқарады. Адам мен барлық жануарлар аминқышқылдарын өздері түзіле алмағандықтан оларды дайын түрінде ішіп-жейтін қорегіне алады. Қазіргі кезде адам және жануарлардың тамағына қосылатын аминқышқылдары биотехнологиялық синтездеу әдісімен (химия және микробиология) игеріледі. Сонымен қатар олар өнеркәсіптік полиамидтер— бояулар мен дәрі-дәрмек шығаруда да үнемі пайдаланылатын өнім [4].

1-кесте – УК спектрінен алынған нәтижелер

Үлгінің атауы	Толқын ұзындығы, нм	Қарқындылығы, А	Қосылыстың түрі
Elaeagnus angustifolia гүлінің хлороформадағы спектрі	410	2,012	флаваноид
	505	0,303	
	535	0,300	
	560	0,196	
	608	0,204	
	666	0,762	
Elaeagnus angustifolia гүлінің бензолдағы спектрі	410	0,595	флаваноид
	479	0,181	
	535	0,108	
	605	0,079	
	665	0,221	<i>α</i> -хлорофилл
Elaeagnus angustifolia гүлінің гександағы спектрі	417	0,308	
	449	0,316	
	477	0,269	
	665	0,090	<i>α</i> -хлорофилл
Elaeagnus angustifolia гүлінің ацетондағы спектрі	410	1,552	флаваноид
	505	0,211	
	535	0,185	
	606	0,141	
	665	0,545	<i>α</i> -хлорофилл
Elaeagnus angustifolia гүлінің хлорметандағы спектрі	410	0,397	флаваноид
	505	0,112	
	536	0,111	
	606	0,086	
	665	0,171	<i>α</i> -хлорофилл

2-кесте – *Elaeagnus angustifolia* гүлінің құрамындағы аминқышқылдарының мөлшері

Амин қышқылдарының атауы, мг/100г	Аланин	Глицин	Лейцин	Изолейцин	Валин	Глютамаг	Треонин	Пролин	Метионин	Серин	Аспарагат	Цистин	Оксипролин	Фенилаланин	Тирозин	Гистидин	Орнитин	Аргинин	Лизин	Триптофан
<i>Elaeagnus angustifolia</i> гүлі	927	309	543	425	336	2514	306	704	102	648	1395	59	4	512	418	372	4	598	287	144

Қорытындылай келе, *Elaeagnus angustifolia* гүлінің химиялық құрамында кездесетін заттар медицинада түрлі ауруларды емдеуде, отандық дәрі-дәрмек жасауда, фармацевтиканың дамуына өз үлесін қосады. Айталық, аминқышқылдары барлық тірі организмдерде жүретін азотты заттар (гормондар, дәрумендер, медиаторлар, пурин және пиримидин негіздері, алкалоидтардың т.б. заттардың негізгі де бастапқы қосылыстары болып саналады) алмасуына қатысады, жануарлар мен өсімдіктер организмдерінің барлық белоктарының (протеиндерінің) мономерлері қызметін атқарады. Жасушалардағы протеиндер биосинтезіндегі аминқышқылдарының ақуыздағы орындарын генетикалық код анықтайды. Микроорганизмдер мен өсімдік организмдерінің көпшілігінде, оларға қажет аминқышқылдарының барлығы түгелімен, аталған организмдерде түзіледі, ал адам мен жануарлар организмдерінде алмаспайтын аминқышқылдары түзілмейді, олар тек дайын түрінде ғана тамақ пен азықтың құрамымен организмге келеді [5].

Алдағы уақытта *Elaeagnus angustifolia* гүлінің химиялық құрамында кездесетін биологиялық белсенді заттар: флаваноид, эфир майын бөлу мақсат етіліп отыр.

#### ӘДЕБИЕТ

- 1 Музычкина Р.А., Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А. Качественный и количественный анализ основных групп БАВ в лекарственном растительном сырье и фитопрепаратах. - Алматы: КазГУ им. Аль-Фараби, 2004 - 288с.
- 2 Бабаскин Д.В., Абизов Е.А., Бабаскин В.С. //International Journal on Immunorehabilitation. – 2010. – Т. 12. – № 2. – С. 239 – 240.
- 3 Абизов Е.А. //Фармация. – 2011. – № 7. – С. 19 – 21.
- 4 Абизов Е.А., Толкачев О.Н. //Химико-фармацевтический журнал. – 2011. – Т. 45. – № 11. – С. 23
- 5 Adams R. // J. Chromotography. 1974. Vol. 95. № 2. P.188-212.

#### REFERENCES

- 1 Muzychkina R.A., Korulkin D.Y., Abilov J.A. *Almaty: KazGU im. Al-Farabi*, **2004**, 288 (in Russ).
- 2 Babaskin D.V., Abizov E.A., Babaskin V.S. *International Journal on Immunorehabilitation*, **2010**, 12, 2, 239 - 240 (in Russ).
- 3 Abizov E.A. *Farmacya*, **2011**, 7, 19 - 21 (in Russ).
- 4 Abizov E.A., Tolkachev O.N. *Himiko-Farmaceutichesky Journal*. **2011**, 45, 11, 23 (in Russ).
- 5 Adams R. *J. Chromotography*, **1974**, 95, 2, 188-212 (in Russ).

#### Резюме

*Н.Назиолла, Г.Е.Азимбаева, В.М.Бутин*

(КазГосЖенПУ)

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА БИОЛОГИЧЕСКИХ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ЦВЕТКОВ ELAEAGNUS ANGUSTIFOLIACE ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.

Исследован состав БАВ цветков *Elaeagnus angustifolia* по физико-химическим методом. В результате определено, что в цветке *Elaeagnus angustifolia* имеются флаваноиды, *α*-хлорофилла, а также большое содержание аминокислот: глутамата, аспаратата, пролина, аланина, серина, фенилаланина, лейцина.

**Ключевые слова:** аминокислоты, биологически активные вещества, УФ спектры, хлороформ, ацетон.

#### Summary

*N. Naziolla, G.E. Azimbaeva, V.M. Butin*

(Kazakh state female pedagogical university)

#### THE STUDY OF PHYSICAL AND CHEMICAL METHODS BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES FROM SOTAVA FLOWERS ELAEAGNUS ANGUSTIFOLIA

The article defined biological active compounds and amino acid composition of flowers *Elaeagnus angustifolia*. The studies determined that the flower *Elaeagnus angustifolia* 20 amino acids. The high content of amino acids glutamate asparatata, alanine, proline, arginine, leucine, serine, isoleucine, tyrosine, lysine, glycine, in its composition.

**Keywords:** amino acids, biological active substances, uv spectra, chloroform, acetone.

*Поступила 09.01.2013 г.*

А. НАЙМАНҒАЗЫ, Г.Е. АЗИМБАЕВА, Б.М. БУТИН

(Қазақ мемлекеттік қыздар педагогикалық университеті, Алматы қ.)

## HELIANTNUS TUBEROSUS ГҮЛІНІҢ ҚҰРАМЫНДАҒЫ АМИНҚЫШҚЫЛДАРЫН ГАЗДЫ-СҮЙЫҚТЫҚ ХРОМАТОГРАФИЯЛЫҚ ӘДІСПЕН АНЫҚТАУ

### Аннотация

Бұл мақалада HELIANTNUS TUBEROSUS гүлінің құрамындағы аминқышқылдары «Карло-Эрба-4200» (Италия- АҚШ) газды-сұйықтық хроматографында анықталды. Нәтижесінде 20 аминқышқылдары бар екені анықталды. Олар: глутамат, аспаратат, аланин, пролин, аргинин, лейцин, серин, изолейцин, тирозин, лизин, глицин.

**Кілт сөздер:** аминқышқылдар, биологиялық белсенді заттар, топинамбур, *heliantnus tuberosus*.

**Ключевые слова:** аминокислоты, биологически активные вещества, топинамбур, *heliantnus tuberosus*.

**Keywords:** amino acids, biological active agents, topinambur, *heliantnus tuberosus*.

HELIANTNUS TUBEROSUS гүлі – биологиялық белсенді заттарға бай өсімдік. Бүгінгі күнде ауыл шаруашылығы, медицина, фармацевтика, диетология, тамақ өнеркәсібінде қолданыста жоғары, тиімді өсімдік шикізат көздерінің бірі – HELIANTNUS TUBEROSUS. Қазіргі уақытта топинамбурдың әртүрлі фармакологиялық, биологиялық, физиологиялық белсенділіктері жан-жақты зерттеулерден өтуде. Дегенмен топинамбур гүлі- биологиялық белсенді заттар қоры, құрамы толыққанды зерттелмеген. Сондықтан биологиялық белсенді заттарды анықтау, химиялық құрамы толық анықталмаған өсімдіктердің қасиеттерін, құрамын зерттеу – бүгінгі күннің өзекті мәселелерінің бірі.

Биологиялық белсенді заттар — жануарлар мен адам организмінің патологиялық өзгерген функцияларын қалыпқа түсіретін, дәрілік заттар алудың ықтимал көздері болып табылатын, әртүрлі жолмен алынатын заттар; ББЗ-дің ең маңызды құрамдас бөлімі – амин қышқылдары. Сондықтан бұл мақалада HELIANTNUS TUBEROSUS гүлінің құрамындағы аминқышқылдары анықталады [1].

Тіршілік үшін аса маңызды қосылыс белок молекуласы аминқышқылдар қалдықтарынан құралатындықтан, олардың маңызы өте зор. Табиғатта аминқышқылдардың 150-ден астам түрі бар. Олардың 20-сына жуығы белоктар түзілісінде аса маңызды қызмет атқаратын мономер блок-топшалар.

Аминқышқылдары барлық ағзалардың зат алмасу үдерісіне қатысады. Адам мен барлық жануарлар аминқышқылдарын өздері түзе алмағандықтан, оларды дайын түрінде ішіп-жейтін қорегінен алады. Қазіргі кезде адам және жануарлардың тамағына қосылатын аминқышқылдары биотехнологиялық синтездеу әдістерімен (химия және микробиология) игерілуде. Сонымен қатар олар өнеркәсіптік полиамидтер – бояулар мен дәрі-дәрмек шығаруда да үнемі пайдаланылатын өнімдер болып табылады [2].

Белок молекуласындағы маңызды аминқышқылдарының бірі аргининнің әсерімен ағзадағы кальций алмасуы үшін жауап беретін қалқанша маңы бездерінің қызметі жақсартады. Аргинин ісіктердің, соның ішінде қатерлі ісіктердің өсуін баяулатады. Бүйректегі азоттық алмасудың қалдық заттарын шығарып тазарту қызметін арттыруда да қолданылады [3].

Адам организміне қажетті аминқышқылдары азықпен бірге қабылданады. Олардың ішінде *валин, лейцин, изолейцин, метионин, треонин, фенилаланин, лизин, аргинин, гистидин* және *триптофан* ерекше қажет. Азық-түліктің құрамында осы аминқышқылдарының болуы азық-түліктің қоректік құндылығын арттыра түседі [4].

Зерттеу жұмысының мақсаты: HELIANTNUS TUBEROSUS гүлінің құрамындағы аминқышқылдарын зерттеу.

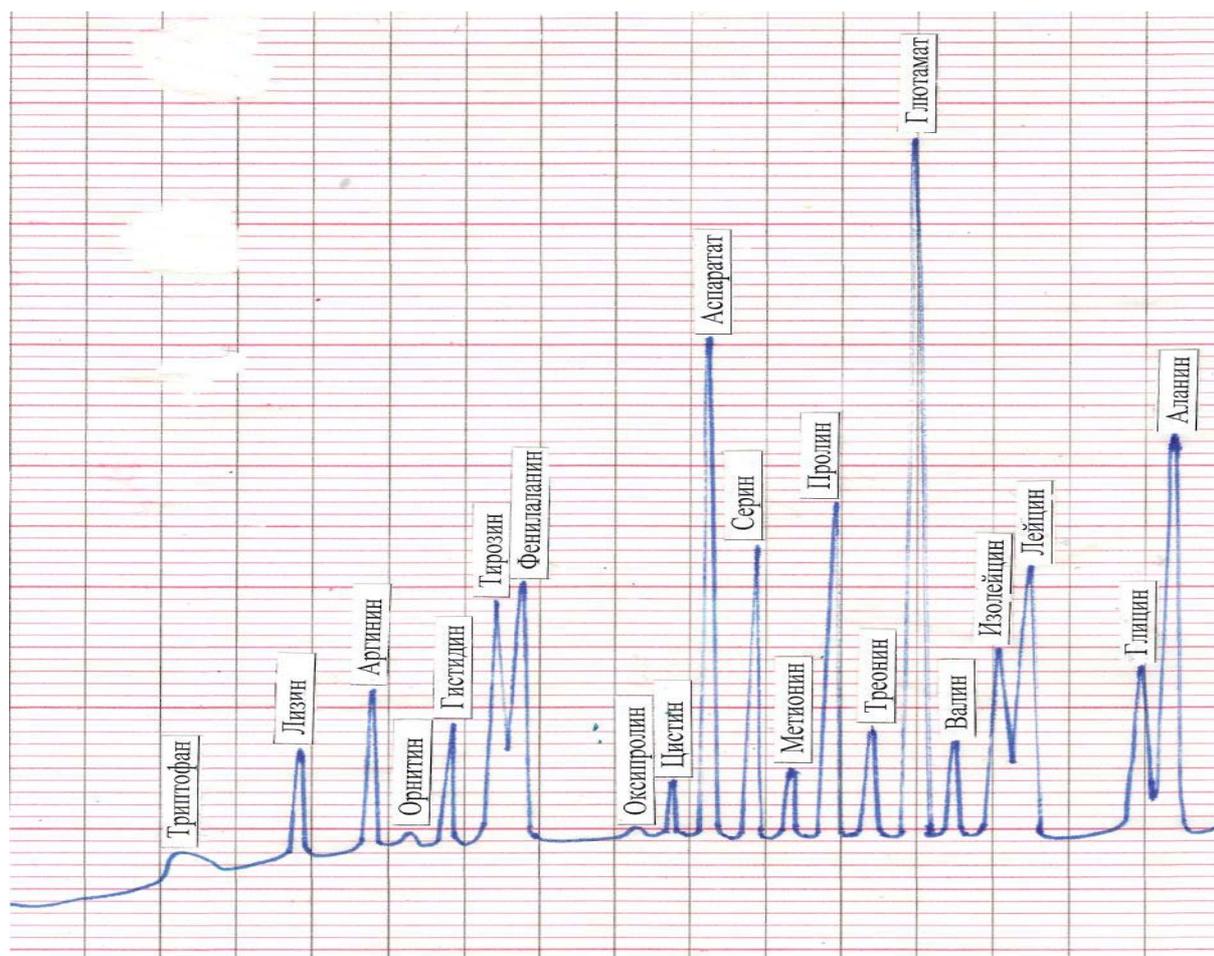
Зерттеу нысаны ретінде: Ташкент және Алматы облыстарының елді мекенінен 2011-2012 жылдары маусым айында жиналып алынған HELIANTNUS TUBEROSUS гүлі алынды.

HELIANTNUS TUBEROSUS гүлінің құрамындағы амин қышқылдарының мөлшері «Карло-Эрба-4200» (Италия- АҚШ) газды-сұйықтық хроматографында анықталды.

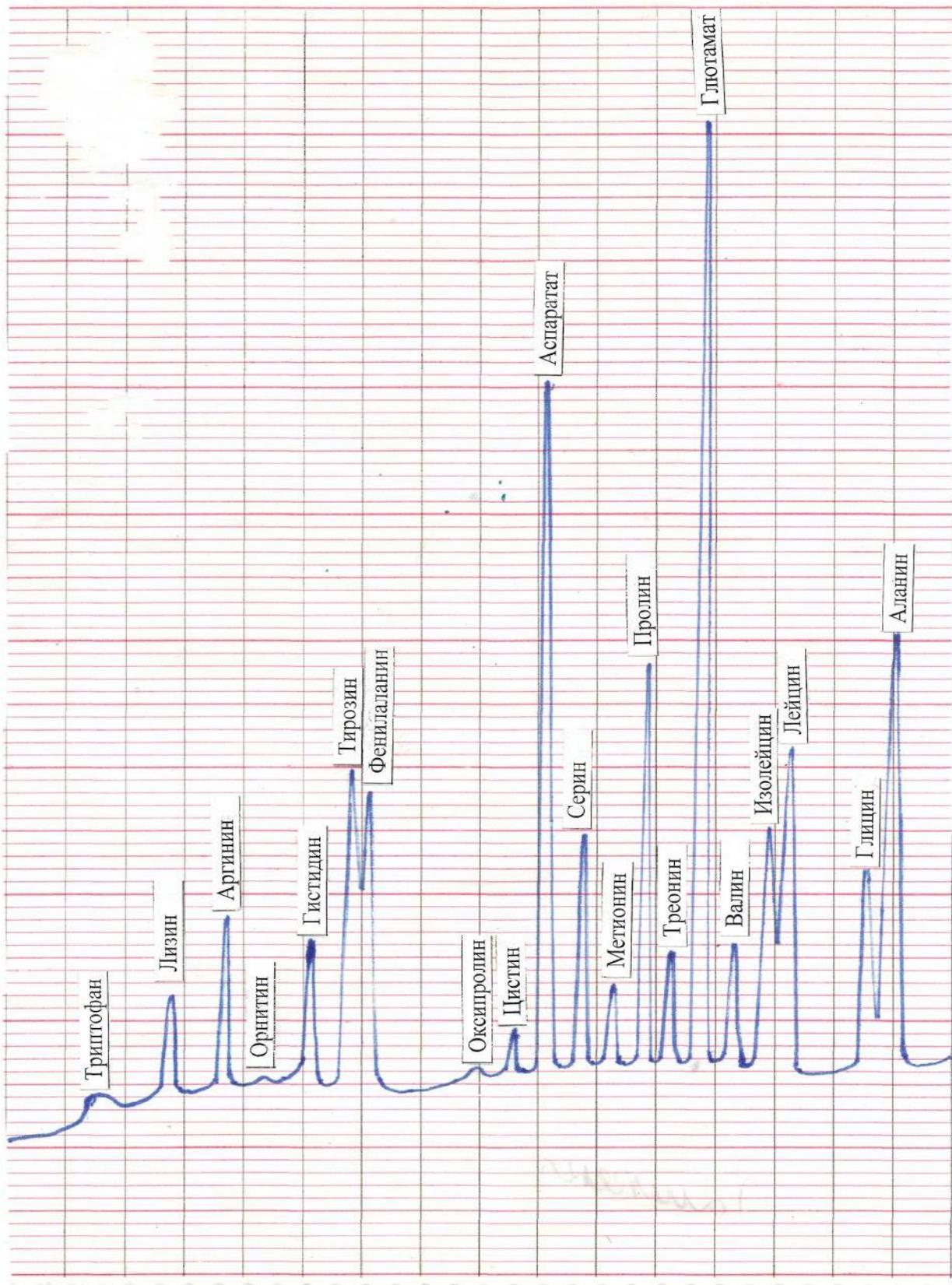
Зерттеу нәтижесінде алынған мәліметтер 1-ші кестеде, 1-2,-ші суреттерде және 1-ші диаграммада көрсетілген.

Кесте 1 – HELIANTNUS TUBEROSUS гүлінің құрамындағы аминқышқылдарының мөлшері

Шикізат атауы	Амин-қышқылдарының атауы	
	Алматы(мг/100кг)	Ташкент (мг/100кг)
	Аланин	1550
	Глицин	502
	Лейцин	813
	Изолейцин	546
	Валин	408
	Глютамаг	2015
	Треонин	422
	Пролин	1248
	Метионин	220
	Серин	910
	Аспарагат	1754
	Цистин	102
	Оксипролин	6
	Фенилаланин	625
	Тирозин	596
	Гистидин	480
	Орнитин	6
	Аргинин	612
	Лизин	440
	Триптофан	225

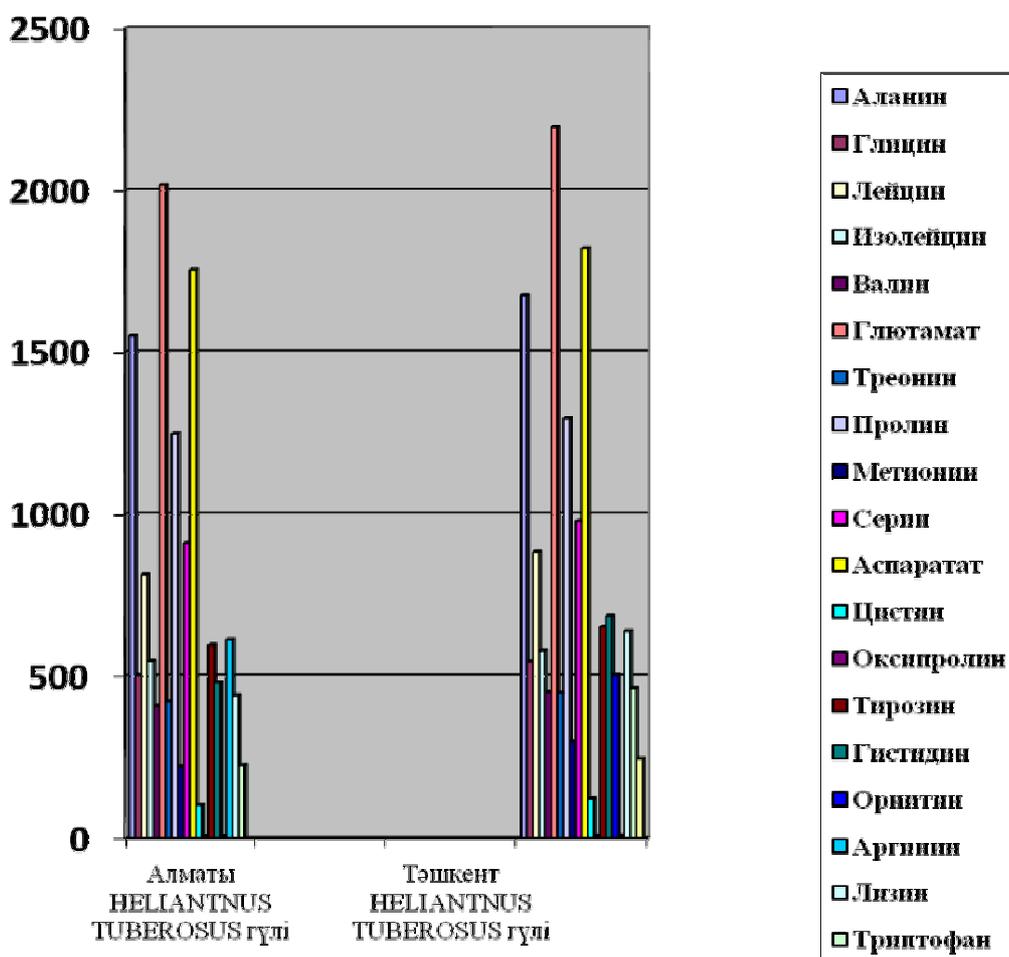


1-сурет – Алматы HELIANTNUS TUBEROSUS гүлінің құрамындағы аминқышқылдарының хроматограммасы (мг/100г)



2-сурет – Ташкент HELIANTHUS TUBEROSUS гүлінің құрамындағы аминқышқылдарының хроматограммасы (мг/100г)

1-кестедегі мәліметтерде көрсетілгендей, HELIANTNUS TUBEROSUS гүлінің аминқышқылдарына бай екендігі анықталды. Өсімдіктің құрамында аминқышқылдарының 20 түрі де кездесетіндігі анықталды. Алматы және Ташкент HELIANTNUS TUBEROSUS гүлдеріндегі аминқышқылдарының мөлшерін салыстырғанда, Алматы HELIANTNUS TUBEROSUS гүлінде глютамат – 2015 мг/100кг болса, ал Ташкент HELIANTNUS TUBEROSUS гүлінде глютамат – 2194 мг/100кг, демек Ташкент HELIANTNUS TUBEROSUS гүлінде мөлшері жоғары. Алматы HELIANTNUS TUBEROSUS гүлінде пролин – 1248 мг/100кг болса, ал Ташкент HELIANTNUS TUBEROSUS гүлінде пролин – 1295 мг/100кг, онда Ташкент HELIANTNUS TUBEROSUS гүлінде мөлшері жоғары. Кестедегі мәліметте көрсетілгендей, HELIANTNUS TUBEROSUS гүлі глютамат, аспаратат, аланин, пролин, аргинин, лейцин, серин, изолейцин, тирозин, лизин, глицин аминқышқылдарының мол қоры болып табылады. Ал цистин, оксипролин, орнитиннің басқа аминқышқылдарына қарағанда мөлшері аз.



1-диаграмма – HELIANTNUS TUBEROSUS гүлінің құрамындағы аминқышқылдарының мөлшері

Зерттеу жұмыстарын қорытындылай келе, HELIANTNUS TUBEROSUS гүлінде 20 түрлі аминқышқылдары бар екені анықталды. HELIANTNUS TUBEROSUS гүліндегі биологиялық белсенді заттардың бірі аминқышқылдарын анықтау арқылы топинамбур өсімдігінің тиімді өсімдік шикізат көздерінің бірі екеніне көз жеткіземіз: HELIANTNUS TUBEROSUS гүліндегі биологиялық белсенді зат аминқышқылдарының адам ағзасында алатын орны ерекше. Мысалы, аминқышқылдарының ішінде ең алғаш өндірілген — *глютамин*. Глютамин қышқылы тамақ өнеркәсібінде азық-түлікке қосылады, оның сапасын жақсартады. Глютамин қышқылын медицинада жүйке ауруларды емдеуге де қолданады.

Белок молекуласындағы маңызды аминқышқылдарының бірі аргининнің әсерімен ағзадағы кальций алмасуы үшін жауап беретін қалқаншамаңы бездерінің қызметі жақсарады. Аргинин

ісіктердің, соның ішінде қатерлі ісіктердің өсуін баяулатады. Бүйректегі азоттық алмасудың қалдық заттарын шығарып тазарту қызметін арттыруда да қолданылады [5].

#### ӘДЕБИЕТ

- 1 Налеев О. Н., Каржаубаев Е.К. Топинамбур // Алматы. 2006. С.219 .
- 2 Прокопенко Л.С., Юрченко Х.Ф. Топинамбур и тописолнечник – проблемы возделывания и использования // III Всесоюзной научно-производственной конф. – Одесса, 1991. С.58.
- 3 Г.Ж.Уәлиханова. Әсімдік биотехнологиясы // Алматы: Дәуір, 2009. Б.336.
- 4 Институт биологии и биотехнологии растений НЦБ МОН РК. Институт ботаники и фитоинтродукции МОН РК. Казахский национальный университет им. Аль-Фараби МОН РК. Исследовательский центр использования природных продуктов, USDA-ARS, университет, Миссисипи, США. Введение в фитохимические исследования и выявление биологической активности веществ растений. Алматы, 2008. С.68
- 5 Дроздова И.Л. Аминокислотный и минеральный состав листьев лопуха // Фармация. 2004. №3. С.89.

#### REFERENCES

- 1 Naleev O.N., Karzhaubaev E.K. *Topinambur. Almaty*, 2006, 219 (in Russ).
- 2 Prokopenko L.S., Urchenko H.F. *III Vsesouznoynauchno-proizvodstvennoykonf.* Odessa, 1991, 58 (in Russ).
- 3 Ualihanova G.Zh. *Osindikbiotekhnologyasi. 2-th toliktirilganbasilim. ZhShS «Dauir»*, Almaty, 2009, 336 (in Kaz).
- 4 Institutbiologybiotechnology rasteny NZB MON RK, Kazahsky nazionalny universitetim. Al-Farabi MON RK, Issledovatelsky zentr ispolzovanye prirodnyh prodyknov, USDA-ARS, universitet, Missisipi, SChA. *Vvedenye v fitohimicheskye issledjvanye I vyevlenye biologicheskoy aktivnosti veshstv rasteny. Almaty*, 2008, 68 (in Russ).
- 5 Drozdova I.L. *Farmazia*. 2004, 3, 89 (in Russ).

#### Резюме

*А. Наймангазы, Г.Е. Азимбаева, Б.М. Бутин*

(КазГосЖенПУ)

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА ЦВЕТОВ HELIANTHUS TUBEROSUS МЕТОДОМ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Определен аминокислотный состав цветков HELIANTHUS TUBEROSUS из Ташкентской и Алматинской области. В результате исследований определено, что в цветке HELIANTHUS TUBEROSUS 20 аминокислот. Большое содержание аминокислот: глутамата, аспаратата, аланина, пролина, аргинина, лейцина, серина, изолейцина, тирозина, лизина, глицина.

**Ключевые слова:** аминокислоты, биологически активные вещества, топинамбур, helianthus tuberosus.

#### Summary

*A. Naymangazy, G.E. Azimbaeva, B.M. Butin*

(Kazakh state female pedagogical university)

#### DETERMINATION OF THE AMINO ACID COMPOSITION OF COLORS HELIANTHUS TUBEROSUS BY GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY

The article defined amino acid composition of flowers HELIANTHUS TUBEROSUS of Tashkent and Almaty region. The studies determined that the flower HELIANTHUS TUBEROSUS 20 amino acids. The high content of amino acids glutamate asparatata, alanine, proline, arginine, leucine, serine, isoleucine, tyrosine, lysine, glycine, in its composition

**Keywords:** amino acids, biological active agents, topinambur, helianthus tuberosus.

*Поступила 22.01.2013 г.*

Б.К. КАСЕНОВ,<sup>1</sup> А.Ж. АБИЛЬДАЕВА,<sup>1</sup> Ш.Б. КАСЕНОВА,<sup>1</sup>  
Б.Б. РАХИМОВА,<sup>2</sup> Ж.И. САГИНТАЕВА,<sup>1</sup> С.М. АДЕКЕНОВ<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда,  
<sup>2</sup>АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», г. Караганда)

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЯДА ФЛАВОНОИДОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### Аннотация

Приближенными методами оценены значения стандартной энтальпии сгорания ряда флавоноидов и их производных, и вычислены их теплоты плавления. С использованием полученных данных рассчитаны стандартные энтальпии образования данных соединений.

**Ключевые слова:** флавоноиды, производные флавоноидов, энтальпия, термодинамика, цикл гесса.

**Кілт сөздер:** флавоноидтар, флавоноидтар туындылары, энтальпия, термодинамика, гесс циклі.

**Keywords:** flavonoids, derivatives of flavonoids, enthalpy, thermodynamics, cycle hess.

В фармакологии и фармацевтике особый интерес представляют фенольные соединения, в частности, флавоноиды, обладающие широким спектром биологической активности [1].

Следует отметить, что природные источники не могут полностью удовлетворить потребности современной фармацевтической промышленности. Поэтому наряду с поисками перспективных природных физиологически активных веществ, разработка методов их направленного синтеза является задачей актуальной как в теоретическом, так и в практическом плане. Для этого необходимо знание энергетических характеристик химических соединений в зависимости от состава, структуры, что требует постановки задачи по экспериментальным и теоретическим исследованиям в области термохимии и термодинамики природных соединений. В работе [2] нами впервые были рассчитаны термодинамические характеристики некоторых биологически активных соединений – терпеноидов, алкалоидов, флавоноидов и их производных.

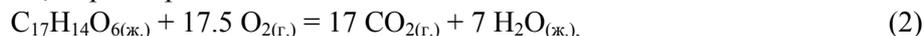
Данная работа является продолжением [2] и ее цель - расчет термодинамических свойств ряда флавоноидов и их производных, такие как теплоты сгорания, плавления и образования.

Энтальпии сгорания исследуемых флавоноидов и их производных в жидком состоянии с одинаковыми брутто – формулами ( $C_{17}H_{14}O_6$ ,  $C_{17}H_{14}O_7$ ,  $C_{17}H_{14}O_8$ ,  $C_{18}H_{16}O_7$  и  $C_{18}H_{16}O_8$ ), но с изменениями в структуре оценены по методам Караша и Фроста [3]. В таблице приведены усредненные значения энтальпии сгорания флавоноидов ( $-\Delta H_{гор}^0$ ), рассчитанные указанными способами.

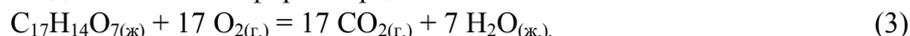
Далее, по циклу Гесса вычислили стандартные энтальпии образования 7', 4' – диметилового эфира апигенина:



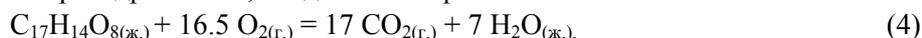
велутина, пектолинаригенина, цирсимаритина:



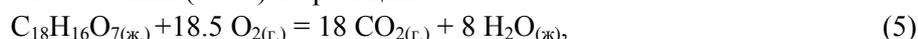
эупалитина, яцеозидина, 3, 3' – диметилового эфира кверцетина:



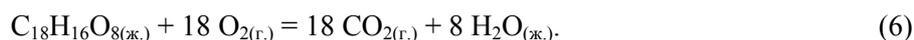
аксиларина, эупатолитина, 3,5 – диметилового эфира мирицетина, 5,7,2',4'-тетрагидроксид – 6,5' – диметоксифлавона, 5,7,3',4'-тетрагидроксид – 6,5' – диметоксифлавона:



пендулетина, эупатилина, 3,7,3'-триметилового эфира кверцетина, 3,5-дигидрокси-6,7,8-триметоксифлавона в жидком состоянии (табл.) по реакции:



а также аркапиллина, судачинина, 5,7,4'-тригидрокси-6,3',5'-триметоксифлавона, 5,7,3'-тригидрокси-6,4',5'-триметоксифлавона, 5,3',4'-тригидрокси-6,7,5'-триметоксифлавона:



Необходимые значения для расчета энтальпии образования исследуемых соединений  $\Delta H^0(298.15) CO_{2(г.)}$  и  $H_2O_{(ж.)}$  заимствованы из справочника [4].

Таблица – Термодинамические характеристики флавоноидов и их производных

№	Соединение	- $\Delta H^0_{гор.}$ , кДж/моль	$\Delta H^0_{пл.}$ , кДж/моль	- $\Delta_f H^0(298.15)$ , кДж/моль	
				жид.	тверд.
1	2	3	4	5	6
1	Аксилярин	8325	131.3	371.3	502.6
2	Аркапиллин	9049	174.6	326.6	501.2
3	Велутин	8528	108.3	168.4	276.6
4	Пектолинаругенин	8528	103.7	168.4	272.1
5	Пендулегин	9107	136.8	269.1	405.9
6	Судачинин	9049	147.4	326.6	474.0
7	Эупалитин	8427	135.9	269.4	405.3
1	2	3	4	5	6
8	Эупатолидин	8325	152.3	371.3	523.6
9	Эупатилин	9107	139.0	269.1	408.1
10	Цирсимаритин	8528	114.0	168.4	282.4
11	Яцеозидин	8427	121.8	269.4	391.2
12	3,5-дигидрокси-6,7,8-триметоксифлаво	9107	135.6	269.1	404.7
13	5,3',4'-тригидрокси- 6,7,5'-триметоксифлаво	9049	156.3	326.6	482.9
14	3',7,3'- триметилловый эфир кверцетина	9107	135.7	269.1	404.8
15	5,7,3'-тригидрокси-6,4',5'-триметоксифлаво	9049	157.5	326.6	484.1
16	5,7,4'-тригидрокси-6,3,5'-триметоксифлаво	9049	140.4	326.6	467.1
17	3,3'-диметилловый эфир кверцетина	8427	121.0	269.4	390.4
18	3,5' – диметилловый эфир мирицетина	8325	147.8	371.3	519.1
19	7,4'- диметилловый эфир апигенина	8630	84.6	66.4	151.0
20	5,7,2',4'-тетрагидрокси-6,5'-диметоксифлаво	8325	155.2	371.3	526.5
21	5,7,3',4'-тетрагидрокси-6,5'-диметоксифлаво	8325	148.4	371.3	519.7

Так как флавоноиды и их производные при стандартной температуре (298.15 К) находятся в кристаллической форме, предстояло оценить их стандартную энтальпию образования в твердом состоянии. Для этого сначала проведена оценка их  $\Delta H^0_{пл.}$  по уравнению Гамбилла [5]:

$$\Delta H^0_{пл.} / T_{пл.} = 20.72 \cdot 10^{0.00324 \cdot M}, \quad (7)$$

где М – молекулярный вес соединения,  $T_{пл.}$  – температура плавления соединения.  $T_{пл.}$  соединений заимствованы из [6]. Полученные результаты по  $\Delta H^0_{пл.}$  флавоноидов и их производных приведены в таблице.

Далее по уравнению:

$$\Delta_f H^0(298.15) C_a H_b O_c(тв.) = \Delta_f H^0(298.15) C_a H_b O_c(ж.) - \Delta H^0_{пл.} \quad (8)$$

вычислены стандартные энтальпии образования исследуемых флавоноидов в твердом состоянии (табл.).

Таким образом, впервые были рассчитаны термодинамические свойства ряда флавоноидов и их производных, которые представляют интерес для физической химии биологически активных веществ, а также для направленного синтеза и физико – химического моделирования процессов с их участием.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Максютин Н.П., Литвиненко В.И.//Фенольные соединения и их биологические функции. М.: Наука. 1968. С.7-26.
- 2 Касенов Б.К., Тухметова Ж.К., Касенова Ш.Б., Абильдаева А.Ж., Адекенов С.М.//Журнал прикладной химии. 2004. Т.77. №3. С.514-516.
- 3 Казанская А.С., Скобло В.А. Расчеты химических равновесий. М.: Высшая школа, 1974. 288с.
- 4 Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ: Справочник. Л.: Химия, 1977. 329с.
- 5 Викторов В.В. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. М.: Химия, 1977. 360с.
- 6 Прибыткова Л.Н., Адекенов С.М. Флавоноиды растений рода Artemisia. Алматы: Гылым, 1999. 180с.

## REFERENCES

- 1 Maksytina N.P., Litvinenko V.I. *M.: Nauka*. **1968**, 7-26 (in Russ.).
- 2 Kasenov B.K., Tuhmetova Zh.K., Kasenova Sh.B., Abildaeva A.Zh., Adekenov S.M. *J prikladnoi khimii*. **2004**, 77, 3, 514-516 (in Russ.).
- 3 Kazanskaya A.S., Skoblo V.A. *M.: Visshay shkola*, **1974**, 288 (in Russ.).
- 4 Rybin V.A., Ostroumov M.A., Svit T.F. *Termodinamicheskie svoystva veshstv: Spravochnik. L.: Khimii*, **1977**, 329 (in Russ.).
- 5 Viktorov V.V. *M.: Khimii*, **1977**, 360 (in Russ.).
- 6 Pribitkov L.N., Adekenov S.M. *Almaty: Gilim*, **1999**, 180 (in Russ.).

## Резюме

*Б.Қ. Қасенов, Ә.Ж. Әбілдаева, Ш.Б. Қасенова,  
Б.Б. Рахимова, Ж.И. Сағынтаева, С.М. Әдекенов*

(Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды қ,  
2 «Фитохимия» Халықаралық ғылыми-өндірістік холдингі» АҚ, Қарағанды қ.)

ҮМІТТИ БИОЛОГИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ ҚОСЫЛЫСТАР –  
БІРҚАТАР ФЛАВОНОИДТАРДЫҢ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Мақалада 20-дан астам флавоноидтар мен олардың туындылары аксиларин, аркапиллин, велутин, пектолинаригенин, пендулетин, судачинин, эупалитин, эупатолитин, эупатилин, цирсимаритин, ясеозидин, 3,5-дигидрокси-6,7,8-үшметоксифлавоны, 5,3',4'-үшгидрокси-6,7,5'-үшметоксифлавоны, 3',7,3'-кверцетиннің үшметилді эфирі, 5,7,3'-үшгидрокси-6,4',5'-үшметоксифлавоны, 5,7,4'-үшгидрокси-6,3,5'-үшметоксифлавоны, 3,3'-кверцетиннің диметилді эфирі, 3,5' – мирицетин диметил эфирі, 7,4'-апигениннің диметилді эфирі, 5,7,2',4'-тетрагидрокси-6,5'-диметоксифлавоны, 5,7,3',4'-тетрагидрокси-6,5'-диметоксифлавонының термодинамикалық қасиеттерін есептеу нәтижелері келтірілген.

Зерттеу нәтижелері биологиялық белсенді заттардың (ББЗ) физикалық химиясына, қосылыстардың іргелі мәліметтері - термодинамикалық және термохимиялық тұрақтылар банкіне, сол сияқты берілген қасиеттері бар (ББЗ) бағытты синтезіне елеулі үлес қосады.

**Кілт сөздер:** флавоноидтар, флавоноидтар туындылары, энтальпия, термодинамика, гесс циклі.

## Summary

*B.K. Kasenov, A.ZH. Abildaeva, SH.B. Kassenova,  
B.B. Rahimova, ZH.I. Sagintaeva, S.M. Adekenov*

(Chemical and metallurgical institute of. Z.Abisheva, Karaganda,  
JSC International Research and Production Holding Fitokhimiya, Karaganda)

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF A ROW FLAVONOIDS –  
PERSPECTIVE BIOLOGICALLY ACTIVE CONNECTIONS

Results of calculations of thermodynamic properties are given in article (an enthalpy of combustion, melting and education) more than 20 flavonoids and their derivatives of: aksilarin, arkapillin, velutin, pektolarigenin, penduletin, sudachinin, eupalitin, eupatolin, eupatilin, sirkimaritin, yaseozidin, 3,5-digidroksi-6,7,8-trimetoksiflavona, 5,3',4'-trigidroksi-6,7,5'-trimetoksiflavon, 3',7,3' -trimetil ether kversetin, 5,7,3' -trigidroksi-6,4',5'-trimetoksiflavon, 5,7,4'-trigidroksi-6,3,5'-trimetoksiflavon, 3,3'-dimetil ether kversetin, 3,5' – dimetil ether mirisitin, 7,4' -dimetil ether apigenin, 5,7,2', 4' -tetragidroksi-6,5' -dimetoksiflavon, 5,7,3', 4' -tetragidroksi-6,5' -dimetoksiflavon.

Results of researches are of interest to physical chemistry of the biologically active agents (BAC), banks of fundamental these thermochemical and thermodynamic constants of connections, and also to the directed synthesis of BAC with the set properties.

**Keywords:** flavonoids, derivatives of flavonoids, enthalpy, thermodynamics, cycle hess.

Поступила 13.01.2013 г.

<sup>1</sup>Б.К. КУСПАНОВА, <sup>2</sup>Р. НАСИРОВ

(<sup>1</sup>Атырауский институт нефти и газа

<sup>2</sup>Атырауский государственный университет им. Х. Досмухамедова)

## ИОННЫЕ ПАРЫ АНИОН-РАДИКАЛОВ П-НИТРОХЛОРБЕНЗОЛА

### Аннотация

Методом ЭПР было установлено, что анион-радикалы пара-нитрохлорбензола наблюдаются явления альтернирования ширины линий сверхтонких компонентов от катиона калия.

**Ключевые слова:** Ионы, пары, анион-радикалы, нитрохлорбензол, спектр, протон, компоненты, электрон, ядро.

**Кілт сөздер:** ион, жұп, анион-радикал, нитрохлорбензол, спектр, протон, компонент, электрон, ядро.

**Keywords:** Ions, steam, anion-radikal, nitrochlorbenzol spectrum, proton, components, electron, kernel.

Исследуя спектр ЭПР натриевого кетила бензофенона, Адам и Вейссман [1] обнаружили, что в спектре каждая протонная компонента сверхтонкой структуры дополнительно расщепляется за счет взаимодействия неспаренного электрона с ядром <sup>32</sup>Na, имеющим спин  $I_{Na} = 3/2$ . Этот результат явился первым физическим доказательством существования ионных пар. Позднее Асертон и Вейссман [2] обнаружили, что в спектре натрий нафталина наряду с линиями сверхтонкого взаимодействия с катионом наблюдаются нерасщепленные линии, которые были признаком свободных ионов  $C_{10}H_8^{\cdot-}$ . Однако излучение электропроводности этих растворов показало [3,4], что концентрация свободных ионов слишком мала, чтобы объяснить наблюдаемую интенсивность линий в спектре. Поэтому нерасщепленные линии были отнесены к ионным парам, разделенным молекулами растворителя.

Кондуктометрические изменения Шварца [5], Петрова и Шатенштейна [4] подтвердили высокую степень ассоциации ионов в эфирных растворах. По их данным константы диссоциации имеют значения порядка  $10^{-6} - 10^{-8}$  моль/л.

При образовании ионных пар имеет место перекрывание молекулярной орбитали неспаренного  $\pi$ -электрона в анион-радикале и орбиталей противоиона, в результате спиновая плотность неспаренного электрона передается на вакантную s-орбиталь катиона щелочного металла. Появление незначительной спиновой плотности на ядре катиона щелочного металла приводит к появлению малых констант СТВ  $a_M$  [6]. В соответствии с такой зависимостью спиновую заселенность на катионе можно рассчитать по уравнению

$$a_M = Q_M \rho_M,$$

где  $M = {}^6Li, {}^7Li, {}^{23}Na, {}^{39}K$ . Для коэффициента пропорциональности  $Q_M$  используются значения  $a_M$ , измеренные из спектров ЭПР атомов соответствующих металлов [7].

Изучение межмолекулярных обменных реакций показало, что большое различие в реакционной способности ионных пар и свободных анион-радикалов позволяет спектроскопически различать эти частицы. Чанг и Джонсон [8] обнаружили, что в ДМЭ и ТГФ при высоких концентрациях нафталина спектр ЭПР АР нафталина выглядит в виде двух налагающихся синглетов: узкого (1 Гс) и широкого (13-15 Гс). Эти сигналы были отнесены соответственно к свободным ионам и ионным парам.

Для правильного описания этих сигналов и сопоставления с соответствующими частицами необходимо сравнивать концентрации этих частиц с вычисленными концентрациями на основе констант диссоциации, измеренными кондуктометрическим способом. Солодовников и Насиров [9] изучили зависимость концентрации парамагнитных частиц, отвечающих узкому сигналу, от концентрации частиц, отвечающих широкому сигналу.

Определяя концентрацию свободных анион-радикалов и ионных пар по интенсивности соответствующих сигналов ЭПР, вычислили константы диссоциации ( $K_{дисс}$ ) аддуктов. Представлены константы диссоциации калий-нафталина и энергии активации обмена между

ионными парами и нафталином  $E_{акт}^{(2)}$  в тетрагидрофуране, 1,2-диметоксиэтаноле и их смесях. Вычисленные константы примерно на порядок меньше констант диссоциации полученных при помощи измерения электропроводности [3,4]. Однако, учитывая большие ошибки заложенные в обоих методах определения констант диссоциации, такое различие вполне допустимо.

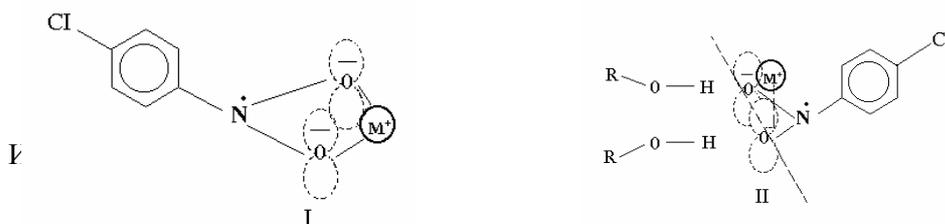
Наибольший вклад в развитии нового подхода к изучению реакционной способности слабых электролитов, несомненно, принадлежит Шварцу [5]. В его монографии "Анионная полимеризация" собран большой экспериментальный материал по строению и термодинамике ионных пар, приведены классические кинетические опыты по анионной полимеризации виниловых мономеров, показывающие исключительную прогрессивность этой концепции. Ими не только показано, что ионные пары существуют в виде индивидуальных химических образований, но и показано, что они, в зависимости от строения, обладают различной реакционной способностью.

Исследование спектра ЭПР АР п-нитрохлорбензола показывает возможность изучения динамики ионных пар. Анион радикалы получали двумя способами: в спирте – за счет фотопереноса электрона с соответствующего алкоголята, в эфирах – восстановлением щелочными металлами.

Спектр ЭПР характеризуется взаимодействием неспаренного электрона с ядрами  $^{14}\text{N}$ ,  $^1\text{H}$  и  $^{39}\text{K}$  [10]. Как видно из рис. 1, сверхтонкая структура спектра ЭПР АР паранитрохлорбензола состоит из  $3 \times 3 \times 3 \times 4 = 108$  линий, что может быть объяснено взаимодействием неспаренного электрона с ядрами азота ( $I = 1$ ),  $a_{\text{N}} = 9,95$  Гс, двумя парами эквивалентных ортопротонов ( $I = 1/2$ ),  $a_{\text{H}} = 3,60$  Гс и двумя метапротонов  $a_{\text{H}} = 120$  Гс. При температуре  $30^\circ\text{C}$  спектре ЭПР от калия ( $I = 3/2$ ) каждая линия расщепляется на 4 линии (рис-1А).

В спектре АР п-нитрохлорбензола в метаноле и этаноле наблюдается явление альтернирования ширины линий сверхтонких компонент от катиона калия. При более высоких температурах ( $0-30^\circ$ ) в спектре отчетливо видны четыре компонента СТС от ядра калия (рис. 1А). Понижение температуры приводит к уширению крайних компонент квадруплета и превращению его в дублет (рис. 1Б). Изменения полностью обратимы. Это означает, что изменения в спектрах не связаны с химическими превращениями.

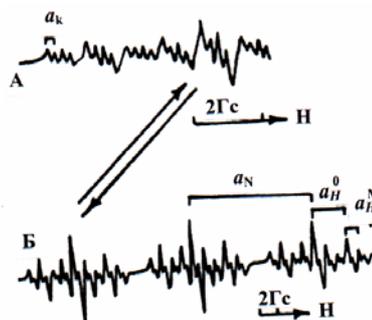
Причина такого альтернирования, как принято считать, состоит в переходах между двумя типами ионных пар с различными величинами расщепления на катионах металла. Для ионных пар АР, содержащих функциональные группы в спиртах, имеется представление [11], что такой переход состоит в перемещении катиона из плоскости молекулы (I) в область, расположенную над функциональной группой (II).



а связывают с вытеснением его протонами спирта. Замедление такого процесса при понижении температуры приводит к уширению крайних компонент. Частоты переходов, определяемые из таких уширений, лежат обычно в пределах  $10^7 - 10^8 \text{ c}^{-1}$ .

Рисунок 1 – Расщепление от катиона калия ( $I=3/2$ ) в спекте ЭПР анион-радикала  $\text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \cdot \text{K}^+$  в этаноле:

А – при  $+30^\circ$ ; Б – при  $-10^\circ$



#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Adam F.O., Weissman S.I. J.Am.Chem.Soc., 80, 1518. 1958.
- 2 Atherton N.M., Weissman S.I. J.Amer. Soc., 83, 1330. 1961.
- 3 Nicholls D., Sutphen C and Szwarz M. J.Phys. Chem., 72, 1021. 1968.
- 4 Петров Э.С., Белоусова М.И., Шатенштейн А.И. Реакционная способность органических соединений. 3. 316. 1965.
- 5 Шварц М. Анионная полимеризация, (пер. с англ.) М. Изд. Мир.. 669с. 1971
- 6 Герсон Ф. Спектроскопия ЭПР высокого разрешения (пер.с. англ.) М.: Изд. Мир. 1973. 215с.
- 7 Jones R., Howard J.A., Joly H.A., Edwards P.P., Sinqer R.J. Magnetic resonance in chemistry. 33, 106. 1995.
- 8 Chang R., Johnson S. J.Amer. Chem.Soc., 88, 2338. 1966.
- 9 Солодовников С.П., Насиров Р. Изв.АН СССР, сер.хим., 2, 450. 1971.
- 10 Насиров Р., Солодовников С.П., Кабачник М.И.// Изв. АН СССР. сер.хим.8.1746. 1975
- 11 Nakamura K., Wohg B.F., and Hirota N.// J.Amer. Chem.Soc., 95. 6919. 1973.

#### REFERENCES

- 1 Adam F.O., Weissman S.I. J.Am.Chem.Soc., 80, 1518. 1958.
- 2 Atherton N.M., Weissman S.I. J.Amer. Soc., 83, 1330. 1961.
- 3 Nicholls D., Sutphen C and Szwarz M. J.Phys. Chem., 72, 1021. 1968.
- 4 Petrov E.S., Belousova M.I., Shatenshtein A.I. Reakcionnaya sposobnost organicheskikh soedinenii. 3. 316. 1965.
- 5 Shvarc M. Anionnaya polimerizacia (angl.) M.: Izd. Mir. 669s. 1971
- 6 Gerson F. Spektroskopija EPR bysokogo razresheniya (angl.) M.: Izd. Mir. 1973. 215 s.
- 7 Jones R., Howard J.A., Joly H.A., Edwards P.P., Sinqer R.J. Magnetic resonance in chemistry. 33, 106. 1995.
- 8 Chang R., Johnson S. J.Amer. Chem.Soc., 88, 2338. 1966.
- 9 Solodovnikov S.P., Nasirov R. // Izv. AN SSSS. Ser. Chim., 2, 450. 1971.
- 10 Nasirov R., Solodovnikov S.P., Kabachnik M.I. // Izv. AN SSSS. Ser. Chim..8.1746. 1975
- 11 Nakamura K., Wohg B.F., and Hirota N.// J.Amer. Chem.Soc., 95. 6919. 1973.

#### Резюме

*Б.К. Құспанова, Р. Насиров*

(<sup>1</sup>Атырау мұнай және газ институты;  
<sup>2</sup> Х. Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті, Атырау қ.)

#### П-НИТРОХЛОРБЕНЗОЛДЫҢ АНИОН-РАДИКАЛЫНЫҢ ИОНДЫҚ ЖҰБЫ

Электрондық парамагниттік резонанс әдісімен нитрохлорбензол жұбының анион-радикалының калий катионының өте жіңішке компоненті көлденең сызығымен алмасу құбылыстары байқалған.

**Кілт сөздер:** ион, жұп, анион-радикал, нитрохлорбензол, спектр, протон, компонент, электрон, ядро.

#### Summary

*B.K.Kuspanova, R.Nasirov*

(<sup>1</sup>Atyrau oil and gas institute; <sup>2</sup>Atyrau the state university of. H.Dosmukhamedova)

#### IONIC PAIRS OF ANION-RADIKAL P-NITROHLORBENZOL

It was set by the method of EPR, that anion-radikal para-nitrohlorbenzol is observed the phenomena of alternation of linewidth of tophin components from cation of potassium.

**Keywords:** Ions, steam, anion-radikal, nitrohlorbenzol spectrum, proton, components, electron, kernel.

*Поступила 03.12.2012 г.*

УДК 546.87:544.013:548.734

*М.М. МАТАЕВ, К.О. КИШИБАЕВ, А.Б. АЛИБАЕВА, М.Р. АБДРАЙМОВА,  
М.А. НУРБЕКОВА, Ж.Д. БАТЫРБЕКОВА, Е.Ж. МЕНЛИГАЗИЕВ*

(КазГосЖенПУ)

## СМЕШАННЫЕ ФЕРРИТЫ ВИСМУТА В СИСТЕМЕ $R_2O - Bi_2O_3 - CaO$

### Аннотация

Методом твердофазной реакции синтезирован смешанный феррит состава  $YbBiNaFeO_5$ . Проведены комплексные исследования, включающие термический анализ, порошковую рентгенографию, электронную микроскопию. Установлено, что синтезированная фаза кристаллизуется в кубической сингонии.

**Ключевые слова:** Смешанные, ферриты, висмут, система, электроника, полупроводник, материалы, заряд, задача, поиск, практика.

**Кілт сөздер:** Қоспалар, феррит, висмут, жүйе, электроника, шалаөткізгіш, материалдар, заряд, мақсат, ізденіс, тәжірибе.

**Keywords:** Mixed, ferrites, Bi, system, electronics, semiconductor, materials, charge, task, search, practice.

В современной электронике используются полупроводниковые материалы, функционирование которых обеспечивается зарядом электрона. Возрастающие требования к характеристикам приборов электроники ставят задачу поиска и внедрения в практику альтернативных материалов, работающих на неклассических принципах. Основой электроники будущего могут стать приборы спинтроники, в работе которых помимо заряда электрона участвует его спин.

Впервые о спинтронике заговорили после открытия эффекта гигантского магнетосопротивления, который обусловлен неодинаковым рассеянием на ферромагнитных примесях двух групп электронов, различающихся ориентацией спинов «верх» и «вниз». Для реализации этого отбора необходимо, чтобы средние длины свободного пробега существенно различались для электронов с направлениями спинов «верх» и «вниз». Такая ситуация реализуется в ферромагнитных материалах, в которых вследствие обменного расщепления  $3d$  – зоны возникают различия в плотности незанятых состояний электронов. На этом принципе основаны магниторезистивные приборы, реализующие эффекты гигантского и туннельного магнетосопротивления [1].

В данной работе изучены условия получения новых классов сложных смешанных ферритов висмута.

Новые поликристаллические сложные ферриты висмута синтезировали по керамической технологии. В качестве исходных компонентов использовали оксид висмута (III) марки («х.ч»), карбонат натрия («ос.ч»), оксид иттербия («ос.ч»), оксид железа (III) марки («х.ч»). Твердофазный синтез проводили на основании термических данных исходных компонентов и учитывали условия Таммана для керамических реакций. Предварительно отожженные в муфельной печи при температуре  $400^\circ\text{C}$  в течение одного часа стехиометрические рассчитанные смеси исходных компонентов тщательно перемешали и перетирали в агатовый ступке, помещали в алундовые тигли и отжигали в силитовой печи. Отжиг проводили в два этапа. Первый этап –  $600^\circ\text{C}$  в течение 48 часов, второй этап –  $800^\circ\text{C}$  в течение 20 часов.

Рентгеновскую съемку синтезированных фаз проводили на рентгеновском дифрактометре X'Pert MPD PRO (PANalytical), особенности морфологий поверхности керамики исследованы в контактном режиме на электронном микроскопе фирмы JEOL марка JED-2300. Микроструктура поликристаллической фазы  $2YbBiNaFeO_5$  представлены на рис. 1.

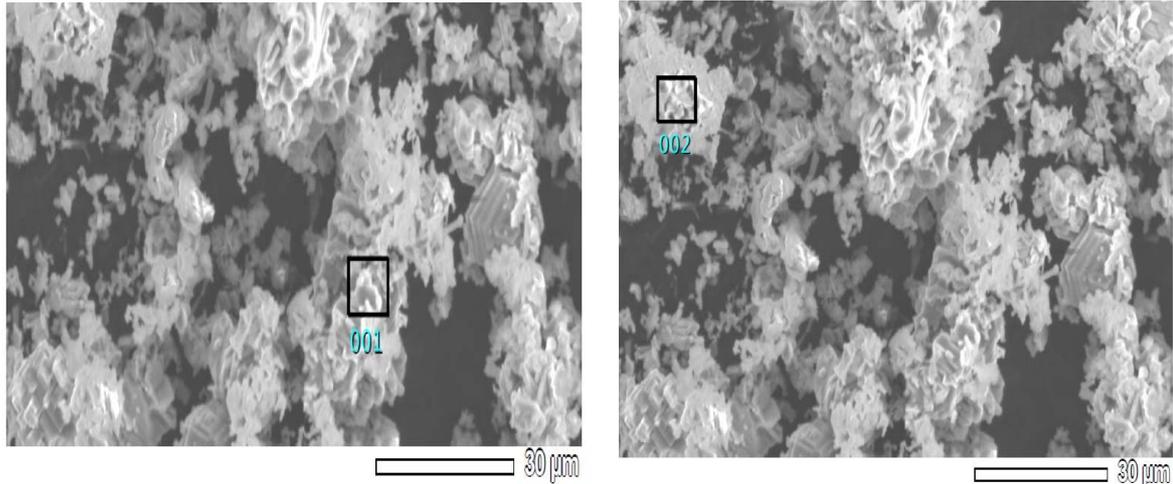


Рисунок 1 – Микродифракция структуры 2YbBiNaFeO<sub>5</sub>

На основании проведённых экспериментов выявлено и зафиксировано присутствие в электронно-микроскопических снимках сложных висмутитов различных морфологических структур. Проведена их условная классификация по морфологическим признакам, определены кристаллическая форма частиц, как пористые округлой формы образования.

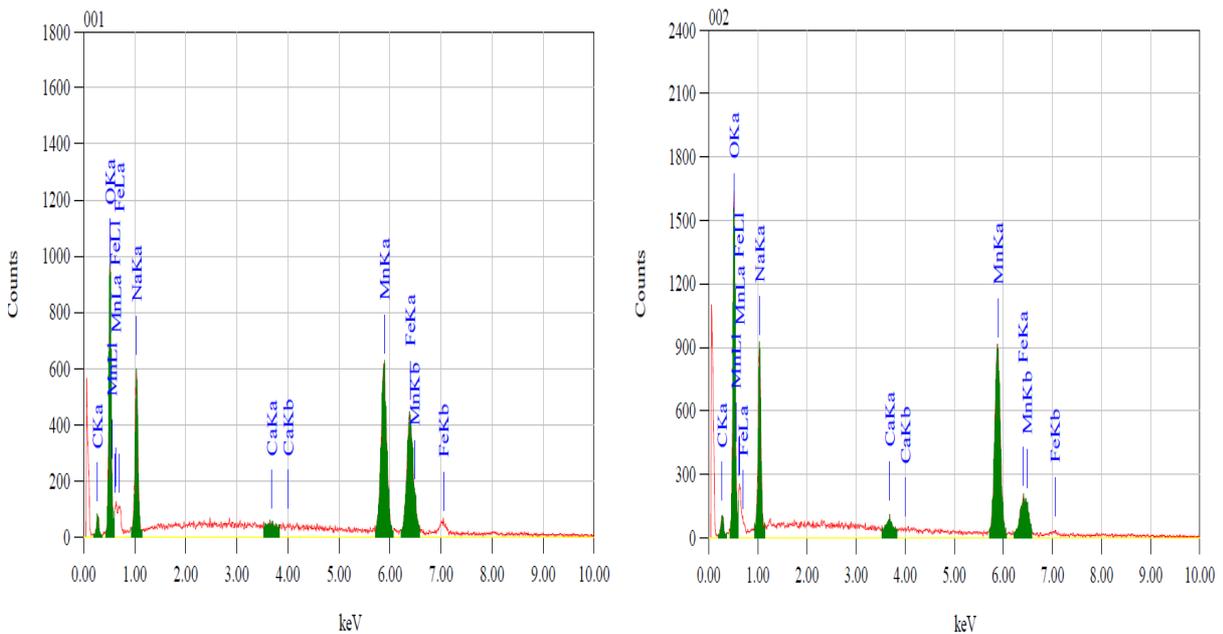


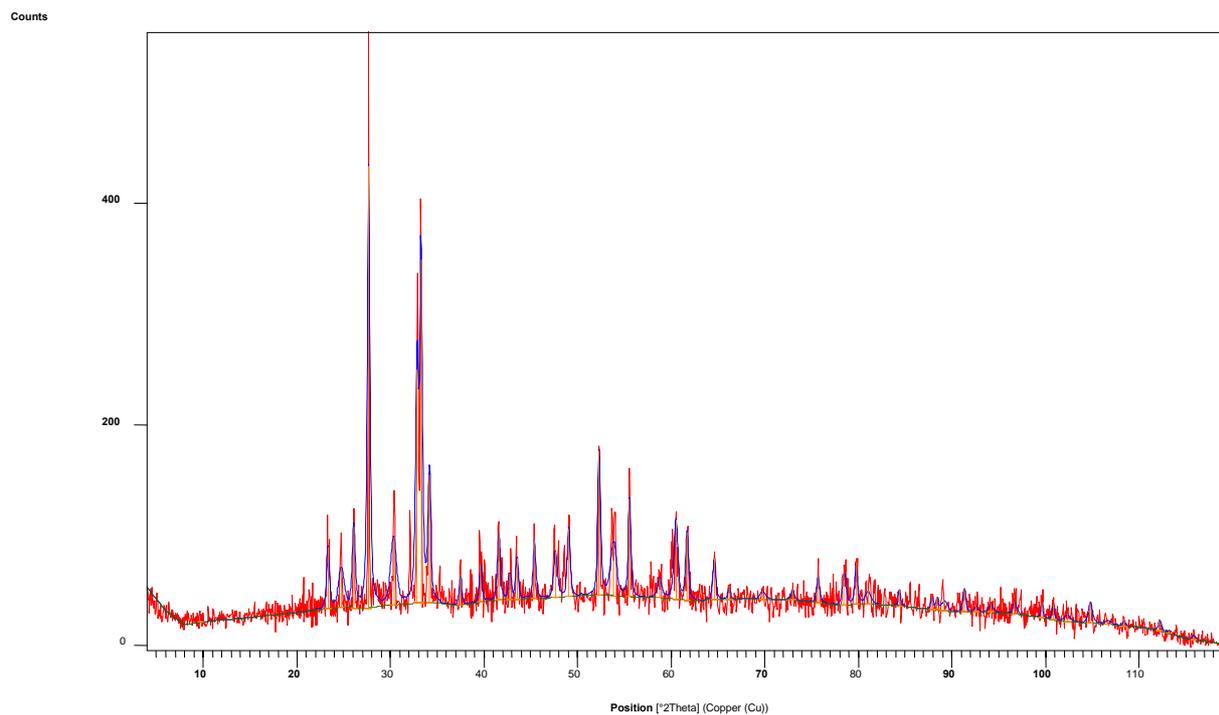
Рисунок 2 – Характеристические рентгеновские спектры 2YbBiNaFeO<sub>5</sub>

Характеристические рентгеновские спектры электронных переходов на внутренних уровнях атомов между соседними электронными орбитами по направлениям слоев [001] приведены на рис.2., количественные результаты – в таблице 1.

Таблица 1 – Количественные результаты

Элементы	кэВ	масса	ошибка	атом	Элементы	кэВ	масса	ошибка	атом
C	0,277	4,93	0,15	12,82	C	0,277	5,53	0,26	12,72
O	0,525	18,37	0,13	35,86	O	0,525	25,43	0,23	43,90
Na	1,041	10,11	0,19	13,73	Na	1,041	12,31	0,32	14,78
Yb	3,690	0,23	0,25	0,18	Yb	3,690	0,82	0,44	0,56
Bi	5,894	34,70	0,68	19,72	Bi	5,894	46,95	1,20	23,60
Fe	6,398	31,66	0,75	17,70	Fe	6,398	8,97	1,33	4,43

Таблица 1. Количественные результаты

Рисунок 3 – Рентгенограмма фазы  $2\text{YbBiNaFeO}_5$ Таблица 2 – Индексированные рентгенограммы порошка состава  $2\text{YbBiNaFeO}$ 

№	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	7,20080	12,282	0,1
2	2	0	0	5,09180	17,403	1,6
3	2	1	1	4,15740	21,355	2,6
4	2	2	0	3,60040	24,708	18,4
5	3	1	0	3,22030	27,679	100,0
6	2	2	2	2,93970	30,382	25,2
7	3	2	1	2,72160	32,882	65,3
8	4	0	0	2,54590	35,223	2,9
9	3	3	0	2,40030	37,437	4,7
10	0	2	4	2,27710	39,544	6,2
11	3	3	2	2,17110	41,562	9,9
12	4	2	2	2,07870	43,501	9,5
13	1	3	4	1,99720	45,373	13,6
14	5	2	1	1,85920	48,953	4,5
15	4	4	0	1,80020	50,668	0,1
16	0	3	5	1,74650	52,342	29,4
17	6	0	0	1,69720	53,984	14,8
18	5	3	2	1,65200	55,587	21,5
19	6	2	0	1,61020	57,160	0,3
20	5	4	1	1,557140	58,707	2,0
21	6	2	2	1,53520	60,233	1,9
22	6	3	1	1,50150	61,730	14,4
23	4	4	4	1,46990	63,209	1,3
24	3	4	5	1,44020	64,668	6,7
25	0	4	6	1,41220	66,112	1,4
26	7	2	1	1,38580	67,539	3,3
27	2	4	6	1,36080	68,952	1,4
28	0	3	7	1,33720	70,347	1,0

						Продолжение 2
29	6	5	1	1,29330	73,112	2,8
30	8	0	0	1,27290	74,480	0,3
31	1	4	7	1,25350	75,834	1,7
32	8	2	0	1,23490	77,185	0,7
33	3	5	6	1,21720	78,521	8,8
34	6	6	0	1,20010	79,862	8,2
35	1	3	8	1,18380	81,189	6,8
36	6	6	6	1,16810	82,515	0,3
37	2	5	7	1,15300	83,839	1,7
38	8	4	0	1,13860	85,147	0,6
39	9	1	0	1,12460	86,464	1,6
40	8	4	2	1,11110	87,780	2,4

Синтезированная фаза кристаллизуется в кубической объемно-центрированной решетке. Достоверность результатов подтверждает четные суммы индексов Миллера (hkl), а также удовлетворительные совпадения экспериментальных и теоретических значений обратных величин квадратов межплоскостных расстояний. При значении числа формульных единиц, равной 1, параметр элементарной ячейки  $a=10,81\text{Å}$ , что подтверждается удовлетворительным согласием величин рентгеновских ( $9,31\text{г/см}^3$ ) и пикнометрических ( $9,332\text{г/см}^3$ ) плотностей.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Morgunov R.B., Dmitriyev A.I. Nanostruktury ferromagnitnyh poluprovodnikov – budushee spintroniki // Ros. xim. zh. 2009,- m.I.III, - №2, s. 36-46.
- 2 Mataev M.M. Kyrdeli aralas ferritterdin zhylu syiymdylyktary // Ximicheskii zhurnal Kazahstana,-2008,-№2 - s. 288-291.
- 3 Mataev M.M., Abdaimova M.R. Kyrdeli ferritterdin tazhiribelik zhylu syiymdylyktary // Vesnik Kaz.Gos.ZhenPI,-2009,-№1 s.128-131.

#### REFERENCES

- 1 Morgunov R.B., Dmitriyev A.I. Nanostruktury ferromagnitnyh poluprovodnikov – budushee spintroniki // Ros. xim. zh. 2009,- m.I.III, - №2, s. 36-46.
- 2 Mataev M.M. Kyrdeli aralas ferritterdin zhylu syiymdylyktary // Ximicheskii zhurnal Kazahstana,-2008,-№2 - s. 288-291.
- 3 Mataev M.M., Abdaimova M.R. Kyrdeli ferritterdin tazhiribelik zhylu syiymdylyktary // Vesnik Kaz.Gos.ZhenPI,-2009,-№1 s.128-131.

#### Резюме

*М.М.Матаев, К.О.Кішібаев, А.Б.Әлібаева, М.Р.Абдрайымова,  
М.А. Нұрбекова, Ж.Д. Батырбекова, Е.Ж.Меңдіғазиев*

(Қазақ мемлекеттік қыздар педагогикалық университеті, Алматы қ.)

#### $R_2O - Bi_2O_3 - CaO$ ЖҮЙЕСІНДЕГІ ВИСМУТТЫҢ АРАЛАС ФЕРРИТТЕРІ

Қатты фазалық  $2YbBiNaFeO_5$  реакциясы әдісінен аралас ферриттің құрамы синтезделген. Құрамына термиялық талдау, ұнтақтық рентгенография, электрондық микроскопия кіретін кешенді зерттеу жүргізілді. Алынған фаза кубтық сингонияда кристалданатыны анықталған.

**Кілт сөздер:** Қоспалар, феррит, висмут, жүйе, электроника, шалаөткізгіш, материалдар, заряд, мақсат, ізденіс, тәжірибе.

#### Summary

*M.M. Mataev, K.O. Kishibayev, A.B. Alibayeva, M.R. Abdaimova,  
M.A. Nurbekova, Zh.D. Batirbekova, E.Zh. Menligaziyev*

(Kazakh state female pedagogical university)

#### MIXED BISMUTH FERRITE SYSTEM $R_2O - Bi_2O_3 - CaO$

Synthesized by solid state reaction of mixed ferrite  $2YbBiNaFeO_5$ . The comprehensive study, including thermal analysis, powder. Found that as a result of the phase crystallizes in a cubic system.

**Keywords:** Mixed, ferrites, Bi, system, electronics, semiconductor, materials, charge, task, search, practice.

Поступила 11.01.2013 г.

УДК 546.87:544.013:548.734

М.М.МАТАЕВ, К.О.КИШИБАЕВ, Н.С.ДАРКЕНБАЕВА, М.Р.АБДРАЙМОВА,  
М.А.НУРБЕКОВА, Ж.Д.БАТЫРБЕКОВА, Е.Ж.МЕҢЛІФАЗИЕВ

(КазГосЖенПУ)

## ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА СЛОЖНОГО ВИСМУТИТА

### Аннотация

Изучены возможности синтеза порошков сложного висмутита  $\text{CeSrBiO}$  и их рентгенографические характеристики.

**Ключевые слова:** фаза, состав, структура, сложный, висмутит, синтез, порошок, рентгенография.

**Кілт сөздер:** фаза, құрам, құрылым, күрделі, висмутит, синтез, ұнтақ, рентгенография.

**Keywords:** phase, composition, structure, difficult, bismuthite, synthesis, powder, sciagraphy.

Сегнетоэлектрические материалы находят широкое применение в разно-, акусто- и оптоэлектронике. На их основе создаются репрограммируемые запоминающие устройства, сохраняющие информацию после отключения питания. Для изготовления элементов памяти используют такие сегнетоэлектрические материалы, как  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  и  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ . Однако они обладают низкой временной стабильностью характеристик. Кроме того, цирконат, титанат свинца токсичен, что заставляет искать ему замену. Возникает необходимость разработки новых перспективных материалов, одним из которых являются сложные оксидные фазы висмута [1].

Традиционным методом получения порошков сложного висмутита является твердофазный синтез из карбонатов щелочноземельных элементов и оксидов редкоземельных металлов и висмута при высоких температурах. Несмотря на кажущуюся простоту керамической технологии, получение материалов высокого качества с воспроизводимыми свойствами представляют определенные трудности, поскольку при температуре синтеза реагенты находятся в твердом состоянии, затруднено равномерное легирование и требуется достаточное время для термообработки – несколько десятков часов, а также характеризуются высокой энергоемкостью процесса.

Цель настоящей работы – получение порошков сложного висмутита путем твердофазного синтеза. В качестве исходных компонентов использовали: оксид висмута марки («х.ч»), карбонат стронция («ос.ч»), оксид церия («ос.ч»). Твердофазный синтез проводили на основании термических данных исходных компонентов и учитывая условия Таммана и термодинамические расчеты для керамических реакций. Для синтеза использовали предварительно отожженные в муфельной печи алундовые тигли, химически нейтральные по отношению к реагентам и продуктам реакции. Термообработку проводили в воздушной атмосфере при температурах 600, 800, 1000°C, время отжига от 8 до 10 часов [2,3].

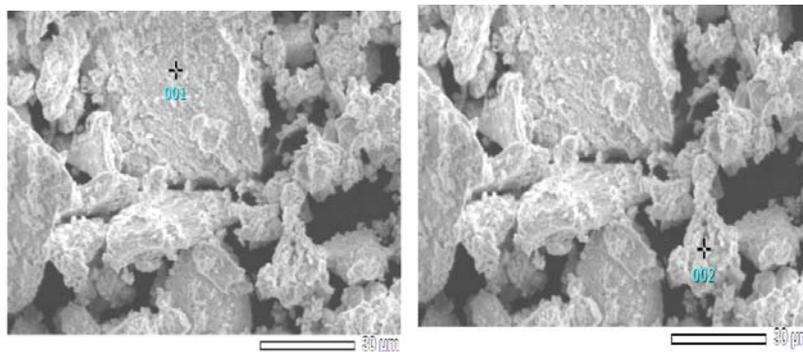


Рисунок 1 – Электронно-микроскопические снимки частиц состава  $\text{CeSrBiO}$

Полученные порошковые композиции исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием характеристического излучения  $\text{CuK}\alpha$  на рентгеновском дифрактометре X'Pert MPD PRO (PANalytical). Химический состав полученных порошков сложного висмутита исследовали методом электронно – зондового микроанализа, особенности морфологии поверхности спеков порошков проводили на электронном микроскопе фирмы JEOL марки JED-2300. Микроструктура поликристаллической фазы  $\text{CeSrBiO}$  представлены на рис.1.

Как следует из микрофотографий, наблюдается самая распространённая разновидность nano размерных частиц, ориентированно округлые, сферические и плоские кристаллиты, с различной степенью асимметрии, с четкими границами и рыхлыми, толстыми слоями.

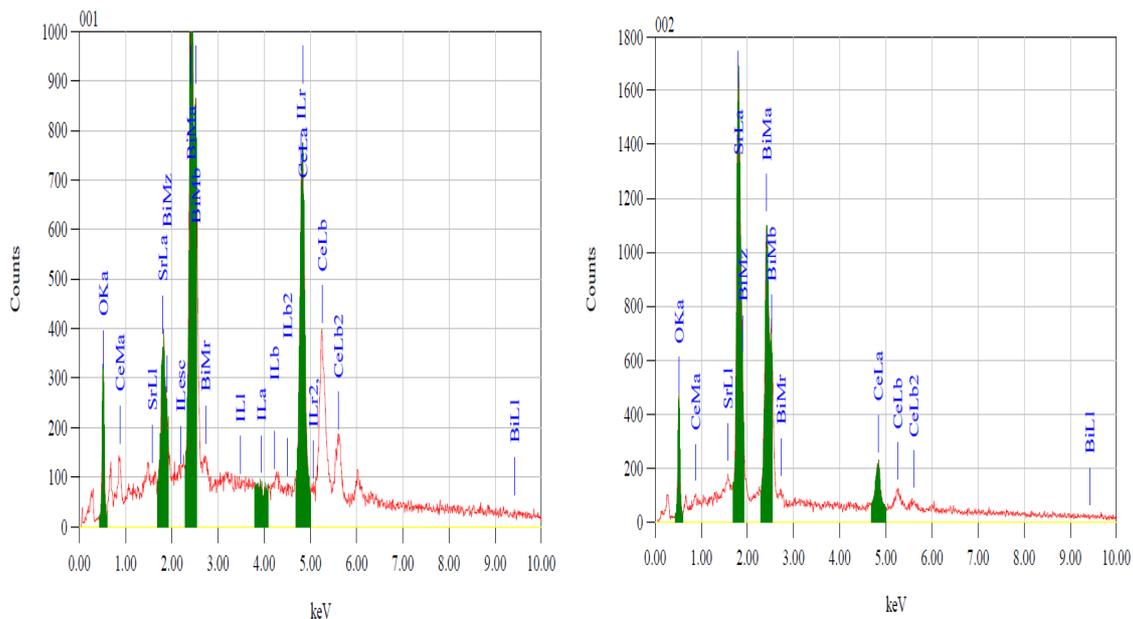


Рисунок 2 – Характеристические рентгеновские спектры  $\text{CeSrBiO}$

Характеристические рентгеновские спектры электронных переходов на внутренних уровнях атомов между соседними электронными орбитами по направлению слоев [001] приведены на рис.2, количественные результаты – в таблице 1.

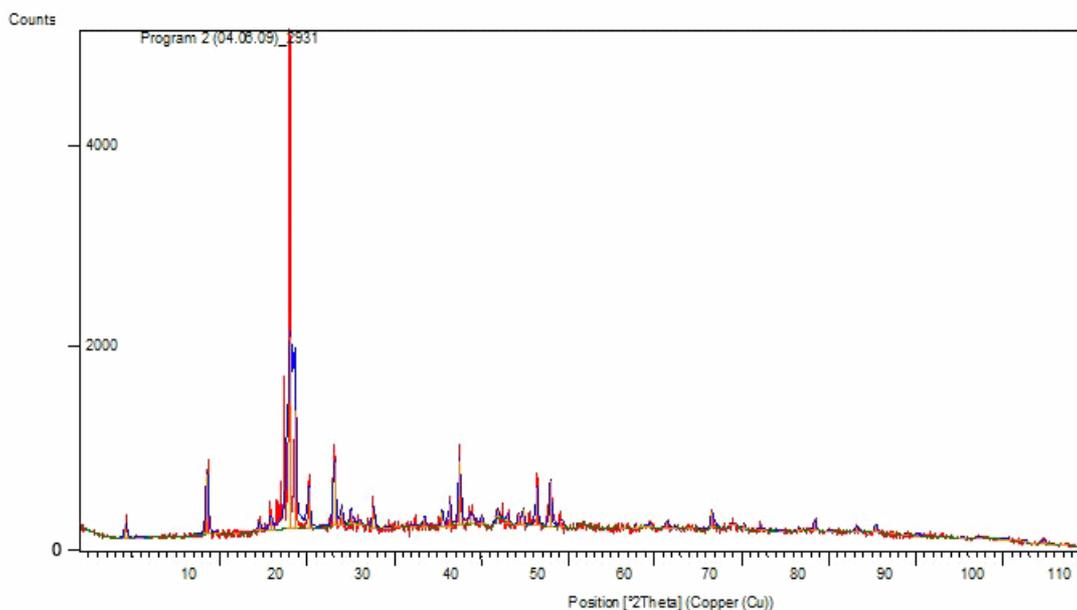


Рисунок 3 – Рентгенограмма фазы  $\text{CeSrBi}_2\text{O}_6$

Таблица 1 – Результаты количественного анализа

Элементы	кэВ	масса	ошибка	атом	Элементы	кэВ	масса	ошибка	атом
O	0,525	4,19	0,05	29,95	O	0,525	9,66	0,07	47,35
Sr	1,806	5,01	0,18	6,54	Sr	1,806	31,11	0,15	27,84
Ce	4,837	48,95	0,40	39,97	Ce	4,837	14,04	0,40	7,85
Bi	2,419	41,86	0,27	23,54	Bi	2,419	45,19	0,27	16,96

Таблица 2 – Индексированные рентгенограммы порошка состава  $\text{CeSrBi}_2\text{O}_6$ 

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	2	0	0	7,15100	12,368	23,3
2	1	0	1	6,74730	13,111	0,1
3	2	0	1	5,22480	16,956	0,1
4	2	1	0	4,67230	18,979	23,0
5	1	1	1	4,55400	19,477	0,2
6	3	0	1	4,04630	21,949	0,3
7	2	1	1	3,98770	22,276	0,1
8	1	0	2	3,69620	24,058	47,7
9	4	0	0	3,57550	24,882	0,2
10	3	1	1	3,38390	26,316	0,2
11	2	0	2	3,37360	26,398	0,1
12	1	1	2	3,17100	28,118	62,7
13	4	1	0	3,09380	28,835	100,0
14	0	2	0	3,08590	28,910	95,1
15	3	0	2	2,98400	29,920	13,3
16	4	1	1	2,86830	31,157	0,3
17	2	2	0	2,83330	31,552	8,6
18	3	1	2	2,68650	33,325	31,0
19	5	0	1	2,67930	33,417	18,7
20	1	0	3	2,51120	35,726	0,1
21	5	1	1	2,45380	36,591	0,4
22	2	0	3	2,40250	37,401	0,2
23	6	0	0	2,38360	37,709	0,8
24	1	2	2	2,36880	37,954	15,5
25	4	2	0	2,33610	38,506	0,7
26	1	1	3	2,32600	38,680	0,8
27	5	0	2	2,29100	39,295	10,7

Индексирование рентгенограммы порошка  $\text{CeSrBi}_2\text{O}_6$  проводили методом гомологии, искажением исходной структуры  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , фаза кристаллизуется в перовскитоподобной орторомбической решетке. При значении числа формульных единиц, равной 4, параметр элементарной ячейки  $a=14,3019\text{Å}$ ,  $b=6,1718\text{Å}$ ,  $c=7,6524\text{Å}$  что подтверждается удовлетворительным согласием величин рентгеновских ( $6,62\text{г/см}^3$ ) и пикнометрических ( $6,65\text{г/см}^3$ ) плотностей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Efimenko L.P., Polyakova I.G., Barishnikov V.G., Kovalchuk E.A., Afanasev V.P. Vozmozhnost polucheniya poroshkov titanata  $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  v rasplavah solei // zh. neorg.himii.2010.T.83(I). С. 3-9.
2. Mataev M.M., Mirzahmetova N.O., Orazimbetova A.N. Sintez i rentgenografiya slozhnogo vismutita // Izvestiya NAN RK.2011.T.6(390).С. 24-26.
3. Mataev M.M. Slozhnie vismutyti RZE i stronsiya // Vestnik KazNU им. Al-Farabi. 2002. №2. С.143-146.

#### REFERENCES

1. Efimenko L.P., Polyakova I.G., Barishnikov V.G., Kovalchuk E.A., Afanasev V.P. Vozmozhnost polucheniya poroshkov titanata  $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  v rasplavah solei // zh. neorg.himii.2010.T.83(I). С. 3-9.
2. Mataev M.M., Mirzahmetova N.O., Orazimbetova A.N. Sintez i rentgenografiya slozhnogo vismutita // Izvestiya NAN RK.2011.T.6(390).С. 24-26.
3. Mataev M.M. Slozhnie vismutyti RZE i stronsiya // Vestnik KazNU им. Al-Farabi. 2002. №2. С.143-146.

**Резюме**

*М.М. Матаев, К.О. Кішібаев, Н.С. Дәркенбаева, М.Р. Абдрайымова,  
М.А. Нұрбекова, Ж.Д. Батырбекова, Е.Ж. Меңдіғазиев*

(Қазақ мемлекеттік қыздар педагогикалық университеті, Алматы қ.)

**КҮРДЕЛІ ВИСМУТИТТЕРДІҢ ФАЗАЛЫҚ ҚҰРАМЫ ЖӘНЕ ҚҰРЫЛЫСЫ**

Күрделі висмутит  $CeSrBiO$  ұнтағын синтездеу әдістері және олардың рентгенографиялық қасиеттері зерттелді.

**Кілт сөздер:** фаза, құрам, құрылым, күрделі, висмутит, синтез, ұнтақ, рентгенография.

**Summary**

*M.M. Mataev, K.O. Kishibayev, N.S. Darkenbayeva, M.R. Abdraimova,  
M.A. Nurbekova, Zh.D. Batirbekova, E.Zh. Menligaziev*

(Kazakh state female pedagogical university)

**PHASE COMPOSITION OF THE COMPLEX STRUCTURE OF BISMUTH**

The synthesis of powders explored the complex bismuth  $CeSrBiO$  and their roentgen graphic characteristics.

**Keywords:** phase, composition, structure, difficult, bismuthite, synthesis, powder, sciagraphy.

*Поступила 11.01.2013 г.*

## МАЗМҰНЫ

<i>Жұрынов М.Ж., Ерназарова А.Ж., Баешов Ә.Б.</i> Мыс иондарының қышқылды хлоридті ерітінділерде катодта тотықсыздануы .....	3
<i>Баешов Ә.Б., Қадырбаева А.С., Гаипов Т.Е., Жұрынов М.Ж.</i> Қышқылды ортада айнымалы токпен поляризацияланған мыстың электрохимиялық еру ерекшеліктері.....	7
<i>Сатиев М.О.</i> ДМСО және ДМФА-дан алынған висмуттың нанотүтіктері.....	12
<i>Әбдірейімова Р. Р., Стацюк В.Н., Каримова А.А.,Полымбетова Г.С.</i> Ақ фосфордың тотығу алкоголизі катализаторының электрохимиялық қалпына келуі.....	16
<i>Жексенбаева З.Т.</i> Никель-мыс-хромқұрамды катализаторлардан адсорбцияланған оттегінің термодесорбциялануы.....	22
<i>Шоманова Ж.К., Таимұхамбетова Ж.Х., Сафаров Р.З., Носенко Ю.Г., Қалиақпаров А.Г., Шоманов А.С.</i> Ақсу ферроқұймалар зауытының күл-шлам жинақтарындағы элементтер таралуының электрондық карталарын құрастыру.....	27
<i>Шоманова Ж.К., Таимұхамбетова Ж.Х., Сафаров Р.З., Носенко Ю.Г., Қалиақпаров А.Г., Шоманов А.С.</i> Ақсу ферроқұймалар зауытының өндіріс қалдықтарының элементтік талдауы.....	35
<i>Агелменев М.Е., Молдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В., Бектасова Г.С., Ерболатұлы Д.</i> С60 фуллерен молекулалары бар жағдайындағы жазық емес сұйық кристалдардың тәртібі.....	42
<i>Агелменев М.Е., Молдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В., Бектасова Г.С., Ерболатұлы Д.</i> Кластерде С60 фуллереннің бірнеше молекулалары бар жағдайда нематикалық сұйық кристалдардың тәртібін үлгілеу .....	49
<i>Агелменев М.Е., Молдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В., Бөкенов М.М., Бектасова Г.С., Ерболатұлы Д.</i> Бір қабырғалы көміртекті нано түтікшелердің әртүрлі смектикалық сұйық кристалдың тәртібіне ықпалын зерттеу.....	59
<i>Балтабаева Ж.Т., Азимбаева Г.Е., Бутин Б.М.</i> Argctium lappa жер үсті бөлігінің құрамындағы аминқышқылдарын газды-сұйықтық хроматографиялық әдіспен анықтау.....	77
<i>Назиолла Н., Азимбаева Г.Е., Бутин Б.М.</i> Elaeagnus angustifolia гүлінің құрамындағы биологиялық белсенді заттарды физика-химиялық әдістермен зерттеу.....	82
<i>Наймангазы А., Азимбаева Г.Е., Бутин Б.М.</i> Heliantnus tuberosus гүлінің құрамындағы аминқышқылдарын газды-сұйықтық хроматографиялық әдіспен анықтау.....	86
<i>Қасенов Б.Қ., Әбілдаева Ә.Ж., Қасенова Ш.Б., Рахимова Б.Б., Сағынтаева Ж.И., Әдекенов С.М.</i> Үмітті биологиялық белсенді қосылыстар – бірқатар флавоноидтардың термодинамикалық қасиеттері .....	91
<i>Құспанова Б.К., Насиров Р.</i> П-нитрохлорбензолдың анион-радикалының иондық жұбы.....	94
<i>Матаев М.М., Кішібаев К.О., Әлібаева А.Б., Абдрайымова М.Р., Нұрбекова М.А., Батырбекова Ж.Д., Меңдіғазиев Е.Ж.</i> $2O - V_2O_3 - CaO$ жүйесіндегі висмуттың аралас ферриттері.....	97
<i>Матаев М.М., Кішібаев К.О., Дәркенбаева Н.С., Абдрайымова М.Р., Нұрбекова М.А., Батырбекова Ж.Д., Меңдіғазиев Е.Ж.</i> Күрделі висмутиттердің фазалық құрамы және құрылысы.....	101

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Журинов М.Ж., Ерназарова А.Ж., Баешов А.</i> Восстановление ионов меди на катоде в хлоридно-кислых растворах.....3	
<i>Баешов А.Б., Кадирбаева А.С., Гаипов Т.Е., Журинов М.Ж.</i> Растворения меди при поляризации переменным током в кислой среде .....7	
<i>Сатиев М.О.</i> Нанотрубки висмута из ДМСО и ДМФА.....12	
<i>Абдреимова Р. Р., Стацюк В.Н., Каримова А.А., Полимбетова Г.С.</i> Электрохимическая регенерация катализатора окислительного алкоголиза белого фосфора .....16	
<i>Жексенбаева З.Т.</i> Термодесорбция адсорбированного кислорода никель-медь-хромсодержащих катализаторов.....22	
<i>Шоманова Ж.К., Таимухамбетова Ж.Х., Сафаров Р.З., Носенко Ю.Г., Калиакпаров А.Г., Шоманов А.С.</i> Составление электронных карт распределения элементов в золошламонакопителе Аксуского завода ферросплавов .....27	
<i>Шоманова Ж.К., Таимухамбетова Ж.Х., Сафаров Р.З., Носенко Ю.Г., Калиакпаров А.Г., Шоманов А.С.</i> Элементный анализ отходов производства Аксуского завода ферросплавов .....35	
<i>Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В., Бектасова Г.С., Ерболатулы Д.</i> Поведение неплоских нематических жидких кристаллов в присутствии молекул фуллерена C <sub>60</sub> .....42	
<i>Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В., Бектасова Г.С., Ерболатулы Д.</i> Моделирование поведения нематических жидких кристаллов при наличии внутри кластера нескольких молекул фуллерена C <sub>60</sub> .....49	
<i>Агельменев М.Е., Мулдахметов З.М., Братухин С.М., Поликарпов В.В., Букенов М.М., Бектасова Г.С., Ерболатулы Д.</i> Изучение влияния углеродных одностенных нанотрубок на поведение различных смектических жидких кристаллов.....59	
<i>Балтабаева Ж.Т., Азимбаева Г.Е., Бутин Б.М.</i> Определение аминокислотного состава надземной части <i>Agrostium lappa</i> методом газо-жидкостной хроматографии.....77	
<i>Назиолла Н., Азимбаева Г.Е., Бутин Б.М.</i> Исследование состава биологических активных веществ цветков <i>Elaeagnus angustifoliace</i> по физико-химическим методом.....82	
<i>Наймангазы А., Азимбаева Г.Е., Бутин Б.М.</i> Определение аминокислотного состава цветов <i>Helianthus tuberosus</i> методом газо-жидкостной хроматографии.....86	
<i>Касенов, Б.К. Абильдаева А.Ж., Касенова, Ш.Б. Рахимова Б.Б., Сагинтаева Ж.И., Адекенов С.М.</i> Термодинамические свойства ряда флавоноидов – перспективных биологически активных соединений.....91	
<i>Куспанова Б.К., Насиров Р.</i> Ионные пары анион-радикалов п-нитрохлорбензола.....94	
<i>Матаев М.М., Кишибаев К.О., Алибаева А.Б., Абдраймова М.Р., Нурбекова М.А., Батырбекова Ж.Д., Менлигазиев Е.Ж.</i> Смешанные ферриты висмута в системе R <sub>2</sub> O – V <sub>1</sub> O <sub>3</sub> –СаО.....97	
<i>Матаев М.М., Кишибаев К.О., Даркенбаева Н.С., Абдраймова М.Р., Нурбекова М.А., Батырбекова Ж.Д., Менлигазиев Е.Ж.</i> Фазовый состав и структура сложного висмутита.....101	

## CONTENTS

<i>Zhurinov M.Zh., Ernazarova A.Zh., Bayeshov A.</i> Recovery of copper ions at the cathode as sodium chloride acid solutions.....	3
<i>Bayeshov A.B., Kadirbayeva A.S., Gaipov T.E., Jurinov M.J.</i> The copper dissolution from polarization current in the acidic environment.....	7
<i>Satiev M.O.</i> The nanotubes of bismuth from DMSO and DMF.....	12
<i>Abdreimova R. R., Statzuk V. N., Karimova A.A., Polimbetova G. S.</i> Electrochemical regeneration of the oxidative alcoholysis of white phosphorus catalyst.....	16
<i>Zheksenbaeva Z.T.</i> Thermal desorption of adsorption oxygen from Ni-Cu-Cr catalysts.....	22
<i>Shomanova Zh.K., Tashmuchambetova Zh.H., Safarov R.Z., Nosenko Yu.G., Kaliakparov A.G., Shomanov A.S.</i> Compilation of electronic cards of elements distribution in slurry-store of Aksu Ferroalloy plant.....	27
<i>Shomanova Zh.K., Tashmuchambetova Zh.H., Safarov R.Z., Nosenko Yu.G., Kaliakparov A.G., Shomanov A.S.</i> Element analysis of Aksu Ferroalloy plant manufacture wastes.....	35
<i>Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V., Bektasova G.S., Erbolatuly D.</i> The behavior of non-planar nematic liquid crystal in the presence of C60 molecules.....	42
<i>Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V., Bektasova G.S., Erbolatuly D.</i> Modeling of the nematic liquid crystals behavior in the presence in cluster of several C60 fullerene molecules.....	49
<i>Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V., Bukenov M.M., Bektasova G.S., Erbolatuly D.</i> The study of the effect of carbon single-walled nanotubes on the behavior of various smectic liquid crystals.....	59
<i>Baltabaeva Zh.T., Azimbaeva G.E., Butin B.M.</i> Determination of the amino acid composition of the aerial parts of <i>Arctium lappa</i> by gas-liquid chromatography.....	77
<i>Naziolla N., Azimbaeva G.E., Butin B.M.</i> The study of physical and chemical methods biologically active substances from sotava flowers <i>elaegnus angustifolia</i> .....	82
<i>Naymangazy A., Azimbaeva G.E., Butin B.M.</i> Determination of the amino acid composition of colors <i>Heliantnus tuberosus</i> by gas-liquid chromatography.....	86
<i>Kassenov B.K., Abildaeva A.ZH., Kassenova SH.B., Rahimova B.B., Sagintaeva ZH.I., Adekenov S.M.</i> Thermodynamic properties of a row flavonoids – perspective biologically active connections.....	91
<i>Kuspanova B.K., Nasirov R.</i> Ionic pairs of anion-radikal p-nitrochlorbenzol. ....	94
<i>Mataev M.M., Kishibayev K.O., Alibayeva A.B., Abdraimova M.R., Nurbekova M.A., Batirbekova Zh.D., Menligaziyev E.Zh.</i> Mixed bismuth ferrite system $R_2O - Bi_2O_3 - CaO$ .....	97
<i>Mataev M.M., Kishibayev K.O., Darkenbayeva N.S., Abdraimova M.R., Nurbekova M.A., Batirbekova Zh.D., Menligaziyev E.Zh.</i> Phase composition of the complex structure of bismuth.....	101

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ ЖУРНАЛОВ НАН РК

В журналах публикуются научные статьи и заметки, экспресс-сообщения о результатах исследований в различных областях естественно-технических и общественных наук.

Журналы публикуют сообщения академиков НАН РК, а также статьи других ученых, **представленные** действительными членами НАН РК (академиками НАН РК), несущими ответственность за достоверность и значимость научных результатов и актуальность научного содержания рекомендуемых работ.

Представленные для опубликования материалы должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Содержать результаты оригинальных научных исследований по актуальным проблемам в области физики, математики, механики, информатики, биологии, медицины, геологии, химии, экологии, общественных и гуманитарных наук, ранее не опубликованные и не предназначенные к публикации в других изданиях. Статья сопровождается разрешением на опубликование от учреждения, в котором выполнено исследование и **представлением** от академика НАН РК.

2. Статья представляется в одном экземпляре. Размер статьи не должен превышать 5-7 страниц (статьи обзорного характера – до 15 стр.), включая аннотацию в начале статьи перед основным текстом, которая должна отражать цель работы, метод или методологию проведения работы, результаты работы, область применения результатов, выводы (**аннотация** не менее 1/3 стр. через 1 компьютерный интервал, 12 пт), таблицы, рисунки, список литературы (12 пт через 1 компьютерный интервал), напечатанных в редакторе Word 2003, шрифтом Times New Roman 14 пт, с пробелом между строк 1,5 компьютерных интервала, поля – верхнее и нижнее 2 см, левое 3 см, правое 1,5 см. Количество рисунков – не более пяти. В начале статьи вверху слева следует указать индекс УДК. Далее посередине страницы прописными буквами (курсивом) – инициалы и фамилии авторов, должность, степень, затем посередине строчными буквами – название организации(ий), в которой выполнена работа и город, ниже также посередине заглавными буквами (полужирным шрифтом) – название статьи; Аннотация на языке статьи, **ключевые слова**. В конце статьи даются резюме на двух языках (русском (казахском), английском, перевод названия статьи, также на 3-х языках данные автора). Последняя страница подписывается всеми авторами. Прилагается электронный вариант на CD-диске.

3. Статьи публикуются на русском, казахском, английском языках. К статье необходимо приложить на отдельной странице Ф.И.О. авторов, название статьи, наименование организации, город, аннотации на двух языках (на казахском и английском, или русском и английском, или казахском и русском), а также сведения об авторах (уч.степень и звание, адрес, место работы, тел., факс, e-mail).

4. Ссылки на литературные источники даются цифрами в прямых скобках по мере упоминания. Список литературы оформляется следующим образом:

1 *Адамов А.А.* Процессы протаивания грунта // Доклады НАН РК. 2007. №1. С. 16-19.

2 *Чудновский А.Ф.* Теплообмен в дисперсных средах. М.: Гостехиздат, 1994. 444 с.

В случае переработки статьи по просьбе редакционной коллегии журнала датой поступления считается дата получения редакцией окончательного варианта. Если статья отклонена, редакция сохраняет за собой право не вести дискуссию по мотивам отклонения.

### ВНИМАНИЕ!!!

**С 1 июля 2011 года вводятся следующие дополнения к Правилам:**

После списка литературы приводится список литературы в романском алфавите (References) для SCOPUS и других БАЗ ДАННЫХ полностью отдельным блоком, повторяя список литературы к русскоязычной части, независимо от того, имеются или нет в нем иностранные источники. Если в списке есть ссылки на иностранные публикации, они полностью повторяются в списке, готовящемся в романском алфавите (латиница).

В References не используются разделительные знаки («//» и «-»). Название источника и выходные данные отделяются от авторов типом шрифта, чаще всего курсивом, точкой или запятой.

**Структура библиографической ссылки:** авторы (транслитерация), название источника (транслитерация), выходные данные, указание на язык статьи в скобках.

Пример ссылки на статью из российского переводного журнала:

Gromov S.P., Fedorova O.A., Ushakov E.N., Stanislavskii O.B., Lednev I.K., Alfimov M.V. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1991, 317, 1134-1139 (in Russ.).

На сайте <http://www.translit.ru/> можно бесплатно воспользоваться программой транслитерации русского текста в латиницу, используя различные системы. Программа очень простая, ее легко использовать для

готовых ссылок. К примеру, выбрав вариант системы Библиотеки Конгресса США (LC), мы получаем изображение всех буквенных соответствий. Вставляем в специальное поле весь текст библиографии на русском языке и нажимаем кнопку «в транслит».

Преобразуем транслитерированную ссылку:

- 1) убираем транслитерацию заглавия статьи;
- 2) убираем специальные разделители между полями (“/”, “-”);
- 3) выделяем курсивом название источника;
- 4) выделяем год полужирным шрифтом;
- 5) указываем язык статьи (in Russ.).

Просьба к авторам статей представлять весь материал в одном документе (одном файле) и точно следовать Правилам при оформлении начала статьи: посередине страницы прописными буквами (курсивом) – фамилии и инициалы авторов, затем посередине строчными буквами – название организации (ий), в которой выполнена работа, и город, ниже также посередине заглавными буквами (полужирным шрифтом) – название статьи. Затем следует аннотация, ключевые слова на 3-х языках и далее текст статьи.

Точно в такой же последовательности следует представлять резюме на двух других языках в том же файле только на отдельной странице (Ф.И.О. авторов, название статьи с переводов на 2 других языка, наименование организации, город, резюме). Далее в том же файле на отдельной странице представляются сведения об авторах.

Тел. Редакции 272-13-19

Оплата:

ТОО Исследовательский центр НАН РК

Алматинский филиал АО БТА Банк

KZ 44319A010000460573

БИН 060540019019, РНН 600900571703

КБЕ 17, КНП 859, БИК АВКЗКЗКХ

За публикацию в журнале 1. Доклады НАН РК, Вестник НАН РК, Известия НАН РК. Серия \_\_\_\_\_ 5000 тенге

**Сайт НАН РК:**<http://akademiyanauk.kz/>

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

Подписано в печать 20.02.2013 г.

Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.

6,8 п. л. Тираж 3000. Заказ 1.

*Национальная академия наук РК*

*050010, Алматы, ул. Шевченко, 28, т. 272-13-18, 272-13-19*