

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 (403)

**ҚАҢТАР – АҚПАН 2014 ж.
ЯНВАРЬ – ФЕВРАЛЬ 2014 г.
JANUARY – FEBRUARY 2014**

1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

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 академигері: **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**;
академик **В. Фарзалиев** (Әзірбайжан); академик **К. Туртэ** (Молдова); академик **Д.Х. Халиков** (Тәжікстан), академик
С.В. Волков (Украина); академик **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик **А.А. Манташян** (Армения);
д.х.н. **Ш.Ж. Жоробекова** (Қырғызстан); 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**;
академик **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик **К. Туртэ** (Молдова); академик **Д.Х. Халиков** (Таджикистан),
академик **С.В. Волков** (Украина); академик **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик **А.А. Манташян** (Армения);
д.х.н. **Ш.Ж. Жоробекова** (Қырғызстан); кандидат химических наук **А.С. Жумаканова** (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)
academician 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**;
academician **V. Farzaliyev** (Azerbaijan); academician **K. Turte** (Moldova); academician **D. H. Halikov** (Tajikistan);
academician **S.V. Volkov** (Ukraine); academician **V.E. Agabekov** (Belarus); academician **A.A. Mantashyan** (Armenia);
д.х.н. **Zh. Zhorobekov Highway** (Kyrgyzstan); 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 669.243:661.183.1

*Е.Е. ЕРГОЖИН, Т.В. КОВРИГИНА,
Т.К. ЧАЛОВ, К.Т. СЕРИКБАЕВА, А.И. НИКИТИНА*

(АО « Институт химических наук им. А.Б. Бектурова », г. Алматы)

СОРБЦИЯ ИОНОВ Ni^{2+} АНИОНИТОМ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ПРОИЗВОДНОГО ВИНИЛОВОГО ЭФИРА МОНОЭТАНОЛАМИНА, АЛЛИГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА И ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

Аннотация

Исследована сорбция ионов Ni^{2+} новым анионитом на основе эпоксидного производного винилового эфира моноэтаноламина, аллиглицидилового эфира и полиэтиленimina в статических условиях из модельных сульфатных растворов. Установлено, что по своим сорбционным свойствам он превосходит промышленные иониты.

Ключевые слова: ионы Ni^{2+} , сорбция, анионит, сорбционная емкость.

Тірек сөздер: Ni^{2+} ионы, сорбция, анионит, сорбция сыйымдылығы.

Keywords: ions Ni^{2+} , sorption, anion exchanger, capacity sorption.

В сточных водах предприятий гидрометаллургической промышленности, производящей цветные металлы, отмечается высокое содержание ионов Ni^{2+} [1]. Традиционные способы утилизации отработанных электролитов и растворов сложного солевого состава обладают рядом существенных недостатков [2]. Более перспективными для их очистки от ионов Ni^{2+} являются методы ионного обмена и сорбции [3,4]. Необходимо дальнейшее усовершенствование известных ионообменных технологий, позволяющих не только обезвредить прочные комплексные соединения тяжелых металлов в отработанных электролитах гальванического производства, но и вернуть в него дефицитные металлы для повторного использования [5]. К факторам, определяющим эффективность использования того или иного ионита в процессах извлечения ионов металлов, относятся его значительная сорбционная емкость и селективность [6]. В связи с этим разработка синтеза ионитов с высокими сорбционными и кинетическими свойствами по отношению к ионам Ni^{2+} является актуальной задачей.

Поликонденсацией эпоксидного производного винилового эфира моноэтаноламина (ЭВЭМЭА), аллиглицидилового эфира (АГЭ) и полиэтиленimina (ПЭИ) нами синтезирован макропористый анионит ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ, который, благодаря наличию в его структуре атомов N и O с неподеленными парами электронов, обладает, наряду с анионообменными свойствами, комплексообразующей способностью.

Цель работы – изучение сорбции ионов Ni^{2+} новым анионитом ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ из модельных растворов.

Экспериментальная часть

Анионит ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ синтезировали поликонденсацией эпоксидированного винилового эфира моноэтаноламина, аллиглицидилового эфира и полиэтиленimina при массовом соотношении ЭВЭМЭА : АГЭ : ПЭИ, равном 1 : 1 : 2,5, температуре 75°C и продолжительности 2 ч с последующим отверждением реакционной массы при температуре 110°C в течение 48 ч. Затем ее измельчали и получали ионит с размерами частиц 0,5-1,0 мм. Методом потенциометрического титрования было установлено, что ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ в ОН-форме является слабоосновным анионитом. Статическая обменная емкость (СОЕ) анионита по 0,1 н раствору HCl составляет 14,7 мг-экв/г.

Сорбцию ионов Ni^{2+} анионитом ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ в ОН-форме (размер зерен 0,5–1,0 мм) изучали в статических условиях при соотношении сорбент : раствор, равном 1:400, температуре

$20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, варьируя концентрацию никеля в сульфатном растворе от 0,2 до 2,0 г/л. Кислотность изменяли в пределах рН от 1,2 до 6,1 добавлением 0,1 н раствора H_2SO_4 . Продолжительность контакта сорбента с растворами составляет от 30 мин до 7 сут. Для приготовления модельных растворов использовали соли

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ марки «х.ч». Для получения изотермы сорбции в серию колб помещали навески сорбента по 0,05 г и заливали их 20 мл водного раствора сульфата никеля разной начальной концентрации. Затем растворы отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в них концентрацию ионов никеля. Для получения кинетической кривой в серию колб помещали навески сорбента по 0,05 г и заливали их 20 мл водного раствора сульфата никеля и выдерживали от от 30 мин до 3 сут. Через определенный промежуток времени раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем текущую концентрацию ионов никеля методом классической полярографии на фоне 0,5 М раствора NH_4Cl по волне восстановления Ni^{2+} ($E_{1/2} = -1,12 \text{ В}$). Полярограммы снимали на универсальном полярографе ПУ-1 в термостатированной ячейке при температуре $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$, используя ртутный капаящий электрод. Кислород из анализируемых растворов удаляли путем продувания аргона в течение 5 мин. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

Сорбционную емкость (СЕ, мг/г) рассчитывали по разности исходной и равновесной концентрации растворов по формуле:

$$\text{CE} = \frac{c_0 - c_p}{m} V,$$

где c_0 и c_p – исходная и равновесная концентрация никеля в растворе NiSO_4 (г/л), V – объем раствора (л), m – масса сухого ионита (г).

Степень извлечения ионов А (%) рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{c_0 - c_p}{c_0} 100,$$

где c_0 и c_p – исходная и равновесная концентрация никеля в растворе NiSO_4

Результаты и обсуждение

Сорбция ионов Ni^{2+} анионитом ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ изучена в зависимости от концентрации и рН растворов NiSO_4 , а также продолжительности их контакта с ионитом (рис. 1-3). Наклон изотермы сорбции ионов Ni^{2+} анионитом ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ (рис. 1) показывает, что он обладает довольно высокой избирательностью по отношению к ионам Ni^{2+} .

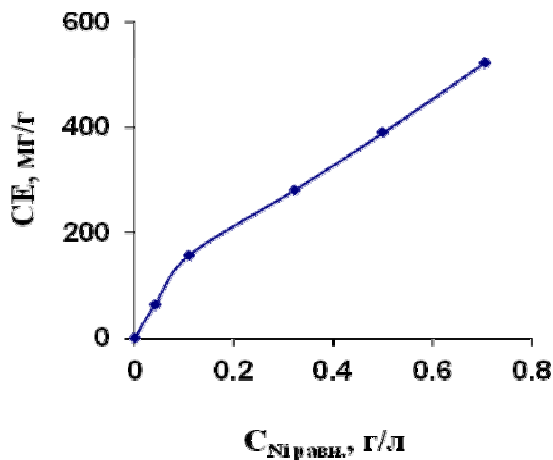


Рисунок 1 – Изотерма сорбции ионов Ni^{2+} анионитом ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ. Продолжительность контакта 7 сут

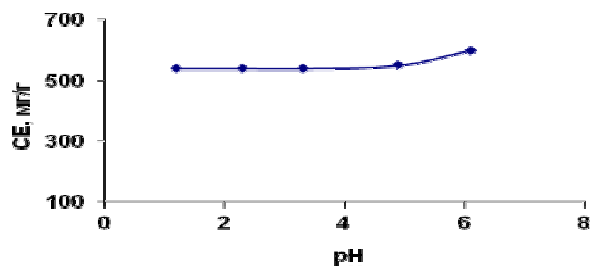


Рисунок 2 – Влияние кислотности растворов NiSO_4 на сорбцию ионов Ni^{2+} анионитом ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ. Продолжительность контакта 7 сут, $C_{\text{Ni}} = 1,8$ г/л

Из рис. 2 видно, что кислотность растворов NiSO_4 в интервале pH 1,2-4,9 практически не оказывает влияния на сорбцию ионов Ni^{2+} анионитом ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ. Дальнейшее увеличение pH до 6,1 приводит к повышению СЕ ионита по ионам Ni^{2+} до 598,8 мг/г (20,4 мг-экв/г).

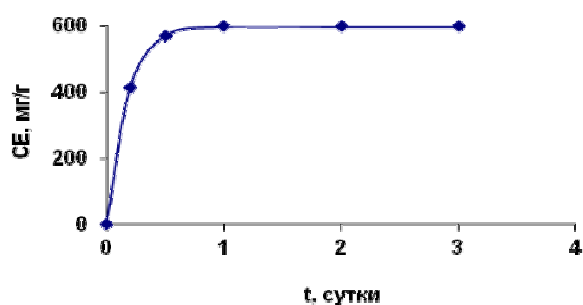


Рисунок 3 – Кинетическая кривая сорбции ионов Ni^{2+} анионитом ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ из раствора NiSO_4 . ($C_{\text{Ni}} = 1,8$ г/л, pH 6,1)

Из кинетической кривой сорбции ионов Ni^{2+} анионитом ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ (рис. 3) следует, что равновесное состояние между ним и раствором NiSO_4 ($C_{\text{Ni}} = 1,8$ г/л, pH 6,1) устанавливается за 24 ч. Необходимо отметить, что уже через 1 ч СЕ ионита достигает 551,6 мг/г. Степень извлечения ионов Ni^{2+} анионитом ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ 1 и 24 ч составляет соответственно 78,3 и 85,0 %.

При извлечении ионов Ni^{2+} из раствора содержащего 100 мг/г никеля, промышленными анионитами АВ-17, АН-31, АМ-7 и АН-221 СЕ составляет соответственно 0,02; 0,16; 0,22 и 0,28 мг-экв/г, а степень извлечения равняется соответственно 6,3; 47,6; 64,2 и 81,6 % [7]. Степень извлечения ионов Ni^{2+} из сернокислого раствора, содержащего 1,5 г/л никеля, природным материалом ирлит-1 не превышает 27,5 % [8]. При сравнении эффективности метода выделения никеля с использованием биосорбции отходом биомассы *Escherichia coli* и сорбции промышленным ионитом Amberlite 7RN-150 установлено, что их СЕ достигает соответственно 26,45 и 30,48 мг/г [9]. Предельная величина СЕ углеродных сорбентов марки АД-05-2 составляет 111-133 мг/г [1]. Максимальное значение СЕ катионита КУ-2х8, считающегося наиболее подходящим для извлечения ионов Ni^{2+} из сточных вод цехов никелирования, при их поглощении из раствора NiSO_4 с концентрацией 1,82 г/л никеля равняется 152,8 мг/г (5,2 мг-экв/г) [10].

Таким образом, сорбционная способность синтезированного нами нового анионита ЭВЭМЭА-АГЭ-ПЭИ выше значительно, чем у промышленных ионитов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Сырых Ю.С., Дударев В.И., Афонина Т.Ю., Москаева Н.Ю. Адсорбционное извлечение ионов никеля (II) из водных растворов // Известия вузов. Цветная металлургия. 2009. № 1, С. 14-17.
- 2 Левин А.М., Брюквин В.А., Вользон Л.М., Ануфриева Г.И. Извлечение никеля и марганца из сернокислых растворов методом мембранного электролиза // Цветные металлы. 2000. № 2. С. 41-44.
- 3 Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М. Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров. Алматы: Эверо. 2004. 271 с.
- 4 Вийнберг Б. Ионнообменная установка для извлечения никеля в Южной Африке // Цветные металлы. 2010. № 2. С. 55-57.
- 5 Патент № 21255105 РФ. Способ извлечения никеля из отработанных растворов гальванических производств / Хазель М.Ю., Лют Петер, Зародин Г.С. Опубл. 20. 01 1999.

- 6 Дзязько Ю.С., Раждественская Л.М., Пальчик А.В. Извлечение ионов никеля из разбавленных растворов комбинированным методом электродиализа и ионного обмена // Журн.приклад.химии. 2005. Т.78. Вып. 3. С. 418-424.
- 7 Челнакова П.Н., Колодяжный В.А. Селективное извлечение катионов цветных металлов из сточных вод слабоосновными анионитами // Журн.приклад.химии. 2004. Т. 77. Вып. 1. С. 78-82.
- 8 Рубановская С.Г., Величко Л.Н. Сорбция ионов тяжелых металлов природными материалами // Известия вузов. Цветная металлургия. 2006. № 4. С. 37-39.
- 9 Kwak In Seob, Won Sung Wook, Choi Sun Beom, Mao Juan, Kim Sok, Chung Bong Woo, Yun Yeoung-Sang. Sorptive removal and recovery of nickel(II) from an actual effluent of electroplating industry: Comparison between Escherichia coli biosorbent and Amberlite ion exchange resin. // Korean J. Chem. Eng. 2011. № 3. С. 927-932.
- 10 Калиева Б.К., Ергожин Е.Е., Кабулова Г.К., Никитина А.И., Бектенов Н.А. Извлечение ионов Ni^{2+} сульфокатионитами на основе глицидилметакрилата и растительного сырья // Хим.журн. Казахстана. 2010. №2. С. 247-251.

REFERENCES

- 1 Sryrh Ju.S., Dudarev V.I., Afonina T.Ju., Moskaeva N.Ju. Adsorbicnonnoe izvlechenie ionov nikelja (II) iz vodnyh rastvorov. Izvestija vuzov. Cvetnaja metallurgija. **2009**. № 1, S. 14-17.
- 2 Levin A.M., Brjukvin V.A., Vol'zon L.M., Anufrieva G.I. Izvlechenie nikelja i marganca iz sernokislyh rastvorov metodom membrannogo jelektroliza. *Cvetnye metally*. **2000**. № 2. S. 41-44.
- 3 Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Akimbaeva A.M. *Polijelektrolity na osnove glicidilmetakrilata i ego sopolimerov*. Almaty: Jevero. **2004**. 271 s.
- 4 Vijnberg B. Ionoobmennaja ustanovka dlja izvlechenija nikelja v Juzhnoj Afrike. *Cvetnye metally*. **2010**. № 2. S. 55-57.
- 5 Patent № 21255105 RF. Sposob izvlechenija nikelja iz otrabotannyh rastvorov gal'vanicheskikh proizvodstv. Hazel' M.Ju., Ljut Peter, Zarodin G.S. Opubl. 20. 01 **1999**.
- 6 Dzijaz'ko Ju.S., Razhdestvenskaja L.M., Pal'chik A.V. Izvlechenie ionov nikelja iz razbavlenykh rastvorov kombinirovannym metodom jelektrodializa i ionnogo obmena. *Zhurn.priklad.himii*. **2005**. Т.78. Vyp. 3. S. 418-424.
- 7 Chelnakova P.N., Kolodjazhnyj V.A. Selektivnoe izvlechenie kationov cvetnyh metallov iz stochnyh vod slaboosnovnymi anionitami. *Zhurn.priklad.himii*. 2004. Т. 77. Vyp. 1. S. 78-82.
- 8 Rub novskaja S.G., Velichko L.N. Sorbcija ionov tjazhelyh metallov prirodnyimi materialami. Izvestija vuzov. *Cvetnaja metallurgija*. **2006**. № 4. S. 37-39.
- 9 Kwak In Seob, Won Sung Wook, Choi Sun Beom, Mao Juan, Kim Sok, Chung Bong Woo, Yun Yeoung-Sang. Sorptive removal and recovery of nickel(II) from an actual effluent of electroplating industry: Comparison between Escherichia coli biosorbent and Amberlite ion exchange resin. *Korean J. Chem. Eng.* **2011**. № 3. С. 927-932.
- 10 Kalieva B.K., Ergozhin E.E., Kabulova G.K., Nikitina A.I., Bektenov N.A. Izvlechenie ionov Ni^{2+} sul'fokationitami na osnove glicidilmetakrilata i rastitel'nogo syr'ja. *Him.zhurn. Kazahstana*. **2010**. №2. S. 247-251.

Резюме

Е.Е. Ергожин, Т.В. Ковригина, Т.К. Чалов, Қ.Т. Серікбаева, А.И. Никитина

(«Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы қ.)

МОНОЭТАНОЛАМИННИҢ ВИНИЛДІК ЭФИРІ, АЛЛИЛГЛИЦИДИЛДІ ЭФИРДІҢ ЖӘНЕ ПОЛИЭТИЛЕНИМИННИҢ ЭПОКСИДТІ ТУЫНДЫСЫ НЕГІЗІНДЕГІ АНИОНИТПЕН Ni^{2+} ИОНЫН СОРБЦИЯЛАУ

Модельді сульфатты ерітіндіден статистикалық жағдайда эпексидтелген туынды моноэтаноламиннің винилдік эфирі, аллилглицидилді эфир және полиэтиленимин негізіндегі жаңа анионитпен Ni^{2+} ионының сорбциясы зерттелді. Өзінің сорбциялық қасиетімен өндірістік иониттерден асатыны көрсетілді.

Тірек сөздер: Ni^{2+} ионы, сорбция, анионит, сорбция сыйымдылығы.

Summary

E.E. Ergozhin, T.K. Chalov, T.V. Kovrigina, K.T. Serikbaeva, A.I. Nikitina

(JSC "A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences", Almaty)

SORPTION OF Ni^{2+} IONS BY ANIONITE BASED ON EPOXY VINYL ETHER DERIVATIVE MONOETHANOLAMINE, ALLYLGLYCIDYL ETHER AND POLYETHYLENE IMINE

Sorption of Ni^{2+} ions were investigated by anionite based on epoxy vinyl ester derivative of monoethanolamine, alliglycidilovogo ether and polyethylene imine in the static conditions of the model sulfate solutions. Found that in their sorption properties, it is superior industrial anionites.

Keywords: ions Ni^{2+} , sorption, anion exchanger, capacity of sorption.

УДК:541.13

Ә.Б. БАЕШОВ¹, М.М. САПИЕВА¹, В.И. ВИГДОРОВИЧ², Ф.М. ИЗТЛЕУОВ³

(Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан)¹

(Г.Р. Державин атындағы Тамбов мемлекеттік техникалық университеті, Тамбов, Ресей)²

(М. О. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті)³

ӨНДІРІСТІК АЙНЫМАЛЫ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН ТИТАННЫҢ ҚҰРАМЫНДА ФТОРИД ИОНДАРЫ БАР ФОСФОР ҚЫШҚЫЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІ

Аннотация

Өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған титан электродының фторид иондары бар фосфор қышқыл ерітіндісінде еру заңдылықтары зерттелді. Титан еруінің ток бойынша шығымына: айнымалы ток тығыздығының, фторид-иондары және фосфор қышқылды концентрациясының, уақыттың әсерлері қарастырылды. Фторид иондары бар қышқылды ерітіндіде титанның жоғары ток бойынша шығыммен еритіндігі анықталды.

Тірек сөздер: айнымалы ток, титан, электролиз, фторид иондары.

Key words: alternating current, titanium, electrolysis, fluoride ions

Ключевые слова: переменный ток, титан, электролиз, ионы фторидов.

Қазіргі таңда электрохимиялық тәсілдер – химия өндірісінің, түсті металлургияның және халық шаруашылығының әртүрлі салаларында кең қолданыс тауып келеді.

Жоғарғы температурада балқитын қиын еритін металдардың электрохимиялық жолмен қосылыстарын алу бүгінгі күнгі өзекті мәселелердің бірі [1,2].

Көп жағдайларда электрохимиялық тәсілдер, таза химиялық әдістерге қарағанда, қарапайым әрі арзан жолмен жоғары сапалы өнім алуға мүмкіншілік береді [2].

Соңғы жылдары қиын еритін металдардың электрохимиялық қасиеттері туралы әртүрлі мәліметтер жиналған және бұл металдардың еру механизмдерінің өз ерекшеліктері бар екендігі көрсетілген.

Тәжірибе әдістемесі

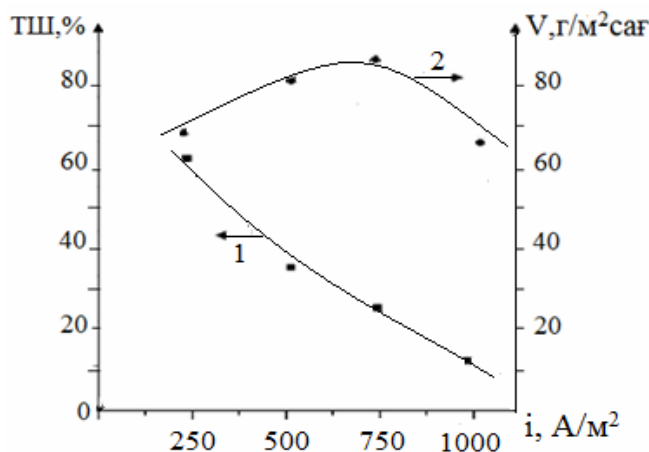
Ұсынылып отырған жұмыста, айнымалы токпен поляризацияланған титан электродының құрамында натрий фториді бар фосфор қышқылды ортадағы электрохимиялық еру заңдылықтары қарастырылған.

Біздің бұрынғы жұмыстарымызда титан электродтарын күкірт және тұз қышқыл ерітінділерінде жиілігі өндірістік 50 Гц айнымалы токпен поляризациялағанда қарқынды еритіні анықталған болатын [3-6].

Нәтижелер және оларды талқылау

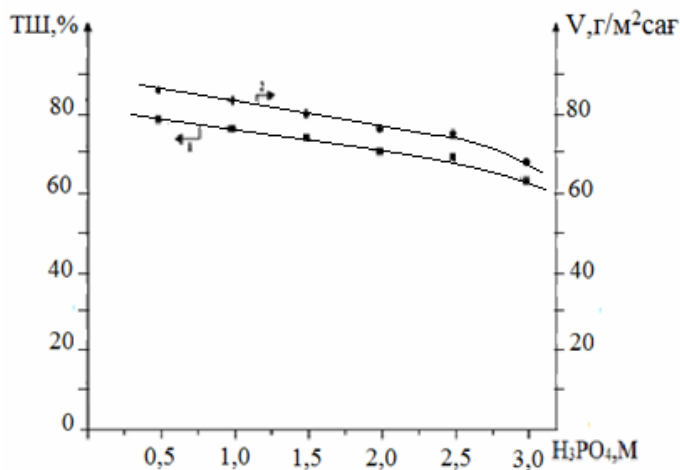
Алдын ала жүргізілген тәжірибелер нәтижелері, құрамында натрий фториді бар фосфор қышқылды ерітіндісінде екі титан пластинкасын тұрақты анодты поляризацияланғанда, титан электродының беті жұқа тотық қабатымен қапталып, пассивтеліп, ерімейтіндігін көрсетті. Ал титан электродтарын жиілігі 50 Гц айнымалы токпен поляризациялағанда, металдың қарқынды еруі байқалды. Сондықтан титан электродтарының еруіне әртүрлі электрохимиялық параметрлердің әсері зерттелді.

1-суретте, құрамында фторид иондары бар фосфор қышқылды ерітіндісінде жиілігі 50 Гц айнымалы токпен поляризацияланған титан электродтарының еруіне, ток тығыздығының әсері көрсетілген. Зерттеулер нәтижелері ток тығыздығын 250-1000 А/м² аралығында жоғарылатқан сайын титан еруінің ток бойынша шығымының біртіндеп төмендейтіндігін көрсетті, еру жылдамдығының алғашқыда аздап жоғарылап, онан соң төмендейтінін көрсетті. Бұл құбылысты, жоғары ток тығыздықтарында айнымалы токтың анод жартылай периодында титан бетінде тотық қабатының түзіліп, пассивациялануына байланысты деп жорамалдауға болады.



1-сурет. Айнымалы токпен поляризацияланған титан электродтары еруінің ток бойынша шығымы (1) мен еру жылдамдығына(2) электродтардағы ток тығыздығының әсері: $H_3PO_4=3M, NaF=7.5g/l, \tau=0,5ca$

2-суретте титан электродтарының ток бойынша шығымы мен еру жылдамдығына фторид иондары бар сулы ерітінділерде фосфор қышқылы концентрациясының әсері көрсетілген.

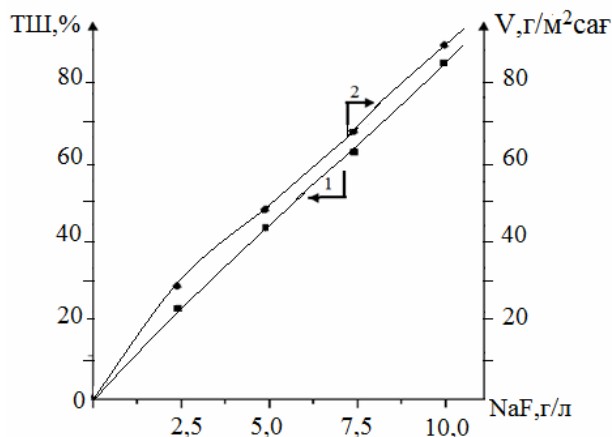


2-сурет. Айнымалы токпен поляризацияланған титан электродтарының еруінің ток бойынша шығымы (1) мен оның еру жылдамдығына(2)фосфор қышқылы концентрацияның әсері: $i=250A/m^2, NaF=7.5g/l, \tau=0,5 ca$

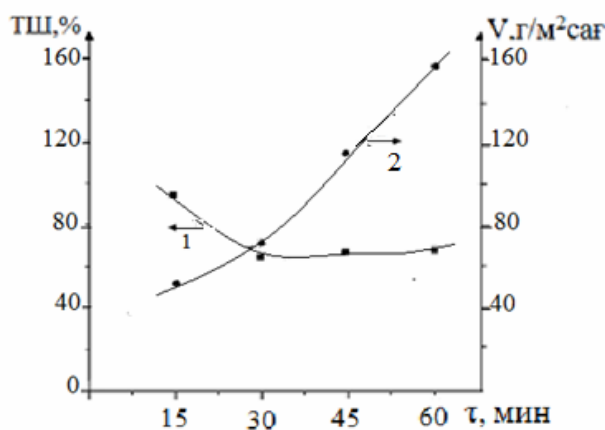
Зерттеу нәтижелері фосфор қышқылы концентрациясының мәні жоғарылаған сайын титан электродтары еруінің ток бойынша шығымы мен еру жылдамдығының мәндерінің біртіндеп төмендейтінін көрсетеді. Бұл құбылысты титан электродының бетінде түзілетін титан фосфаты тұзының түзілуіне байланысты диффузиялық шектелудің туындауымен түсіндіруге болады.

Ал келесі 3-суретте, ерітіндідегі натрий фторидінің концентрациясын арттырған сайын титан еруінің ток бойынша шығымы және еру жылдамдығының күрт артатындығын көрсетеді. Ерітіндідегі фторид- иондары титан бетіндегі тотық пленкасымен әрекеттесіп, титанның еруіне толық мүмкіншіліктер тудырады деп болжауға болады.

4-суретте, айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі титан еруінің ток бойынша шығымы мен оның еру жылдамдығына электролиз ұзақтығының әсері көрсетілген. Байқап отырғанымыздай, электролиз ұзақтығын арттырған сайын ток бойынша шығым аздап төмендейді, оны электролиз уақыты артқан сайын электрод бетінде электролиз өнімдерінің жиналуына байланысты концентрациялық поляризацияның туындауымен түсіндіруге болады.



3-сурет. Айнымалы токпен поляризацияланған титан электродтары еруінің ток бойынша шығымы(1) мен оның еру жылдамдығына(2) ерітіндідегі натрий фториді концентрациясының әсері: $i=250 \text{ A/m}^2$, $\text{H}_3\text{PO}_4=3 \text{ M}$, $\tau=0,5 \text{ caг}$



4-сурет. Айнымалы токпен поляризацияланған титан еруінің ток бойынша шығымы (1) мен оның еру жылдамдығына (2) электролиз ұзақтығының әсері: $i=250 \text{ A/m}^2$, $\text{H}_3\text{PO}_4=3 \text{ M}$, $\text{NaF}=7,5 \text{ г/л}$

Қорыта айтқанда, құрамында фторид иондары бар фосфор қышқылы ерітіндісінде титан электроды жоғары ток бойынша шығыммен ерітіндігі көрсетілді. Бұл зерттеу нәтижелері ерімейтін титан электродын сулы ерітінділерде ерітіп, оның әртүрлі қосылыстарын алу технологияларын жасауға мүмкіншіліктер тудырады.

ӘДЕБИЕТ

- 1 *Васько А.Т., Ковач С.К.* Электрохимия тугоплавких металлов. Киев: Техника, 1983. 160 б.
- 2 *Якименко Л.М.* Электродные материалы в прикладной электрохимии. М.: Химия, 1977. 264 б.
- 3 *Баешов А.Б., Букетов Г.К., Рустембеков К.Т.* Электрохимическое поведение титана при поляризации переменным током // Сб. научных трудов «термодинамика и кинетика технологических процессов». Караганда: КарГУ, 1992. 66 б.
- 4 *Баешов А.Б.* Применение новых электрохимических методов в решении проблем металлургии, химии, и экологии // Труды Межд. школы-семинара «Проблемы электрохимии XXI века». Алматы, 2007. 37-47 б.
- 5 *Баешов А.Б., Баешова А.К., Сарбаева Г.* Способ получения хлорида четырехвалентного титана // Инновационный патент РК №22762 от 24.06.09 Бюл. №8, 2010.
- 6 *Баешов А.Б., Баешова А.К., Даулетбаев А.* Способ получения сульфата четырехвалентного титана // Инновационный патент РК №22790 от 19.05.09 Бюл. №8, 2010.

REFERENCES

1. *Vasko A.T. Kovac S. K.* Electrohimiya tugoplavkikh metallov. Kiev: Tekhnika. **1983**. 160.
2. *Yakimenko L.M.* Elektrodnye materialy v prikladnoi electrohimii. M.: Himiya. **1977**. 264.
3. *Bayeshov A.B. Buketov G.K., Rustembekov K.T.* Karaganda: KarGu. **1992**. 66.
4. *Bayeshov A.B.* Trudy Mezhd. Shkoly-seminara "Problemy electrohimii XXI veka". Almaty. **2007**. 37-47.
5. *Bayeshov A.B. Bayeshova A.K. Sarbayeva G.* Patent RK No. 22762 of 24.06.09 Byul. №8, **2010**
6. *Bayeshov A.B. Bayeshova A.K. Dauletbayeva A.* Patent RK No. 22790 of 19.05.09 Byul. No. 8, **2010**

Резюме

Башов А.Б., Сапиева М.М., Вигдорович В.И., Изтлеуов Г.М.

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТИТАНОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫМ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ В ФОСФОРНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ, СОДЕРЖАЩИЙ ФТОРИД ИОНОВ

Исследовано электрохимическое поведение титановых электродов в растворе фосфорной кислоты, содержащий фторид ионов при поляризации промышленным переменным током. Изучено влияние различных параметров на выход по току растворение титана: плотности тока на титановом электроде, концентрации фторидионов и фосфорной кислоты и продолжительности электролиза. Установлено, что титан растворяется с высокими выходами по току.

Ключевые слова: переменный ток, титан, электролиз, ионы фторидов.

Summary

A.B. Bayeshov, M.M. Sapieva, Vigdorovich V.I., Zitleuov G.M.

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

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF TITANIC ELECTRODES AT POLARIZATION BY INDUSTRIAL ALTERNATING CURRENT IN PHOSPHATESOUR SOLUTION CONTAINING FLUORIDE OF IONS

The electrochemical behavior of titanic electrodes in solution of phosphoric acid containing fluoride of ions is investigated at polarization by industrial alternating current. Influence of various parameters on an exit on current dissolution of the titan is studied: current density on a titanic electrode, concentration fluoride of ions and phosphoric acid and an electrolysis progdolzhitelnost. It is established that the titan is dissolved with high exits on current.

Key words: alternating current, titanium, electrolysis, fluoride ions

УДК: 541.13

А.Б. БАЕШОВ, С.С. ЕГЕУБАЕВА, А.К. БАЕШОВА

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

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ МЕЖДУ ГРАФИТОВЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ В РАСТВОРЕ, СОДЕРЖАЩЕМ Fe(II)- Fe(III) ИОНЫ

Аннотация

Установлено, что при исследовании зависимости величины окислительно – восстановительного потенциала ионов железа от температуры, электродный потенциал достигает максимального значения при концентрации серной кислоты 50 г/л, растворов $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ $K_3[Fe(CN)_6]$ равных 10г/л и 30г/л, соответственно, равного 100,5 мВ относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Показано, что в зависимости от концентрации реагентов в растворе при температуре термостатированного пространства электролизера, равной 90°C наблюдается тенденция к росту ЭДС и ТКЗ.

Ключевые слова: электродвижущая сила (ЭДС), ток короткого замыкания (ТКЗ), графитовые электроды, электролизер, ионы железа.

Тірек сөздер: электр қозғауыш күш (ЭКК), қысқа тұйықталған күш (КТТ), графит электродтары, электролизер, темір иондары.

Key words: electromotive force (EMF), short circuit current (SCC), graphite electrodes, electrolytic iron ions.

Способ прямого превращения тепловой энергии в электрическую на основе термоэлектрических явлений не нашел практического применения в качестве генераторов электроэнергии из-за низкого значения формирующейся электродвижущей силы (ЭДС). В этих случаях в качестве термоэлектродов применяли чистые металлы и их сплавы [1].

Целью нашей работы является разработка принципиально нового электрохимического способа преобразования тепловой энергии в электрическую.

В данной работе предлагается применение электрохимических процессов для преобразования тепловой энергии Солнца или геотермальных вод в электрическую на основе результатов экспериментальных исследований и полученных закономерностей. В предлагаемой работе нами исследована природа возникновения электродвижущей силы и изменение окислительно-восстановительного потенциала между графитовыми электродами в присутствии Red-Ox системы красной и желтой кровяной соли железа в водных и сернокислых растворах.

Ранее в работе [2] было показано, что в присутствии Red-Ox систем, между графитовыми электродами, находящимися в разных электродных пространствах, имеющих разную температуру электролита, возникает электродвижущая сила определенной величины, зависящая от условий исследований.

Как известно, согласно уравнению Нернста, величина Red-Ox потенциала электрода зависит от температуры раствора [3].

Установка для преобразования тепловой энергии в электрическую состоит из двух стеклянных электролизеров, которые через нижнюю часть соединены между собой электролитическим мостиком. Первый электролизер имеет термостатированную рубашку, он присоединен к термостату, и по мере необходимости, в растворе в первом электролизере можно устанавливать любую температуру в пределах 20-90 °С. Величины потенциалов измеряли потенциометром относительно хлорсеребряного электрода сравнения, а ЭДС между графитовыми электродами – высокоомным вольтметром.

Нами исследовано формирование ЭДС между графитовыми электродами при наличии разности температур в электродных пространствах электролизера.

Исследовано влияние температуры между электродными пространствами на формирование ЭДС и тока короткого замыкания (ТКЗ) в растворе содержащих 50 г/л серной кислоты, и при концентрации соли железа (III)- $K_3[Fe(CN)_6]$, равной 30 г/л, соли железа (II) - $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ 10 г/л.

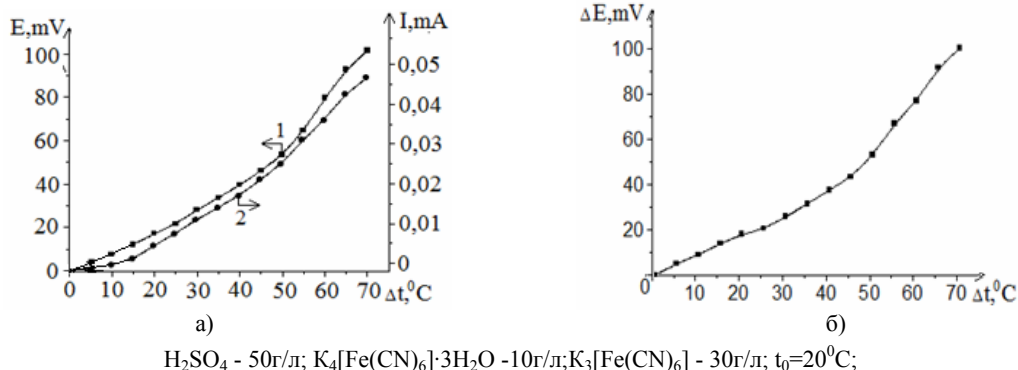
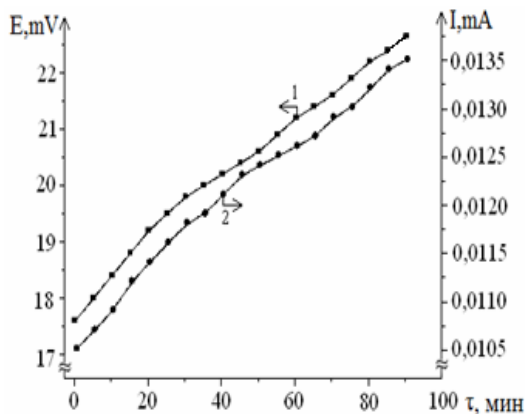


Рисунок 1 – а) зависимость изменения величины ЭДС(1) и ТКЗ(2) между графитовыми электродами от температуры; б)- влияние температуры раствора на равновесный red-ox потенциал графитового электрода

Установлено, что с повышением температуры существенно растет величина ЭДС и ТКЗ. Как видно из рисунка – 1 а, при разнице температуры между электродными пространствами, равной 70°С, величина ЭДС и ТКЗ, соответственно, составляют 92 мВ и 0,046 мА, значение изменения величины равновесного окислительно-восстановительного потенциала (рисунок 1 б) составляет 100,5 мВ.

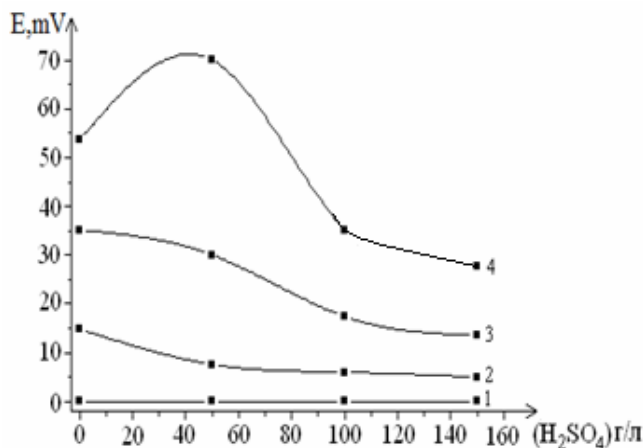
Также исследовано влияние продолжительности опыта на изменение величин ЭДС и тока короткого замыкания при концентрации серной кислоты 50г/л, и концентрации растворов $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ $K_3[Fe(CN)_6]$, равных 10г/л и 30г/л, соответственно, при постоянной температуре раствора в термостатированном электролизере 50°С. Как показано на рисунке 2 а, величина ЭДС и ТКЗ, устанавливается в пределах 17,6-22,4 мВ и 0,011-0,013 мА, соответственно, в течение 90 мин.



H_2SO_4 50 г/л; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 10 г/л; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 30 г/л; $\tau=90$ мин; $t=50^\circ\text{C}$

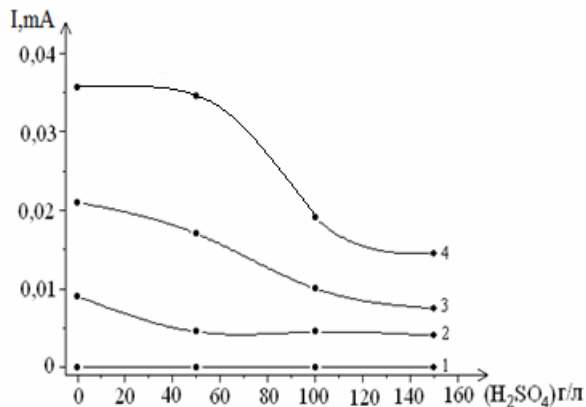
Рисунок 2 - Зависимость изменения величины ЭДС (1) и ТКЗ (2) между графитовыми электродами от продолжительности времени

Эксперименты, посвященные исследованию влияния концентрации серной кислоты на величины ЭДС, ТКЗ и на изменение значения окислительно-восстановительного потенциала, показали, что максимальное значение ЭДС устанавливается при концентрации серной кислоты 50 г/л при температуре термостатированной ячейки электролизера 80°C 74 мВ.



H_2SO_4 50 г/л; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 10 г/л; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 30 г/л; 1- 20°C ; 2- 40°C ; 3- 60°C ; 4- 80°C

Рисунок 3 - Зависимость изменения величины ЭДС между графитовыми электродами от концентрации серной кислоты при разной температуре

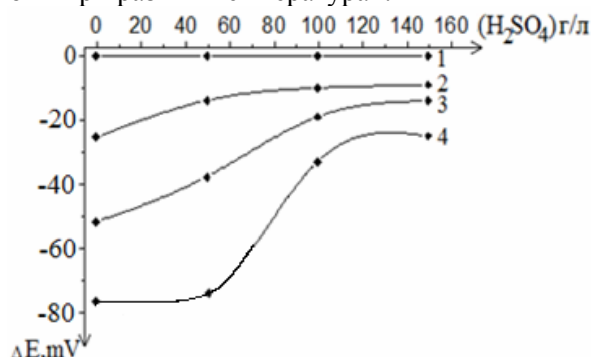


H_2SO_4 50 г/л; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 10 г/л; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 30 г/л; 1- 20°C ; 2- 40°C ; 3- 60°C ; 4- 80°C

Рисунок 4 - Зависимость изменения величины ТКЗ между графитовыми электродами от концентрации серной кислоты при разной температуре

Как видно из рисунка 4, при температуре термостатированного пространства электролизера 80°C и при концентрации серной кислоты максимальная величина тока короткого замыкания ТКЗ равна $0,036\text{ мА}$.

Исследовано изменение величины окислительно-восстановительного потенциала от концентрации серной кислоты при разных температурах.

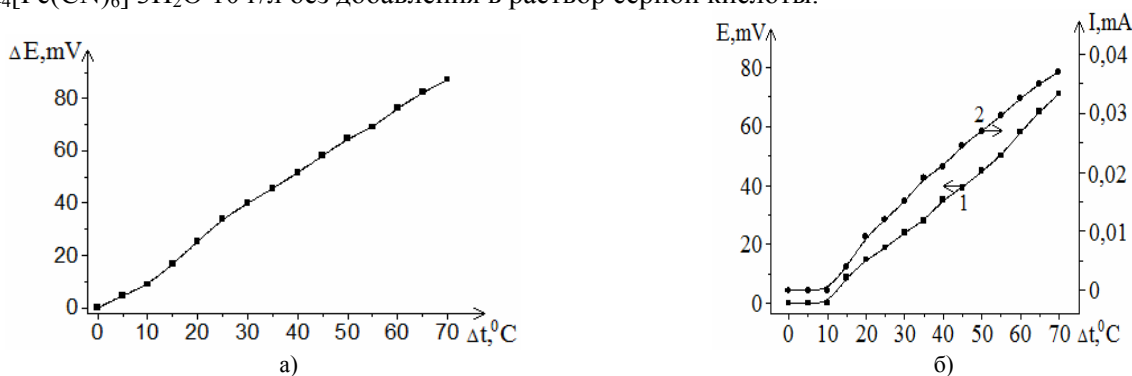


H_2SO_4 50 г/л; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 10 г/л; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 30 г/л; 1- 20°C ; 2- 40°C ; 3- 60°C ; 4- 80°C

Рисунок 5 - Зависимость изменения величины потенциала между графитовыми электродами от концентрации серной кислоты при разных температурах

Установлено, что самое минимальное значение окислительно-восстановительного потенциала наблюдается при температуре термостатированного пространства электролизера 80°C и при концентрации серной кислоты 50 г/л -77 мВ .

Получены кривые, иллюстрирующие влияние температуры между электродными пространствами электролизера на формирование ЭДС и тока короткого замыкания (ТКЗ) в водном растворе и при концентрации ионов железа (III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, равной 30 г/л , ионов железа (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 10 г/л без добавления в раствор серной кислоты.

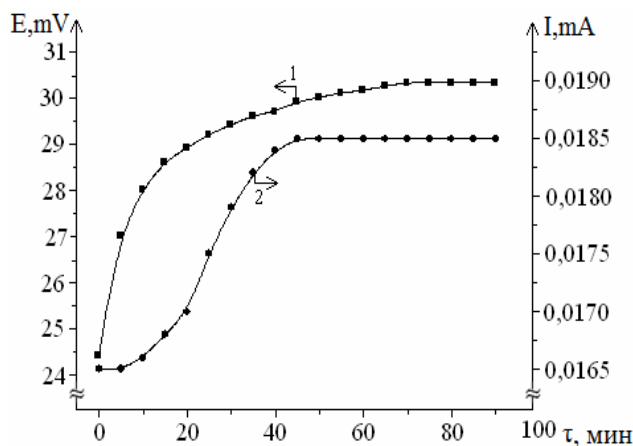


H_2SO_4 0 г/л; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 10 г/л; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 30 г/л; $t_0=20^{\circ}\text{C}$;

Рисунок 6 - а) зависимость изменения величины ЭДС(1) и ТКЗ(2) между графитовыми электродами от температуры; б) - влияние температуры раствора на равновесный ред-ок потенциал графитового электрода

Показано, что с повышением температуры существенно растет величина ЭДС и ТКЗ. Как видно из рисунка 6 а, при разнице температуры между электродными пространствами, равной 70°C , величина ЭДС и ТКЗ, соответственно, составляет 77 мВ и $0,034\text{ мА}$, значение изменения окислительно-восстановительного потенциала (рисунок 1 б) составляет $87,2\text{ мВ}$.

Данные, полученные при изучении влияния продолжительности опыта на изменение величин ЭДС и тока короткого замыкания при концентрации растворов $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, равных 10 г/л и 30 г/л , соответственно, при постоянной температуре водного раствора без добавления серной кислоты раствора в термостатированном электролизере 60°C показали (рисунок 7 а), что величина ЭДС и ТКЗ, устанавливаются в пределах $24,4\text{--}30,32\text{ мВ}$ и $0,016\text{--}0,018\text{ мА}$, соответственно, в течение 90 мин .



H_2SO_4 - 0г/л; $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ - 10г/л; $K_3[Fe(CN)_6]$ - 30г/л; $\tau=90$ мин; $t=60^\circ C$

Рисунок 7 - Зависимость изменения величины ЭДС(1) и ТКЗ(2) между графитовыми электродами от продолжительности времени

Проведенные эксперименты показали, что при исследовании зависимости величины окислительно – восстановительного потенциала ионов железа от температуры, электродный потенциал достигает максимального значения при концентрации серной кислоты 50 г/л, растворов $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ $K_3[Fe(CN)_6]$ равных 10г/л и 30г/л, соответственно, равного 100,5 мВ относительно хлорсеребряного электрода сравнения. При наличии разности температур между электродными пространствами, применяя графитовые электроды, можно создать условия для формирования ЭДС. Причем в зависимости от концентрации реагентов в растворе при температуре термостатированного пространства электролизера, равной $90^\circ C$, наблюдается тенденция к росту ЭДС и ТКЗ.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. М.: АН СССР, 1960. -351с.
- 2 Патент РК № 24466 / Преобразователь тепловой энергии в электрическую // Баешов А., Баешова С.А., Баешова А.К., и др. – Оpubл. 15.08.2011, бюл. № 8.
- 3 Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. Л. «Химия», 1981. 424 с.

REFERENCES

- 1 Ioffe A.F. *Semiconductor thermoelements*. M.: USSR Academy of Sciences, 1960. 351 p.
- 2 RK Patent № 24466 *Converter of thermal energy into electrical energy*. Bayeshov A.B, Bayeshova S.A., Bayeshova A.K., etc. Publ. 15.08.2011, Bull. № 8.
- 3 Rotinyan A.L.,Tikhonov K.I., Shoshina I.A., *Theoretical Electrochemistry*. L. "Chemistry", 1981, 424 p.

Резюме

Ә.Б. Баешов, С.С. Егеубаева, А.К. Баешова

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

Fe(II)- Fe(III) ИОНДАРЫ БАР ЕРІТІНДІДЕГІ ГРАФИТ ЭЛЕКТРОДТАРЫ АРАСЫНДАҒЫ ЭЛЕКТРҚОЗҒАУЫШ КҮШІНІҢ ҚАЛЫПТАСУЫНА ТЕМПЕРАТУРАНЫҢ ӘСЕРІ

Темір иондарының тотығу-тотықсыздану потенциалының өлшем бірлігінің температураға тәуелділігін анықтағанда электрод потенциалының максималды мәні күкірт қышқылының концентрациясы 50 г/л, $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ $K_3[Fe(CN)_6]$ ерітінділерінің концентрациялары 10 г/л және 30 г/л болғанда салыстырмалы хлоркүміс электродының потенциалы сәйкесінше 100,5 мВ тең болатыны анықталды.

Ерітіндідегі реагенттердің концентрациясына байланысты термостатталған электролизер кеңістігінің температурасы $90^\circ C$ тең болғанда ЭҚК және ҚТТ мәндерінің жоғарылауы көрсетілген.

Тірек сөздер: электр қозғауыш күш (ЭҚК), қысқа тұйықталған күш (ҚТТ), графит электродтары, электролизер, темір иондары.

Summary

A.B. Bayeshov, S.S.Yegeubayva, A.K. Bayeshova

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

EFFECT OF TEMPERATURE ON THE FORMATION OF ELECTROMOTIVE FORCES BETWEEN GRAPHITE ELECTRODES IN A SOLUTION CONTAINING Fe(II)- Fe(III) IONS.

It has been established that in the study of the dependence of the oxidation - reduction potential of iron ions on the temperature, the electrode potential reaches a maximum value at a sulfuric acid concentration of 50 g / l, solutions K4 [Fe (CN) 6] · 3H2O K3 [Fe (CN) 6] equal 10g / L and 30g / l, respectively , equal to 100.5 mV versus silver-silver chloride reference electrode.

It is shown that depending on the concentration of reactants in solution at a temperature thermostatic space electrolyzer 90C equal tendency to increase EMF and SCC.

Key words: electromotive force (EMF), short circuit current (SCC), graphite electrodes, electrolytic iron ions.

УДК 541.13+621.383

М.Б. ДЕРГАЧЕВА, К.А. ЛЕОНТЬЕВА, К.А. УРАЗОВ

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

ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕНИЯ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ CdS

Аннотация

Проведено исследование влияния освещения рабочего электрода на электроосаждение CdS в гальваностатическом режиме на стеклоуглеродные электроды и стекло, покрытое тонким проводящим слоем фторированного оксида олова. Установлено определяющее влияние освещения рабочего электрода на процессы электроосаждения пленок CdS с участием генерированных под действием света сульфид-ионов в режиме гальваностатического осаждения. Показано, что до отжига в составе осадков наблюдается небольшой избыток серы за счет адсорбции коллоидной серы, образующейся в электролите. После отжига элементный состав полученных пленок близок к стехиометрическому. При освещении электрода и плотности тока 5 мА/см² получены осадки, состоящие из частиц 0,12 ÷ 0,4 мкм.

Ключевые слова: фотоэлектроосаждение, сульфид кадмия, тонкие пленки.

Тірек сөздер: фотоэлектротұндыру, кадмий сульфиді, жұқа қабықтар.

Key words: photo electrodeposition, cadmium sulfide, thin films.

В последние годы, тонкие пленки полупроводниковых соединений нашли широкое применение в солнечных батареях, оптоэлектронных устройствах, защитных покрытиях для солнечных батарей и т.д.

Сульфид кадмия (CdS), обладая шириной запрещенной зоны 2,4 эВ и большим коэффициентом абсорбции 4·10⁴ см⁻¹ [1], является одним из наиболее перспективных полупроводниковых соединений для применения в производстве солнечных батарей на основе CdTe и CuInGaSe₂. фотокатализе и твердофазной оптике [2]. Электрохимическое осаждение пленок сульфида кадмия (CdS) признается исследователями во всем мире [1-6] одним из наиболее перспективных методов изготовления тонкопленочных буферных слоев в составе фотоэлектрических приборов.

Метод электроосаждения отличается низкой стоимостью, относительной простотой и успешной адаптацией к требованиям широкомасштабного производства. С другой стороны, за счет управления параметрами процесса электроосаждения, такими как потенциал рабочего электрода или ток осаждения, имеется возможность изготавливать полупроводниковые слои с заданными составами и свойствами. Совершенствование технологии электроосаждения и изучение структуры,

электрических и оптических свойств пленок сульфида кадмия, на различных поверхностях имеет важное научное и прикладное значение.

Морфология и качество пленок CdS и, следовательно, эффективность фотоэлемента, зависят от: состава электролита, особенно источников и концентрации ионов серы и кадмия, pH и температуры электролита, также величины прикладываемых потенциалов или плотности тока, зависящих от применяемого электрохимического метода.

Известным методом получения тонких пленок CdS является катодное осаждение из растворов с pH=2 ÷ 4, содержащих ионы Cd^{2+} и $S_2O_3^{2-}$ [4].

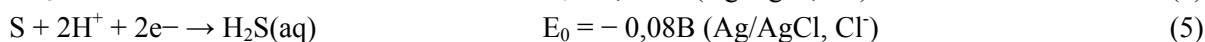
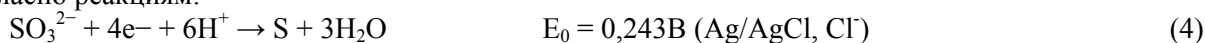
Образование CdS может идти по двум механизмам:



При этом учитывали, что ионы тиосульфата способны к реакции диспропорционирования, и тиосульфат является источником коллоидной серы и ионов SO_3^{2-} , благодаря реакции:



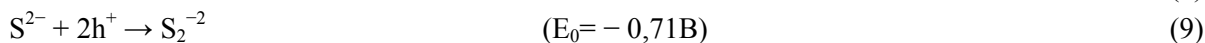
Оба продукта диспропорционирования могут восстанавливаться на рабочем электроде, согласно реакциям:



Далее H_2S может реагировать с ионами Cd^{2+} , образуя конечный продукт по химической реакции (6):



Когда электрод дополнительно освещается, под действием излучения возможны реакции [7, 8]:



Этот процесс облегчает и ускоряет протекание реакции (6).

Целью данной работы было исследование влияния условий освещения рабочего электрода и температуры электролита на электрохимическое осаждение тонких пленок CdS на стеклоуглеродных и стеклянных электродах, покрытых проводящим оксидом олова (FTO) из водных растворов сульфата кадмия и тиосульфата при pH=1,8-2,0.

Эксперимент

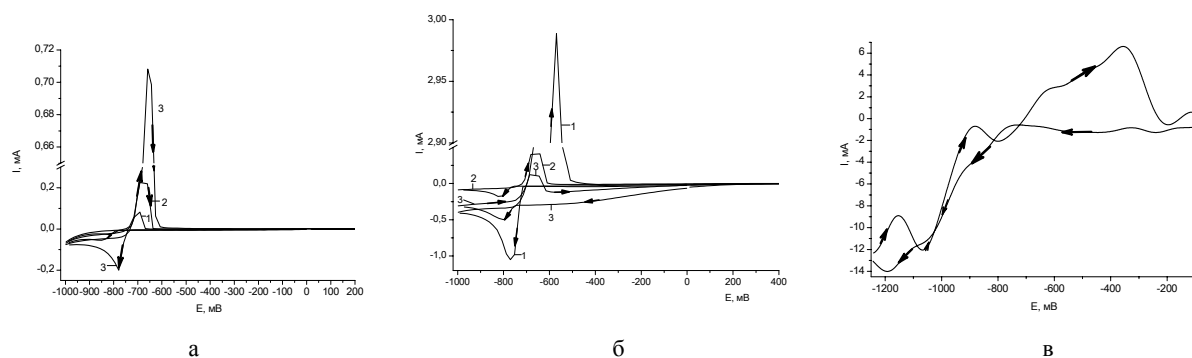
Вольтамперные исследования выполнили на дисковых стеклоуглеродных электродах с площадью поверхности $0,07 \text{ см}^2$, без дополнительного освещения. Тонкие пленки сульфида кадмия осаждали на стеклоуглеродные подложки площадью $1,5-2,0 \text{ см}^2$ и на стеклянные подложки, покрытые проводящим слоем фторированного оксида олова $F\text{SnO}_2$ (FTO), с площадью рабочей поверхности $1 \div 3,5 \text{ см}^2$.

Электроосаждение CdS при освещении проводили в кварцевой термостатируемой трехэлектродной ячейке с плоской стенкой. Источником освещения служила галогеновая лампа марки Philips, Brilliant line Pro, 50 Вт, диаметром 51 мм. В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая спираль с площадью $1,5 \text{ см}^2$. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод Ag/AgCl, относительно которого приведены все потенциалы. Перед проведением эксперимента поверхность стеклоуглеродных электродов подвергалась механической очистке с помощью абразивной бумаги, затем промывалась дистиллированной водой; поверхность электродов FTO промывалась спиртом и дистиллированной водой. Электрохимические исследования выполнены с помощью универсального потенциостата-гальваностата IPC-PRO фирмы Volta с компьютерной обработкой данных. Источником освещения служила галогеновая лампа марки Philips, Brilliant line Pro, 50 Вт, диаметром 51 мм. Постоянная температура поддерживалась с помощью циркуляционного термостата LOIP LT-100. Элементный анализ пленок на содержание компонентов был выполнен с использованием электронного микроанализатора «Superprobe 733» фирмы JEOL (Japan). Толщину пленок определяли весовым

методом. Микрофотографии поверхности пленок CdS выполнены при помощи двух микроскопов: электронного микроскопа JSM 6610 LV (Japan) и атомного силового микроскопа JSPM 5200 (Japan). Электроосаждение проводилось в гальваностатическом режиме при рассеянном освещении (обычные лабораторные условия) и при освещении рабочего электрода галогеновой лампой. Использовали растворы, содержащие различные концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и CdSO_4 , pH 1,8÷2.

Результаты и обсуждение

Исследованы циклические вольтамперные кривые в электролите, содержащем ионы Cd^{2+} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ на фоне 0,45 M Na_2SO_4 +0,05 M H_2SO_4 при рассеянном освещении и температуре 23 °C на стеклоглеродном (рис. 1,б) и FTO электродах (рис. 1,в). Как видно из рисунка 1 б, совместному восстановлению-окислению ионов Cd^{2+} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ на стеклоглеродном электроде соответствует один пик восстановления при потенциале $E = -810 \pm 1$ мВ и один пик окисления при потенциале $E = -550 \div -650$ мВ. Токи пиков восстановления и окисления увеличиваются с ростом концентрации кадмия в электролите, также как при осаждении чистого кадмия из сернокислых электролитов (рис. 1,а) [9, 10].



а) $v=20$ мВ/с, $t=23$ °C, рассеянное освещение
 1 – $C_{\text{Cd(II)}}=0,001\text{M}$, 2 – $C_{\text{Cd(II)}}=0,003\text{M}$, 3 – $C_{\text{Cd(II)}}=0,01\text{M}$,
 б) $v=20$ мВ/с, 1 – 0,1M $\text{CdSO}_4 + 0,01\text{M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 2 – 0,01M $\text{CdSO}_4 + 0,01\text{M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 3 – 0,01M $\text{CdSO}_4 + 0,1\text{M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 в) $v=10$ мВ/с, 0,1M $\text{CdSO}_4 + 0,1\text{M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Рисунок 1 – Циклические вольтамперные кривые восстановления-окисления Cd^{2+} на стеклоглеродном электроде (а), совместного восстановления-окисления тиосульфата натрия и сернокислого кадмия на стеклоглеродном электроде (б), FTO электроде (в)

На стеклоглеродном электроде при развертке потенциалов до -1000 мВ не отмечено токов восстановления ионов тиосульфата или серы. Вольтамперная кривая на FTO электроде имеет сложный вид (рис. 1,в). При записи наблюдаются значительные осцилляции тока. Максимумы тока пиков восстановления при -1000 мВ и -1300 мВ и последующий пик окисления вблизи -900 мВ – один из признаков квазиобратимой реакции образования ионов сульфида (S^{2-}) и их окисления. Образовавшийся сульфид кадмия окисляется в интервале потенциалов $-400 \div -100$ мВ.

Из проведенных исследований ясно, что для осаждения сульфида кадмия в выбранных условиях требуется поддерживать высокий отрицательный потенциал. Поэтому дальнейшие исследования выполняли для осаждения пленок CdS в гальваностатическом режиме при различных плотностях тока. Такой процесс более технологичен. Использовали режим освещения электрода полихроматическим светом.

Показано, что в условиях полного затемнения, рассеянного освещения и при освещении пленка CdS на стеклоглеродном электроде не осаждается. Дополнительное освещение стеклоглеродного электрода и увеличение температуры до 60°C приводит к образованию толстых пленок кадмия, которые осыпаются с электрода и остаются в электролите в виде взвеси.

Напротив, дополнительное освещение при гальваностатическом осаждении пленок CdS на FTO электроды приводит к получению равномерного плотного покрытия сульфидом кадмия. Устанавливается потенциал катода около $E=-890$ мВ, который остается практически постоянным во времени.

Исследование зависимости толщины слоя пленки CdS на FTO от температуры электроосаждения проводилось в электролите 0,3M CdSO₄+0,03M Na₂S₂O₃, pH=1,8 ÷ 2, при плотности тока 5 мА/см², при освещении рабочего электрода, время осаждения 30 мин. Установлено, что только при 60 °С и освещении наблюдается образование равномерного покрытия электрода пленкой CdS. Без наложения тока пленка на электроде не образуется. Это подтверждает, что основную роль в образовании сульфида кадмия на электроде играют электрохимический и фотохимический процессы восстановления серы до сульфид-ионов и осуществление реакции (6). При увеличении времени электроосаждения с 30 до 60 минут толщина пленки увеличивается почти в 3 раза от 0,7 до 2,1 мкм.

Установлено, что освещение рабочего электрода во время электроосаждения положительно влияет на процесс осаждения CdS, улучшает качество осажденного тонкого слоя и улучшает адгезию пленки к поверхности электрода.

Состав пленок определяли для трех различных точек на поверхности (Таблица 1).

Таблица 1 – Результаты элементного анализа (ат %) пленки CdS, полученной в гальваностатических условиях при $i=5$ мА/см², 60 °С, 30 мин, при освещении, до и после отжига при 400°С, 10 минут.

Спектры	До отжига		После отжига	
	S	Cd	S	Cd
Спектр 1	53,44	46,56	48,54	51,46
Спектр 2	53,07	46,93	54,23	45,77
Спектр 3	53,0	47,0	49,24	50,76
Среднее	53,17	46,83	50,67	49,33

Как видно из таблицы 1, в свежесозданной пленке CdS наблюдается небольшой избыток серы, что может быть связано с образованием коллоидной серы в растворе и её осаждением на подложку. После отжига соотношение компонентов в пленке приближается к стехиометрическому соотношению 1:1.

Исследование морфологии поверхности (рис. 2), показало, что поверхность свежесозданной пленки CdS равномерная, частицы однородные по размеру, плотно упакованы, без трещин и пустот (рис. 2,а). Размер частиц 0,12 ÷ 0,4 мкм.

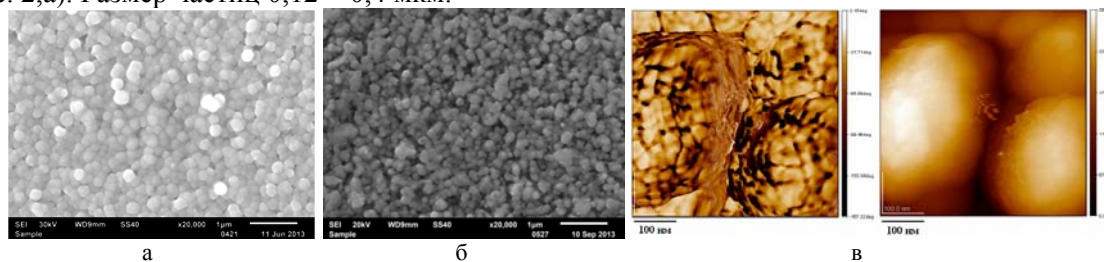


Рисунок 2 – Микрофотографии поверхности пленки CdS Метод SEM:(а) свежесозданной, (б) после отжига. Метод AFM: (в) свежесозданная пленка CdS

При большом увеличении видно, что крупные частицы составлены из большого числа мелких кристаллов (рис. 2,в). Гистограмма распределения частиц по размерам для участка поверхности 500x500 нм показала, что максимальное число частиц имеет размеры от 30 до 60 нм.

Солнечные элементы, в которых используются тонкие слои полупроводников с такими структурами, обеспечивают наиболее благоприятную ширину запрещенной зоны и оптимальное распределение электрических полей.

Заключение

Установлено определяющее влияние освещения рабочего электрода на фотопроцесс образования ионов S²⁻ и процесс электроосаждения пленок CdS на стекле, покрытом SnO₂ в режиме гальваностатического осаждения. Образование CdS в водном растворе 0,3M CdSO₄+0,03M Na₂S₂O₃, pH=1,8÷2, идет по электрохимической и фотохимической схеме, включающей электрохимическое

восстановление серы (образующейся в результате диспропорционирования ионов тиосульфата), с последующей химической реакцией между ионами S^{2-} и Cd^{2+} . Процесс электроосаждения CdS контролируется диффузией ионов Cd^{2+} к электроду.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Bouroushian M., Scholtz F. *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*. Springer, 2010. P. 91.
- 2 Senthil K., Mangalaraj D., Narayandass Sa.K., Hong B., Roh Y., Park C.S., Yi J. Argon and nitrogen implantation effects on the structural and optical properties of vacuum evaporated cadmium sulphide thin films // *Semicond. Sci. Technol.* 2002. V. 17. P. 97.
- 3 Wang Y., Tang Z., Correa-Duarte M.A., Liz-Marzan L.M., Kotov N.A., Am J. Multicolor Luminescence Patterning by Photoactivation of Semiconductor Nanoparticle Film // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125, is. 10. P. 2830-2831.
- 4 Zarebska K., Skompska M. Electrodeposition of CdS from acidic aqueous thiosulfate solution - Investigation of the mechanism by electrochemical quartz microbalance technique // *Electrochimica Acta*. 2011. V. 56. P. 5731-5739.
- 5 Fatas E., Duo R., Herrasti P., Arjona F., Garci-Camarero E. Characterization of CdS thin films electrodeposited by an alternating current electrolysis method // *J. Electrochem. Soc.* 1987. V. 134. P. 2799-2801.
- 6 Power G. P., Peggs D. R., Parker A. J. The Cathodic Formation of Photoactive Cadmium Sulfide Films from Thiosulfate Solutions. *Electrochim. Acta*. 1981. V. 26. pp. 681.
- 7 Ichimura M., Takeuchi K., Nakamura A., Arai E. Photochemical deposition of Se and CdSe films from aqueous solutions // *Thin Solid Films*. 2001. V. 384. P. 157-159.
- 8 Das S.K., Morris G.C. Preparation and properties of electrodeposited indium tin oxide/SnO₂/CdTe and indium tin oxide/SnO₂/CdS/CdTe solar cells // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 73 (2). P. 782.
- 9 Дергачева М.Б., Пенькова Н.В., Уразов К.А., Маева К.А. Электрохимические и фотоэлектрохимические реакции теллура и селена при восстановлении на стеклоуглеродном электроде // VII международная научно-практическая конференция "Актуальные достижения европейской науки". Болгария, 17-25 июня 2011 г. С. 6-21.
- 10 Maruyama T., Kitamura R. Transformations of the wavelength of the light incident upon CdS/CdTe solar cells // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2001. V. 69, is. 1. P. 61-68.

REFERENCES

- 1 Bouroushian M., Scholtz F. *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*. Springer, 2010. 91 (in Eng.).
- 2 Senthil K., Mangalaraj D., Narayandass Sa.K., Hong B., Roh Y., Park C.S., Yi J. *Semicond. Sci. Technol*, 2002, 17, 97 (in Eng.).
- 3 Wang Y., Tang Z., Correa-Duarte M.A., Liz-Marzan L.M., Kotov N.A., Am J. *J. Chem. Soc.*, 2003, 125 (10), 2830-2831 (in Eng.).
- 4 Zarebska K., Skompska M. *Electrochimica Acta*, 2011, 56, 5731-5739 (in Eng.).
- 5 Fatas E., Duo R., Herrasti P., Arjona F., Garci-Camarero E. *J. Electrochem. Soc.* 1987, 134, 2799-2801 (in Eng.).
- 6 Power G. P., Peggs D. R., Parker A. *J. Electrochim. Acta*, 1981, 26, 681 (in Eng.).
- 7 Ichimura M., Takeuchi K., Nakamura A., Arai E. *Thin Solid Films*, 2001, 384, 157-159 (in Eng.).
- 8 Das S.K., Morris G.C. *J. Appl. Phys.*, 1993, 73 (2), 782 (in Eng.).
- 9 Dergacheva M.B., Pen'kova N.V., Urazov K.A., Mayeva K.A. *Docl. VII mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii "Aktual'nye dostizheniya evropeyskoy nauki"*, Bulgaria, 2011, 6-21 (Report of VII international theoretical and practical conference "Actual advancement of European Science", Bulgaria, 2011, 6-21) (in Russ.).
- 10 Maruyama T., Kitamura R. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2001, 69(1), 61-68 (in Eng.).

Резюме

Дергачева М.Б., Леонтьева К.А., Уразов К.А.

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

CdS ЭЛЕКТРОТҰНДЫРУ ҮРДІСІНЕ ЖАРЫҚТЫҢ ӘСЕРІ

Гальваностатикалық режимде шыныкөміртегі электроды мен өткізгіш фторланған қалайы тотығы қабығымен қапталған шыны бетіне CdS электротұндыру кезінде жарықтандыру әсерін зерттеу өткізілді. Жұмыс электродын жарықтандырудың өткізгіш шыныға CdS қабығын, жарық түсіру кезінде пайда болатын сульфид-иондарының арқасында, гальваностатикалық әдісімен тұндыру үрдісіне әсер тигізетіні анықталды. Элементтік құрамы стехиометрияға жақын екені және күйдіруге дейін коллоидты күкірттің мөлшері артық болатыны көрсетілді. Электродты жарықтандыру кезінде және тоқ мөлшері 5 мА/см² болған кезде, өлшемі 0,12 ÷ 0,4 мкм болатын бөлшектерден тұратын тұнба алынды.

Тірек сөздер: фотоэлектротұндыру, кадмий сульфиді, жұқа қабықтар.

Summary

Dergacheva M.B., Leontyeva K.A., Urazov K.A.

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

THE INFLUENCE OF ILLUMINATION ON THE ELECTRODEPOSITION OF CdS

The influence of illumination of the working electrode in the electrodeposition of CdS films in galvanostatic mode on glassy carbon electrode and glass coated with a thin conductive layer of fluorinated tin oxide was investigated. A decisive influence of the illumination of the working electrode on CdS films electrodeposition processes to the conductive glass in galvanostatic deposition mode, involving generated by lighting sulfide ions, was established. A slight excess of colloidal sulfur occurs until annealing. It is shown that elemental composition is close to stoichiometric after annealing. Upon illumination of the electrode and the current density of 5 mA/cm² obtained precipitation consisting of particles of 0,12 ÷ 0,4 mm.

Key words: photo electrodeposition, cadmium sulfide, thin films

УДК 547.057

*С.Д. ФАЗЫЛОВ¹, О.А. НУРКЕНОВ¹, М.Ж. ЖУРИНОВ²,
И.С. ТОЛЕПБЕК¹, А.Е. АРИНОВА¹, А.Н.ЖАКУПОВА¹*

¹Институт органического синтеза и углехимии РК, г. Караганда;

²Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, г. Алматы)

СИНТЕЗ НОВЫХ СТИРИЛПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ 4-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ) 6-МЕТИЛ -2-ТИОКСО-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОПИРИМИДИН-5-КАРБОКСИЛАТОВ

Аннотация

В статье приведены данные по синтезу некоторых стирилпроизводных 4-арил-3,4-дигидропиримидин-2-тионов. Была изучена трехкомпонентная конденсация тиомочевины, ацетоуксусного эфира и анисового альдегида по реакции Биджинелли с образованием 4-(4-метоксифенил) 6-метил -2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин 5- карбоксилата. Дальнейшее взаимодействие последнего с ароматическими альдегидами приводит к образованию соответствующих стирильных производных. Изучено влияние функциональных заместителей бензольного кольца ароматического альдегида на характер протекания реакции.

Ключевые слова: пиримидинтионы, 4-метоксибензальдегид, о-хлорбензальдегид, п-нитробензальдегид, пиридин.

Тірек сөздер: пиримидинтиондар, 4-метоксибензальдегид, о-хлорбензальдегид, п-нитробензальдегид, пиридин.

Keywords: pyrimidintiones, 4-metoksibenzaldehyd, o-hlorbenzaldehyd, p-nitrobenzole aldehyde, pyridine.

Многокомпонентные реакции являются современным методом получения биологически активных соединений. Одним из примеров таких реакций является известная реакция построения пиримидинового цикла - реакция Биджинелли [1-3]. Продукты реакции Биджинелли привлекают внимание исследователей как класс органических веществ с широким спектром биологической активности и как высокоэффективные ключевые соединения для модификации уже существующих биологически активных матриц.

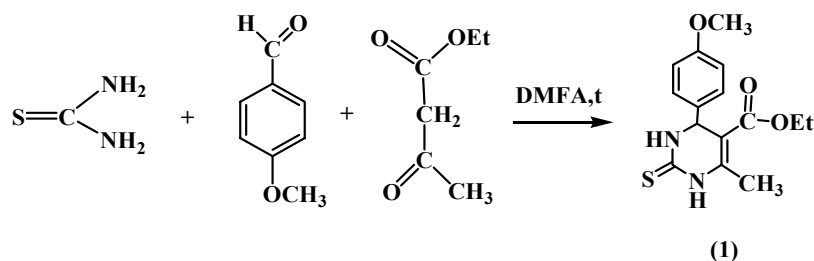
Среди веществ данного класса найдены вещества, проявляющие противовоспалительную [4,5], анальгетическую [6], антифунгальную [7], противомикробную [8], антибактериальную [9] и др. виды активности, выделен новый класс соединений - блокаторов кальциевых каналов в медицине [10].

Продукты реакции Биджинелли, в частности, гидрированные замещенные пиримидин-2-оны(-тионы), привлекают внимание многих исследователей не только как гетероциклический класс органических веществ с довольно широким спектром биологической активности, но и как высокоэффективные ключевые соединения в молекулярном дизайне многих природных и синтетических соединений.

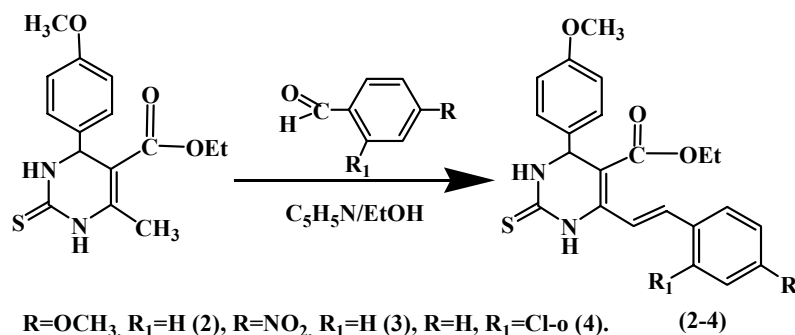
Одним из таких интересных соединений являются 3,4-дигидропиримидин-2-оны(-тионы), получаемые трехкомпонентной конденсацией по реакции Биджинелли [1-3].

Структура 4-арил-3,4-дигидропиримидин-2-тиона представляет (1) интерес для изучения реакционной способности молекулы и получения новых производных, т.к. атомы водорода CH_3 группы в 6-положении молекулы (1) должны обладать достаточной подвижностью к реакциям конденсации. В связи с этим представляло интерес изучение синтеза и строения новых стирилпроизводных 3,4-дигидропиримидин-2-тионов (2-4).

С учетом вышесказанного, нами по известной методике была проведена трехкомпонентная конденсация тиомочевины, ацетоуксусного эфира и 4-метоксибензальдегида по реакции Биджинелли в условиях конвекционного нагрева в среде ДМФА и с хорошим выходом был получен 4-(4-метоксифенил)-6-метил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбокси-лат (1) для дальнейшего исследования.

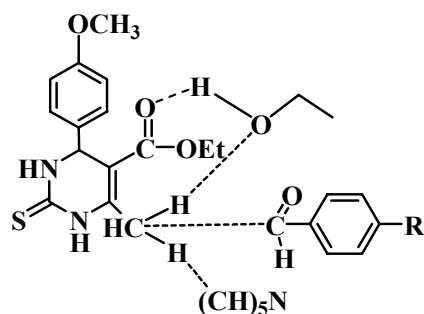


Синтез новых стирилпроизводных 3,4-дигидропиримидин-2-тиона был осуществлен конденсацией 4-(4-метоксифенил)-6-метил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилата (1) со следующими ароматическими альдегидами: 4-метоксибензальдегид, *o*-хлорбензальдегид и *n*-нитробензальдегидами. Реакции проводились в среде этилового спирта в присутствии каталитического количества пиридина.

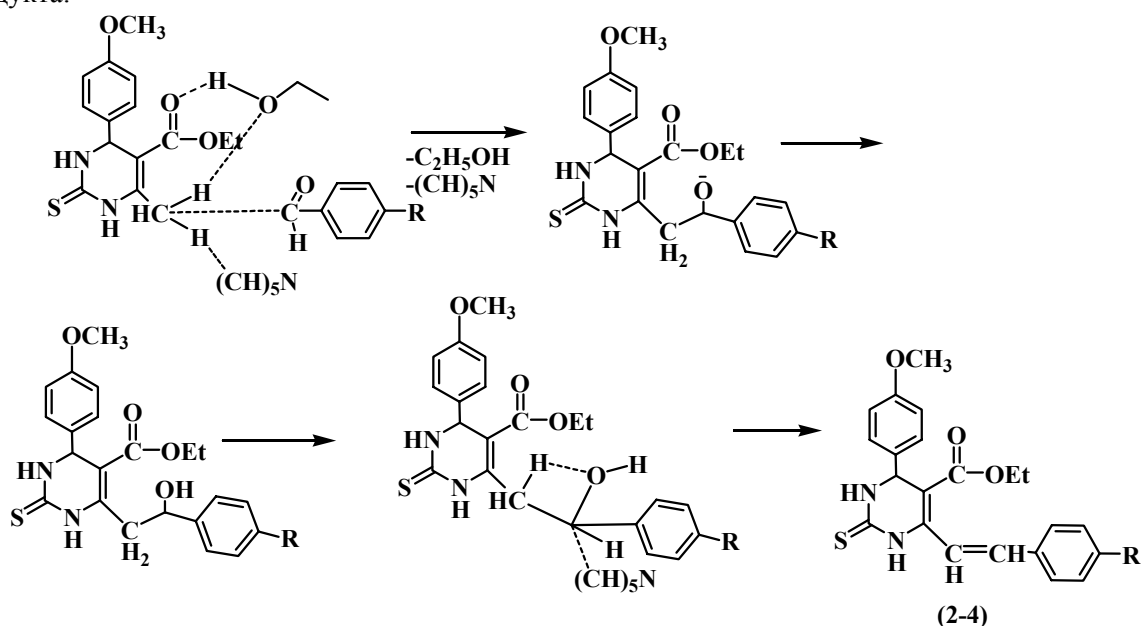


В результате проведенных экспериментов нами были получены три новых стирилпроизводных - 4-(4-метоксифенил)-6-метил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилатов (2-4).

Образование продуктов (2-4) можно иллюстрировать протеканием следующих процессов. Этиловый спирт в растворе ассоциирует с атомом кислорода карбонильной группы и с водородом метильной группы с образованием шестичленной структуры. В результате взаимодействия пиримидинтиона с этиловым спиртом происходит увеличение отрицательного заряда на С2 углеродном атоме. На второй стадии оставшийся протон метиленовой группы ассоциирует с молекулой пиридина и одновременно к атому углерода подходит электрофильный атом углерода карбонильной группы молекулы альдегида. Присутствие пиридина способствует протеканию реакции конденсации, поскольку влияет на поляризацию связи $\text{C}-\text{H}\cdots(\text{CH}_2)_5\text{N}$, при этом существенно увеличивается отрицательный заряд на углероде метильной группы и положительный заряд углерода карбонильной группы альдегида, что несомненно способствует электрофильной атаке молекулы ароматического альдегида нуклеофильного центра пиримидинтиона.



Затем переходное состояние трансформируется в анион с отрицательным зарядом на атоме кислорода, который под действием среды образует альдол. Далее под действием пиридина образуется переходное состояние, которое впоследствии приводит к получению конечного продукта.



Экспериментальные данные показали, что электроноакцепторные заместители (NO_2 , Cl) в бензольном кольце ароматических альдегидов способствуют протеканию реакции, повышая электрофильность карбонильной группы, поэтому конденсация 4-(4-метоксифенил)-6-метил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилата с такими альдегидами проходят с более высокими выходами. Электронодонорная группа (OCH_3) в анисовом альдегиде, напротив, понижает реакционную способность карбонильной группы и в значительной степени затрудняет отщепление молекулы воды, этим самым выход целевого продукта снижается.

Синтезированные стирилпроизводные 4-(4-метоксифенил)-6-метил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилатов (2-4) представляют собой белые порошки, растворимые в полярных растворителях. Физико-химические константы, выходы и данные элементного анализа соединений (2-4) представлены в таблице.

Таблица – Физико-химические константы и данные элементного анализа синтезированных соединений (2-4)

№ соед.	Выход, %	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	R_f^1	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
				C	H	N		C	H	N
2	42,6	98-101	0,57	65,28	5,88	6,82	$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$	65,07	5,70	6,60
3	72,8	134-136	0,5	60,23	4,97	9,83	$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$	60,12	4,82	9,56
4	54,3	154-155	0,53	61,81	5,01	6,71	$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$	61,60	4,93	6,53

¹Примечание – Элюент – Этилацетат-гексан = 1:1.

В спектрах ЯМР¹H стирилпроизводных 4-(4-метоксифенил)-6-метил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилатов (2-4) наблюдается отсутствие синглета метильной группы в исходном пиримидинтионе и появление дополнительных мультиплетов 6,90-7,90 м.д., присущих ароматическим и виниловым протонам стирильной группы. В ЯМР¹H-спектре соединения (2) в области сильного поля при δ 1,12 м.д. в виде триплета резонируют протоны метильной группы этокси-группы, а метиленовые протоны этой группы прописываются в виде квартета в области δ 4,05 м.д. (рисунок 1). В области 4,72 и 4,88 м.д. прописываются два интенсивных синглета, характерные для двух метокси-групп ароматических колец. Ароматические α и β протоны двух фенильных колец выписываются в области 6,90 и 7,13 м.д. в виде двух дублетов соответственно. Сигнал протона С(4)-Н находится в области 5,12 м.д. в виде дублета. В области слабого поля при 7,86 и 7,88 м.д. резонируют винильные протоны в виде двух дублетов. Протоны N(1)-H и N(3)-H выписываются при 10,35 и 9,56 м.д. соответственно в виде двух синглетов.

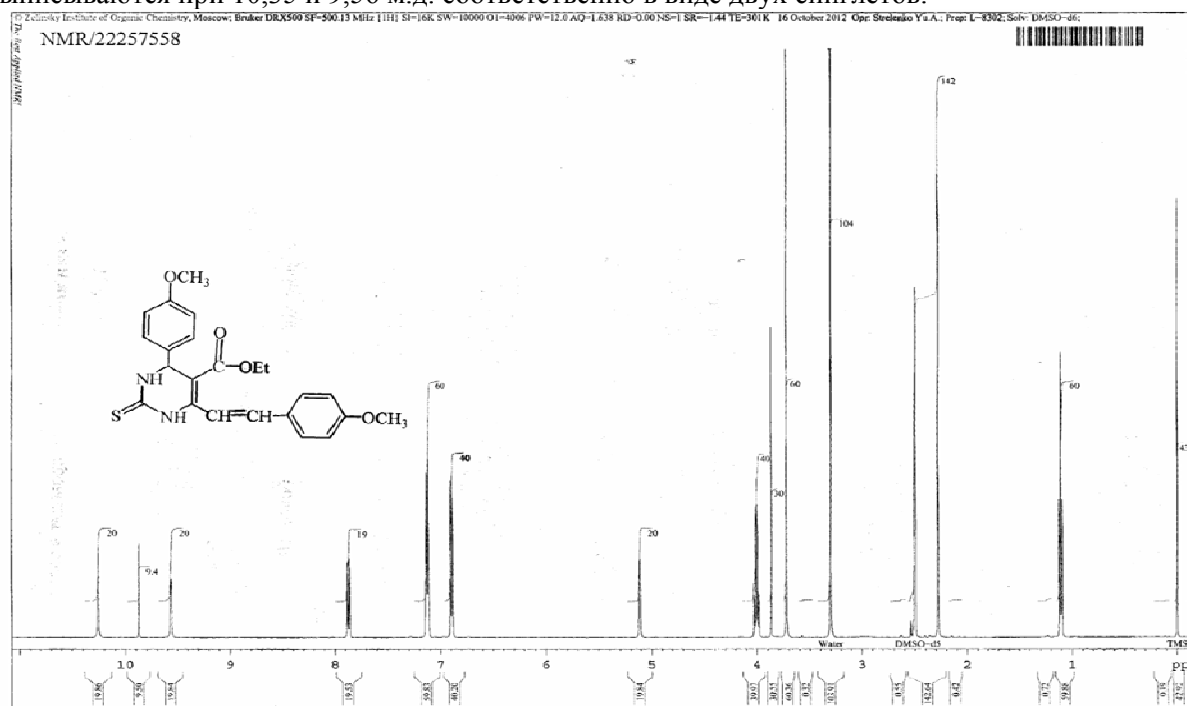


Рисунок 1 – Спектр ЯМР ¹H Спектр ЯМР ¹H этилового эфира 4-(4-метоксифенил)-6-(4-метокси-фенил) винил-3,4-дигидропиримидин-(1H)-2-тиона (2)

Таким образом, конденсация ароматических альдегидов с 3,4-дигидропиримидин-2-тионом протекает с образованием новых стирилпроизводных, состав и строение которых доказаны элементным анализом и ЯМР ¹H-спектроскопией.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H записаны на спектрометре Bruker DRX500 с частотой 500 МГц в растворах CDCl₃, DMSO-d₆ относительно внутреннего стандарта TMS (погрешность измерений $\pm 0,05$ м.д.). Температура плавления определена на приборе "Voetius" (погрешность измерений $\pm 0,1^\circ\text{C}$). ТСХ анализ выполнен на пластинках "Silufol UV-254" и «Sorbfil», проявление парами йода.

4-(4-метоксифенил)-6-метил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин -5-карбоксилат (1). Смесь 6,8 г (0,05 моль) анисового альдегида, 6,5 г (0,05 моль) этилового эфира ацетоуксусной кислоты и 4,5 г (0,06 моль) тиомочевины в 10 мл абсолютного ДМФА кипятят с обратным холодильником в течение 20 часов. Реакционную смесь охлаждают и выливают в стакан с ледяной водой. Выпавший осадок растирают под водой, отфильтровывают, высушивают и далее очищают перекристаллизацией из ИПС-ацетонитрил (1:1). Выход продукта 6,1 г (40%) с $t_{\text{пл}}=159-160^\circ\text{C}$.

Этил 4-(4-метоксифенил)-6-(4-метоксистирил)-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилат (2). 0,5 г (0,0016 моль) 4-(4-метокси-фенил)-6-метил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилат (1) растворяют в горячем этаноле, к нему приливают 0,21 г (0,0016 моль) анисового альдегида. К смеси добавляют несколько капель пиридина и кипятят 7-8 часов с обратным холодильником. Ход реакции контролировали по ТСХ (тонкослойная хроматография). После охлаждения стали выпадать кристаллы. Выпавшие кристаллы фильтруют и сушат. Выход 0,52г (42,6%), $t_{пл.}=98-101^{\circ}\text{C}$. Вычислено, %: С 65.07; Н 5.70; N 6.60. $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Найдено, %: С 65.28; Н 5.88; N 6.82.

Этил 4-(4-метоксифенил)-6-(4-нитростирил)-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилат (3) был получен аналогично (2). Выход 0,38 г (72,8%), $t_{пл.}=134-136^{\circ}\text{C}$. Вычислено, %: С 60.12; Н 4.82; N 9.56. $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$. Найдено, %: С 60.23; Н 4.97; N 9.83.

6-(2-хлоростирил)-4(4-метоксифенил)-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилат (4) был получен аналогично соединению (2) и (3). Выход 0,29 г (54,3%), $t_{пл.}=154-155^{\circ}\text{C}$. Вычислено, %: С 61.60; Н 4.93; N 6.53. $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$. Найдено, % С 61.81; Н 5,01; N 6.71.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Wipf P., Cunningham V. A solid phase protocol of the Biginelli dihydropyrimidine synthesis suitable for combinatorial chemistry // *Tetrahedron Lett.* – 1995. – № 36. – P. 7819.
- 2 Gupta R., Gupta A.K., Paul S., Kachroo P.L. Synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones // *Ind. Journal of Chem. Sect. B.* – 1995. – № 34. – P. 151.
- 3 Вдовина С.В., Мамедов В.А. Новые возможности классической реакции Биджинелли // *Успехи химии.* – 2008. -Т. 77, вып. 12. - С. 1091 -1128.
- 4 Tozkoparan B., Ertan M., Kelicen P. and Demirdamar R., "Synthesis and anti-inflammatory activities of some thiazolo[3,2-a]pyrimidine derivatives", *Il Farmaco*, 54, 588 (1999).
- 5 Bahekar S. S. and Shinde D. B., "Synthesis and anti-inflammatory activity of some [4,6-(4-substituted aryl)-2-thioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-5-yl]-acetic acid derivatives", *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 14, 1733 (2004).
- 6 Bozsing D., Sohar P., Gigler G. and Kovacs G., "Synthesis and pharmacological study of new 3,4-dihydro-2H,6Hpyrimido-[2,1-b][1,3]thiazines", *Eur. J. Med. Chem.*, 31, 663 (1996).
- 7 Ghorab M. M., Mohamed Y. A., Mohamed S. A. and Ammar Y. A., "Synthesis and radiation stability of novel thiazolopyrimidines with expected antifungal activity", *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 108, 249 (1996), *Chem. Abs.* 125, 195563 (1996).
- 8 Foroughifar N., Shariatzadeh S. M., Khaledi A. M., Khasnavi E. and Masoudnia M., "Synthesis, characterization, and microbial activity of some 4-aryl-6-methyl-2- thioxo(or oxo)-1,2,3,4- tetrahydropyrimidine-5-carboxylic acid derivatives", *Ultra Scientist of Phys. Sciences*, 12, 277 (2000), through *Chem. Abs.* 135, 242198 (2001).
- 9 Foroughifar N., Mobinikhaledi A., Shariatzadeh S.M. and Masoudnia M., "A convenient synthesis by microwave assisted high-speed and antibacterial activity of ethyl 4-aryl-6-methyl-2-oxo(or thioxo)-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine-5-carboxylate derivatives without solvent", *Asian J. Chem.*, 14, 782 (2002).
- 10 Grover G.J., Dzwonczyk S., McMulltn D.M., Normadinam C.S., Moreland S.J. Pharmacologic Profile of the Dihydropyrimidine Calcium Channel Blockers SQ 32,547 and SQ 32,946 // *Journal Cardiovasc. Pharmacol.* – 1995. – № 26. – P. 289.

REFERENCES

- 1 Wipf P., Cunningham V. *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36. 7819 (in Engl.).
- 2 Gupta R., Gupta A.K., Paul S., Kachroo P.L. *Ind. Journal of Chem. Sect. B.*, **1995**, 34, 151 (in Engl.).
- 3 Vdovina S.V., Mamedov V.A. *Uspehi himii*, **2008**, Т. 77, вып. 12, 1091 -1128 (in Russ.).
- 4 Tozkoparan B., Ertan M., Kelicen P. and Demirdamar R.. *Il Farmaco*, **1999**, 54, 588 (in Engl.).
- 5 Bahekar S. S. and Shinde D. B. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, (**2004**),14, 1733 (in Engl.).
- 6 Bozsing D., Sohar P., Gigler G. and Kovacs G., *Eur. J. Med. Chem.*, (**1996**), 31, 663 (in Engl.).
- 7 Ghorab M. M., Mohamed Y. A., Mohamed S. A. and Ammar Y. A. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, (**1996**), 108, 249, *Chem. Abs.* (**1996**), 125, 195563 (in Engl.).
- 8 Foroughifar N., Shariatzadeh S. M., Khaledi A. M., Khasnavi E. and Masoudnia M., *Ultra Scientist of Phys. Sciences*, (**2000**), 12, 277 through *Chem. Abs.* (**2001**), 135, 242198 (in Engl.).
- 9 Foroughifar N., Mobinikhaledi A., Shariatzadeh S. M. and Masoudnia M. *Asian J. Chem.*, (**2002**), 14, 782 (in Engl.).
- 10 Grover G.J., Dzwonczyk S., McMulltn D.M., Normadinam C.S., Moreland S.J. *Journal Cardiovasc. Pharmacol.*, **1995**, 26, 289 (in Engl.).

Резюме

С.Д. Фазылов, О.А. Нуркенов, М.Ж. Жұрынов, И.С. Төлепбек, А.Е. Арынова, А.Н. Жақұпова

4-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ) 6-МЕТИЛ – 2-ТИОКСО-1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОПИРИМИДИН-5-КАРБОКСИЛАТТАРДЫҢ ЖАҢА СТИРИЛТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ СИНТЕЗІ

Мақалада 4-арил-3,4-дигидропиримидин-2-тиондардың кейбір стирил туындыларының синтезі көрсетілген. Биджинелли реакциясы бойынша 4-(4-метоксифенил) 6-метил -2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин 5- карбоксилат түзілетін тиомочевина, ацетосіркесулы эфир және анис альдегидінің үш компонентті конденсациясы зерттелген. Соңғы заттың хош иісті альдегидтермен әрекеттесуі өздеріне тән стирилді туындыларының түзілуіне әкеледі. Реакцияның жүру қабілетіне хош иісті альдегидтердің бензол сақинасындағы функционалды орынбасушыларының әсері зерттелді.

Тірек сөздер: пиримидинтиондар, 4-метоксибензальдегид, о-хлорбензальдегид, п-нитробензальдегид, пиридин.

Summary

S.D. Fazylov, O.A. Nurkenov, M.Zh. Zhurinov, I.S. Tolepbek, A.E. Arinova, A.N. Zhakupova

SYNTHESIS NEW STIRILDERIVATES 4-(4-METHOXYPHENIL) 6-METHYL – 2 - TIOXO - 1,2,3,4 - TETRAHIDROPIRIMIDINE- 5-KARBOXILAT

In clause data on synthesis of the some people stiril derivates are cited 4-aril-3, 4-dihydrapirimidine-2-tiones. Ternary condensation of thiourea, ethyl-acetoacetate and p-methoxybenzaldehyde on reaction Bidzhinelli with formation 4 (4-methoxyphenil) has been studied 6-methyl-2-tioxo -1,2,3,4-tetrahidropirimidine-5 karboxilat. The further interaction of the last with aromatic aldehydes result ins to formation corresponding the sterile derivants. Influence of functional deputies a benzene ring of aromatic aldehyde on nature of course of reaction is studied.

Keywords: pyrimidintiones, 4-metoksibenzaldegid, o-hlorbenzaldegid, p-nitrobenzole aldehyde, pyridine.

УДК 543:54:547:269/279.4.5.547.73

ЖУМАГАЛИЕВ С. Ж., КЕНЖЕГАЛИЕВ А., КЕНЖЕГАЛИЕВА Д. А., ОРАЗБАЕВ Б. Б.

(Атырауский институт нефти и газа МОН РК, г. Атырау)

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ
ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ И НЕКОТОРЫХ АЛКИЛТИОФЕНОВ,
ПРИСУТСТВУЮЩИХ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ СЕВЕРНОЙ
ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ**

Аннотация

Изучены масс-спектры элементарной серы циклической формы S₆ и S₈ и некоторых алкилтиофенов, присутствующих в донных отложениях Северной части Каспийского моря, идентифицированные с помощью базы данных NIST.

Ключевые слова: масс-спектр, элементарная сера, алкилтиофены, электронная ионизация, катион-радикалы, элиминирование, фрагментация.

Тірек сөздер: масс-спектр, күкірт элементі, алкилтиофендер, электрондық ионизациялау, катион-радикалдары, элиминирлеу, фрагментациялау.

Key words: mass spectrometry, identification, the elemental sulfur, alkyl thiophenes, fragmentation, cation radicals, ions, and molecular ions, electron ionization, mass spectrum, elimination.

В продолжение наших исследований по масс-спектрометрическому анализу сераорганических веществ в донных отложениях Северной части Каспийского моря [1], в которых изучились масс-спектры семи сераорганических соединений, в настоящей работе изучены еще семь масс-спектров серы и алкилтиофенов, присутствующих в донных отложениях [2]. Хромато-масс-спектрометрический анализ показал, что количество серы (S_6 и S_8) в донных отложениях колеблется в пределах 30-100 мкг/г.; алкилтиофенов- 0,01-0,13 мкг/г.

Полные масс-спектры электронной ионизации (ЭИ) всех исследуемых соединений (I-VII) приведены в таблице 1. Из таблицы видно, что серы циклических строений S_6 (I) и S_8 (II) дают в масс-спектре стабильные интенсивные молекулярные ионы (МИ), которые распадаются под действием ЭИ с образованием катион-радикалов $S^{+\cdot}$ (m/z 128, R_1 ; m/z 96; m/z 64, R_3) в случае S_6 (I) и $S^{+\cdot}$ (m/z 224, R_1 ; m/z 96, R_2 ; m/z 160, R_3 ; m/z 128, R_4 ; m/z 96, R_5 ; m/z 64, R_6 и m/z 32, R_7) в случае S_8 . Устойчивость МИ к ЭИ S_6 выше чем S_8 ($W_{ми}$ = 33,3, табл. 2). Следует отметить, что распад МИ S_8 (II), в отличие от S_6 идет плавно и последовательно элиминированием атомов S с образованием $S_7(\Phi_1)$, $S_6(\Phi_2)$, $S_5(\Phi_3)$, $S_4(\Phi_4)$, $S_3(\Phi_5)$, $S_2(\Phi_6)$, $S(\Phi_7)$ (табл. 2; схема 1).

Таблица 1 – Полные масс-спектры изученных соединений (I-VII)

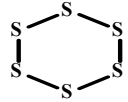
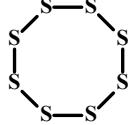
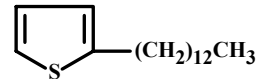
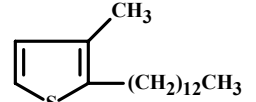
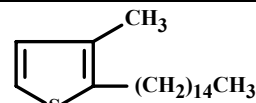
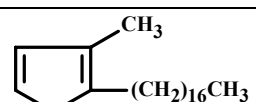
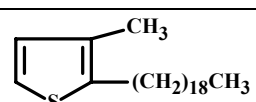
№ соединения	Структура	Масс-спектр m/z ($I_{отн}$, %)
I		196(3), 194(27), 193(5), 192(100), 130(6), 128(30), 96(16), 66(9), 64(95)
II		260(4), 258(25), 256(70), 226(5), 224(18), 194(10), 192(41), 162(10), 160(53), 130(10), 128(52), 98(3), 96(21), 66(11), 64(100), 32(21)
III		267(3), 266(26), 111(21), 110(3), 100(3), 99(6), 98(49), 97(100), 85(3), 84(3), 57(3), 55(4), 45(3), 43(18), 41(20), 39(3), 29(13), 27(3).
IV		281(3), 280(13), 125(6), 113(6), 112(12), 111(100), 98(3), 97(3), 97(3), 69(3), 55(4), 43(7), 41(8), 29(4), 28(3), 27(3)
V		308(6), 125(4), 113(3), 113(3), 112(6), 111(100), 98(3), 97(4), 69(5), 67(3), 57(8), 56(3), 55(9), 44(23), 43(14), 42(3), 41(13), 40(6), 39(4), 29(8), 28(7), 27(6).
VI		337(4), 336(32), 125(4), 113(5), 112(8), 111(100), 98(3), 97(4), 57(3), 55(4), 43(16), 41(13), 29(4), 28(3).
VII		365(3), 364(29), 125(3), 113(3), 112(6), 111(100), 109(3), 57(4), 55(4), 43(7), 41(4), 28(3).

Таблица 2 – Основные характеристические ионы в масс-спектрах соединений I-VII и устойчивость молекулярных ионов ($W_{ми}$)

Соединение	($W_{ми}$)	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6	Φ_7
I	33,3	10,1	5,2	31,5	-	-	-	-
II	15,0	3,8	8,7	11,2	11,0	4,5	21,3	4,5
III	8,8	6,8	16,2	33,3	-	-	-	-
IV	6,1	45,4	-	-	-	-	-	-
V	2,1	34,5	-	-	-	-	-	-
VI	13,1	41,6	-	-	-	-	-	-
VII	14,6	50,0	-	-	-	-	-	-

В масс-спектрах алкилтиофенов (III-VII) пики МИ достаточно интенсивны (табл. 1), следовательно, и устойчивость МИ ($W_{\text{МИ}}$) варьируются в пределах 2,1-14,6% (табл.2).

Наиболее характерный процесс фрагментации, как и следовало ожидать, связаны с элиминированием алкильного заместителя и образованием ионов R_1 (m/z 111), R_2 (m/z 97) на примере 2-тридекилтиофена (III) и R_1 (m/z 111) в случаях соединения IV-VII (схема 2).

Циклогексасульфид $S_6(I)$. Масс-спектр содержит максимальный по интенсивности пик с m/z 192, который соответствует МИ элементарной серы циклической формы S_6 . Далее в масс-спектрах имеется крайне малоинтенсивный пик с m/z 160.

Его следует принять за пик $[M-S]^+$, который отвечает выбросу одного атома серы из МИ.

Основное направление фрагментации МИ связано с последовательными выбросами из МИ двух атомов S (m/z 128, Φ_1), затем атома S (m/z 96, Φ_2) и еще одного атома S (m/z 64, Φ_3). Таким образом, для I наблюдается следующая последовательность распада МИ (схема 1).

Циклооктасульфид $S_8(II)$. В масс-спектре этого соединения второй по интенсивности пик имеет m/z 206, что этот пик МИ. В отличие от сульфида (I) устойчивость к ЭИ ($W_{\text{МИ}}$) меньше в два раза. (табл.2)

Общий вид масс-спектра характеризуется большим количеством интенсивных пиков (m/z : 224, 192, 160, 128, 96, 64, 32), представлены на схеме 1. Разница в массовых числах между пиками составляет 32 а.е.м. Соответствующей частицей может быть атом серы, который легко выбрасывается из МИ. Максимальную интенсивность в масс-спектре имеет пик с m/z 64, массовое число которого равно молекулярной массе молекулы S_2 .

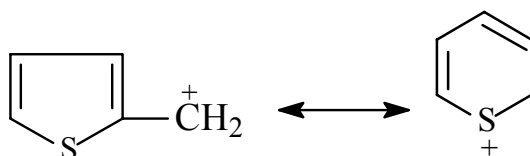
Все эти данные позволяют однозначно приписывать соединению II структуру циклооктасульфида.

2-тридекилтиофен (III). В масс-спектре пик МИ достаточно интенсивны (табл. 1, 2). Фрагментация алкилтиофена (III) подчиняется тем же закономерностям, что и распад алкилбензолов[3].

Основным процессом является бензильный разрыв.

Как правило, он приводит к ионам, пики которого имеют наибольшую интенсивность в масс-спектрах.

Как и следовало ожидать, что в результате бензильного разрыва в масс-спектре имеется самый интенсивный пик иона с m/z 97 (Φ_3 , табл. 1,2; схема 2).



Наряду с ионом Φ_3 (схема 2), наблюдаются пики заметной интенсивности ионов метилтиофена Φ_2 с m/z 98 и этилтиофена Φ_1 с m/z 111, обусловленные α -разрывом с миграцией H и β -разрывом алкильного радикала (схема 2).

3-метил-2-тридекилтиофен (IV). Основное направление первичной фрагментации соединений IV подчиняется закономерностям распада алкилтиофенов.

Образующийся МИ в момент электронной ионизации (ЭИ) распадается с бензильным разрывом (γ -разрыв) по отношению S с образованием иона Φ_1 (m/z 111, табл. 1,2; схема 2) максимальной интенсивности.

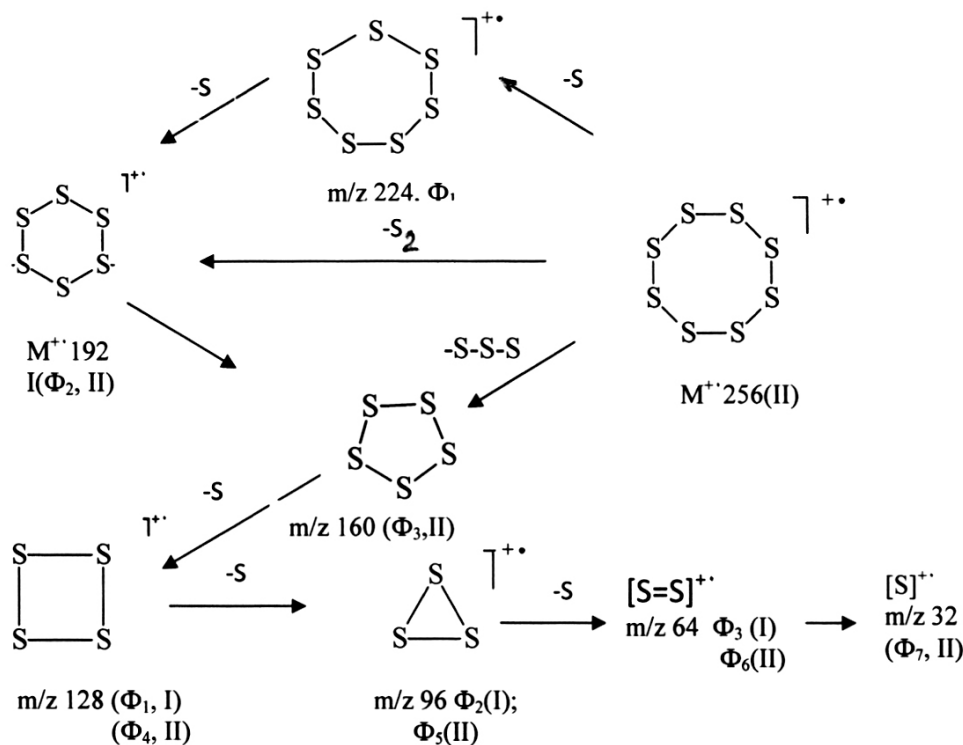
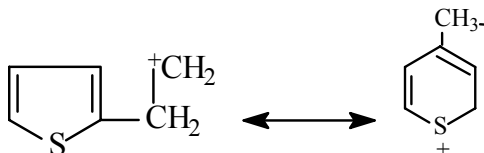


Схема 1 – Фрагментация серы S и S₈ (I-II)

Уходящий фрагмент, по-видимому, элиминируется в виде радикала додекила ($\cdot C_{12}H_{25}$).

3-метил-2-пентадекил(V). В масс-спектре которого наблюдается слабоинтенсивный пик МИ (табл. 1,2). Самый максимальный пик масс-спектре соответствует иону (Φ_1 , m/z 11, табл.1,2; схема 2):



3-метил-2-гептадекилтиофен (VI). Интенсивность пика МИ для тиофена (VII) составляет 13,1% (табл.2), это гораздо выше, чем V, несмотря на длины алкильного заместителя (хотя, казалось бы должно быть наоборот, учитывая более высокую склонность длинных алкильных цепей к различного рода расщеплениям).

3-метил-2-нонадекилтиофен (VII). Интенсивность пика МИ (M^+ 364, табл.1) даже более устойчив ($W_{ми}=14,6\%$, табл.2), чем аналогичный ион (M^+ 336, табл.1; $W_{ми}=13,1\%$, табл. 2) в масс-спектре тиофена (VI), хотя, казалось бы, должно бы быть наоборот.

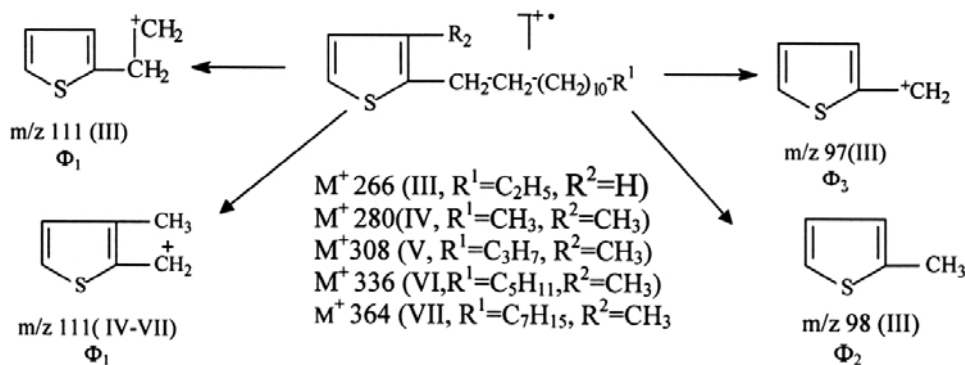


Схема 2 – Фрагментация алкилтиофенов (III-VII)

Таким образом, при рассмотрении масс-спектров изученных соединений (I-VII), выявлены основные особенности фрагментации МИ. Для каждого вещества были определены диагностические ионы, позволяющие проводить их надежную идентификацию.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Жумагалиев С. Ж., Кенжегалиев А., Кенжегалиева Д. А., Оразбаев Б.Б. Масс-спектры и особенности фрагментации некоторых сероорганических соединений, присутствующих в донных отложениях Северной части Каспийского моря. Известия НАН РК. Серия химии и технологии, 2013, №2, с.17-24.
- 2 Жумагалиев С. Ж., Кенжегалиев А., Кенжегалиева Д. А., Оразбаев Б.Б. Масс-спектрометрическая идентификация элементарной серы и некоторых алкилтиофенов присутствующих в донных отложениях Северной части Каспийского моря. Материалы Международного Симпозиума «Современные проблемы высшего образования и науки в области химии и химической инженерии». 30-31 мая 2013, г. Алматы, с. 353-356.
- 3 Заикин В. Г., Варламов А. В., Микая А. И., Простаков Н. С. Основы масс-спектрометрии органических соединений, М., МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001, с.286.

REFERENCES

- 1 S.Zh.Zhumagaliev, A.Kenzhegaliev, D.A. Kenzhegalieva, B.B. Orazbayev, The mass spectra and the features of the fragmentation of organic sulfur compounds in the sediments of the northern part of the Caspian Sea., Izvestya NAS of RK. Series of Chemistry and Technology, 2013, №2, p.17-24
- 2 S.Zh.Zhumagaliev, A.Kenzhegaliev, D.A. Kenzhegalieva, B.B. Orazbayev, Mass spectrometric identification of elemental sulfur and some alkylthiophenes in the sediments of the northern part of the Caspian Sea. Proceedings of the International Symposium "Modern problems of higher education and research in the field of chemistry and chemical engineering." May 30-31, 2013, Almaty, pp .353-356.
- 3 V.G. Zaykyn, A.V. Varlamova, A.I. Mikaya, N.S. Prostakov , Bases of mass spectrometry of organic compounds, M., MAIK Science/Interperiodica, 2001, p.286

Резюме

С.Ж.Жумагалиев, А.Кенжегалиев, Д.А.Кенжегалиева, Б.Б.Оразбаев

(ҚР БҒМ, Атырау мұнай және газ институты, Атырау қ.)

КАСПИЙ ТЕҢІЗІНІҢ СОЛТҮСТІК БӨЛІГІ ТҮБІНДЕГІ ЭЛЕМЕНТАРЛЫҚ КҮКІРТТІҢ ЖӘНЕ КЕЙБІР АЛКИЛТИОФЕНДЕРДІҢ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯЛЫҚ СӘЙКЕСТЕНДІРІЛУІ

Каспий теңізінің солтүстік бөлігі түбіндегі жер қабаттарындағы элементарлық күкірттің және кейбір алкилтиофендердің масс-спектрлері қарастырылған. Олардың молекулалық иондарының фрагментация ерекшеліктері анықталып талқыланған.

Тірек сөздер: масс-спектр, күкірт элементі, алкилтиофендер, электрондық ионизациялау, катион-радикалдары, элиминирлеу, фрагментациялау.

Summary

S.Zh.Zhumagaliev, A.Kenzhegaliev, D.A. Kenzhegalieva, B.B. Orazbayev

(Atyrau Institute of Oil and Gas, MES of RK, Atyrau city)

MASS SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF ELEMENTAL SULFUR AND SOME ALKYLTHIOPHENES IN THE SEDIMENTS OF THE NORTHERN PART OF THE CASPIAN SEA

We consider the mass spectra of elemental sulfur and some alkylthiophenes in the sediments of the northern part of the Caspian Sea. The features of the fragmentation of the molecular ions studied organic sulfur compounds are discussed.

Key words: mass spectrometry, identification, the elemental sulfur, alkyl thiophenes, fragmentation, cation radicals, ions, and molecular ions, electron ionization, mass spectrum, elimination.

С.Ж.ЖУМАГАЛИЕВ, Г.А.ОРАЗОВА, А.С.БУКАНОВА, А.Т.САГИНАЕВ

(Атырауский институт нефти и газа, МОН РК, г. Атырау)

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МАСС-СПЕКТРОВ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИЭТИЛАМИНА

Аннотация

Проведен сравнительный анализ 13 масс-спектров некоторых N-замещенных диэтиламинов ($R-N(C_2H_5)_2$, где $-H$, $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-CHO$, $-C_2H_4OH$, $-C_2H_4SH$, $-COC_2H_4$, $-COCl$, $-COCH_2Cl$, $-COCH_2COCH_3$, $-C_6H_5$, $-COC_5H_4N$, $-COC_6H_3-3-(OCH_3)-4-OH$). Охарактеризованы и показаны особенности их масс-спектров.

Выявлено, что в условиях масс-спектрометрии наиболее важным является α -разрыв, т.е. элиминирование заместителя из молекулярного иона (МИ) от α -углеродного атома, что обусловлено локализацией ион-радикального центра на атоме азота и этот процесс приводит к образованию устойчивых аммониевых ионов. Природа R радикала сильно влияет на интенсивность пиков аммониевых ионов.

Дальнейшая фрагментация первичных аммониевых ионов связан с отщеплением радикала при атоме азота с миграцией к азоту атома водорода и выбросом алкена.

Ключевые слова: n-замещенные диэтиламины, масс-спектр, элиминирование, аммониевые ионы, молекулярный ион, фрагментация, ионизация электронами, оксониевый ион.

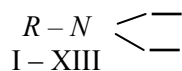
Тірек сөздер: n-орынбасқан диэтиламиндер, масс-спектр, элимирлену, аммоний иондары, молекулалық ион, фрагменттену, электрондармен иондану, оксоний ионы.

Keywords: n-substituted diethylamine, mass spectrum, elimination, ammonium ion, molecular ion, fragmentation, electron ionization, oxo ion.

Органические соединения, содержащие в своем составе диэтиламинового фрагмента, представляют большой научный и практический интерес, вызванный возможностью получения на их основе алифатических и алициклических соединений, обладающих целым рядом ценных свойств (лекарственных средств, эмульгаторов, моющих средств, ингибиторов коррозии, присадок к моторным и реактивным топливам, маслам) [1-6].

В связи с этим изучение синтеза соединений, их выделения из смеси и свойств в условиях масс-спектрометрии (МС) является актуальным.

В настоящей работе проведен сравнительный анализ масс-спектров некоторых N-замещенных диэтиламинов, с целью выявления основных закономерностей фрагментации их молекулярных ионов (МИ) при ионизации электронами, позволяющих проводить надежную масс-спектрометрическую идентификацию.



I: $R = -H$; II: $R = -CH_3$; III: $R = -C_2H_5$; IV: $R = -CHO$; V: $R = -C_2H_4OH$;
 VI: $R = -C_2H_4SH$; VII: $R = -COC_2H_5$; VIII: $R = -COCl$; IX: $R = -COCH_2Cl$;
 X: $R = -COCH_2COCH_3$; XI: $R = -C_6H_5$; XII: $R = -COC_5H_4N$;
 XIII: $R = -COC_6H_3-3-(OCH_3)-4-OH$

Полные масс-спектры электронной ионизации (ЭИ), рассмотренных N-замещенных диэтиламинов (I-XIII), приведены в таблице 1. Стабильность молекулярных ионов (W_{MI}) изученных аминов (I-XIII) варьируются в пределах 1,3÷17,0% (табл. 2). В случае аминов (I-III) протекают два основных процесса фрагментации, обеспечивающие высокую характеристичность масс-спектров. Первое – элиминирование водорода от α -углеродного атома в МИ с образованием аммониевых ионов $[M - H]^+$ (Φ_1 , табл. 1, схема 1). Второе – элиминирование CH_3 -радикала, и этот процесс приводит к образованию устойчивых аммониевых ионов $[M - CH_3]^+$ (Φ_2), пик которого самый максимальный в масс-спектрах (табл. 1, 2).

Дальнейшее направление фрагментации связано с отщеплением от этих ионов (Φ_1 , Φ_2) радикала при атоме азота N-атома и выбросом этенов (Φ_3 , Φ_4 , Φ_5). Замена водорода на карбонил в

молекуле амина (I) сильно стабилизирует МИ N-формилдиэтиламина (IV) и наоборот – на гидроксиптила или меркаптаэтила сильно дестабилизирует МИ N-гидроксиэтил- и N-меркаптоэтил-диэтиламинов (V-VI) (табл. 1, 2). Фрагментации N-пропионилдиэтиламина (VII) и амина (IV) при ЭИ присущи много общих направлений, однако имеются и существенные отличия. Так, у амина (VII) МИ наблюдается в меньшей степени, а ионы $[M - CH_3]^+$ (m/z 114) и CH_3-N^+H (m/z 30) вовсе отсутствуют (табл. 1, 2).

Таблица 1 – Масс-спектры некоторых производных диэтиламинов (I-XIII)

№	Формула	m/z ($J_{\text{омн.}}$, %)
I		73(22), 72(13), 59(4), 58(100), 56(3), 44(27), 43(2), 42(8), 41(2), 30(56), 29(15), 28(14), 27(10), 15(3)
II		87(24), 86(11), 73(5), 72(100), 70(2), 58(14), 57(3), 56(6), 44(60), 43(4), 42(13), 41(2), 30(10), 29(9), 28(6), 27(7), 15(5)
III		101(18), 100(7), 87(6), 86(100), 72(3), 70(3), 58(27), 56(5), 44(11), 42(8), 30(26), 29(10), 28(8), 27(7)
IV		101(82), 86(37), 73(3), 72(15), 59(3), 58(80), 56(6), 44(42), 43(3), 42(12), 41(5), 30(100), 29(22), 28(18), 27(20), 26(3), 15(6)
V		117(4), 102(7), 87(6), 86(100), 72(4), 58(43), 56(10), 45(5), 44(6), 43(3), 42(12), 30(17), 29(7), 28(5), 27(5)
VI		133(3), 100(4), 87(6), 86(100), 72(4), 61(6), 58(25), 56(4), 44(6), 42(5), 30(18), 29(6), 28(5), 27(5)
VII		129(29), 114(2), 100(12), 86(5), 72(19), 59(4), 58(100), 57(25), 56(4), 44(26), 42(5), 30(9), 29(34), 28(5), 27(10)
VIII		137(14), 136(3), 135(45), 122(23), 121(4), 120(70), 106(3), 101(5), 100(84), 94(14), 92(43), 73(3), 72(77), 71(3), 70(8), 66(3), 65(5), 64(11), 63(15), 58(5), 56(54), 49(3), 44(42), 42(22), 41(7), 40(3), 36(3), 30(6), 29(100), 28(21), 27(39), 15(11)
IX		151(3), 149(11), 136(4), 134(13), 115(4), 114(54), 106(5), 100(20), 77(6), 72(43), 59(4), 58(100), 56(7), 49(7), 44(18), 43(3), 42(14), 41(3), 30(14), 29(31), 28(9), 27(13), 15(5)
X		157(15), 142(6), 140(3), 114(7), 100(4), 86(3), 85(9), 73(4), 72(32), 71(3), 59(4), 58(100), 56(10), 44(23), 43(38), 42(7), 30(13), 29(13), 28(4), 27(7), 15(5)
XI		149(29), 148(3), 135(10), 134(100), 120(5), 118(3), 107(3), 106(39), 105(4), 104(8), 79(5), 78(4), 77(19), 51(6), 29(4), 27(3)
XII		178(16), 177(31), 163(4), 150(5), 107(7), 106(100), 79(3), 78(35), 72(3), 56(2), 52(2), 51(14), 44(2), 42(3), 29(5), 28(3), 27(4)
XIII		223(22), 222(27), 208(3), 152(10), 151(100), 123(16), 122(3), 108(9), 80(5), 79(4), 77(4), 72(7), 65(5), 63(3), 52(7), 51(3), 42(4)

Для N-(хлорформил)диэтиламина (VIII) и N-(хлорацетил)диэтиламина (IX) первичные акты реакции распада обусловлены α -разрывами (Φ_1 , Φ_2). В случае амина (VIII) образующиеся ионы далее легко теряют молекулу этена (VIII, Φ_3 , Φ_4).

В отличие от (VIII) при распаде амина (IX) α -разрывы протекают в меньшей степени (Φ_1 , m/z 134; m/z 106), кроме $[M - Cl]^+$, (Φ_2 , m/z 114). Наблюдается также выброс H_2C-Cl из МИ (Φ_3 , m/z 100). Отличительной особенностью масс-спектра N-(хлорацетил)диэтиламина (IX) является максимальный пик иона $[HN(C_2H_5)=CH_2]^+$ (m/z 58, Φ_5), который практически отсутствует в случае N-(хлорформил)диэтиламина (VIII).

Для N-(1,3-диоксобутил)диэтиламина (X) аналогично вышерассмотренным аминам доминирующую роль начинают играть α -разрывы. Присутствие небольшого пика иона $[M - OH]^+$ (m/z 140) в масс-спектре (X) показывает наличие енольной формы МИ.

Введение фенильной группы в молекулу диэтиламина (I) не оказывает особого влияния на характер фрагментации N-фенилдиэтиламина (XI).

Иначе происходит реакции распада N-(оксопиридил)диэтиламина (XII) и N-[оксо(3-метокси-4-гидроксифенил)диэтиламина (XIII). В этом случае легко происходит выброс H за счет α -разрыва по отношению $N(C_2H_5)_2$ с образованием ионов Φ_1 (XII, m/z 177; XIII, m/z 222), второе – легко теряют $N(C_2H_5)_2$ и превращаются в оксониевый ион Φ_4 (XII, m/z 106; XIII, m/z 151) за счет разрыва связи C-N.

Диэтиламин (ДЭА, I). В масс-спектре ДЭА интенсивность МИ довольно большая (МИ, M^{+73} , табл. 1,2). Для фрагментации ДЭА характерны два основных направления обеспечивающих высокую характеристичность его масс-спектра. Наиболее важным является α -разрыв, т.е.элиминирование метильного радикала из МИ от α -C атома, что обусловлено локализацией ион-радикального центра на атоме азота.

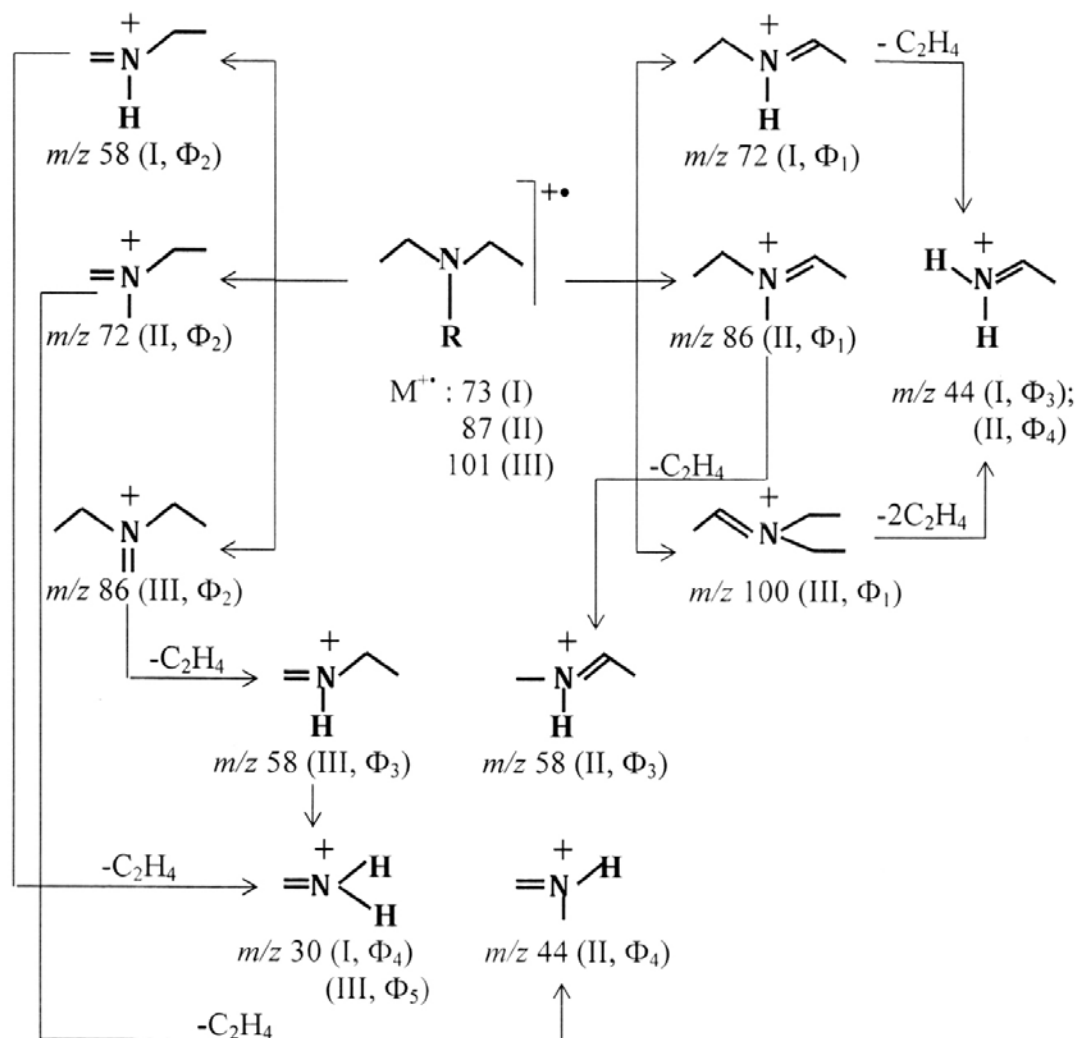
Таблица 2 – Стабильность молекулярных ионов к электронной ионизации (W_{MI}) и характеристичные ионы от полного ионного тока (Φ_1 - Φ_7) некоторых производных диэтиламинов (I-XIII)

№	W_{MI}	$\Phi_1 (m/z)$	$\Phi_2 (m/z)$	$\Phi_3 (m/z)$	$\Phi_4 (m/z)$	$\Phi_5 (m/z)$	$\Phi_6 (m/z)$	$\Phi_7 (m/z)$
I	6,8	4,0 (72)	31,25 (58)	8,4 (44)	26,9 (30)	–	–	–
II	8,3	3,8 (86)	34,5 (72)	4,8 (58)	20,7 (44)	–	–	–
III	7,4	2,8 (100)	40,0 (86)	10,8 (58)	4,4 (44)	10,4 (30)	–	–
IV	17,0	7,7 (86)	3,1 (72)	16,6 (58)	8,75 (44)	20,8 (30)	–	–
V	1,7	1,15 (116)	2,7 (102)	38,5 (86)	16,5 (58)	6,5 (30)	–	–
VI	1,3	1,9 (100)	47,6 (86)	11,9 (58)	8,6 (30)	–	–	–
VII	9,5	0,6 (114)	3,9 (100)	1,5 (86)	6,2 (72)	32,8 (58)	8,5 (44)	11,1 (29)
VIII	6,0	9,3 (120)	11,2 (100)	5,7 (92)	10,2 (72)	7,2 (56)	5,6 (44)	13,3 (30)
IX	2,6	3,1 (134)	13,0 (114)	4,8 (100)	10,4 (72)	24,1 (58)	43 (44)	7,5 (29)
X	4,5	1,8 (142)	2,1 (114)	1,2 (100)	2,7 (85)	9,6 (72)	30,3 (58)	11,5 (43)
XI	10,7	37,0 (134)	1,85 (120)	14,4 (106)	7,0 (77)	2,2 (51)	–	–
XII	6,1	11,9 (177)	1,5 (163)	1,9 (150)	38,5 (106)	13,5 (78)	5,4 (51)	–
XIII	7,7	9,5 (222)	1,0 (208)	0,7 (194)	35,1 (151)	5,6 (123)	3,15 (108)	–

Эта реакция распада приводит к образованию устойчивых аммонийных ионов (Φ_2 , m/z 58, табл. 1,2, схема 1). Второе направление фрагментации связано с отщеплением этих ионов (Φ_2) этильного радикала с миграцией к азоту N-атома и выбросом этена с образованием ион-радикала $CH_2=N^+H_2$ (Φ_4 , m/z 30). В масс-спектре ДЭА наряду с ионами Φ_2 , Φ_4 наблюдаются пики довольно

заметной интенсивности аммонийных ионов Φ_1 (m/z 72) и Φ_3 (m/z 44), обусловленные элиминированием атома Н из МИ от α -С атома и выбросом этена из Φ_1 (схема 1).

Схема 1 – Фрагментация аминов (I-III)



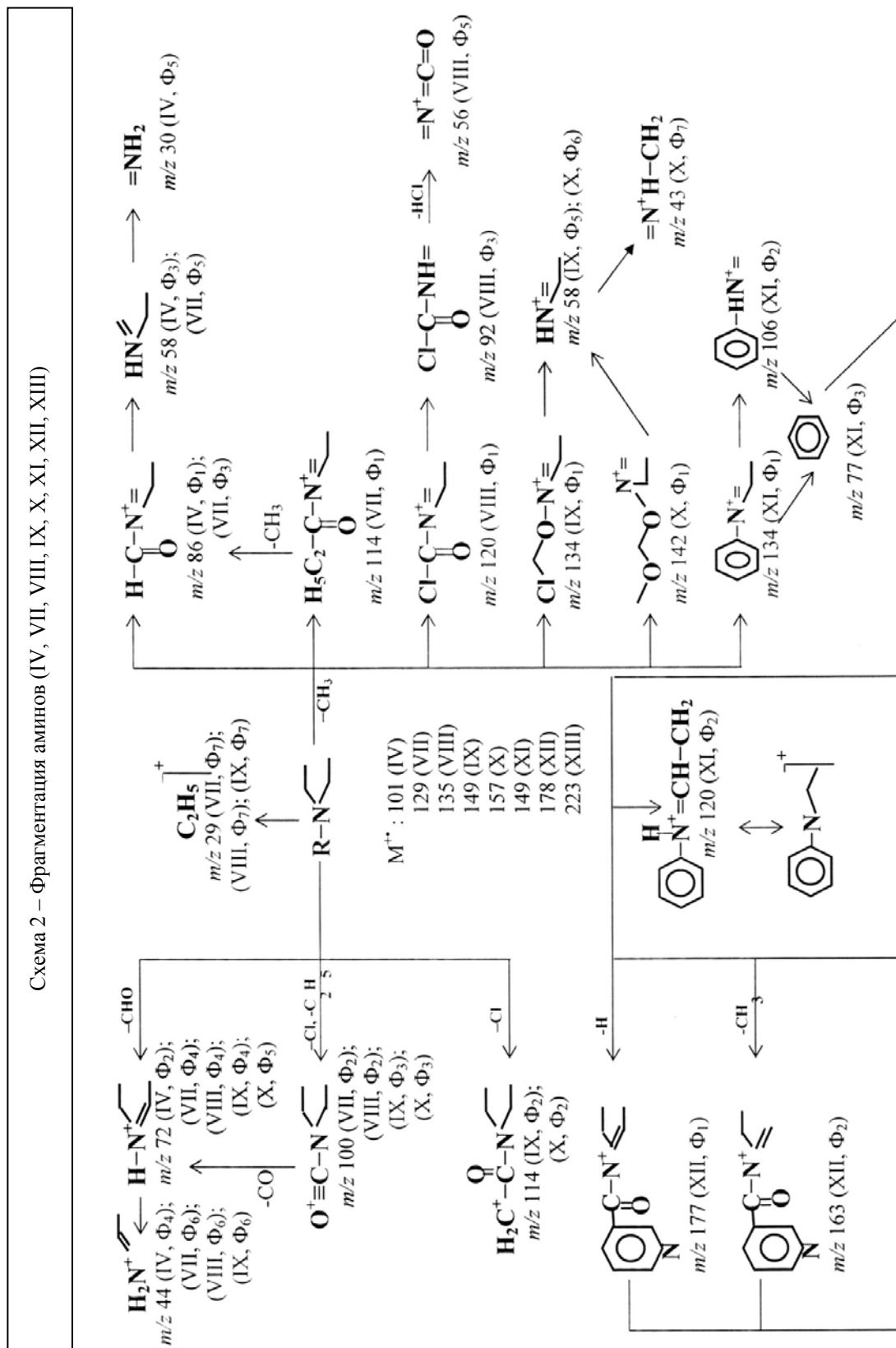
Диэтилметиламин (ДЭМА, II). Фрагментация ДЭМА похожа на фрагментацию ДЭА.

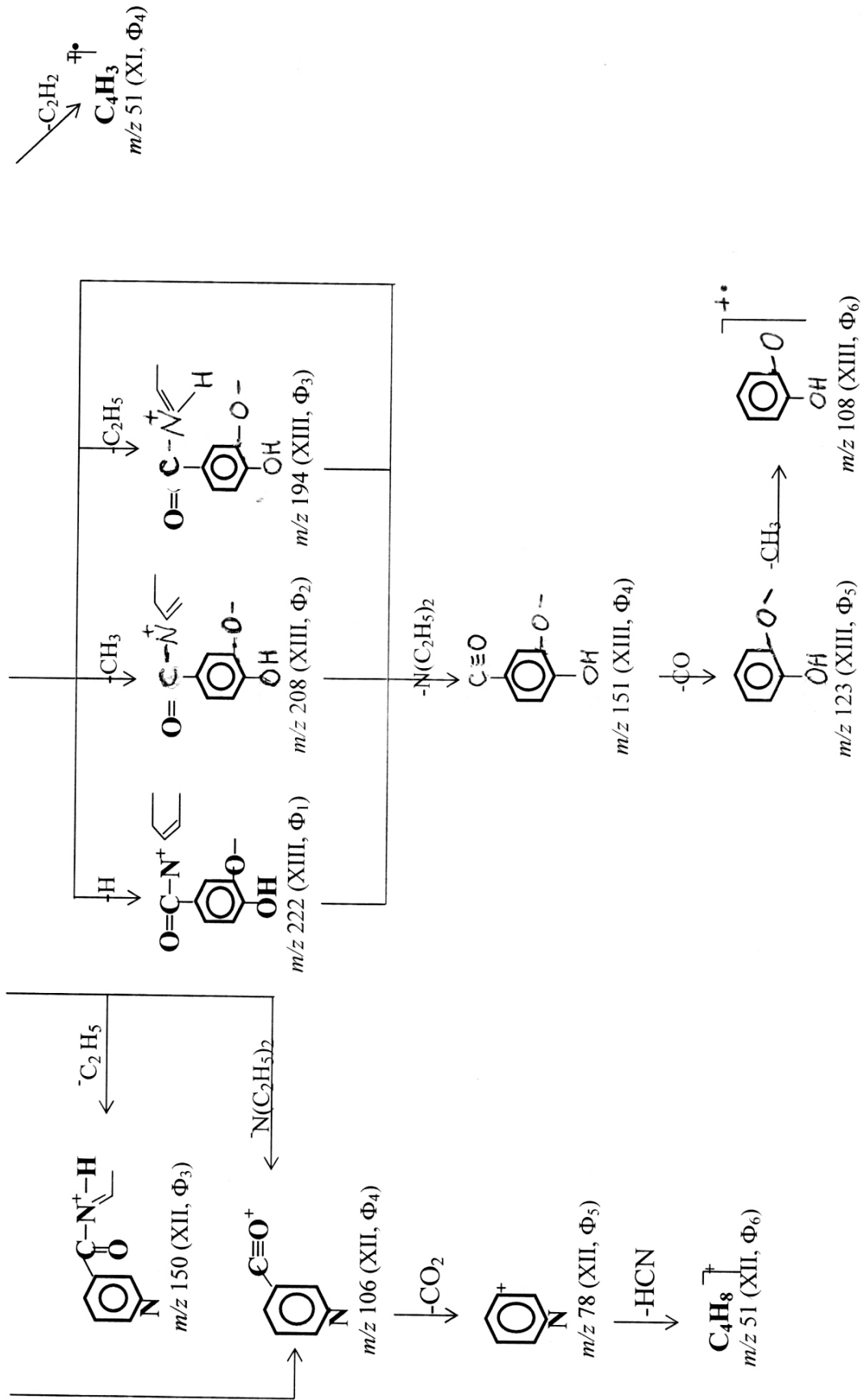
Установлено, что фрагментация ДЭМА протекает в двух направлениях. Более интенсивно происходит процесс отщепления метильного радикала из МИ от α -С атома и образование ионов Φ_2 (m/z 72). Второе направление фрагментации – элиминирование атома водорода из МИ от α -С атома и образование аммонийных ионов Φ_1 (m/z 86) протекает в меньшей степени. дальнейшая фрагментация этих ионов Φ_1 и Φ_2 связана элиминированием C_2H_4 , с образованием аммонийных ионов Φ_3 и Φ_4 (m/z 58 и m/z 44 соответственно, схема 1).

Триэтиламин (ТЭА, III). Молекулярный ион ТЭА распадается аналогично аминам (I, II). Однако, в его масс-спектре пики ионов $[M - H]^+$ (Φ_1 , m/z 100), $[M - H - C_2H_4]^+$ (Φ_2 , m/z 72) и $[M - H - C_2H_4 - C_2H_4]^+$ (Φ_4 , m/z 44) наблюдаются в меньшей степени (табл. 1 и 2).

Диэтил-N-формиламин (IV). Введение СНО группы в N-положение диэтиламина (II) приводит к появлению интенсивных пиков ионов ($M^{+•}$ 101), Φ_4 , (m/z 58), Φ_6 , (m/z 30), возникающих за счет электроноакцептора $-CH=O$. В отличие от аминов (I-III) в масс-спектре амина (IV) пик иона $[M - H]^+$ практически отсутствует, а также процесс элиминирования CH_3 -группы из МИ значительно подавлен (Φ_2 , табл. 1, 2). Хотя второй по интенсивности пик масс-спектра (IV) соответствует МИ, практически равновелик ему пик с m/z 58 иона $HO-CH=N^+=CH_2$ (Φ_4 , схема 2), обусловленный выбросом C_2H_4 из иона Φ_2 (m/z 86), благодаря перегруппировки Мак-Лафферти.

МИ амина (IV) в достаточной степени может выбрасывать метильный (Φ_2 , m/z 86; табл. 1,2; схема 2) и этильный радикалы (Φ_3 , m/z 72), а возникающие ионы (Φ_2 , Φ_3) выбрасывают $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ или CO и в результате наблюдаются интенсивный пик иона Φ_5 (m/z 86) и максимальный пик иона Φ_6 (m/z 30).



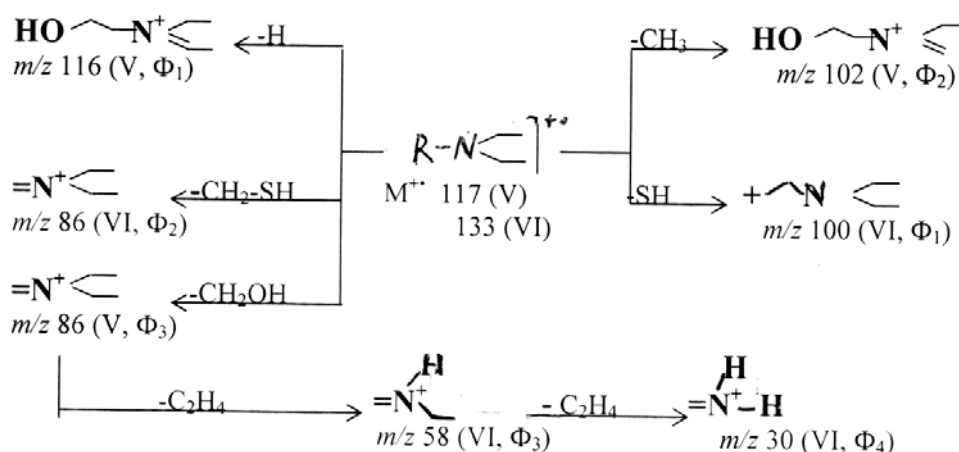


Диэтил-N-(гидроксиэтил)амин (V). Отличительной особенностью масс-спектра амина (V) является малая интенсивность пика молекулярного иона (M^{+} 117), крайне малая – $[M - H]^{+}$ (Φ_1 , m/z 116; табл. 1,2), и небольшой пик иона $[M - H]^{+}$ (Φ_2 , m/z 102), а максимальным оказывается пик иона Φ_3 (m/z 86; табл. 1,2; схема 3), который образуется исключительно при выбросе $CH_2=OH$ из α -положения амина (V).

Последующий распад данного иона Φ_3 приводит к интенсивному пику с m/z 58 (Φ_4 ; табл. 1,2; схема 3), аналогично аминам (II, III) и амину (IV).

Диэтил-N-(меркаптоэтил)амин (VI). Замена гидроксила на меркаптил в аминах (V и VI) оказывает незначительное влияние на характер фрагментации и их масс-спектры очень схожи (табл. 1, 2). Однако можно отметить и некоторые особенности. Так, для амина (VI) образование ионов $[M - H]^{+}$ и $[M - CH_3]^{+}$ нехарактерно и наблюдается выброс SH-радикала (Φ_3 , m/z 100; табл. 1,2; схема 3), а амин (V) не выбрасывает из МИ OH-радикала. Основной распад МИ обусловлен выбросом HS- CH_2 -группы с образованием иона Φ_2 (m/z 86; табл. 1,2; схема 3) подобно МИ амина (V) при выбросе HO- CH_2 -группы. Далее этот ион последовательно элиминирует две молекулы C_2H_4 , превращаясь в ионы Φ_3 (m/z 58) и Φ_4 (m/z 30).

Схема 3 – Фрагментация аминов (V, VI)



Диэтил-N-(пропаноил)амин (VII). Основной распад амина (VII), приводящий к наиболее интенсивному пику в масс-спектре, обусловлен последовательным выбросом CH_3 -радикала (Φ_1 , m/z 114), $H_2C=CH_2$ (Φ_3 , m/z 86) и CO (Φ_5 , m/z 58).

Однако, следует отметить, что в отличие от амина (IV) пики ионов $[M - CH_3]^{+}$ (Φ_1 , m/z 114) и $[M - CH_3 - H_2C=CH_2]^{+}$ (Φ_3 , m/z 86) незначительные. Другое важное направление распада МИ заключается в разрыве связи C-CO- и выбросе этильного радикала (Φ_2 , m/z 100, схема 2). Возникающий ион Φ_2 (m/z 100) далее способен терять CO с образованием иона Φ_4 (m/z 72), далее ион Φ_4 выбрасывает алкена (Φ_6 , m/z 44). В низкомолекулярных областях масс-спектра присутствуют значительные пики ионов: $[C_2H_5C\equiv O]^{+}$ (m/z 57) и $[C_2H_5]^{+}$ (m/z 29).

Диэтил-N-(хлороформил)амин (VIII). Введение атома хлора к карбонильной группе амина (IV) приводит к появлению новых направлений фрагментации: элиминирование из МИ атома хлора (Φ_2 , m/z 100), а также из МИ последовательно отщепляются метильная группа (Φ_1 , m/z 120), атом хлора (Φ_3 , m/z 92) и хлороводород (Φ_5 , m/z 56). Нужно сказать, что введение атома хлора подавляет образование ионов с m/z 56, 30 и еще снижает вероятность образования МИ (табл. 1, 2), а образование иона Φ_4 (m/z 72, схема 2) наиболее характерно по сравнению с амином (IV).

Диэтил-N-(хлороацетил)амин (IX). МИ амина (IX) распадается по трем направлениям. Первое направление фрагментации приводит к образованию аммонийных ионов (Φ_1 , m/z 134) за счет элиминирования CH_3 -радикала из МИ от α -углеродного атома C_2H_5 -группы (табл. 1, 2; схема 2). Второе направление фрагментации связано с отщеплением атома хлора из МИ с образованием катиона Φ_2 , пик которого второй по интенсивности (табл. 1, 2; схема 2). Третье направление реакции распада МИ связано с выбросом $Cl-CH_2$ -группы и образованием ацильных ионов Φ_3 (m/z 100) и последующим декарбонилированием до аммонийных ионов Φ_4 (m/z 72, схема 2).

Принципиальным отличием масс-спектра амина (IX) является присутствие очень интенсивного (100%) пика иона Φ_5 (m/z 58), который почти совсем отсутствует в масс-спектре амина (VIII). Кроме того, интенсивный пик с m/z 56 в масс-спектре амина (VIII) почти отсутствует в масс-спектре диэтил-N-(хлороацетил)амина (IX).

Диэтил-N-(1,3-диоксобутил)амин (X). Амин дикетонным фрагментом (X) образует стабильный МИ, пик которого имеет заметную интенсивность в масс-спектре.

Первичный распад МИ обусловлен выбросом CH_3 -радикала и этот процесс приводит к образованию аммонийных ионов Φ_1 небольшой интенсивности (m/z 142, табл. 1, 2; схема 2).

Следует особо отметить, что в масс-спектре имеется небольшой пик с m/z 140 (табл. 1), который может отвечать иону $[\text{M} - \text{OH}]^+$, часто встречающемуся в масс-спектрах некоторых спиртов.

Видимо, в амине (X), наряду с кетонной формой, присутствует енольная форма, образованного за счет подвижного атома водорода CH_2 -группы между двумя электроноакцепторными карбонильными группами (-I-эффект).

Другое направление распада МИ связано с разрывом $-\text{CO}-\text{CH}_2$ -группы и образованием иона Φ_2 (m/z 114) небольшой интенсивности и оксониевого иона $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{O}^+$ с m/z 43, второй по интенсивности (табл. 1, 2).

Кроме указанных ионов в области высших массовых чисел наблюдается небольшой пик (m/z 100) оксониевого иона $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{O}^+$ (Φ_3). Дальнейшая фрагментация (X) протекает аналогично распаду амина (IV) за исключением пика иона $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{O}^+$ с m/z 43.

Диэтилфениламин (XI). Введение электроноакцепторного фенильного радикала в молекулу диэтиламина (I) затрудняет образование двух аммониевых ионов с m/z 44 и 30. Ожидаемый β -разрыв с выбросом из МИ CH_3 -радикала и образованием аммониевых ионов Φ_1 (m/z 134) имеет место. Пик иона Φ_1 в масс-спектре самый максимальный (схема 2), далее он легко теряет молекулу C_2H_4 (Φ_2 , m/z 106) аналогично диэтиламину (I).

В масс-спектре амина (XI) наряду, с ионами Φ_1 и Φ_2 , наблюдается интенсивный пик фенил-катиона Φ_3 (m/z 77, схема 2).

Диэтил-N-(оксопиридил)амин (XII). Введение в молекулу диэтил-N-формиламина (IV) пиридил-радикала резко меняет картину масс-спектра, соответственно, оказывает сильное влияние на характер фрагментации.

В противоположность диэтил-N-формиламину (IV) диэтил-N-(оксопиридил)амин (XII) содержит в масс-спектре небольшой пик МИ, интенсивный пик иона $[\text{M} - \text{H}]^+$ (Φ_1 , m/z 177) и незначительные пики ионов $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ (Φ_2 , m/z 163), $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4]^+$ (Φ_3 , m/z 150).

Наиболее характерный распад МИ амина (XII) приводит к ионам $\text{C}_5\text{H}_4\text{NC}\equiv\text{O}^+$ (Φ_4 , m/z 106), $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+$ (Φ_5 , m/z 78) и C_4H_3^+ (Φ_6 , m/z 51; схема 2).

Таким образом, присутствие пиридила полностью или существенно подавляет все пути фрагментации, характерные для амина (IV), и начинает доминировать процессы, типичные для алкилпиридил кетонам [7].

Диэтил-N-[оксо(3-метокси-4-гидроксифенил)]амин (XIII). Амин (XIII) обладает довольно стабильным МИ (табл. 2), основной распад которых обусловлен α -разрывом с образованием арильных ионов Φ_4 (m/z 151; табл. 1, 2, схема 2) максимальной интенсивности, способных терять молекулу CO (Φ_5 , m/z 123) подобно амину (XII). Однако фрагментация МИ начинается с выброса атома H из 1C-атома этильной группы при α -разрыве и образование аммониевых ионов (Φ_1 , m/z 222) – второй по интенсивности (табл. 1, 2; схема 2).

Таким образом, при изучении масс-спектров 13 N-замещенных диэтиламинов установлены следующие особенности:

- для них характерны α -разрыв, т.е. элиминирование заместителя из МИ от α -углеродного атома, что обусловлено локализацией ион-радикального центра на атоме азота, обеспечивающей высокую характеристичность их масс-спектров;
- наличие в молекуле CO и COCl-группы приводит к стабилизации МИ;
- введение - $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{SH}$ и COCH_2Cl – дестабилизирует МИ;
- наличие в молекуле оксопиридил или оксо-(3-метокси-4-гидрокси)фенила приводит к оксониевым ионам, которые имеют максимальную интенсивность.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Bartelt R.J. Calibration of a commercial solid-phase micro extraction device for measuring headspace concentrations of organic volatiles // *Anal. Chem.*, 1997, 69, 364-372.
- 2 Zenkevich I.G. New Application of the Retention index Concept in Gas and High Performance Liquid Chromatography Fresenius // *J. Anal. Chem.*, 1999, 365, 305-309.
- 3 Poskrobko J., Wasilewski J., Dziwinski E., Poskrobko H., Milchert E. By-products of alcohol ethoxylation in the presence of triethylamine Tenside // *Surfactats. Deteeg.*, 1995, 32(4), 351-354.
- 4 Huber J.F.K., Kenndier E., Reich G. Quantitation of the Information Content of Multi-Dimensional Gas Chromatography and Low-Resolution Mass Spectrometry in the Identification of Doping Drugs // *J. Chromatogr.*, 1979, 172, 15-30.
- 5 Marozzi E., Gambaro V., Saligari E., Mariani R., Lodi F. Use of the retention index in gas chromatographic studies of drugs // *J. Anal. Toxicol.*, 1982, 6, 185-192.
- 6 Токмурзин К.Х., Жарменов А.А., Оразалина Н., Токмурзин А.К. Способ получения алкиламинов // Авт. свид. № 52360, 2005.
- 7 Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: «Химия», 1986, 312 с.

REFERENCES

- 1 Bartelt R.J. Calibration of a commercial solid-phase micro extraction device for measuring headspace concentrations of organic volatiles. *Anal. Chem.*, 1997, 69, 364-372.
- 2 Zenkevich I.G. New Application of the Retention index Concept in Gas and High Performance Liquid Chromatography Fresenius. *J. Anal. Chem.*, 1999, 365, 305-309.
- 3 Poskrobko J., Wasilewski J., Dziwinski E., Poskrobko H., Milchert E. By-products of alcohol ethoxylation in the presence of triethylamine Tenside. *Surfactats. Deteeg.*, 1995, 32(4), 351-354.
- 4 Huber J.F.K., Kenndier E., Reich G. Quantitation of the Information Content of Multi-Dimensional Gas Chromatography and Low-Resolution Mass Spectrometry in the Identification of Doping Drugs. *J. Chromatogr.*, 1979, 172, 15-30.
- 5 Marozzi E., Gambaro V., Saligari E., Mariani R., Lodi F. Use of the retention index in gas chromatographic studies of drugs. *J. Anal. Toxicol.*, 1982, 6, 185-192.
- 6 Tokmurzin K.H., Zharmenov A.A., Orazalina N., Tokmurzin A.K. Way of receiving alkylamines. *Patent* № 52360, 2005.
- 7 Wulfson N.S., Zaikin V.G., Mikaya A.I. Mass spectrometry of organic compounds. M. "Chemical", 1986, 312 p.

Резюме

С.Ж.Жұмағалиев, Г.Ә.Оразова, А.С.Буканова, А.Т.Сағынаев

(ҚР БҒМ Атырау мұнай және газ институты, Атырау)

КЕЙБІР ДИЭТИЛАМИН ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ МАСС-СПЕКТРЛЕРІНЕ САЛЫСТЫРМАЛЫ ТАЛДАУ

Диэтиламиннің N-орынбасқан 13 туындыларының масс-спектрлері талқыланды. Зерттелінген диэтиламин туындыларының (I-XIII) негізгі фрагментация бағыты орынбасушылардың МИ-ның α -көміртегі атомынан бөлінуіне байланысты. Молекулада (IV, VIII) CO және COCl топтарының болуы МИ тұрақтандырады, ал C₂H₄OH, C₂H₄SH, COCH₂Cl топтары (V, VI, IX) МИ тұрақсыздандырады. Молекулада (XII-XIII) оксопиридил және оксо-(3-метокси-4-гидрокси)фенил топтарының болуынан оксоний иондары түзіледі және олардың максимумы биік.

Тірек сөздер: N-орынбасқан диэтиламиндер, масс-спектр, элимирлену, аммоний иондары, молекулалық ион, фрагменттену, электрондармен иондану, оксоний ионы.

Summary

S.Zhumagaliyev, G.A.Orazova, A.C.Bukanova, A.T.Saginayev

(Atyrau Institute of oil and gas of MES of Republic of Kazakhstan, Atyrau)

COMPARATIVE ANALYSIS OF MASS SPECTRUMS OF SOME DERIVATIVES OF DIETHYL AMINE

Mass spectrums of 13 N-replaced derivatives of diethyl amine are discussed. To them are, characteristic elimination of the deputy from MI from α -carbon atom. Existence in a molecule CO and COCl-groups to MI stabilization, and introduction of C₂H₄OH, C₂H₄SH and COCH₂Cl-groups destabilizes MI. Existence in a molecule oxopyridyl or oxo-(3-metokcy-4-gidroxy)phenyl to oxo ions which have the maximum intensity.

Keywords: N-substation diethylamine, mass spectrum, elimination, ammonium ion, molecular ion, fragmentation, electron ionization, oxo ion.

УДК 543.51:547.279

С.Ж.ЖУМАГАЛИЕВ, Б.И.КУАНЫШЕВ, А.Т.САГИНАЕВ, Т.П.СЕРИКОВ

(Атырауский институт нефти и газа, МОН РК, г. Атырау)

МАСС-СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ДИСУЛЬФИДОВ

Аннотация

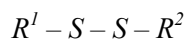
Изучены масс-спектры некоторых органических дисульфидов с различными радикалами ($R^1 - S - S - R^2$, I – XIII). Установлено, что большинство дисульфидов обладают стабильными молекулярными ионами (МИ). Фрагментации МИ при электронной ионизации (ЭИ) присуще много общих направлений, однако имеются и существенные отличия. Так, у $R^1 - S - S - R^2$ (I – III, V, VI, IX и XIII) наиболее интенсивными в масс-спектрах являются пики ионов $[R^1 - S]^+$. В отличие от них при ЭИ метилбензилдисульфида (VI) группа R^2 может теряться из МИ в виде $CH_3 - S - S^+$ с образованием наиболее интенсивного иона $Ar-CH_2^{\oplus}$ благодаря бензильному разрыву. Для дисульфидов (VII – VIII) характерно образование ионов $[R^1 - S - SH]^+$.

Ключевые слова: масс-спектр, дисульфиды, молекулярный ион, электронная ионизация, фрагментация.

Тірек сөздер: масс-спектрі, дисульфидтер, молекулярлық ион, электрон мен ионизациялау, фрагменттеу.

Keywords: mass spectrum, disulfides, molecular ion, electron ionization, fragmentation.

Продолжая исследования в области разработки методов синтеза и изучения свойств различнозамещенных органических дисульфидов [1-3], а также для выявления аналитических ионов, позволяющих проводить надежную масс-спектрометрическую идентификацию, нами рассмотрены масс-спектры 13 дисульфидов с различными радикалами [4]:

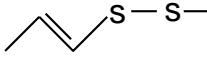
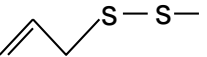
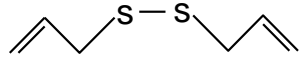
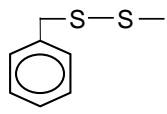


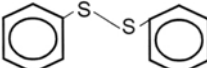
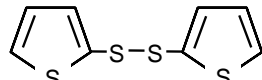
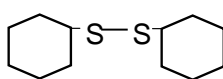
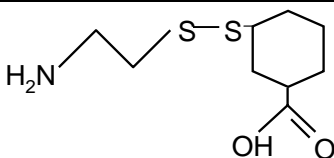
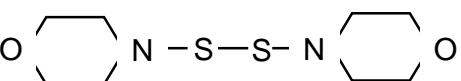
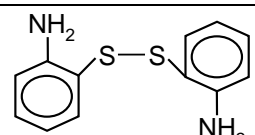
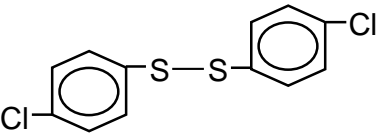
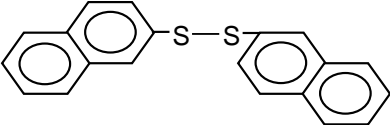
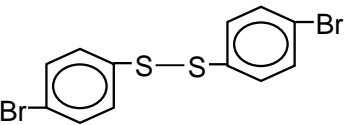
I – XIII

I: $R^1 = -CH_3$, $R^2 = -CH=CH-CH_3$; II: $R^1 = -CH_3$, $R^2 = -CH_2-CH=CH_2$;III: $R^1 = R^2 = -CH_2-CH=CH_2$; IV: $R^1 = -CH_3$, $R^2 = -CH_2-C_6H_5$;V: $R^1 = R^2 = -C_6H_5$; VI: $R^1 = R^2 = -C_4H_9S$; VII: $R^1 = R^2 = -C_6H_{11}$;VIII: $R^1 = -(CH_2)_2NH_2$, $R^2 = -C_6H_{10}COOH$; IX: $R^1 = R^2 = -NC_4H_8O$;X: $R^1 = R^2 = -C_6H_4NH_2$; XI: $R^1 = R^2 = -ClC_6H_4$; XII: $R^1 = R^2 = -C_{10}H_9$;XIII: $R^1 = R^2 = -BrC_6H_4$.

Полные масс-спектры (МС) исследуемых дисульфидов (I – XIII) приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Полные масс-спектры дисульфидов (I – XIII)

№	Структура	m/z (J отн, %)
1	2	3
I		122(7), 121(7), 120(7), 105(10), 89(4), 88(5), 87(22), 80(20), 79(8), 75(13), 74(12), 73(100), 72(32), 71(13), 47(12), 46(6), 45(66), 44(33), 43(8) 41(63), 39(43).
II		122(8), 121(6), 120(98), 105(3), 88(15), 87(10), 81(3), 80(3), 79(30), 75(7), 74(5), 73(60), 72(41), 71(11), 62(6), 48(3), 47(23), 46(3), 45(84), 44(5), 41(100), 39(81).
III		146(13), 114(7), 113(7), 105(7), 104(4), 103(5), 99(5), 85(5), 81(18), 80(4), 79(4), 74(3), 73(21), 72(11), 71(7), 67(3), 64(3), 47(5), 46(3), 45(28), 42(6), 41(100), 40(4), 39(38).
IV		170(7), 92(8), 91(100), 77(3), 65(8), 64(1), 45(5), 39(3).

V		220(10), 219(14), 218(100), 186(3), 185(9), 184(4), 154(13), 141(3), 140(4), 111(3), 110(8), 109(59), 77(6), 69(7), 65(17), 51(5), 39(8).
VI		232(6), 231(4), 230(37), 166(10), 117(9), 116(15), 115(100), 82(7), 81(4), 73(4), 72(5), 71(95), 70(7), 69(19), 58(7), 57(8), 45(30), 39(10).
VII		232(4), 231(5), 230(37), 150(10), 149(9), 148(72), 113(3), 84(15), 83(100), 81(19), 79(13), 73(4), 71(3), 67(12), 65(3), 61(5), 59(3), 58(3), 56(5), 55(90), 53(14), 47(6), 45(11), 43(4), 42(3), 41(68), 39(20).
VIII		235(11), 234(7), 219(4), 206(5), 191(6), 127(3), 109(14), 92(4), 82(3), 81(49), 79(11), 78(8), 77(7), 76(3), 75(8), 71(3), 67(4), 59(3), 55(10), 54(3), 53(12), 47(4), 46(3), 44(27), 43(100), 42(13), 41(20).
IX		238(3), 237(3), 236(26), 152(5), 151(15), 150(55), 149(42), 120(3), 119(3), 118(55), 117(3), 116(45), 90(3), 88(9), 87(21), 86(100), 85(18), 84(14), 64(13), 61(6), 60(28), 59(4), 58(3), 57(21), 56(87), 55(30), 54(8), 44(6), 43(3), 42(17), 41(5).
X		248(12), 126(6), 125(20), 124(100), 97(8), 93(3), 81(4), 80(38), 53(6), 45(4), 39(4).
XI		29(13), 289(8), 288(55), 287(13), 286(76), 224(4), 222(7), 218(3), 146(3), 145(36), 144(10), 143(100), 110(3), 109(5), 108(49), 107(6), 101(4), 99(11), 82(5), 75(7), 74(3), 73(6), 69(9), 63(11), 62(3), 50(4), 45(3), 39(3).
XII		319(5), 318(19), 255(4), 254(17), 253(4), 161(3), 160(8), 159(45), 158(4), 116(11), 115(100), 114(7), 113(3), 89(8), 69(3), 65(3), 63(5), 39(3).
XIII		380(5), 379(8), 378(55), 377(15), 376(100), 375(7), 374(79), 297(9), 295(8), 216(4), 190(5), 189(56), 188(6), 187(55), 140(4), 110(3), 109(6), 108(58), 82(6), 75(3), 69(9), 63(8), 50(3).

Стабильность молекулярных ионов (МИ) метилпропен-1-ил- и метилпропен-2-илдисульфидов (I, II) довольно высокая ($W_{\text{МИ}}$: 13,6% (I); 15,7% (II), табл. 2).

Таблица 2 – Стабильность МИ ($W_{\text{МИ}}$) и основные характеристические ионы в масс-спектрах дисульфидов (I-XIII)

№ соединения	$W_{\text{МИ}}$	Интенсивность (J) от полного ионного тока, %					
		Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6
I	13,6	1,75	3,9	3,5	17,5	11,6	11,0
II	15,7	0,5	2,4	4,8	9,6	13,5	16,0
III	3,6	1,9	1,9	5,0	5,8	7,7	27,7
IV	4,6	64,5	5,1	-	-	3,2	-
V	32,2	2,9	4,2	19,0	5,5	-	-
VI	8,8	-	2,4	24,1	22,9	7,2	-
VII	6,25	12,2	16,9	15,2	-	1,8	11,5
VIII	2,9	1,0	1,3	1,6	3,7	12,9	26,3
IX	3,3	6,8	5,2	6,8	5,6	12,5	10,8
X	5,2	41,6	15,8	-	-	-	-
XI	15,0	19,8	9,7	-	-	-	-
XII	6,3	14,5	32,2	-	-	-	-
XIII	9,3	10,6	11,0	-	-	-	-

При замене метила еще одним пропениловым радикалом (в случае II) стабильность к электронной ионизации (ЭИ) МИ резко падает (III – $W_{MI}=3,6\%$, табл. 2). Для них (I – III) характерно образование следующих ионов: МИ - $HS^{\gamma+}$ (m/z 87, Φ_2), $H_3C-S-SH^{\gamma+}$ (m/z 80, Φ_3), $+S-CH=CH-CH_3$ (m/z 73, Φ_4), $SCH^{\gamma+}$ (m/z 45, Φ_5), $H_3C-CH=CH^{\gamma+}$ (m/z 41, Φ_6) в случае I; $H_2C=CH-CH_2-S^{\gamma+}-CH_3$ (m/z 88, Φ_2), $S=S^{\gamma+}-CH_3$ (m/z 79, Φ_3), $H_2C=CH-CH_2-S^{\gamma+}$ (m/z 73, Φ_4), $SCH^{\gamma+}$ (m/z 45, Φ_5), $H_2C=CH-CH_2^{\gamma+}$ (m/z 41, Φ_6) в случае II; $C_6H_9^{\gamma+}$ (m/z 81, Φ_3), $SCH^{\gamma+}$ (m/z 45, Φ_5); $H_2C=CH-CH_2^{\gamma+}$ (m/z 41, Φ_6) в случае III (табл. 1, 2; схема 1).

Схема 1 - Фрагментация дисульфидов (I – III)

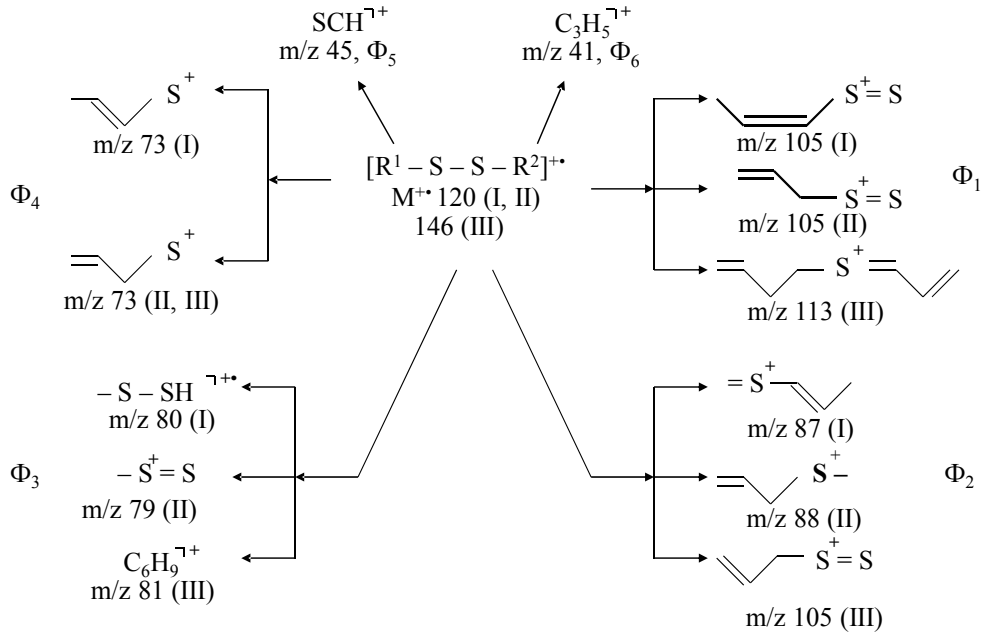
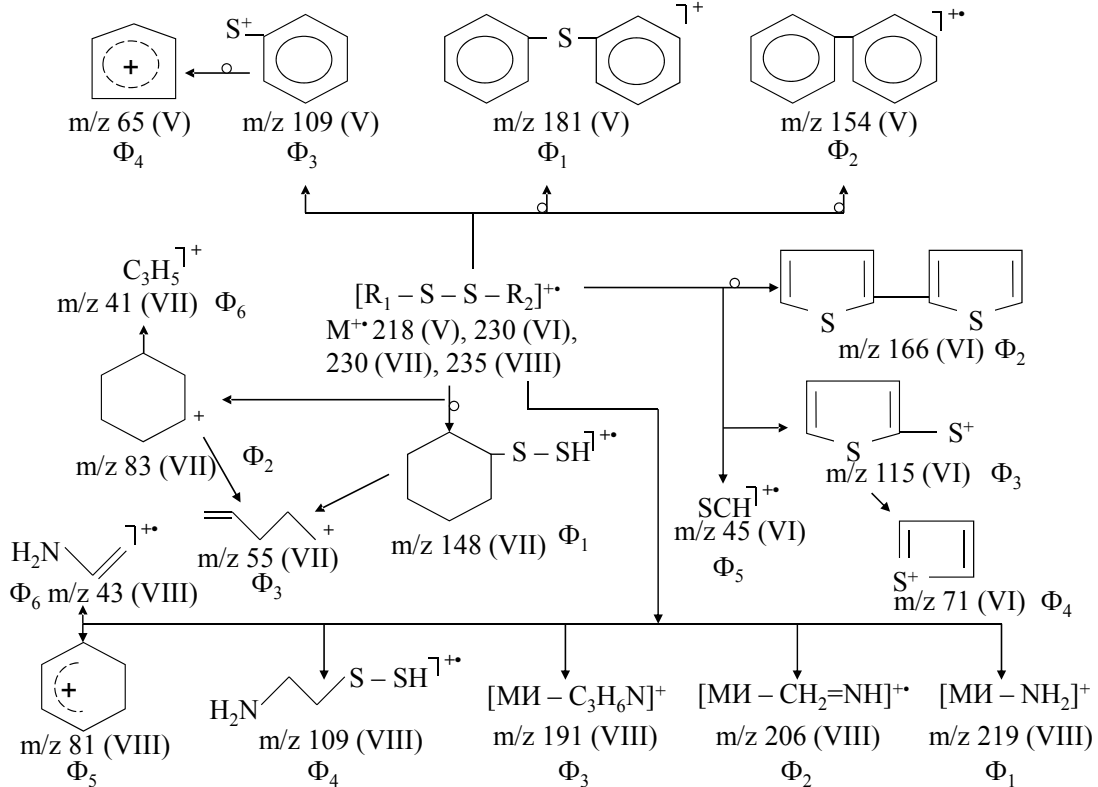


Схема 2 - Фрагментация дисульфидов (V – VIII)

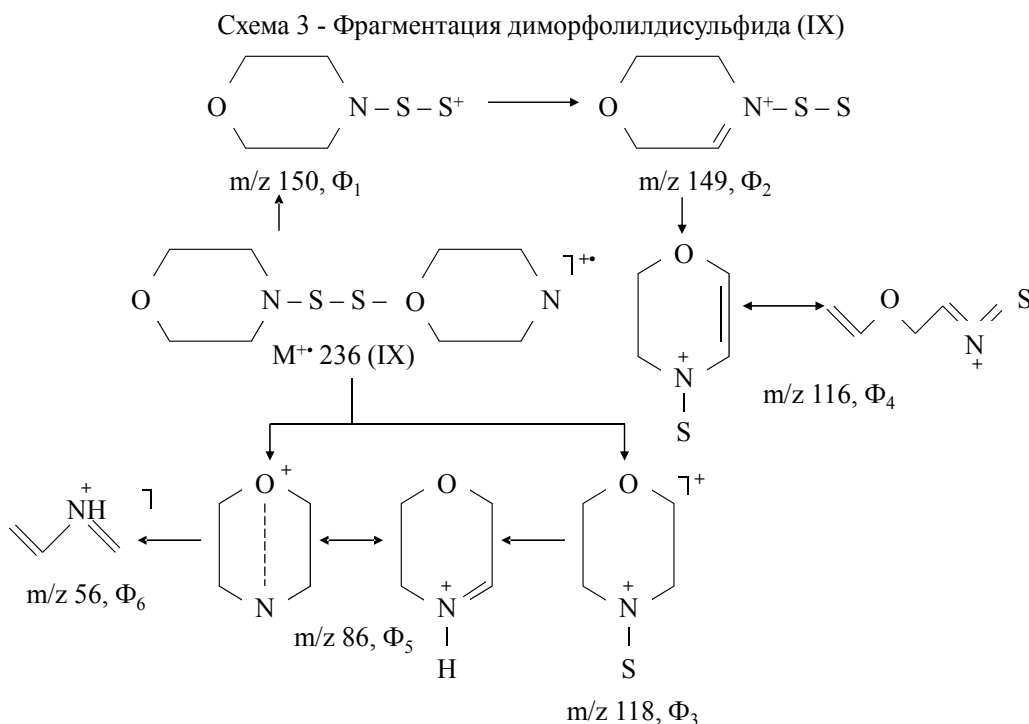


Небольшой пик МИ метилбензилдисульфида (IV) при ЭИ распадается с образованием почти единственного, самого максимального пика бензильного карбокатиона $[C_6H_5 - CH_2]^+$ (m/z 91, Φ_1 , схема 4). Высокая интенсивность пика МИ ($M^{+}218$ (100%), табл. 1) симметричного дисульфида (V) говорит о довольно высокой стабильности ($W_{MI}=32,2\%$, табл. 2) благодаря сопряжению Ph – S – S – Ph и при ЭИ распадается «пополам» с образованием основного иона $[C_6H_5S]^+$ (m/z 109, Φ_3 , схема 2).

Основной пик в МС соединения VI с m/z 115 (Φ_3 , схема 2) обусловлен разрывом S – S связи, аналогично распаду дифенилдисульфида (V).

В отличие от дисульфидов (V, VI) фрагментация МИ дисульфидов (VII, VIII) связана с отрывом циклогексиловой части с образованием $[C_6H_{11} - S - SH]^+$ (VII, m/z 148, Φ_1), $[H_2N - (CH_2)_2 S - SH]^+$ (VIII, m/z 109, Φ_4 , схема 2). Распад диморфолилдисульфида (IX) происходит путем последовательного элиминирования радикала морфолинила, затем водорода (H) и частицы HS из МИ. Другие направления фрагментации МИ связаны с разрывами связей S – S и N – S. Высокие интенсивности пиков ионов $[R - S]^+$ (Φ_1 , схема 4) в МС соединений (X, XI) говорит о легкости разрыва S – S связи, аналогично ди(*n* – толил)дисульфида [1], за счет образования сопряжения. В отличие от X, XI в дисульфидах XII, XIII эти процессы протекают в меньшей степени (табл. 2, схема 4). *Метилпропен – 1 – илдисульфид (I)*. Самый интенсивный пик в МС имеет величину m/z 73 (табл. 1) и соответствует иону $[C_3H_5S]^+$ (Φ_4 , табл. 2, схема 1), образуемого при разрыве S–S связи. МС дисульфида (I) содержит более интенсивный пик МИ, чем его насыщенный аналог метилпропилдисульфид [2], что является следствием стабилизации катион-радикала, образуемого в результате удаления π -электронов.

Второй по интенсивности пик МИ распадается по трем направлениям. Первое направление фрагментации связано с элиминированием метильного радикала и этот процесс протекает в меньшей степени и приводит к образованию иона $[C_3H_5S_2]^+$ (m/z 105, Φ_1 , табл. 2, схема 1) небольшой интенсивности. Второе направление фрагментации – отщепление HS группы за счет скелетной перегруппировки с образованием иона $=S^+$ (m/z 87, Φ_2 , табл. 2, схема 1). Третье направление реакции распада МИ происходит при отрыве пропина с образованием метилгидродисульфида ($CH_3 - S - SH$, m/z 80, табл. 2, схема 1, Φ_3), аналогично метилзамещенным алкилдисульфидам [2]. В МС, наряду с вышеназванными ионами, наблюдаются интенсивные пики ионов SCH (m/z 45) и C_3H_5 (m/z 41).



Метилпропен – 2 – илдисульфид (II). В отличие от изомера (I) самые интенсивные пики в МС соответствуют ионам: МИ ($M^{+} 120$) и $[C_3H_5]^+$ (m/z 41, Φ_6 , табл. 2, схема 1), а также стабильность МИ к ЭИ выше ($W_{MI}=15,7\%$, табл. 2). МИ под действием ЭИ распадаются аналогично изомеру (I).

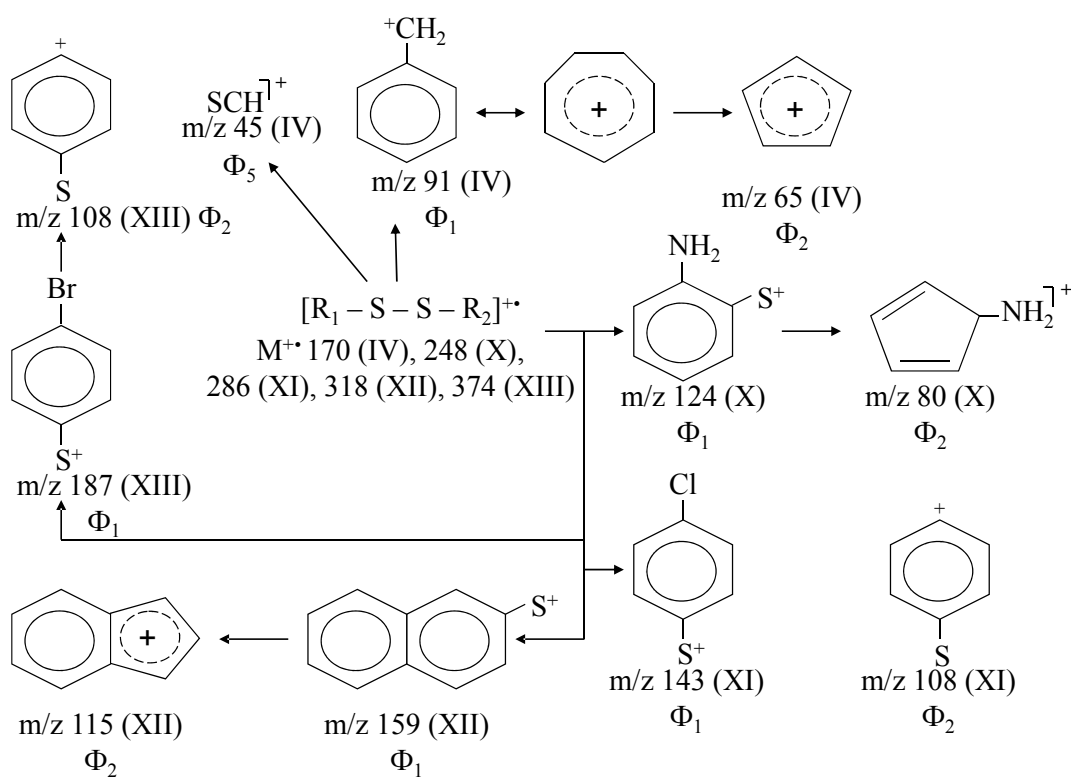
Однако, в МС пики ионов $[M - CH_3]^+$ (m/z 105, Φ_1), $[M - SH]^+$ (m/z 87), $[CH_3 - S - SH]^+$ (m/z 80), $[CH_2=CH - CH_2 - S]^+$ (m/z 73) наблюдаются в меньшей степени (табл. 1, 2).

Таким образом, имеется ряд различий в процессах фрагментации МИ изомерных дисульфидов (I, II), которые можно использовать в структурно-аналитических целях.

Дипропен – 2 – илдисульфид (III). В МС максимальный пик отвечает иону $[C_3H_5]^+$ (m/z 41) аналогично дисульфиду (II). Замена метильного радикала на пропенил приводит к резкому падению стабильности МИ от $W_{МИ}=13,6\%$ (I), $15,7\%$ (II) до $W_{МИ}=3,6\%$ (III). Кроме того, при увеличении длины алкильного радикала падает интенсивность основного характеристического иона $[CH_2=CH - CH_2 - S]^+$ (m/z 73, Φ_4 , табл. 1, 2; схема 1), а также подавлен процесс отрыва алкина с образованием алкенилгидродисульфида.

Следует отметить, что наблюдается выброс SH и S из МИ в результате скелетных перегруппировок с образованием ионов Φ_1 (m/z 113, схема 1) и сульфида с m/z 114 (табл. 1).

Схема 4 - Фрагментация дисульфидов (IV, X – XIII)



Метилбензилдисульфид (IV). Масс-спектр (МС) дисульфида (IV) характеризуется заметным пиком МИ (M^+ 170, 7%, табл. 1, 2). Следует отметить, что в МС содержится незначительное число пиков аналогично ароматическим углеводородам [5]. Дисульфид (IV) ведет себя под действием ЭИ подобно алкилбензолам. Ему свойственен, прежде всего, бензильный разрыв с образованием бензильного катиона, пик которого в МС самый максимальный (m/z 91, табл. 1, 2; схема 4).

Дифенилдисульфид (V). Стабильность МИ соединения (V) к ЭИ самая высокая, так как дисульфидная группа с двумя фенильными радикалами образуют энергетически выгодные сопряженные системы.

Первичный распад МИ обусловлен выбросами SH и S_2 с образованием ионов $[M - SH]^+$ (m/z 185) и $[M - S_2]^+$ (m/z 154), благодаря скелетным перегруппировкам.

Наиболее характерным направлением фрагментации дисульфида (V) является расщепление S – S связи (разрыв по центру «пополам») с образованием иона $[C_6H_5S]^+$ (m/z 109, Φ_3 , схема 4) второго по интенсивности.

В области низких массовых чисел МС напоминает картину ароматических соединений. Следует отметить, что ион Φ_3 ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{S}]^+$ (m/z 109)) далее элиминирует CS , превращаясь в ион $[\text{C}_5\text{H}_5]^+$ (m/z 65, табл. 1).

Ди – 2 – тиофенилдисульфид (VI). В отличие от дифенилдисульфида (V) вследствие нарушения сопряженности системы снижается стабильность МИ к ЭИ (8,8%, табл. 2). Основным процессом фрагментации, приводящим к максимальному пику (Φ_2 , m/z 115, табл. 1, 2) в МС является разрыв связи S–S «пополам». Начальный распад МИ дисульфида (VI) обусловлен выбросом S_2 , в результате скелетной перегруппировки с образованием катион-радикала дитиофенила (Φ_1 , m/z 166, табл. 1, 2). Далее ион Φ_2 элиминирует CS , превращаясь в ион Φ_3 (m/z 71, табл. 1, 2; схема 2). Интенсивность его пиков в МС вторая – это говорит о том, что отрыв CS в процессе скелетной перегруппировки происходит с большой вероятностью.

Дициклогексилдисульфид (VII). В МС наблюдается стабильный пик МИ ($W_{\text{МИ}}=6,25\%$, табл. 1, 2, M^{+} 230). Первичный распад МИ связан с выбросом циклогексена аналогично дигексилдисульфиду (отрыв гексена) [2]. В результате этого образуется катион-радикал циклогексилгидросульфида (Φ_1 , m/z 148, табл. 1, 2; схема 2). Далее в МС имеется самый интенсивный пик катиона циклогексила с m/z 83 (Φ_2).

В области низких массовых чисел в масс-спектре присутствуют интенсивные пики углеводородных ионов, которые являются характеристическими для циклоалканов (m/z 55, 41).

Необходимо отметить следующую особенность фрагментации дисульфида (VII). Так, в МС не наблюдаются ионы, возникающие при разрыве S–S связи (разрыв молекулы «пополам»), характерные симметричным дисульфидам [2, 3], в том числе дисульфидам (I – III, V, X – XIII).

2–Аминоэтил–(карбоксициклогексил)дисульфид (VIII). Замена циклогексина (R^1) на аминоэтил и введение карбоксильной группы в циклогексильный радикал (R^2) дисульфида (VII) ведет к резкому уменьшению стабильности МИ ($W_{\text{МИ}}$) к ЭИ (табл. 2).

В начальном этапе реакции распада МИ в МС наблюдаются неинтенсивные пики с m/z : 219, 206, 191. Общий вид МС, характеризующийся большим количеством пиков, интенсивность которых особенно высока в низкомолекулярной области, свидетельствует о насыщенном характере соединения. Самый тяжелый осколочный ион Φ_1 (m/z 219) отвечает выбросу частицы с массой 16, которая может быть только радикалом NH_2 . Ион Φ_2 с m/z 206 возникает при выбросе $\text{CH}_2=\text{NH}$ из МИ за счет α -разрыва при атоме азота. Далее в МС наблюдается пик иона Φ_3 (m/z 191) возникающий при разрыве C – S связи с элиминированием группы $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ из МИ.

Наблюдается также пик иона Φ_4 ($\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_2 - \text{S} - \text{SH}$) с m/z 109, образование которого обусловлено потерей карбоксициклогексила с миграцией атома Н к атому S. В области низких массовых чисел имеется максимальный пик с m/z 43 и второй по интенсивности пик с m/z 81. Пик с m/z 81 отвечает иону Φ_5 $[\text{C}_6\text{H}_9]^+$, который возникает из небольшого пика иона с m/z 127 (табл. 1) при выбросе метановой кислоты. Самый максимальный пик иона Φ_6 возникает при выбросе дигидродисульфида из иона Φ_4 (схема 2).

Диморфолилдисульфид (IX). В МС дисульфида (IX) максимальным пиком является пик иона Φ_5 (m/z 86, табл. 2, схема 3), образующийся при разрыве связи N – S с локализацией заряда на атоме N, который далее последовательно выбрасывает CH_2O , затем C_2H_4 , превращаясь в аммониевые ионы $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H} - \text{CH}=\text{CH}_2$ (m/z 56) и $\text{CH}\equiv\text{N}^+\text{H}$ (m/z 28).

Ди(аминофенил)дисульфид (X). В масс-спектре соединения (X) присутствуют два характеристических пика, отвечающих ионам Φ_1 (m/z 124) и Φ_2 (m/z 80). Таким образом, ион Φ_1 обусловлен разрывом S–S связи «пополам». Далее этот катион Φ_1 элиминирует CS за счет скелетной перегруппировки и превращается в ион Φ_2 аналогично ди – (2 – тиофенил)дисульфиду (IV).

Ди – (4 – хлорфенил)дисульфид (XI). В масс-спектре наблюдаются интенсивные мультиплетные пики МИ с m/z : 286, 288, 290 (1:0,65:0,15) характерные для дихлорсодержащих соединений [7].

Следует сказать, что хлор существует в виде двух стабильных изотопов в соотношении $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} \approx 3 : 1$, поэтому все ионы, содержащие хлор, проявляются в МС в виде мультиплета из двух и более пиков, различающихся на две массовые единицы [7].

В этом мультиплете пик с наименьшим массовым числом отвечает ионам, содержащим изотопы ^{35}Cl . Наибольшее массовое число в МС имеют малоинтенсивные мультиплетные ионы с

m/z : 222, 224, 226. Их следует принимать за пик иона $\Phi_1 [M - S_2]^+$ аналогично распадам соединений V, VI и XII.

Наиболее интенсивный пик с m/z 143 отвечает иону $[ClC_6H_4S]^+$ (Φ_2 , табл. 2, схема 4) аналогично для V, VI, IX, X, XII. Образование этого иона Φ_2 (табл. 2, схема 4) связано с разрывом S-S связи «пополам». Далее этот ион Φ_2 элиминирует атом хлора (Cl), превращаясь в ион Φ_3 с m/z 108 (схема 4).

Динафтилдисульфид (XII). Фрагментация МИ протекает аналогично распадам дифенил-, дитиофенилдисульфидов (V, VI). В МС дисульфида XII кроме стабильного МИ присутствуют еще три интенсивных пика фрагментных ионов Φ_1 (m/z 254), Φ_2 (m/z 159) и Φ_3 (m/z 115), которые могут принадлежать ионам: $[M-S_2]^+$, $[M-C_{10}H_7S]^+$ и $[C_9H_7]^+$, обусловленные выбросами S_2 (64 дальтон), $C_{10}H_7S$ (159 дальтон) и $C_{10}H_7S-CS$ (203 дальтон) соответственно.

Следует отметить, что фрагмент Φ_3 максимальной интенсивности (табл. 1,2) наблюдается и в случае трихлораллилнафталина [6].

Кроме этого, образование иона $\Phi_1 ([M-S_2]^+)$ аналогично дисульфидам (V, VI) происходит с большой вероятностью в отличие от X, XI, XIII.

Ди-(4-бромфенил)дисульфид (XIII). Замена атомов хлора в дисульфиде (XI) на бром (XIII) не меняет характер фрагментации.

В МС максимальный пик величиной m/z 376 соответствует изотопному пику МИ среди мультиплетных пиков (M^+ : 374:376:378 \approx 1:2:1).

Следует отметить, что в отличие от хлора бром существует в виде двух стабильных изотопов в соотношении $^{79}Br:^{81}Br \approx 1:0,95$ [7]. Если в молекуле присутствует две атомы брома, в этом случае в МС МИ или фрагментные ионы наблюдаются в виде мультиплетных пиков в соотношении 1:2:1 [7]. Далее в МС XIII аналогично XI имеется пики ионов $[M-S_2]^+$ (Φ_1 , m/z 295: m/z 297 \approx 1:1), $[BrC_6H_4S]^+$ (Φ_2 , m/z 187: m/z 189 \approx 1:1) и $[C_6H_4S]^+$ (Φ_3 , m/z 108; табл. 2; схема 4).

Таким образом, процессы фрагментации МИ изученных различнозамещенных дисульфидов (I-XII) характеризуются различными направлениями реакции распада МИ, вероятность которых определяются природой радикалов вокруг S-S связи и элементов его составляющих.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Дюсенгалиев К. И., Жумагалиев С. Ж., Бисенов А. З., Жумагалиев А. С., Сериков Т. П. Масс-спектрометрическое исследование симметричных органических дисульфидов. // Известия НАН РК, серия химическая, 2005, №5, с. 35-39.
- 2 Жумагалиев С. Ж., Дюсенгалиев К. И., Куанышев Б. И., Кулбатыров Д. И., Сериков Т. П. Сравнительное масс-спектрометрическое изучение некоторых симметричных и несимметричных диалкилдисульфидов состава C_2-C_{16} . // Известия НАН РК, серия химии и технологии, 2011, №5. С.13-20.
- 3 Жумагалиев С. Ж., Дюсенгалиев К. И., Куанышев Б. И., Маликова Д. М., Сагинаев А. Т., Сериков Т. П. Сравнительное масс-спектрометрическое изучение некоторых алкилмеркаптанов и диалкилдисульфидов. // Известия НАН РК, серия химии и технологии, 2012, №5, с.28-35.
- 4 Жумагалиев С.Ж., Куанышев Б.И., Сагинаев А.Т., Сериков Т.П. Масс-спектры некоторых органических дисульфидов / Материалы V Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и её прикладные проблемы», Москва, 2013, - С.88.
- 5 Заикин В. Г., Варламов А. В., Микая А. И., Простаков Н. С. Основы масс-спектрометрии органических соединений. М.: МАИК «Наука/интерпериодика, 2001, с. 286.
- 6 Жумагалиев С. Ж., Джетписов Б. Т. Масс-спектрометрическое исследование некоторых хлорзамещенных производных бензола и нафталина. // Известия АН Каз. ССР, сер. хим., 1983, №5, с. 50-54.
- 7 Сериков Т. П., Жумагалиев С. Ж., Оразбаев Б. Б. Масс-спектрометрия в органической химии. Алматы, изд. Олке-1996, с.58.

REFERENCES

- 1 Dyusengaliev K.I., Zhumagaliev S.J., Bisenov A.Z., Zhumagaliev A.S., Serikov T.P. Mass spectrometric study of symmetric organic disulfides // Proceedings of the National Academy of Sciences of Kazakhstan, chemical series, 2005, № 5, p. 35-39.
- 2 Zhumagaliev S. J., Dyusengaliev K.I., Kuanyshev B.I., Kulbatyrov D.K., Serikov T.P. Comparative mass spectrometric study of some symmetric and asymmetric dialkyl disulfides of C_2 to C_{16} // Proceedings of the National Academy of Sciences of Kazakhstan, a series of Chemistry and Technology, 2011, № 5. p. 13-20.

3 Zhumagaliev S. J., Dyusengaliev K.I., Kuanyshev B.I., Malikov D.M., Saginaev A.T., Serikov T.P. Comparative mass spectrometric study of some mercaptans and dialkyl disulfides // Proceedings of the National Academy of Sciences of Kazakhstan, a series of Chemistry and Technology , 2012, № 5, p.28-35.

4 Zhumagaliev S.J., Kuanyshev B.I., Saginaev A.T., Serikov T.P. Mass spectra of some organic disulfide / Proceedings of the V All-Russian Conference with the international participation "Mass spectrometry and its application problems ", Moscow, 2013 - P.88.

5 Zaikin V.G., Varlamov A.V., Mikaya A.I., Prostakov N.S. Fundamentals of mass spectrometry of organic compounds. M. МАИК " Nauka / Interperiodica , 2001, p. 286.

6 Zhumagaliev S.J., Dzhetpisov B.T. Mass spectrometric investigation of some chlorinated derivatives of benzene and naphthalene // Proceedings of the Kazakh Academy of Sciences, Ser. Chem. , 1983 , № 5 , p. 50-54.

7 Serikov T.P., Zhumagaliev S.J., Orazbayev B.B. Mass Spectrometry in Organic Chemistry, Almaty, ed. Olke -1996 , p.58.

Резюме

С.Ж.Жұмағалиев, Б.И.Қуанышев, А.Т.Сағынаев, Т.П.Серіков

(ҚР БҒМ, Атырау мұнай және газ институты, Атырау қ.)

КЕЙБІР ОРГАНИКАЛЫҚ ДИСУЛЬФИДТЕРДІҢ МАСС-СПЕКТРЛЕРІ

Әртүрлі радикалды органикалық дисульфидтердің масс-спектрлері талқыланды. Зерттелінген қосындылардың молекулалық иондары едәуір тұрақты. Молекулалық иондардың бөлшектенуі радикалдардың табиғатына байланыстығы көрсетілген.

Тірек сөздер: масс-спектрі, дисульфидтер, молекулярлық ион, электрон мен ионизациялау, фрагменттеу.

Summary

S.Zh.Zhumagaliev, B.I.Kuanyshev, A.T.Saginaev, T.P.Serikov

(Atyrau Institute of Oil and Gas of MES of Republic of Kazakhstan, Atyrau)

MASS SPECTRA OF SOME ORGANIC DISULFIDES

Mass spectra examined various substituted disulfides. Molecular ions studied disulfides are stable. It is shown that the features of fragmentation of the molecular ions is dependent on the nature of the radicals.

Keywords: mass spectrum, disulfides, molecular ion, electron ionization, fragmentation.

УДК 541.128.12:547.241

Р.Р. АБДРЕИМОВА, С. КЕЙИНБАЙ,
А.К. БОРАНГАЗИЕВА, Ж.У. ИБРАИМОВА, Г.С. ПОЛИМБЕТОВА

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

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИНТЕЗЫ ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ЖЕЛТОГО ФОСФОРА, СЕРЫ И СПИРТА

Аннотация

Проведены укрупненные лабораторные испытания каталитических процессов окисления желтого фосфора тетрахлорметаном и элементарной серой в бутиловом спирте. По сравнению с кинетическими исследованиями количество введенного в реакцию фосфора было увеличено в 20-25 раз, что позволило выявить новые закономерности этих процессов.

Ключевые слова: окисление желтого фосфора, каталитические процессы, бутиловый спирт, закономерность.

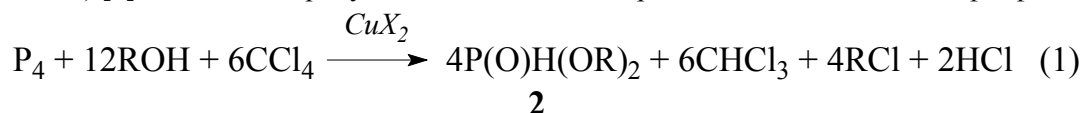
Тірек сөздер: сары фосфордың тотығуы, каталитикалық үрдістер, бутил спирті, заңдылық.

Keywords: oxidation of yellow phosphorus, Catalytic processes, butyl alcohol, regularity.

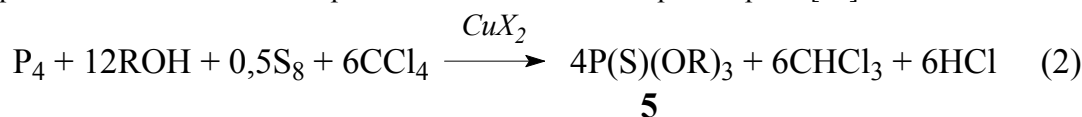
Прямые реакции окисления желтого фосфора (P₄) в спиртах позволяют в одну стадию пройти путь от элемента до эфиров кислот фосфора. В ряду окислителей, применяемых с этой целью (Cl₂, O₂, NO₂, CCl₄, H₂O₂, R₂O₂ и др.), тетрахлорметан удобен тем, что он более безопасен в обращении, чем хлор и кислород, хорошо растворяет P₄, облегчает гомогенизацию реакционного раствора и обладает способностью гасить возможные загорания желтого фосфора. Путем окисления P₄ тетрахлорметаном в среде алифатических спиртов получают от одного до четырех эфиров фосфористой и фосфорной кислот - триалкилфосфиты P(OR)₃ **1**, диалкилфосфиты P(O)H(OR)₂ **2**, моноалкилфосфиты P(O)H(OH)(OR) **3** и триалкилфосфаты P(O)(OR)₃ **4** [1-8].

В результате окисления P₄ тетрахлорметаном в спиртовых растворах алкоксидов щелочных металлов при 50-70°C получают преимущественно триалкилфосфиты **1** (60-80%), а при продолжительном кипячении смеси всех компонентов - триалкилфосфаты **4** [1-4]. При комнатной температуре в этой реакции образуется смесь **1** (50-80%), **2** (0-10%) и **4** (0-35%) [5]. Необходимость использования щелочных алкоксидов в качестве нуклеофильных агентов отпадает в присутствии избытка триэтиламина, способствующего диссоциации спирта. В растворе P₄/CCl₄/РОН/Et₃N/ДМФА при 55-70°C происходит окислительное алкоксилирование P₄ с образованием продуктов **1** (70-80%) и **4** (5-20%) [6, 7]. Соотношение между P(III) и P(V) продуктами этой реакции увеличивается при замене Et₃N на пиридин (Py) и полярного растворителя ДМФА на неполярный толуол (PhMe). При нагревании раствора P₄/CCl₄/РОН/Py/PhMe до 60-75°C в инертной атмосфере образуется преимущественно смесь ди- и моноалкилфосфитов **2** и **3** [8].

Нами установлено, что скорость реакции окислительного алкоголиза P₄ в этом растворе возрастает в 2-10 раз при добавке катализаторов CuX₂ (X = Cl, Br, асас, CH₃CO₂, C₃H₇CO₂, C₁₇H₃₅CO₂) [9]. Основным продуктом каталитической реакции является диалкилфосфит **2** (до 60%):



Кроме **2**, образуются также приблизительно равные количества моноалкилфосфита **3** и триалкилфосфата **4**. При дополнительном введении навески элементарной серы в каталитический раствор CuX₂/P₄/CCl₄/РОН/Py/PhMe, кроме процесса (1), протекает также реакция двойного окислительного P-O и P-S сочетания желтого фосфора со спиртом и серой, которая не сопровождается побочным образованием токсичного сероводорода [10]:



Скорость параллельной реакции (2) превалирует и основным продуктом каталитического взаимодействия P_4 со спиртом в присутствии S_8 является триалкилтионфосфат $P(S)(OR)_3$ **5** (до 60%). Кинетические и термодинамические закономерности, оптимальные условия, ключевые стадии и механизмы каталитических реакций окислительного P-O сочетания P_4 со спиртом (1) и двойного окислительного P-O и P-S сочетания P_4 со спиртом и S_8 (2) детально исследованы и представлены в работах [9, 10]. Найдено, что по каталитической активности соединения меди (II) в этих реакциях располагаются в следующий ряд: $Cu(C_3H_7CO_2)_2 \geq Cu(acac)_2 > Cu(CH_3CO_2)_2 \geq Cu(C_{17}H_{35}CO_2)_2 > CuBr_2 > CuCl_2$. И в отсутствие, и в присутствии элементарной серы каталитический процесс окислительного алкоголиза P_4 протекает через одни и те же ключевые реакции восстановления CuX_2 желтым фосфором с выделением меди и образованием промежуточного триалкилфосфита $P(OR)_3$ **1** и окисления меди до CuX_2 тетрахлорметаном. Триалкилфосфит **1** затем деалкилируется до ди- и моноалкилфосфитов **2** и **3**, окисляется тетрахлорметаном до триалкилфосфата **4** и серой - до триалкилтионфосфата **5**. Следующим необходимым этапом в разработке новой каталитической технологии получения элементарноорганических соединений из желтого фосфора является увеличение масштаба реакции (количества введенного в реакцию P_4), позволяющее определить те закономерности процессов, которые нельзя выявить при кинетических исследованиях.

Целью настоящей работы было проведение укрупненных лабораторных испытаний этих каталитических процессов, выделение и идентификация элементарноорганических продуктов.

Экспериментальная часть

В связи с ядовитостью, летучестью и взрывоопасностью желтого фосфора работу с ним осуществляли в вытяжном шкафу за прозрачным щитом с соблюдением мер особой предосторожности. Синтезы элементарноорганических соединений проводили в круглодонной колбе (объемом около 250 см³) с обратным холодильником путем порционного добавления желтого фосфора (и других реагентов, при необходимости) в каталитический раствор в инертной атмосфере. Перемешивание каталитического раствора и нагрев до 50°C осуществляли магнитной мешалкой.

Спирт, толуол, тетрахлорметан и пиридин предварительно очищали и осушали обычными методами [11]. Аргон осушали, пропуская через колонку с хлоридом кальция. Соединения меди (II) осушали путем нагревания при 80°C до постоянной массы. Навеску твердого P_4 взвешивали под водой, промывали в этаноле и толуоле при комнатной температуре, а затем растворяли в осушенном толуоле при 45-50°C. Концентрацию P_4 в полученном растворе определяли путем йодометрического титрования. В каждом каталитическом цикле в реактор добавляли 4-5 мл раствора P_4 в толуоле. После определенного накопления толуола в каталитическом растворе желтый фосфор начинали вводить в реактор в твердом виде. За выходом элементарноорганических продуктов следили путем периодического отбора проб раствора на хроматографический анализ (газовые хроматографы Модель 3700, GC-2010 Plus Shimadzu).

Вакуумную разгонку продуктов проводили на ротационном испарителе ER-1M2 после осаждения катализатора бикарбонатом натрия. Спектры ядерного магнитного резонанса элементарноорганических соединений получены на спектрометре Bruker WM-250 при 25°C. Химические сдвиги ядер выражали в м.д. относительно Me_4Si (¹H и ¹³C) и 85% H_3PO_4 (³¹P). Элементарный анализ проводили на приборе Perkin-Elmer Model 2400.

Результаты и их обсуждение

Каталитические синтезы элементарноорганических соединений из P_4 , S_8 и спирта в инертной атмосфере проводили по периодической схеме. Сначала путем постепенного введения желтого фосфора в реактор осуществляли синтез элементарноорганических соединений в мягких условиях под хроматографическим контролем, а потом выделяли их методом вакуумной дистилляции. В качестве катализаторов использовали бромид, ацетилацетонат и бутират меди (II), которые проявили наибольшую каталитическую активность при изучении кинетики этих реакций. Соединения меди (II) и элементарная сера легко растворялись при 50°C в смешанном растворителе, содержащем *n*-BuOH и CCl_4 , образуя растворы зеленого $[Cu(acac)_2]$, бордового ($CuBr_2$) или синего $[Cu(C_3H_7CO_2)_2]$ цвета. После добавления пиридина из всех этих растворов выпадал голубой осадок

пиридиновых комплексов Cu(II), а раствор над осадком приобретал зеленый цвет. При последующем введении раствора P₄ в толуоле цвет каталитических растворов менялся на коричневый. По мере перемешивания цвет раствора постепенно зеленел, что служило сигналом для введения следующей порции желтого фосфора. В ходе синтеза и накопления элементарноорганических продуктов в реактор при необходимости дополнительно вводили спирт (*n*-BuOH), окислитель (CCl₄, S₈), пиридин (Py). Время введения этих добавок и последующих порций желтого фосфора отражено в таблицах 1-3.

Синтез фосфорорганических продуктов в растворе P₄/CuBr₂/CCl₄/BuOH/Py. Раствор желтого фосфора (всего 0,7 г; 5,6 ммоль) в толуоле (всего 70 мл) добавляли частями (5-10 мл) в раствор CuBr₂ (1,8 г; 8,1 ммоль) в *n*-бутаноле (всего 26 мл), тетрахлаорметане (всего 45 мл) и пиридине (всего 29 мл) при 50°C в атмосфере аргона. В течение 35 час провели 8 каталитических циклов, после чего методом газовой хроматографии установили, что в растворе образуются трибутилфосфат **4** (72%, 5,9 г) и следовые количества дибутилфосфита **2** и монобутилфосфита **3** (Таблица 1).

Таблица 1 – Синтез фосфорорганических соединений из P₄ и бутанола в присутствии CuBr₂

№ кат. цикла	P ₄ (ммоль)	BuOH (мл)	PhMe (мл)	CCl ₄ (мл)	Py (мл)	Время (час)	Суммарный выход (%)	2 (%)	3 (%)	4 (%)
1	0,8	20	10	15	5	2	100	2	13	85
2	1,2		15	21	9	4	100	5	8	87
3	1,6		20			6	100	2	6	92
4	2,4		30	27	13	8	91	12	6	73
		26			17	11	100	5	5	90
5	3,2		40			14	100	2	7	91
6	4,0		50	33	21	19	89	5	6	78
				39	25	22	100	2	8	90
7	4,8		60	45	29	27	88	6	6	76
						29	96	5	6	85
8	5,6		70			35	83	6	5	72

Условия реакции: 50°C; атмосфера аргона; CuBr₂ 1,8 г, 8,1 ммоль. Выход продуктов определен методом газовой хроматографии: **2** – дибутилфосфит P(O)H(OBu)₂, **3** – монобутилфосфит P(O)H(OH)(OBu), **4** – трибутилфосфат P(O)(OBu)₃.

Синтез фосфорорганических продуктов в растворе P₄/Cu(acac)₂/CCl₄/BuOH/Py. Раствор желтого фосфора (всего 0,98 г; 7,9 ммоль) в толуоле (всего 55 мл) добавляли частями (5 мл) в раствор Cu(acac)₂ (2,1 г; 8,1 ммоль) в *n*-бутаноле (всего 25 мл), тетрахлаорметане (всего 51 мл) и пиридине (всего 29 мл) при 50°C в атмосфере аргона. Процесс характеризовался несколько большей скоростью и конверсией желтого фосфора, чем при катализе бромидом меди (II). В течение 45 час провели 14 каталитических циклов, причем в последних трех циклах желтый фосфор вводили в твердом виде. Методом газовой хроматографии нашли, что в растворе образуются основные продукты **4** (70%, 8,4 г) и **3** (23%, 4,3 г) (Таблица 2).

Поскольку при катализе бромидом и ацетилацетонатом меди (II) образуются одни и те же фосфорорганические продукты, для их выделения после синтеза и осаждения катализаторов объединили оба реакционных раствора. Путем вакуумной дистилляции суммарного раствора выделили фракцию (5,5 г), кипящую при 130-132°C при 2 мм рт. ст. По температуре кипения и методами ³¹P-, ¹³C-, ¹H-спектроскопии и элементного анализа фракция была идентифицирована как трибутилфосфат **4**.

Трибутилфосфат: ³¹P {¹H} ЯМР (CDCl₃): δ - 0.51 м.д. ³¹P ЯМР (CDCl₃): δ - 0.50 (sept., ³J_{P-O-CH₂} = 6.8 Гц) м.д. ¹H ЯМР (CDCl₃): δ 3.92 (m, 6H, CH₂α), 1.56 (m, 6H, CH₂β), 1.30 (m, 6H, CH₂γ), 0.83 (m, 9H, CH₃) м.д. ¹³C {¹H} ЯМР (CDCl₃): δ 67.24 (d, ²J_{CP} = 5.9 Гц, CH₂α), 32.12 (d, ³J_{CP} = 6.0 Гц, CH₂β), 18.53 (s, CH₂γ), 13.42 (s, CH₃) м.д. Рассчитано для C₁₂H₂₇O₄P: C, 54.07; H, 10.10. Найдено: C, 54.70; H, 10.10.

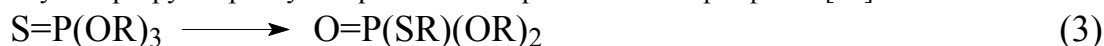
Таблица 2 – Синтез фосфорорганических соединений из P₄ и бутанола в присутствии Cu(асас)₂

№ кат. цикла	P ₄ (ммоль)	PhMe (мл)	CCl ₄ (мл)	Pу (мл)	Время (час)	Суммарный выход (%)	2 (%)	3 (%)	4 (%)
1	0,5	5	15	5	2	100	6	35	59
2	1,0	10			3	82	5	18	59
			21	9	4	100	1	25	74
3	1,5	15			6	100	-	40	60
4	2,0	20			8	100	1	24	75
5	2,5	25			13	100	-	36	64
6	3,0	30			15	87	-	38	49
			27	13	17	100	2	26	72
7	3,5	35			19	74	2	33	39
					22	100	3	40	57
8	4,0	40			24	81	8	31	42
			33	17	26	100	5	38	57
9	4,5	45			28	100	5	41	54
10	5,0	50			29	88	6	31	51
			39	21	30	96	6	36	54
11	5,5	55			32	83	6	25	52
			45	25	34	89	10	11	67
12 ^a	6,3				36	86	12	10	64
			48	27	38	86	10	9	67
13 ^a	7,1				40	77	9	5,6	62
			51	29	42	100	7	20	73
14 ^a	7,9				45	100	7	23	70

Условия реакции: 50°C; атмосфера аргона; Cu(асас)₂ 2,1 г, 8,1 ммоль; *n*-BuOH 25 мл. Выход продуктов определен методом газовой хроматографии: **2** – дибутилфосфит P(O)H(OBu)₂, **3** – монобутилфосфит P(O)H(OH)(OBu), **4** – трибутилфосфат P(O)(OBu)₃. ^a желтый фосфор вводится в твердом виде по 0,1 г, 0,8 ммоль.

Синтез элементарных органических продуктов в растворе P₄/S₈/Cu(C₃H₇CO₂)₂/CCl₄/BuOH/Pу. Раствор желтого фосфора (всего 1 г; 8,1 ммоль) в толуоле (всего 16 мл) добавляли частями (по 4 мл) в смешанный раствор Cu(C₃H₇CO₂)₂ (0,475 г; 2 ммоль) и S₈ (всего 3,0 г; 12,0 ммоль) в *n*-бутаноле (всего 35 мл), тетрахлорметане (всего 39 мл) и пиридине (всего 20 мл) при 50°C в атмосфере аргона. В течение 43 час провели 10 каталитических циклов, причем в последних шести циклах желтый фосфор вводили в твердом виде (Таблица 3). Побочного выделения сероводорода не наблюдалось. Первые восемь циклов характеризовались высокой скоростью и значительным (50-66%) выходом трибутилтионфосфата P(S)(OR)₃ **5**. Методом газовой хроматографии установлено, что в каталитическом растворе образуется также трибутилфосфат **4** (18-24%), монобутилфосфит **3** (10-29%) и следовое количество дибутилфосфита **2**. Затем в течение двух последних циклов раствор в реакторе загустевал, наблюдалось выпадение коричневого осадка, падение скорости реакции, суммарного выхода элементарных органических продуктов и выхода трибутилтионфосфата **5**. При сливании раствора из реактора наблюдался белый дым оксидов фосфора, что свидетельствовало о неполной конверсии P₄ в двух последних каталитических циклах.

Известно, что триалкилтионфосфаты **5** в присутствии кислот Льюиса легко вступают в тионтиольную перегруппировку с образованием триалкилтиолофосфатов [12]:



В отличие от тионов, тиолы P(O)(SR)(OR)₂ образуют с кислотами Льюиса прочные комплексы. Очевидно, загустение каталитического раствора связано с перегруппировкой образовавшегося триалкилтионфосфата **5** под действием катализатора и образованием комплекса CuX₂ с триалкилтиолофосфатом:



Видимо, процессы (3, 4) начинают играть заметную роль при значительном накоплении триалкилтионфосфата **5** в каталитическом растворе. Постепенный вывод катализатора из сферы реакции приводит к снижению скорости реакции, а связывание триалкилтионфосфата в комплекс с катализатором переводит целевой продукт из раствора в осадок. С целью выделения

элементорганических соединений повторили первые семь каталитических циклов взаимодействия P_4 с S_8 и бутиловым спиртом в присутствии бутирата меди (II), когда достигается максимальный выход трибутилтионфосфата **5** (66%) и еще не начинается выпадение коричневого осадка (Табл. 3).

Таблица 3 – Синтез элементорганических соединений из P_4 , S_8 и бутанола в присутствии $Cu(C_3H_7CO_2)_2$

№ кат. цикла	P_4 (ммоль)	S_8 (ммоль)	BuOH (мл)	PhMe (мл)	CCl_4 (мл)	Pу (мл)	Время (час)	Суммарный выход (%)	2 (%)	3 (%)	4 (%)	5 (%)
1	0,6	2	25	4	16	5	2	100	7	35	12	46
2	1,2			8			4	100	6	15	21	58
3	1,8			12			6	100	6	24	18	52
4	2,4	4		16	19	7	8	94	5	23	18	48
							10	100	5	11	21	63
5 ^a	3,2						13	100	3	16	21	60
6 ^a	4,4				24	10	16	100	3	9	23	65
7 ^a	5,2						19	100	2	8	24	66
8 ^a	6,4	6			27	12	22	100	2	29	19	50
					30	14	24	100	2	26	20	52
							27	100	4	18	22	56
9 ^a	7,2		35				29	100	2	29	19	50
					33	16	31	73	-	11	17	45
					36	18	35	87	-	14	23	50
10 ^a	8,1				39	20	39	58	2	7	14	35
							41	78	3	11	18	46
							43	54	5	11	11	27

Условия реакции: 50°C; атмосфера аргона; $Cu(C_3H_7CO_2)_2$ 0,475 г, 2 ммоль. Выход продуктов определен методом газовой хроматографии:
2 – дибутилфосфит $P(O)H(OBu)_2$, **3** – монобутилфосфит $P(O)H(OH)(OBu)$, **4** – трибутилфосфат $P(O)(OBu)_3$, **5** – трибутилтионфосфат $P(S)(OR)_3$. ^a желтый фосфор вводится в твердом виде по 0,1 г, 0,8 ммоль.

Раствор желтого фосфора (всего 5,2 ммоль) в толуоле (всего 16 мл) добавляли частями (по 4 мл) в смешанный раствор $Cu(C_3H_7CO_2)_2$ (0,475 г; 2 ммоль) и S_8 (всего 1,5 г; 6,0 ммоль) в *n*-бутаноле (всего 25 мл), тетрахлорметане (всего 24 мл) и пиридине (всего 10 мл) при 50°C в атмосфере аргона. В течение 19 час провели 7 каталитических циклов, причем в последних трех циклах желтый фосфор вводили в твердом виде. Методом газовой хроматографии установили полную конверсию желтого фосфора в трибутилтионфосфат **5** (65%), трибутилфосфат **4** (26%) и следовые количества ди- и монобутилфосфитов **2** и **3**. После осаждения катализатора путем вакуумной дистилляции конечного раствора выделили фракцию (4,5 г), кипящую при 132-142°C при 5-6 мм ртутного столба. По температуре кипения и данным хроматографии эта фракция была идентифицирована как неразделенная смесь трибутилфосфата **4** и трибутилтионфосфата **5** с соотношением площади пиков ~ 1:3.

Таким образом, масштаб реакции в проведенных укрупненных лабораторных испытаниях каталитических процессов окисления P_4 тетрахлорметаном и серой в бутиловом спирте был увеличен по сравнению с изучением кинетики в 20-25 раз, что позволило выявить новые закономерности процессов. В отличие от кинетических исследований, в которых основным продуктом каталитического взаимодействия P_4 со спиртом и CCl_4 был диалкилфосфит $P(O)H(OR)_2$ **2**, в препаративном синтезе независимо от природы катализатора выделен и охарактеризован методом ЯМР-спектроскопии трибутилфосфат $P(O)(OBu)_3$ **4**. Во время проведения укрупненных лабораторных испытаний процесса окисления P_4 тетрахлорметаном и элементарной серой в спирте в присутствии бутирата меди (II) обнаружено, что при определенном накоплении триалкилтионфосфата $P(S)(OBu)_3$ **5** происходит его перегруппировка и образование прочных комплексов с катализатором в виде плотного коричневого осадка. Вакуумная отгонка продуктов до выпадения осадка приводила к выделению смеси трибутилфосфата **4** и трибутилтионфосфата **5** в соотношении 1:3, которая из-за близости их температур кипения не разделялась в лабораторных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Riesel L. // Z. Chem. 1979. В. 19. S. 161.
- 2 DDR patent 127188, 1977.
- 3 Леманн Г.-А. // Химия и применение фосфорорганических соединений: Тез. докл. юбилейной 6 конф. 1977. Киев: Наукова думка, 1981. С. 194.
- 4 Riesel L. // Mitt. Blatt. Chem. Ges. 1987. В. 34. S. 74.
- 5 Brown C., Hudson R. F., Wartew G. A. // J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1978. V.1. P. 7.
- 6 DDR patent 231074 (1984).
- 7 Riesel L., Kant M., Helbing R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1990. В. 580. S. 217.
- 8 Абдреймова Р. Р., Фаизова Ф. Х., Шахманов О. П., Полимбетова Г. С. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2007. № 1. С. 68.
- 9 Абдреймова Р. Р., Фаизова Ф. Х., Борангазиева А. К. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2007. № 4. С. 35.
- 10 Абдреймова Р. Р., Фаизова Ф. Х., Борангазиева А. К., Каримова А. А., Полимбетова Г. С. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2010. № 3. С. 51.
- 11 Perrin D. D., Armarengo W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals. Pergamon Press: Oxford, 1980. 526 p.
- 12 Нифантьев Э. Е. Химия фосфорорганических соединений. М.: Изд. МГУ, 1971. 352 с.

REFERENCES

- 1 Riesel L., Z. Chem., **1979**, *19*, 161.
- 2 DDR patent 127188, **1977**.
- 3 Lemann G.-A., *Khimiya i primeneniye fosfororganicheskikh soedineniy*: Tez. dokl. uyubileinoy 6 konf. 1977. Kiev: Naukova dumka, **1981**, 194 (in Russ.).
- 4 Riesel L. // *Mitt. Blatt. Chem. Ges.*, **1987**, *34*, 74.
- 5 Brown C., Hudson R. F., Wartew G. A., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1978**, *1*, 7.
- 6 DDR patent 231074, **1984**.
- 7 Riesel L., Kant M., Helbing R., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1990**, *580*, 217.
- 8 Abdreimova R.R., Faizova F.Kh., Shakhmanov O.P., Polimbetova G.S., *Izv. NAN RK. Ser. khim.*, **2007**, *1*, 68 (in Russ.).
- 9 Abdreimova R.R., Faizova F.Kh., Borangazieva A.K., *Izv. NAN RK. Ser. khim.*, **2007**, *4*, 35 (in Russ.).
- 10 Abdreimova R.R., Faizova F.Kh., Borangazieva A.K., Karimova A.A., Polimbetova G.S., *Izv. NAN RK. Ser. Khim.*, **2010**, *3*, 51 (in Russ.).
- 11 Perrin D. D., Armarengo W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals. Pergamon Press: Oxford, **1980**, 526.
- 12 Nifant'ev E.E. *Khimiya fosfororganicheskikh soedineniy*. Moskva.: *Izd. MGU*, **1971**, 352 (in Russ.).

Резюме

Әбдрейімова Р. Р., Кейінбай С., Борангазиева А.К., Ибраимова Ж.У., Полимбетова Г.С.

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

САРЫ ФОСФОР, КҮКІРТ ЖӘНЕ СПИРТТЕН ЭЛЕМЕНТОРГАНИКАЛЫҚ
ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ КАТАЛИТИКАЛЫҚ СИНТЕЗДЕРІ

Сары фосфордың тетрахлорметанмен және элементті күкіртпен бутил спиртінде тотығу каталитикалық үрдістерінің ірілендірілген зертханалық сынақтары жүргізілді. Реакцияға енгізілген фосфордың мөлшері кинетикалық зерттеулермен салыстырғанда 20-25 есе арттырылды. Ол жоғарыда айтылған үрдістердің жаңа заңдылықтарын анықтауға мүмкіндік берді.

Тірек сөздер: сары фосфордың тотығуы, каталитикалық үрдістер, бутил спирті, заңдылық.

Summary

Abdreimova R. R., Keinbay s., Borangazieva A.K., Ibraimova Zh. U., Polimbetova G. S.

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

CATALYTIC SYNTHESSES OF ORHANOELEMENT COMPOUNDS
FROM YELLOW PHOSPHORUS, SULPHUR AND ALCOHOL

The enlarged laboratory tests of the catalytic processes of the oxidation of yellow phosphorus by tetrachloromethane and elementary sulphur in butanol have been done. The phosphorus amount carried into reaction was in 20-25 once increased in contrast with kinetic studies that has allowed to reveal a new regularities of these processes.

Keywords: oxidation of yellow phosphorus, Catholic processes, butyl alcohol, regularity.

УДК 665. 644.4; 542.973; 547.211; 546.264-31

Е.Е. НУРМАКАНОВ, Ш.С. ИТКУЛОВА, Г.Д. ЗАКУМБАЕВА

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

ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ БИОГАЗА НА ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Аннотация

В настоящей работе было изучено влияние соотношения Al_2O_3 -HZSM на процесс пароуглекислотной конверсии биогаза на 10%-ных нанесенных на оксид алюминия, модифицированных цеолитом HZSM, Со-содержащих катализаторах с добавками металлов VIII-ой и VII групп – M_1 и M_3 соответственно, каждый в количестве 3 масс.% от суммы металлов. Для сравнения был проведен и углекислотный риформинг биогаза. Обнаружено, что вода оказывает положительное воздействие на процесс углекислотной конверсии биогаза (увеличивается соотношение H_2/CO в синтез-газе, растут выходы продуктов, а также конверсии исходных реагентов).

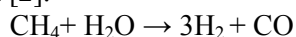
Ключевые слова: биогаз, углекислота, оксид, катализатор, конверсия, модификация.

Тірек сөздер: биогаз, көмірқышқылы, тотық, катализатор, конверсия, түрлендіру.

Keywords: biogas, carbonic acid, oxide, catalyst, conversion, modification.

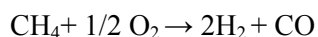
Введение

Запасы нефти истощаются, особенной легкой, что заставляет искать альтернативные источники энергоносителей и сырья для нефтехимического и основного органического синтеза. Биогаз, продукт анаэробного брожения биомассы, ассоциируется как альтернатива нефти и газу. Основными компонентами биогаза являются метан и диоксид углерода, а также в незначительных количествах содержатся сероводород, водород и др. Одними из важных путей получения разнообразных органических продуктов и полупродуктов является синтез Фишера-Тропша, оксосинтез. Оба процесса базируются на каталитической переработке синтез-газа - смеси водорода и оксида углерода. Одним из способов получения синтез-газа является конверсия метана. Существуют три основных пути получения синтез-газа из метана, не включая возможности их комбинирования. Это паровая конверсия метана, парциальное окисление метана кислородом и углекислотная конверсия метана. Паровая конверсия метана в промышленности нашла довольно широкое применение [1]. Процесс осуществляют при 800-900°C и давлении 1-3МПа с помощью катализаторов, в основном никелевых [2].



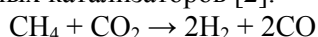
Процесс является дорогим, в результате чего стоимость синтез-газа по этой технологии составляет примерно две трети от стоимости конечных продуктов (метанола или диметилового эфира).

Парциальное окисление метана кислородом реализовано в некаталитическом варианте фирмой «Shell» при высоких температурах 1300-1500°C на заводах GTL в Бинтулу (Малайзия) и Pearl (Катар) [3].



Основным недостатком парциального окисления является то, что полученный синтез-газ разбавлен азотом (не менее 50-60% объема), а применение чистого кислорода удорожает процесс.

Что касается углекислотной конверсии, то она находится на стадии лабораторных и пилотных испытаний из-за отсутствия стабильных катализаторов [2].



Проблемы экологии связанные с выбросами парниковых газов, заставляют ученых обратить свое внимание на углекислотный риформинг метана, который позволяет утилизировать оба газа, являющихся парниковыми газами [4-6]. Полученный синтез-газ может быть вовлечен в такие процессы как производство метанола, синтез Фишера-Тропша, процессы карбонилирования и гидроформилирования [7].

Науглероживание катализаторов углекислотной конверсии метана, одна из главных проблем, может протекать по реакции Будуара ($2CO \rightarrow C + CO_2$) или диссоциации метана ($CH_4 \rightarrow C + 2H_2$) [8]. Изучено множество нанесенных металлических катализаторов с использованием Ni, Co, Fe и

благородных металлов [9]. Известно, что нанесенные благородные металлы менее чувствительны к науглероживанию, чем никелевые катализаторы, но их высокая стоимость ограничивает их применение [10, 11]. Большие усилия ведутся по разработке стабильных, селективных и активных катализаторов [12], а также по совершенствованию имеющихся катализаторов путем их модификации различными металлами с применением различных технологий [11]. Носитель катализатора – важный параметр углекислотной конверсии метана. Традиционными носителями являются оксиды металлов. Применение цеолитов в качестве носителя представляет интерес вследствие их микропористой структуры, большой удельной поверхности и сродства к CO_2 как адсорбенту [10]. Имеются исследования по изучению свойств нанесенных на цеолит катализаторов. Чанг и др. установили, что нанесенные на цеолит никелевые катализаторы проявляют высокую активность и устойчивость к науглероживанию [13]. Выявлена высокая активность и селективность Rh/NaY катализаторов [14]. В работе [15] изучали Pt/ZSM-5 катализатор, который показал свою стабильность к отложению кокса. Установлено, что при нанесении никеля на смесь цеолита и оксида алюминия его сопротивляемость к науглероживанию увеличивается [11]. С целью выявления активности и стабильности катализаторов с добавкой цеолита авторами был исследован трехкомпонентный катализатор, где варьировалось отношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM}$.

Экспериментальная часть

Процессы углекислотной конверсии биогаза проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении в отсутствие и присутствии паров воды при соотношении CH_4/CO_2 , равном 1:1, объемной скорости подачи сырья 1000ч^{-1} и варьировании температуры опыта от 300 до 800°C . Анализ исходных и конечных продуктов реакции проводился с помощью газовой хроматографии в режиме “on-line”.

Были синтезированы и испытаны в реакциях углекислотной и пароуглекислотной конверсии биогаза $10\%\text{Co-M}_1\text{-M}_3(94:3:3)/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HZSM}$ катализаторы при соотношениях $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HZSM}$, равных 7:3 и 9:1.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 графически представлена зависимость конверсии метана и диоксида углерода от температуры на $10\%\text{Co-M}_1\text{-M}_3(94:3:3)/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HZSM}$ катализаторах (а - $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{HZSM} = 7:3$, б - $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{HZSM} = 9:1$). С увеличением температуры степени конверсии CH_4 и CO_2 увеличиваются на обоих катализаторах.

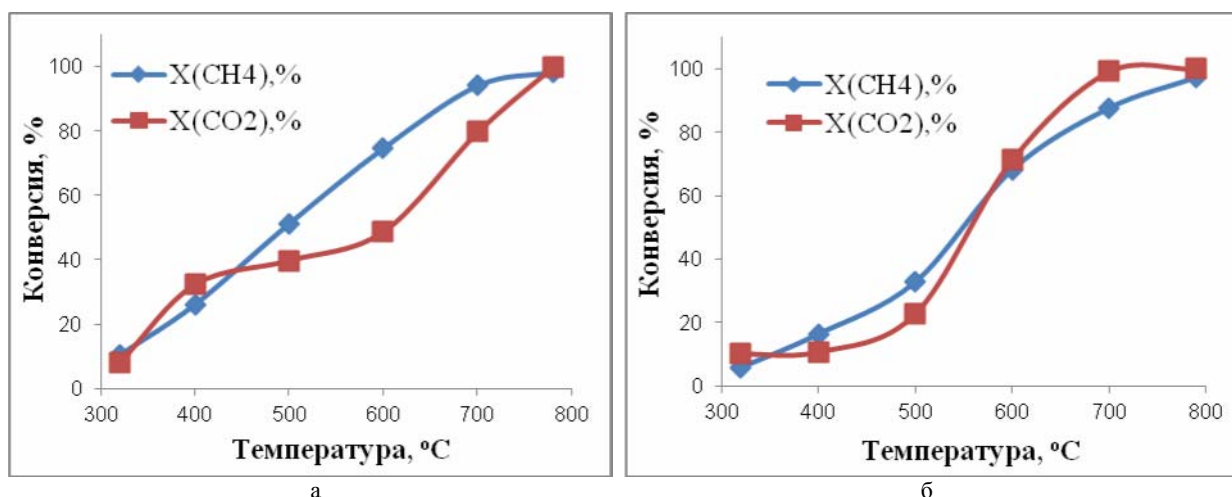


Рисунок 1 - Влияние температуры на конверсии CH_4 и CO_2 при углекислотной конверсии метана на $10\%\text{Co-M}_1\text{-M}_3(94:3:3)/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HZSM}$ катализаторах а) $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{HZSM} = 7:3$ б) $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{HZSM} = 9:1$

Так, на катализаторе с отношением $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{HZSM}$, равном 7:3, при температуре 320°C конверсия метана равна 10,5, а диоксида углерода 7,9%. При температуре процесса 780°C конверсии CH_4 и CO_2 соответственно равны 98,3 и 100% (рис. 1а). На катализаторе с отношением $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{HZSM}$, равном 9:1, степень конверсии метана растет от 5,7 до 97,3% с увеличением температуры от 320 до

790°C, а степень конверсии диоксида углерода - от 10,2 до 100% в том же температурном интервале (рис. 16). Дальнейший рост температуры нецелесообразен, поскольку идет равновесное поглощение метана и диоксида углерода, что видно из графика зависимости (рис. 1). При 780 и 790°C для катализатора с отношением $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:HZSM}$, равном 7:3 и 9:1 соответственно, идет полное поглощение диоксида углерода ($X_{\text{CO}_2}=100\%$).

Во всем изученном интервале температур продуктом углекислотного риформинга биогаза на 10% $\text{Co-M}_1\text{-M}_3(94\text{:}3\text{:}3)/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HZSM}$ катализаторах является синтез-газ. Соотношение H_2/CO в синтез-газе при максимальном поглощении диоксида углерода на катализаторе с отношением $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:HZSM} = 7\text{:}3$ составляет 1,7, а на $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:HZSM} = 9\text{:}1$ равно 1,6 (таблица 1). Рост температуры выше 650°C на данных катализаторах приводит к снижению соотношения H_2/CO , что связано с увеличением образования оксида углерода из CO_2 при высоких температурах.

Таблица 1 – Углекислотная конверсия биогаза на 10% $\text{Co-M}_1\text{-M}_3(94\text{:}3\text{:}3)/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HZSM}$ катализаторах

t, °C	Степень конверсии, %		Продукты реакции		
	CH ₄	CO ₂	отношение H ₂ /CO	выход, микромоль/г _{cat} *сек	
				H ₂	CO
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{:HZSM} = 7\text{:}3$					
650	86,0	55,1	1,9	2,80	1,47
700	94,1	79,7	1,9	3,00	1,58
780	98,3	100	1,7	3,20	1,88
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{:HZSM} = 9\text{:}1$					
650	78,5	97,2	2,2	2,78	1,26
700	87,6	99,1	1,6	2,86	1,79
790	97,3	100	1,6	3,02	1,89
Примечание - P=0,1 МПа, V ₀ =1000 ч ⁻¹ , CH ₄ :CO ₂ =1:1					

С повышением температуры выходы H_2 и CO растут на катализаторе с отношением $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:HZSM} = 7\text{:}3$. Так, при температуре 650°C выходы водорода и оксида углерода равны 2,80 и 1,47 микромоль/г_{cat}*сек соответственно. При конечной температуре выходы H_2 и CO составляют 3,20 и 1,88 микромоль/г_{cat}*сек соответственно на данном катализаторе. При увеличении содержания оксида алюминия в составе матрицы, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:HZSM}=9\text{:}1$, наблюдается такая же зависимость. При температуре 650°C выход водорода составляет 2,78, а оксида углерода 1,26 микромоль/г_{cat}*сек. Далее с увеличением температуры выходы H_2 и CO при 700°C равны 2,86 и 1,79 микромоль/г_{cat}*сек соответственно. При температуре 790°C выход H_2 составляет 3,02, CO – 1,89 микромоль/г_{cat}*сек.

С целью изучения добавок воды на процесс углекислотной конверсии биогаза на 10% $\text{Co-M}_1\text{-M}_3(94\text{:}3\text{:}3)/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HZSM}$ катализаторах проводился пароуглекислотный риформинг при варьировании температуры от 320 до 800°C и объемной скорости подачи сырья 1000ч⁻¹. Добавка паров воды составила 40 об.%.

При пароуглекислотной конверсии биогаза на данных катализаторах также наблюдается увеличение конверсии с повышением температуры. На катализаторе с отношением $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:HZSM} = 7\text{:}3$ с увеличением температуры от 365 до 800°C степень конверсии метана растет от 3,0 до 98,6%, а степень конверсии диоксида углерода повышается от 3,3 до 100% (рис. 2а). При температуре 775°C степень конверсии метана и диоксида углерода достигают максимального значения и составляют 100% на катализаторе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HZSM} = 9\text{:}1$ (рис. 2б).

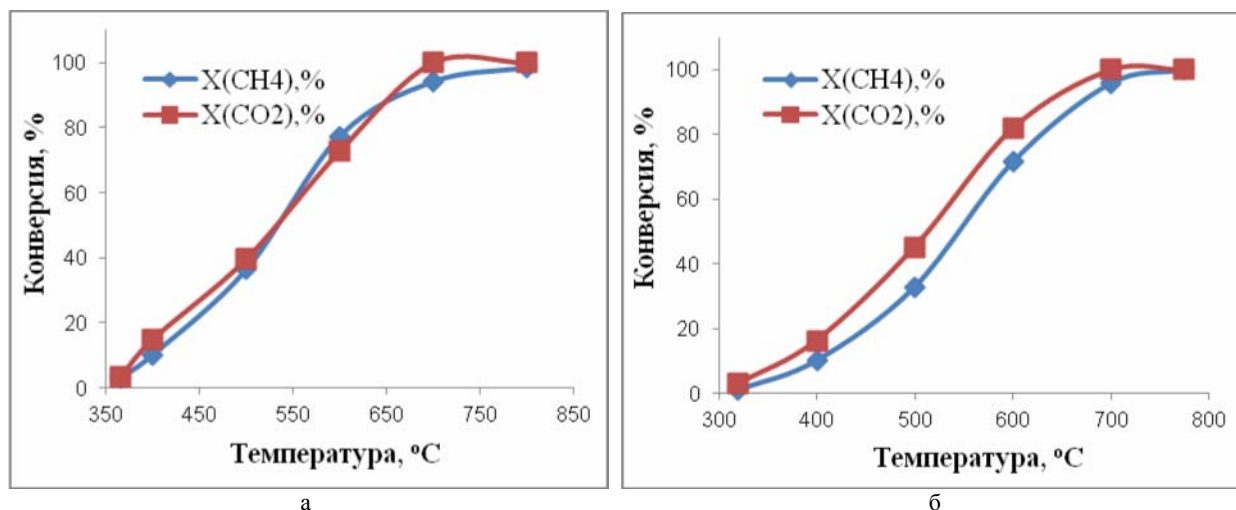


Рисунок 2 - Влияние температуры на конверсии CH_4 и CO_2 при пароуглекислотной конверсии метана на 10% $\text{Co-M}_1\text{-M}_3(94:3:3)/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HZSM}$ катализаторах а) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HZSM} = 7:3$ б) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HZSM} = 9:1$

Во всем изученном интервале температур основным продуктом пароуглекислотной конверсии биогаза на 10% $\text{Co-M}_1\text{-M}_3(94:3:3)/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HZSM}$ катализаторах является синтез-газ.

На 10% $\text{Co-M}_1\text{-M}_3(94:3:3)/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HZSM}(7:3)$ катализаторе при температуре 650°C выход водорода составляет 3,34, а оксида углерода 1,15 микромоль/ $\Gamma_{\text{cat}}^*\text{сек}$. В интервале температур от 700 до 800°C выход H_2 снижается от 4,38 до 4,00, а CO наоборот растет от 2,00 до 2,44 микромоль/ $\Gamma_{\text{cat}}^*\text{сек}$ (таблица 2). При пароуглекислотной конверсии метана на 10% $\text{Co-M}_1\text{-M}_3(94:3:3)/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HZSM}(9:1)$ катализаторе основной продукт реакции синтез-газ при максимальной степени превращения метана при $t = 775^\circ\text{C}$ имеет состав $\text{H}_2/\text{CO}=1,8$ (таблица 2). На этом катализаторе при пароуглекислотной конверсии происходит понижение отношения H_2/CO в интервале температур от 650 до 700°C . При температуре 775°C выход H_2 составляет 4,04, а CO 2,24 микромоль/ $\Gamma_{\text{cat}}^*\text{сек}$.

Таблица 2 – Пароуглекислотная конверсия биогаза на 10% $\text{Co-M}_1\text{-M}_3(94:3:3)/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HZSM}$ катализаторах

$t, ^\circ\text{C}$	Степень конверсии, %		Продукты реакции		
	CH_4	CO_2	отношение H_2/CO	выход, микромоль/ $\Gamma_{\text{cat}}^*\text{сек}$	
				H_2	CO
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{:HZSM} = 7:3$					
650	89,6	86,4	2,9	3,34	1,15
700	94,1	100	2,2	4,38	2,00
800	98,6	100	1,8	4,00	2,44
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{:HZSM} = 9:1$					
650	89,1	91,1	1,8	3,51	1,95
700	95,8	100	1,7	3,83	2,21
775	100	100	1,8	4,04	2,24

Примечание - $P=0,1$ МПа, $V_0=1000$ ч⁻¹, $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:0,4$

Сравнительная характеристика углекислотной и пароуглекислотной конверсии биогаза на 10% $\text{Co-M}_1\text{-M}_3(94:3:3)/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HZSM}$ катализаторах приведена на рисунке 3.

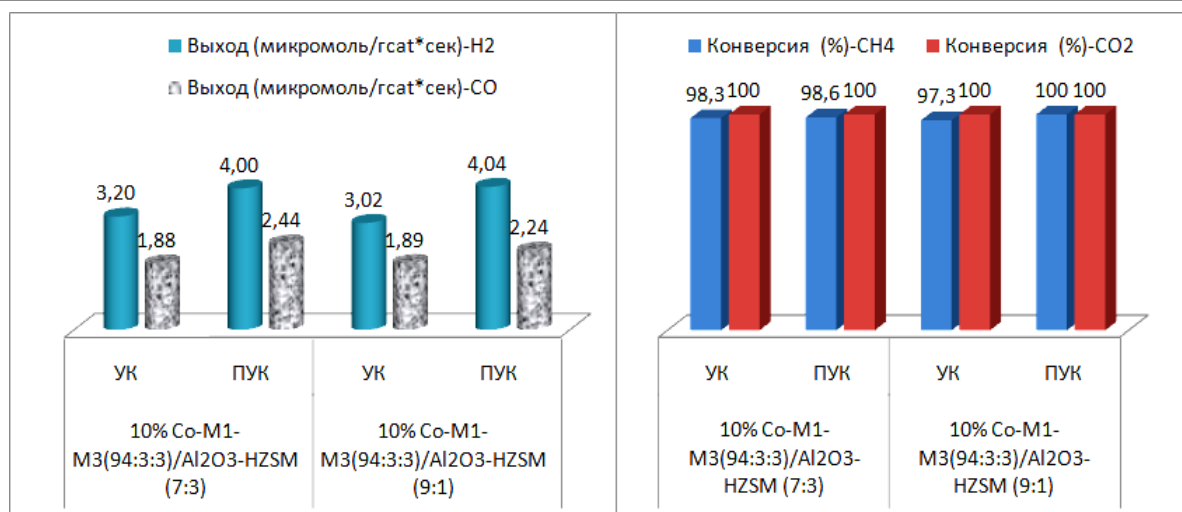


Рисунок 3 - Сравнительная характеристика углекислотной и парокислотной конверсии биогаза на 10%Co-M₁-M₃(94:3:3)/Al₂O₃-HZSM катализаторах

Сравнительные данные по УК и ПУК биогаза при температуре полной конверсии диоксида углерода на 10% Co-M₁-M₃(94:3:3)/Al₂O₃-HZSM(7:3) катализаторе приведены в таблице 3. Полное превращение диоксида углерода в парокислотной конверсии метана осуществляется при более высокой температуре – 800°C, что связано с параллельным протеканием конкурентной реакции паровой конверсии метана. При углекислотной конверсии метана синтез-газ имеет состав H₂/CO=1,7, что ниже на 0,1 чем при ПУК биогаза.

Таблица 3 - Влияние воды на риформинг биогаза на 10% Co-M₁-M₃(94:3:3)/Al₂O₃-HZSM катализаторах

Процесс	V _{H₂O} , об.%	t, °C	Степень конверсии %		H ₂ /CO	Выход, μмоль/Г _{кат} *сек		Разница показателей процессов ПУК и УК			
			CH ₄	CO ₂		H ₂	CO	Δ H ₂ /CO	Δ X _{CH₄}	Δ X _{CO₂}	Δ t, °C
Al ₂ O ₃ :HZSM = 7:3											
УК	0	780	98,3	100	1,7	3,20	1,88	+0,1	+0,3	0	+20
ПУК	40	800	98,6	100	1,8	4,00	2,44				
Al ₂ O ₃ :HZSM = 9:1											
УК	0	790	97,3	100	1,6	3,02	1,89	+0,2	+2,7	0	-15
ПУК	40	775	100	100	1,8	4,04	2,24				

Примечание - P=0,1 МПа, V₀=1000 ч⁻¹, CH₄:CO₂=1:1

Вода оказывает положительное влияние на процесс конверсии метана на 10%Co-M₁-M₃(94:3:3)/Al₂O₃-HZSM(9:1) катализаторе, так как возрастают степени конверсии метана, так же увеличивается отношение H₂/CO на 0,2. Выходы H₂ и CO при конечных температурах проведения процессов выше при парокислотной конверсии, чем при углекислотной конверсии метана. Стоит отметить, что и температура бириформинга ниже 15°C в отличие от сухого риформинга биогаза. Как и в случае катализатора с большим количеством цеолита (30% от суммы носителя), наблюдается повышенное образование как водорода, так и CO при паровой конверсии биогаза. На катализаторе с соотношением Al₂O₃:HZSM=9:1 достигается полная конверсия обоих исходных

продуктов - метана и диоксида углерода, причем при более низкой температуре – 775° по сравнению с 800°С.

Выводы

На основании полученных результатов можно сделать следующее заключение: по влиянию воды на 10%-ные нанесенные на оксид алюминия, модифицированные цеолитом HZSM, Со-содержащие катализаторы с добавками металлов VIII-ой и VII групп – M₁ и M₃ соответственно:

➤ Введение металла 7-ой группы и цеолита в состав биметаллических катализаторов на основе Со приводит к полной конверсии диоксида углерода.

➤ Соотношение H₂/CO в синтез-газе составляет 1,8 при температурах 775 и 800°С на катализаторах с соотношением Al₂O₃:HZSM, равным 9:1 и 7:3 соответственно. Выход H₂ на этих катализаторах составляет 4,00-4,04 микромоль/Г_{cat}*сек при ПУК биогаза. При этом сохраняются высокие выходы оксида углерода – 2,24-2,44 микромоль/Г_{cat}*сек.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Sehested J. Sintering of nickel steam-reforming catalysts. *Journal of Catalysis*, 2003, V. 217, P. 417-426.
- 2 Розовский А.Я. Новое топливо из природного газа / *Химия и жизнь*, 2002, № 5, С. 8-11.
- 3 Елисеев О.Л. Технологии «газ в жидкость» Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008, Т. LII, № 6, С. 53-62
- 4 Hongjing Wu, Valeria La Parola, Giuseppe Pantaleo, Fabrizio Puleo, Anna M. Venezia and Leonarda F. Liotta // Ni-Based Catalysts for Low Temperature Methane Steam Reforming: Recent Results on Ni-Au and Comparison with Other Bi-Metallic Systems / *Catalysts*, 2013, V. 3, P. 563-583
- 5 Avraam D.G., Halkides T.I., Liguras D.K., Bereketidou O.A., Goula M.A. // An experimental and theoretical approach for the biogas steam reforming reaction / *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, V. 35, P. 9818-9827
- 6 Rostrup-Nielsen J.R., Bak Hansen J.-H., Aparicio L.U. Reforming of Hydrocarbons into Synthesis gas on Supported Metal Catalysts. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 1997, V. 40, P. 366-377.
- 7 Amin M.H., Tardio J., Bhargava S.K. A comparison study on carbon dioxide reforming of methane over Ni catalysts supported on mesoporous SBA-15, MCM-41, KIT-6, γ -Al₂O₃. *Chemeca 2013, Brisbane Convention & Exhibition Centre, Australia*.
- 8 Крылов О.В. Углекислотная конверсия метана // *Российский химический журнал*, 2000, Т.44, №1, С. 19-33.
- 9 Komatsu T., Uezono T. CO₂ reforming of methane on Ni- and Co-based intermetallic compound catalysts. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2005, V. 48, № 2, P. 76-83.
- 10 Aoudjit L., Bachari K., Saadi A., Cherifi O., Halliche D. Zeolite catalyst for CO₂ reforming of methane. *Transnational Journal of Science and Technology*, 2012, V. 2, № 4, P. 21-27
- 11 Inoue H., Natanaka N., Kiden K., Murata S., Nomura M. Reforming of Methane with Carbon Dioxide over Nickel-loaded Zeolite Catalysts. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2002, V. 45, P. 314-320.
- 12 Gheno S.M., Damyanova S., Riguetto B.A., Marques C.M.P., Leite C.A.P., Bueno J.M.C. CO₂ reforming of CH₄ over Ru/zeolite catalysts modified with Ti // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, V. 198, P. 263-275.
- 13 Chang J.S., Park S.E., Chon H. Catalytic activity and coke resistance in the carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over zeolite-supported Ni catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 1996, V. 145, P. 111-124.
- 14 Bhat R.N., Sachtler W.M.H. Potential of zeolite supported rhodium catalysts for the CO₂ reforming of CH₄. *Applied Catalysis A: General*, 1997, V. 150, P. 279-296.
- 15 Sarkar B., Suman S., Tiwari R., Singha R.K., Ghosh S., Shankha, Acharyya S., Konathala L.N.S., Pendem C., Mantri K., Bal R. Pt nanoparticles supported on mesoporous ZSM-5: A potential catalyst for reforming of methane with carbon dioxide. *Indian Journal of Chemistry*, 2012, V. 51A, P. 1348-1353.

REFERENCES

- 1 Sehested J. Sintering of nickel steam-reforming catalysts. *Journal of Catalysis*, 2003, V. 217, P. 417-426.
- 2 Rozovskij A.Ya. Novoe toplivo iz prirodnogo gaza / *Ximiya i zhizn*, 2002, № 5, S. 8-11.
- 3 Eliseev O.L. *Technologii «gaz v zhidkost»* Ros. xim. zh. (Zh. Ros. xim. ob-va im. D.I. Mendeleeva), 2008, T. LII, № 6, S. 53-62
- 4 Hongjing Wu, Valeria La Parola, Giuseppe Pantaleo, Fabrizio Puleo, Anna M. Venezia and Leonarda F. Liotta // Ni-Based Catalysts for Low Temperature Methane Steam Reforming: Recent Results on Ni-Au and Comparison with Other Bi-Metallic Systems / *Catalysts*, 2013, V. 3, P. 563-583
- 5 Avraam D.G., Halkides T.I., Liguras D.K., Bereketidou O.A., Goula M.A. // An experimental and theoretical approach for the biogas steam reforming reaction / *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, V. 35, P. 9818-9827
- 6 Rostrup-Nielsen J.R., Bak Hansen J.-H., Aparicio L.U. Reforming of Hydrocarbons into Synthesis gas on Supported Metal Catalysts. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 1997, V. 40, P. 366-377.

- 7 Amin M.H., Tardio J., Bhargava S.K. A comparison study on carbon dioxide reforming of methane over Ni catalysts supported on mesoporous SBA-15, MCM-41, KIT-6, γ -Al₂O₃. Chemeca 2013, Brisbane Convention & Exhibition Centre, Australia.
- 8 Krylov O.V. Uglekislottnaya konversiya metana // Rossijskij ximicheskij zhurnal, 2000, T.44, №1, S. 19-33.
- 9 Komatsu T., Uezono T. CO₂ reforming of methane on Ni- and Co-based intermetallic compound catalysts. Journal of the Japan Petroleum Institute, 2005, V. 48, № 2, P. 76-83.
- 10 Aoudjit L., Bachari K., Saadi A., Cherifi O., Halliche D. Zeolite catalyst for CO₂ reforming of methane. Transnational Journal of Science and Technology, 2012, V. 2, № 4, P. 21-27
- 11 Inoue H., Natanaka N., Kidena K., Murata S., Nomura M. Reforming of Methane with Carbon Dioxide over Nickel-loaded Zeolite Catalysts. Journal of the Japan Petroleum Institute, 2002, V. 45, P. 314-320.
- 12 Gheno S.M., Damyanova S., Riguetto B.A., Marques C.M.P., Leite C.A.P., Bueno J.M.C. CO₂ reforming of CH₄ over Ru/zeolite catalysts modified with Ti // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, V. 198, P. 263-275.
- 13 Chang J.S., Park S.E., Chon H. Catalytic activity and coke resistance in the carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over zeolite-supported Ni catalysts. Applied Catalysis A: General, 1996, V. 145, P. 111-124.
- 14 Bhat R.N., Sachtler W.M.H. Potential of zeolite supported rhodium catalysts for the CO₂ reforming of CH₄. Applied Catalysis A: General, 1997, V. 150, P. 279-296.
- 15 Sarkar B., Suman S., Tiwari R., Singha R.K., Ghosh S., Shankha, Acharyya S., Konathala L.N.S., Pendem C., Mantri K., Bal R. Pt nanoparticles supported on mesoporous ZSM-5: A potential catalyst for reforming of methane with carbon dioxide. Indian Journal of Chemistry, 2012, V. 51A, P. 1348-1353.

Резюме

Нурмақанов Е.Е., Иткүлова Ш.С., Закымбаева Г.Д.

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

ҮШ КОМПОНЕНТТІ КАТАЛИЗАТОРЛАРДАҒЫ БИОГАЗДЫҢ БУЛЫ КОНВЕРСИЯСЫ

Ұсынылған жұмыста биогазды 10% -ті Со - құрамдас және қосынды ретінде металдардың жалпы салмағына әрқайсысы 3 масс.% мөлшерінде VIII және VII топтарының – М₁ и М₃ металдары алынып, HZSM цеолитімен түрлендірілген алюминий тотығына отырғызылған катализаторларда булы - көмірқышқылды конверсия үрдісіне Al₂O₃-HZSM қатынасының әсері зерттелінді. Салыстыру мақсатында арнайы биогаздың көмірқышқылды риформинг процесі өткізілді. Анықталғандай судың биогаз көмірқышқылды конверсиясы үрдісіне оң әсерін көрсетті (синтез – газдағы H₂/CO қатынасы артып, өнімдердің шығымы артады, сол сияқты әрекеттесуші қосындылардың да конверсиясы артады).

Тірек сөздер: биогаз, көмірқышқылды, тотық, катализатор, конверсия, түрлендіру.

Summary

Nurmakanov Y.Y., Itkulova S.S., Zakumbaeva G.D.

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

STEAM REFORMING OF BIOGAS OVER THREE-COMPONENT CATALYSTS

In the present study the effect of the ratio of Al₂O₃-HZSM in a matrix of the 10%Co-M₁-M₃(94:3:3)/Al₂O₃-HZSM catalysts was investigated in steam conversion of biogas. For comparison dry reforming biogas was studied. It has been found that the water has a positive effect on the conversion both of carbon dioxide and methane: the ratio of H₂/CO in synthesis gas increases and temperature of complete product conversion decreases.

Keywords: biogas, carbonic acid, oxide, catalyst, conversion, modification.

УДК 539.26+544.451+546.442:65:771:56

*Б.К. КАСЕНОВ**, *Ш.Б. КАСЕНОВА**, *Ж.И. САГИНТАЕВА**,
*Е.Е. КУАНЫШБЕКОВ**, *М.М. ДОСПАЕВ**, *А.А. СЕЙСЕНОВА**,
*С.Д. СМАГУЛОВА**, *М.О. ТУРТУБАЕВА***

(* - Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, г. Караганда;

** - Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, г. Караганда)

СИНТЕЗ НОВЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ КУПРАТО-МАНГАНИТОВ $\text{NdM}^{\text{II}}_2\text{CuMnO}_6$ (M^{II} - Sr, Ba) И ИХ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Аннотация

Методом керамической технологии из оксидов неодима, меди (II), марганца (III) и карбонатов щелочноземельных металлов синтезированы купрато-манганиты состава $\text{NdM}^{\text{II}}\text{CuMnO}_6$ (M^{II} -Sr, Ba). Измельчением их на вибрационный мельнице MM301 (Retsch, Германия) получены их наночастицы, размеры которых определены с помощью электронного микроскопа TESCAN. Индексированием их рентгенограмм установлено, что они кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: $\text{NdSr}_2\text{CuMnO}_6$ - $a=14,584\pm 0,037\text{ \AA}$, $V^0=3101,92\pm 0,11\text{ \AA}^3$, $Z=4$, $V^0_{\text{эл.яч.}}=775,48\text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=4,34$, $\rho_{\text{пикн.}}=4,29\pm 0,05\text{ г/см}^3$; $\text{NdBa}_2\text{CuMnO}_6$ - $a=15,566\pm 0,047\text{ \AA}$, $V^0=3771,65\pm 0,14\text{ \AA}^3$, $Z=4$, $V^0_{\text{эл.яч.}}=924,91\text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=4,77$, $\rho_{\text{пикн.}}=4,72\pm 0,06\text{ г/см}^3$. Проведено ИК - спектроскопическое исследование купрато-манганитов.

Ключевые слова: синтез, рентгенография, купрат-манганит, наноструктура, сингония, спектроскопия.

Тірек сөздер: синтез, рентгенография, купрат-манганит, нанокұрылым, сингония, спектроскопия.

Keywords: synthesis, x-ray diffraction, kuprat-manganite, nanostructure, singoniya, spectroscopy.

Соединения на основе купратов и манганитов редкоземельных элементов, легированные щелочноземельными металлами, обладают такими уникальными свойствами, как сверхпроводимость и колоссальным магнитным сопротивлением [1-3]. Перспективными так же, на наш взгляд, является получение наноструктурированных частиц соединений, в состав которых входят как купраты, так и манганиты редкоземельных и щелочноземельных металлов.

На основании вышеизложенного, целью данной работы является синтез, рентгенографическое и спектроскопическое исследование наноструктурированных частиц купрато-манганитов неодима и щелочноземельных металлов состава $\text{NdM}^{\text{II}}_2\text{CuMnO}_6$ (M^{II} – Sr, Ba).

Исходными веществами для синтеза купрато-манганитов состава $\text{NdM}^{\text{II}}_2\text{CuMnO}_6$ служили оксиды неодима (III) квалификации «ос.ч.», марганца (III), меди (II) и карбонаты щелочноземельных металлов марки

«ч.д.а.». Предварительно обезвоженные при 400°C стехиометрические количества исходных веществ тщательно перемешивались, перетирались в агатовой ступке. Затем они в алундовых тиглях в печи «SNOL» отжигались сначала при 800°C , затем при 1200°C в течение 20 часов. Перед каждым повышением температуры при 800°C , 1000°C и 1200°C смеси охлаждались, перемешивались и тщательно перетирались. Низкотемпературный отжиг составов проводили при температуре 400°C также в течение 20 часов.

Наноструктурированные частицы купрато-манганитов получали путем измельчения их на вибрационной мельнице MM301 (Retsch, Германия) аналогично [4]. Размеры наночастиц определены на электронном микроскопе TESCAN. На рис. 1 приведены электронные микрофотографии наночастиц исследуемых купрато-манганитов.

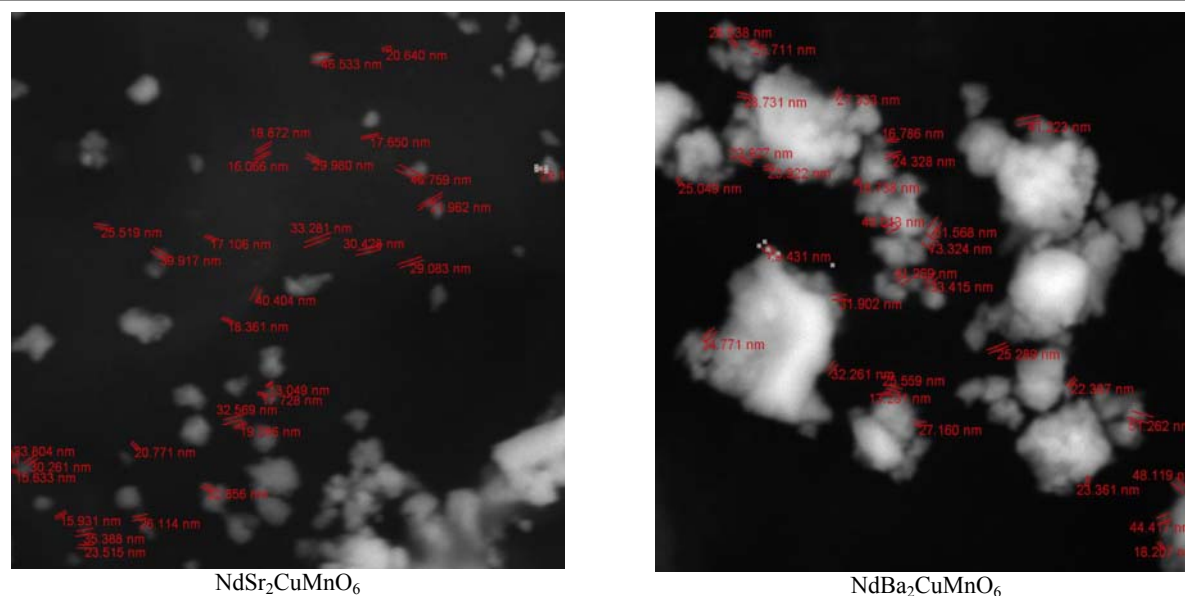


Рисунок 1 – Электронные микрофотографии

Данные рис. 1 показывают, что полученные купрато-манганиты характеризуются следующими размерами наночастиц: $\text{NdSr}_2\text{CuMnO}_6$ – 29,980; 18,872; 16,066; 33,281; 30,428; 29,083; 21,962; 17,650; 45,759; 17,106; 25,519; 39,917; 15,931; 23,515; 35,388; 20,771; 18,361; 40,404; 17,728; 13,049; 32,569; 19,286; 26,114; 32,656; 46,533; 20,640; 15,633; 30,261; 33,804; 29,195; $\text{NdBa}_2\text{CuMnO}_6$ – 33,415; 41,269; 73,324; 51,568; 18,738; 16,786; 24,328; 41,223; 25,289; 25,559; 13,231; 23,361; 22,387; 51,262; 44,417; 18,207; 48,119; 28,731; 25,711; 25,049; 34,771; 32,261; 46,013; 26,638; 23,922; 27,333; 31,902; 27,160; 23,927; 49,431 нм.

Рентгенографическое исследование наноразмерных частиц соединений проводили на дифрактометре ДРОН-2,0 (CuK α - излучение, Ni – фильтр, U=30кВ, J=10мА, скорость вращения счетчика 2 об/мин, диапазон шкалы 1000 имп/с, $\tau=5$ с, $2\theta=10-90^\circ$). Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по 100 балльной шкале. Пикнометрическую плотность соединений определяли согласно [5]. В качестве индифферентной жидкости использовали толуол.

Рентгенограммы наноразмерных частиц купрато-манганитов индицировали аналитическим методом [6]. Результаты индицирования представлены в табл. 1 и по их данным установлено, что все исследуемые соединения кристаллизуются в кубической сингонии и параметры их решеток приведены в табл. 2.

Таблица 1 - Индицирование рентгенограмм наноструктурированных частиц купрато-манганитов $\text{NdM}^{\text{II}}_2\text{CuMnO}_6$ (M^{II}- Sr, Ba)

J/J_0	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{экср.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{выч.}}$
$\text{NdSr}_2\text{CuMnO}_6$				
9	3,6489	751,1	400	751,1
100	2,8180	1259	511;333	1268
77	2,6948	1377	520	1361
37	2,1007	2266	444	2253
45	2,0419	2398	711	2394
15	2,0026	2494	720	2488
18	1,9224	2706	730	2723
20	1,9066	2751	731	2770
35	1,8942	2787	731	2770
12	1,6569	3643	752	3661
18	1,6217	3802	900	3802
42	1,5704	4055	921	4037
12	1,4042	5072	666	5070
11	1,3503	5485	10.4.1.	5492

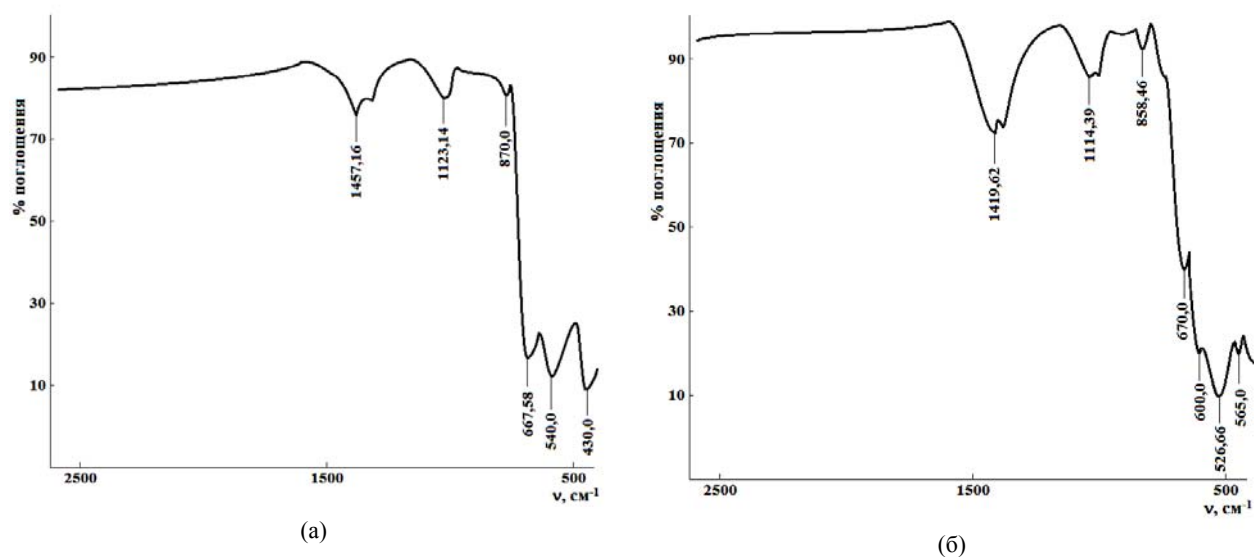
J/J_0	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2$ _{эксп.}	hkl	$10^4/d^2$ _{выч.}
9	1,2131	6795	10.6.3.	6807
12	1,2083	6849	11.5.0.	6854
NdBa ₂ CuMnO ₆				
14	3,8909	660,5	400	660,5
45	3,3078	913,9	332;422	908,2
48	3,1149	1031	500	1032
100	2,8997	1189	520	1197
90	2,7493	1323	440	1321
34	2,2538	1969	444	1981
17	2,2269	217	700	2023
41	2,1668	2130	640	2147
48	2,1478	2168	64	2147
21	2,0346	2416	553	2435
21	1,9385	2661	800	2642
14	1,8347	2971	660	2972
34	1,7279	3349	900	3344
17	1,7131	3407	911	3426
21	1,6019	3897	932	3881
28	1,5799	4006	940	4004

Таблица 2 - Рентгенографические характеристики наноструктурированных частиц купрато-манганитов NdM^{II}₂CuMnO₆ (M^{II}- Sr, Ba)

Соединения	Параметры решетки, Å	Z	V ⁰ , Å ³	V ⁰ _{э.яч.} , Å ³	Плотность г/см ³	
					ρ _{рент.}	ρ _{линк.}
NdSr ₂ CuMnO ₆	14,584±0,037	4	3101,92±0,11	775,48	4,34	4,29±0,05
NdBa ₂ CuMnO ₆	15,566±0,047	4	3771,65±0,14	924,91	4,77	4,72±0,06

ИК-спектры купрато-манганитов сняты на спектрометре «AVATAR-360».

Ниже приводим результаты ИК-спектроскопического исследования купрато-манганитов.

Рисунок 2 - ИК-спектры NdSr₂CuMnO₆ (а), NdBa₂CuMnO₆ (б).

NdSr₂CuMnO₆. Полосу поглощения при 430,0 и 540,0 см⁻¹ можно отнести к деформационным колебаниям δ (Sr-O), δ (Nd-O), δ (Cu-O), δ (Mn-O), полюсу поглощения при 667,58 см⁻¹ – к колебанию ν_1 (MnO₆), гармонической частоте ω_c CuO, 870,0 см⁻¹ - к гармонической частоте группы ω_c MnO, 1123,14 см⁻¹ к изменению симметрии группы CuO₃, 1457,16 см⁻¹ - к изменению симметрии группы MnO₃.

NdBa₂CuMnO₆. Полосы поглощения при 465,0 и 526,66 см⁻¹ можно отнести к деформационным колебаниям δ (Ba-O), δ (Nd-O), δ (Cu-O), δ (Mn-O), полюсу поглощения при 600,0 и 670,0 см⁻¹ – к колебанию ν_1 (MnO₆), гармонической частоте ω_c CuO, 858,46 см⁻¹ - к гармонической частоте группы ω_c MnO, 1114,39 см⁻¹ к изменению симметрии группы CuO₃, а 1419,62 см⁻¹ - к изменению симметрии группы MnO₃.

При расшифровке ИК-спектров купрато-манганитов руководствовались монографией [7].

Резюмируя вышеизложенное, можно заключить, что впервые получены наноразмерные частицы купрато - манганитов NdM₂^{II}CuMnO₆ (M^{II}- Sr, Ba) методом рентгенографии определены типы их сингонии, параметры решетки, а также проведено их ИК-спектроскопическое исследование.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Итоги науки и техники. // Химия твердого тела. Т.6.М.: ВИНТИ, 1988. 144с.
- 2 Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А.// Успехи химии. 2000. Т.69. № 1. С.1.
- 3 Муковский Я.М. // Журн. Рос.хим. общества им. Д.И. Менделеева. 2001. Т.45. №5-6. С.32.
- 4 Касенов Б.К., Давренбеков С.Ж., Мустафин Е.С. и др. // Журн. неорганической химии. 2013. Т.58. №5. С.646.
- 5 Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. М.: Стандартгиз, 1959. 191 с.
- 6 Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазный анализ. М.: Изд-во МГУ, 1969. 232с.
- 7 Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Изд-во «Мир», 1991. 536 с.

REFERENCES

- 1 Science and equipment results. Chemistry of a firm body. Т.6. М.: VINITI, 1988, 144. (in Russ).
- 2 Tretjakov YU.D. Gudilin E.A. Successes of chemistry, 2000, 69, 1, 1. (in Russ).
- 3 Mukovsky Ya.M. // Zhurn. Ros.Khim. societies of D.I.Mendeleev. 2001, 45, 5-6, 32. (in Russ).
- 4 Kasenov B. K. Davrenbekov S. Zh. Mustafin E.S. etc. Zhurn. not body. Chemistry, 2013, 58, 5, 646. (in Russ).
- 5 Kivilis S. S. Standartgiz, 1959. 191 pages. (in Russ).
- 6 Kovba L.M. Trunov V. K. Moscow State University publishing house, 1969. 232c. (in Russ).
- 7 Nakamoto K. Publishing house "World", 1991, 536. (in Russ).

Резюме

Б.Қ. Қасенов*, Ш.Б. Қасенова*, Ж.И. Сағынтаева*, Е.Е. Қуанышбеков*,
М.М. Доспаев*, А.А. Сейсенова*, Д.Ы. Смағұлова*, М.О. Түртебаева**

(* - Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды қ.
** - Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды қ.)

NdM₂^{II}CuMnO₆ (M^{II}- Sr, Ba) ЖАҢА НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ КУПРАТ-МАНГАНИТТЕР БӨЛШЕКТЕРІНІҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ РЕНТГЕНОГРАФИЯЛЫҚ ТҰРҒЫДАН ЗЕРТТЕУ

Керамикалық технология әдісімен неодим, мыс (II), марганец (III) тотықтары және сілтілі-жер металдар карбонаттарынан NdM^{II}CuMnO₆ (M^{II} - Sr, Ba) құрамды купрат-манганиттер синтезделініп алынды. MM301 (Retsch, Германия) вибрациялық диірменінде үгіту арқылы олардың нанобөлшектері алынып, TESCAN электронды микроскоп көмегімен олардың өлшемдері анықталды. Рентгенограммаларын индицирлеуде олар тор көрсеткіштері төмендегідей кубтық сингонияда кристалданады: NdSr₂CuMnO₆-a=14,584±0,037Å, V⁰=3101,92±0,11Å³, Z=4, V⁰_{эл.ұя.}=775,48 Å³, ρ_{рент.}=4,34, ρ_{пикн.}=4,29±0,05 г/см³; NdBa₂CuMnO₆-a=15,566±0,047 Å³, V⁰=3771,65±0,14 Å³, Z=4, V⁰_{эл.ұя.}=924,91 Å³, ρ_{рент.}=4,77. ρ_{пикн.}=4,72±0,06 г/см³. Купрат-манганиттерге ИК-спектроскопиялық зерттеулер жүргізілді.

Тірек сөздер: синтез, рентгенография, купрат-манганит, нанокұрылым, сингония, спектроскопия.

Summary

B.K. Kassenov, Sh.B. Kassenova*, Zh.I. Sagintaeva*, E.E. Kuanyshebekov*,
M.M. Dospaev*, A.A. Seysenova*, D.I. Smagulova*, M.O. Turtubaeva***

(* - Chemical and metallurgical institute of Zh.Abishev, Karaganda

** - The Karaganda state university of E.A.Buketova, Karaganda)

SYNTHESIS OF PARTICLES OF KUPRATO-MANGANITOV OF $NdM^{II}_2CuMnO_6$ (M^{II} - Sr, Ba) NEW
NANOSTUKTURIROVANNYKH (M^{II} -Sr, Ba) AND THEIR RADIOGRAPHIC RESEARCH

The method of ceramic technology from oxides of neodymium, copper (II), manganese (III) and carbonates of shchelochnozemelny metals synthesized kuprato-manganites of structure of $NdM^{II}CuMnO_6$ (M^{II} - Sr, Ba). On vibration to MM301 mill (Retsch, Germany) are received by their crushing of their nanoparticle which sizes are determined by an electronic microscope of TESCAN. By Inditsirovaniy of their roentgenograms it is established that they crystallize in a cubic singoniya with the following parameters of a lattice: $NdSr_2CuMnO_6$ -a=14,584±0,037Å, $V^0=3101,92±0,11Å^3$, Z=4, $V^0_{el. cell.}=775,48 Å^3$, $\rho_{rad.}=4,34$, $\rho_{pikn.}=4,29±0,05$ г/см³; $NdBa_2CuMnO_6$ -a=15,566±0,047 Å³, $V^0=3771,65±0,14 Å^3$, Z=4, $V^0_{el. cell.}=924,91 Å^3$, $\rho_{rad.}=4,77$, $\rho_{pikn.}=4,72±0,06$ г/см³. IR – spectroscopic research of kuprato-manganites is carried out.

Keywords: Synthesis, retgenografiya, kuprat-manganite, nanostructure, singoniya, spectroscopy.

УДК 543.51:547.822.3

*С.Ж. ЖУМАГАЛИЕВ, Е.Г. ГИЛАЖЕВ,
Д.М. МАЛИКОВА, А.Т. САГИНАЕВ, Т.П. СЕРИКОВ*

(Атырауский институт нефти и газа МОН РК, г. Атырау)

МАСС-СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ 4,4-ДИЗАМЕЩЕННЫХ
1,2,5-ТРИМЕТИЛПИПЕРИДИНОВ

Аннотация

На основе анализа масс-спектров предложены схемы фрагментации 4,4-дизамещенных 1,2,5-триметилпиперидинов с общей формулой (I-XII), где I: $R^1 = -C\equiv N$, $R^2 = -OH$; II: $R^1 = -C_4H_9$, $R^2 = -OH$; III: $R^1 = -C_6H_4-4CH_3$, $R^2 = -OH$; IV: $R^1 = -CH_2-C_6H_5$, $R^2 = -OH$; V: $R^1 = -C_6H_3-2,5(CH_3)_2$, $R^2 = -OH$; VI: $R^1 = -CH_2-C_6H_3-4-CH_3$, $R^2 = -OH$; VII: $R^1 = -C_6H_3-2,4(CH_3)_2$, $R^2 = -OH$; VIII: $R^1 = -C_6H_2-2,4,5(CH_3)_3$, $R^2 = -OH$; IX: $R^1 = -CH_2-C_6H_4-4-C_2H_5$, $R^2 = -OH$; X: $R^1 = -C_6H_5$, $R^2 = -O-C(O)-C_2H_5$; XI: $R^1 = -CH_2-C_6H_4-CH_3$, $R^2 = -O-C(O)-C_2H_5$; XII: $R^1 = -C_6H_5$, $R^2 = -O-C(O)-CH_2-O-C_2H_5$. Первичная фрагментация молекулярного иона (МИ) пиперидолов (I-IX), обусловленная отрывом $2CH_3$ из пиперидинового цикла, приводит к образованию аммониевого иона $[M - CH_3]$ с большой интенсивностью. Реакция распада эфиров (X-XII) связана с элиминированием из МИ молекулы кислоты или сложноэфирного заместителя.

Ключевые слова: масс-спектр, фрагментация, пиперидины, аммониевый ион, молекулярный ион.

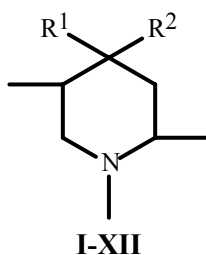
Тірек сөздер: масс-спектр, фрагментациялау, пиперидиндер, аммоний ионы, молекулярлық ион.

Keywords: mass spectrum, fragmentation, piperidines, ammonium ion, molecular ion.

Соединения, имеющие в структуре пиперидиновый фрагмент, встречаются в составе многих алкалоидов и входят в состав некоторых лекарственных средств, поэтому вызывают повышенный интерес [1-7].

В настоящей работе рассмотрены 12 масс-спектров некоторых 4,4-дизамещенных 1,2,5-триметилпиперидинов (I-XII) с целью выявления особенностей фрагментации молекулярных ионов от природы заместителей в положении 4.

Полные масс-спектры ЭИ всех исследуемых соединений (I-XII) приведены в таблице 1.



I: $R^1 = -C\equiv N$, $R^2 = -OH$; II: $R^1 = -C_4H_9$, $R^2 = -OH$; III: $R^1 = -C_6H_4-4-CH_3$, $R^2 = -OH$; IV: $R^1 = -CH_2-C_6H_5$, $R^2 = -OH$; V: $R^1 = -C_6H_3-2,5(CH_3)_2$, $R^2 = -OH$; VI: $R^1 = -CH_2-C_6H_3-4-CH_3$, $R^2 = -OH$; VII: $R^1 = -C_6H_3-2,4(CH_3)_2$, $R^2 = -OH$; VIII: $R^1 = -C_6H_2-2,4,5(CH_3)_3$, $R^2 = -OH$; IX: $R^1 = -CH_2-C_6H_4-4-C_2H_5$, $R^2 = -OH$; X: $R^1 = -C_6H_5$, $R^2 = -O-C(O)-C_2H_5$; XI: $R^1 = -CH_2-C_6H_4-CH_3$, $R^2 = -O-C(O)-C_2H_5$; XII: $R^1 = -C_6H_5$, $R^2 = -O-C(O)-CH_2-O-C_6H_5$

Наличие в структуре молекул (I-XII) различных активных функций наряду с пиперидиновым циклом делает их интересными объектами не только для химических, но и для масс-спектрометрических исследований. Поэтому их распад в условиях ионизации электронами может подчиняться закономерностям, характерными как для одного, так и для другого класса соединений, либо пойти совершенно по другому направлению.

Пики МИ в масс-спектрах малоинтенсивны (табл. 1) и их устойчивость $W_{ми}$ к ЭИ колеблется в пределах 0,6-3,9 (табл.2). Основные направления распада МИ начинаются 2C-CH₃ связей при выбросе CH₃-группы от 2C с образованием аммониевых ионов (Φ_1 , табл. 2) [8]. Склонность к образованию аммониевых ионов настолько высока, что при разрыве C-C связи, соединяющей бензольное и пиперидиновое кольцо в пиперидах-4 (V-VI, IX, XI), заряд локализуется практически только на пиперидиновых фрагментах.

1,2,5-триметил-4-цианопиперидол-4(I). Введение CN и OH- группы в 4 положение кольца пиперидина приводит к появлению самого интенсивного пика иона $[M-CH_3]^+$, возникающего за счет α -разрыва от N и этот ион Φ_1 с m/z 153 (табл. 2, схема 1) приобретает большое значение в масс-спектре пиперида-4 (I), так как имея аммониевую структуру, очевидно, является родоначальником всех основных фрагментных ионов (схема 1).

Из других направлений распада МИ пиперида-4 (I) следует отметить выброс OH-группы с образованием иона $[M-OH]^+$ (m/z 151, табл.1) небольшой интенсивности. Далее ион Φ_1 (m/z 153) элиминирует молекулы воды, превращаясь в ион Φ_2 (m/z 135, табл. 1,2). Второй по интенсивности пик иона Φ_4 возникает из иона Φ_1 в результате распада типа ретродиеновой реакции [9].

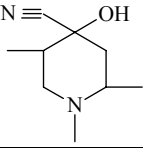
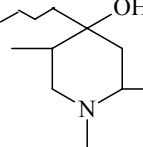
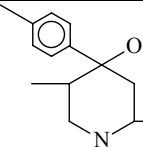
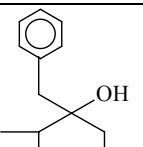
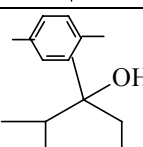
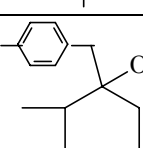
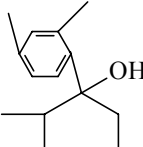
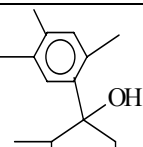
1,2,5-триметил-4-бутилпиперидол-4 (II). По характеру фрагментации под действием ЭИ пиперида-4 I и II очень схожи, что обусловлено преимущественной локализацией катион-радикального центра на азоте.

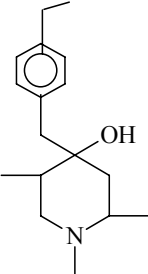
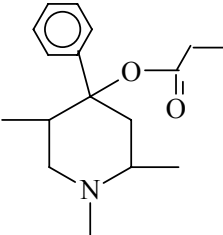
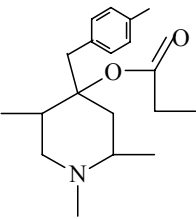
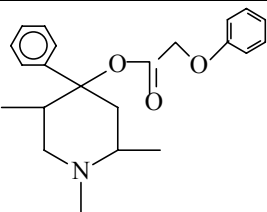
1,2,5-триметил-4-(4-метилфенил)пиперидол-4(III). Замена бутильного радикала пиперида-4(II) на 4-метилфенилу (III) приводит к резкому уменьшению интенсивности пика иона $[M-CH_3]^+$ (Φ_1 , m/z 218) на масс-спектре пиперида-4 (III), при этом наличие ароматического кольца обуславливает появление самого интенсивного пика иона Φ_4 ($H_2C=N+(CH_3)CH=CH_2$, m/z 70, табл. 1,2; схема 2) и полностью подавляет процесс выброса OH группы из МИ, а также снижает процесс отщепления молекулы воды из иона Φ_1 .

1,2,5-триметил-4-бензилпиперидол-4 (IV). Характер распада пиперида-4 (IV) близок к распаду пиперида (II). При этом наличие ароматического кольца обуславливает появление специфических каналов фрагментации.

В отличие от пиперида (III) интенсивность пика иона Φ_5 (m/z 91, табл.1,2; схема 2)-второй, а иона Φ_1 (m/z 218, табл.1,2; схема 2) самый максимальный.

Таблица 1 – Масс-спектры производных 1,2,5-триметилпиперидинов (I-XII)

Соединение	Структура	m/z (I отн. %)*
I		168(11), 167(3), 154(7), 153(100), 151(11), 135(23), 126(7), 98(8), 84(16), 82(4), 71(14), 70(63), 58(5), 57(35), 56(32), 55(10), 54(10), 53(4), 52(3), 44(18), 43(22), 42(58), 41(26), 40(8), 39(14)
II		199(5), 185(13), 184(100), 182(8), 160(6), 142(21), 126(3), 124(4), 98(5), 84(4), 71(4), 70(29), 58(4), 57(5), 56(4), 55(3), 44(6), 43(6), 42(10), 41(9), 40(4), 39(3)
III		233(8), 280(31), 119(12), 105(5), 98(6), 92(5), 91(23), 84(11), 77(3), 72(4), 71(15), 70(100), 65(8), 58(9), 57(18), 56(16), 55(6), 44(21), 43(15), 42(35), 41(9)
IV		233(15), 232(4), 219(12), 218(100), 216(3), 200(6), 143(3), 142(39), 126(8), 124(9), 115(4), 110(3), 108(4), 105(3), 98(11), 92(7), 91(81), 89(6), 84(11), 81(4), 79(3), 77(5), 72(3), 71(9), 70(70), 68(3), 65(21), 63(3), 58(13), 57(13), 56(21), 55(8), 53(4), 51(4), 44(17), 43(10), 42(26), 41(14), 39(8)
V		247(9), 233(3), 232(27), 230(11), 214(21), 158(3), 143(3), 142(3), 133(18), 128(6), 127(3), 125(3), 124(54), 117(3), 115(6), 106(8), 105(39), 103(10), 98(7), 91(8), 84(12), 82(3), 79(9), 78(5), 77(16), 72(3), 71(17), 70(100), 65(7), 58(21), 57(32), 56(28), 55(11), 53(3), 45(3), 44(37), 43(31), 42(55), 41(26), 40(4), 39(3), 36(3)
VI		247(7), 233(4), 232(30), 142(35), 126(6), 124(4), 110(3), 106(4), 105(33), 104(9), 103(4), 98(9), 91(8), 84(9), 81(4), 79(12), 78(9), 77(9), 72(3), 71(11), 70(100), 58(20), 57(15), 56(18), 55(9), 44(42), 43(22), 42(32), 41(16), 40(12), 39(6)
VII		247(8), 233(5), 232(30), 214(3), 133(20), 128(3), 119(3), 115(4), 105(15), 104(3), 103(6), 99(3), 98(11), 91(8), 84(13), 79(8), 78(3), 77(9), 72(7), 71(18), 70(100), 65(4), 58(18), 57(20), 56(17), 55(5), 44(14), 43(15), 42(39), 41(4), 40(4), 39(6)
VIII		261(5), 247(3), 246(18), 147(10), 119(5), 105(3), 99(3), 98(10), 91(6), 85(3), 84(11), 77(3), 72(7), 71(18), 70(100), 69(4), 58(21), 57(19), 56(13), 55(5), 44(13), 43(14), 42(28), 41(11), 40(6), 39(3)

IX		262(4), 261(21), 247(9), 246(59), 244(4), 228(3), 143(4), 142(61), 216(6), 124(6), 119(13), 117(3), 104(4), 103(3), 98(8), 91(9), 84(9), 81(4), 77(4), 71(7), 70(100), 58(16), 57(11), 56(11), 55(6), 44(38), 43(17), 42(23), 41(13), 39(5)
X		275(3), 202(9), 201(20), 200(5), 187(15), 186(100), 184(4), 158(3), 129(6), 128(6), 124(4), 117(11), 115(7), 110(3), 105(18), 103(4), 98(10), 91(13), 84(5), 78(3), 77(16), 71(15), 70(23), 58(5), 57(16), 56(15), 55(3), 44(7), 43(5), 42(19), 41(4), 29(7)
		303(3), 230(18), 215(6), 214(41), 125(8), 124(100), 108(10), 105(34), 98(6), 79(7), 77(7), 71(7), 70(11), 58(7), 57(24), 56(12), 44(12), 41(6), 36(8)
XII		353(7), 202(15), 201(16), 200(9), 187(14), 186(100), 184(4), 129(5), 128(4), 117(13), 107(11), 105(11), 103(6), 98(9), 91(15), 84(4), 79(6), 78(4), 77(38), 71(11), 70(12), 65(5), 58(5), 57(5), 56(15), 51(7), 44(9), 43(6), 42(23), 41(4), 39(4)

* Ионы с относительной интенсивностью пиков ниже 3% пропущены.

Таблица 2 – Стабильность МИ к ЭИ ($W_{ми}$) и интенсивность (I%) характеристических ионов от полного ионного тока (Φ_1 - Φ_7) производных 1,2,5-триметилпиперидинов (I-XII)

Соединение	$W_{ми}$	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4	Φ_5	Φ_6
I	1,9	17,8	4,1	2,8	11,25	6,25	10,3
II	1,6	34,5	2,0	7,2	10,0	1,7	3,4
III	2,0	8,6	3,3	6,4	27,7	5,0	9,7
IV	2,4	15,7	6,1	12,7	11,0	3,3	4,1
V	1,2	3,8	3,0	7,7	14,3	4,6	7,8
VI	1,3	5,3	6,25	5,9	17,85	3,6	7,5
VII	1,6	6,0	4,0	2,6	20,0	4,0	7,8
VIII	1,3	4,3	2,4	2,6	23,8	5,0	6,6
IX	3,9	11,0	11,3	2,4	18,5	3,0	7,0
X	0,7	4,4	22,2	4,0	5,1	3,5	4,2
XI	0,6	3,9	8,9	21,7	2,4	7,4	5,2
XII	1,4	3,2	20,0	2,6	2,4	3,0	4,6

1,2,5-триметил-4-(2,5-диметилфенил)пиперидол-4 (V). В отличие от пиперидола (III), основной распад МИ (V) связан с последовательным выбросом CH_3 и H_2O (m/z 232, Φ_1 ; m/z 214, Φ_2 , табл.2; схема 1), а также второе направление фрагментации связано с последовательным отщеплением OH группы (m/z 230) и диметилфенильного радикала (m/z 124, Φ_3). Самый максимальный пик соответствует иону Φ_4 (m/z 70) подобно пиперидолу-4 (III).

Обладая электроноакцепторными свойствами, метилбензильная группа легко отщепляется, в результате этого процесса в масс-спектре наблюдается интенсивный пик иона Φ_2 (m/z 142, табл. 1,2; схема 2).

1,2,5-триметил-4-(2,4-диметилфенил)пиперидол-4 (VII). Основное направление фрагментации пиперидола (VII) связано с отрывом из МИ CH_3 радикала (Φ_1 , m/z 232). Далее ион Φ_1 расщепляется и превращается в ион-радикал Φ_4 (m/z 70), пик которого в масс-спектре (соед. VII) – самый интенсивный, аналогично пиперидолам (III, IV, VI). Однако, в отличие от пиперидолов (II, IV, VI) в масс-спектре отсутствует пик с m/z 142, который наблюдается при отрыве бензольного кольца с метильными радикалами. При этом наблюдается пик иона Φ_2 с m/z 133, вероятнее всего, ион Φ_2 имеет структуру $(\text{CH}_3)_2\text{ArC}\equiv\text{O}^+$ ароматических ионов, что этому образованию предшествует изомеризация МИ с миграцией H-атома гидроксила к CH_2 группе (схема 2), которые далее теряют CO с образованием $(\text{CH}_3)_2\text{Ar}^+$ (Φ_3 , m/z 105).

Следует подчеркнуть, что еще в отличие от изомера (V) отсутствуют ионы $[\text{M}-\text{OH}]^+$ (m/z 230) и $[\text{M}-\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2]^+$ (m/z 124) в масс-спектре (соед. VII).

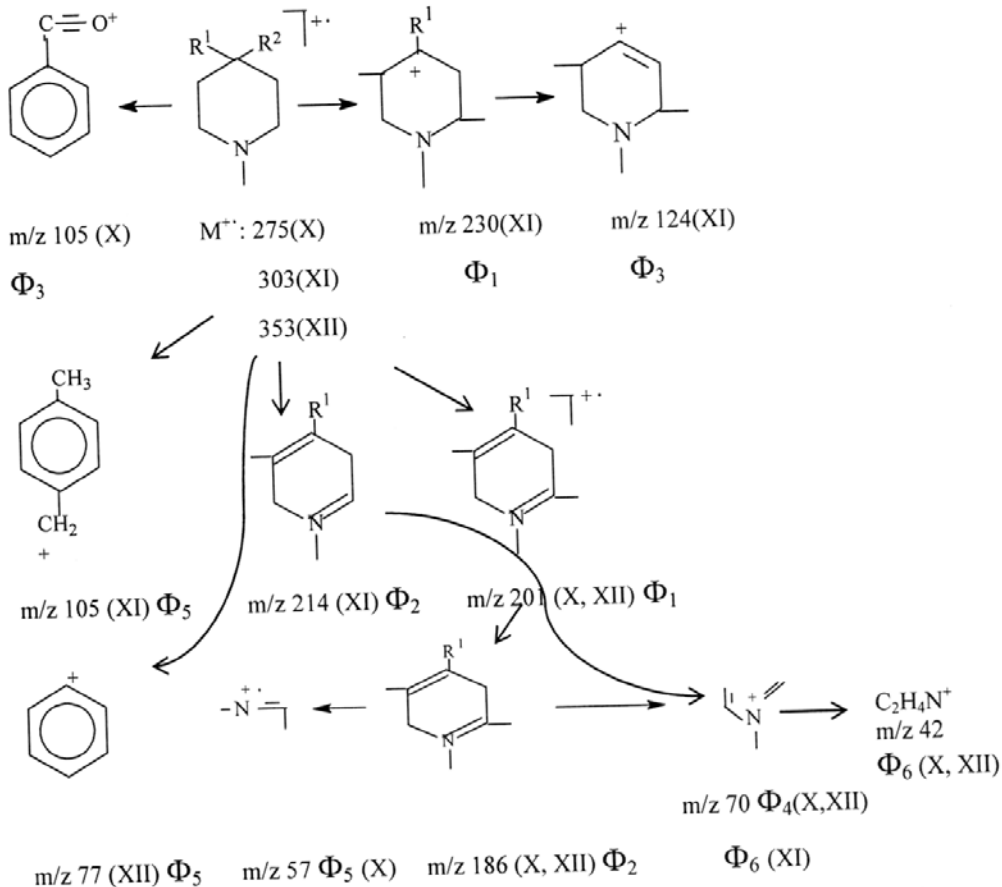
1,2,5-триметил-4-(2,4,5-триметилфенил)-пиперидол-4 (VIII). Основное направление первичной фрагментации подчиняется закономерностям распада МИ пиперидолов (I-VII).

В масс-спектре наблюдается небольшой пик иона Φ_2 с m/z 147 аналогично ионам с m/z 133 в масс-спектрах пиперидолов (V, VII). Далее этот ион (Φ_2) теряет молекулу CO с образованием $(\text{CH}_3)_3\text{Ar}^+$ (m/z 119).

1,2,5-триметил-4-(4-этилбензил)пиперидол-4(IX). Фрагментация протекает аналогично распаду пиперидола (III). Для фрагментации пиперидола (IX) характерны два основных направления, обеспечивающих высокую характеристичность его масс-спектра.

Наиболее важным является α -разрыв, т.е. элиминирование метильного радикала из МИ от α -углеродного атома, что обусловлено локализацией ион-радикального центра на атоме азота.

Схема 3 – Фрагментация пиперидинов (X-XII)



Этот процесс приводит к образованию устойчивых аммониевых ионов Φ_1 (m/z 246). Второе направление фрагментации связано с отщеплением большого заместителя из положения C_4 ($C_2H_5C_6H_5CH\cdot$) и образование иона Φ_2 (m/z 142).

1,2,5-триметил-4-фенил-4 (пропионилокси) пиперидин-4(X). Основное направление фрагментации пиперидин (X) связано с последовательным выбросом из МИ пропионовой кислоты (с образованием ион-радикала Φ_1 с m/z 201) и метильного радикала (α -разрыв, по отношению атома азота) образованием наиболее интенсивного иона Φ_2 (m/z 186) с энергетически выгодной структурой (табл.2, схема 3).

1,2,5-триметил-4(4-метилбензил)-4(пропионилокси) пиперидин (XI).

В масс-спектре наблюдается слабый пик МИ (3%, табл. 1) и макс. пик иона Φ_3 (m/z 124, табл. 1,2; схема 3). Ион Φ_3 , может образовываться из иона Φ_1 (m/z 230), в результате отрыва 4-метилбензила (схема 3).

1,2,5-триметил-4-фенил-4-феноксиметилкарбонилоксипиперидин (XII).

Фрагментация пиперидина (XII) протекает аналогично фрагментации пиперидина (X).

Основное направление реакции распада МИ (M^{++} 253) связано с последовательным выбросом феноксиэтановой кислоты с образованием иона Φ_1 (m/z 201) и метильного радикала с образованием характеристичного иона Φ_2 (m/z 186), интенсивность которого в масс-спектре самый максимальный (табл.1,2; схема 3).

Таким образом, основное направление фрагментации 1,2,5-триметил замещенных пиперидинов (I-XII) связано отщеплением 2- CH_3 с образованием аммониевых ионов $[M-CH_3]^+$, пики которых в масс-спектрах максимальные.

Для пиперидолов (I-IX) наряду с ионами $[M-CH_3]^+$ характерны аммониевые ионы $CH_2=CH-N^+(CH_3)=CH_2$ (m/z 70) большой интенсивности.

Для эфиров (X-XII) первичные акты фрагментации обусловлены выбросом из МИ молекулы кислоты или сложноэфирного заместителя.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ragoussi Maria-Eleni, Walker Stephen M., Piccanello Andrea, Karinki Benson M., Horton Peter N., Spenser Neil., Snaith John S. Stereoselective synthesis of 2,4,5-trisubstituted piperidines via radical cyclization // J. Org. Chem.- 2010.75, №21.- с. 7347-7357.
- 2 Kuznetsov N. Y., Maleev V. I., Khrustalev V. I., Mkrtchyan A. E., Godovikov I. A., Strelkova T. V., Bybnov Y. N. A new method of synthesis of 6-substituted piperidine-2,4-diones from homoallylamines // Eur. J. Org. Chem.- 2012.- №2. с. 334-344.
- 3 Zheng Young-young, Gao Kai, Wong Zhi-jie, Li Jiangi. Yaohue xuebao // Acta pharm. Sin-2010. 45, №3. с.324-329.
- 4 Chem Miao-gin, Sun Jian-zhong, Jiang Young-bo, Zhou Oi-yun. Gaoxiao huaxue gongcheng xuebao // J. Chem. End. Chin. Univ-1020, 24, №3, с. 482-486.
- 5 Гамзаева С. А. Мамедова П. Ш., Аллахвердиева К. М., Вешева Г. Х., Ахундова М. А. Синтез некоторых 1-гидрокси-2-пиперидиноэтана и исследование их антимикробных свойств // Азерб. хим. журнал, 2009, №1, с. 151-155.
- 6 Ахмедова Ш. С. Синтез и фармакологическая активность некоторых сложных эфиров китоксима N-замещенного пиперидин-4-она // Известия Томского политехнического университета, 2010, 317, №3, с. 144-146.
- 7 Aridoss G., Parthiban Ramachondran R., Prakash M., Kabilan S., Jeong Yeon Tae. Synthesis and spectral characterization of a new class of N-(N-methylpiperazinoacetyl)-2,6-diaryl piperidin-4-ones: Antimicrobial, analgesis and antipyretic studies // Eur. J. Med. Chem., 2009, 44, №2, с. 577-592.
- 8 Жумагалиев С. Ж., Годовиков Н. Н. Масс-спектрометрическое изучение пирана, тиопирана и пиперидина // Известия АН Каз. ССР, сер. хим., 1982, №1, с. 47-51.
- 9 Вульфсон Н. С., Заикин В. Г., Микая А. И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия. 1986, 312 с.

REFERENCES

- 1 Ragoussi Maria-Eleni, Walker Stephen M., Piccanello Andrea, Karinki Benson M., Horton Peter N., Spenser Neil., Snaith John S. Stereoselective synthesis of 2,4,5-trisubstituted piperidines via radical cyclization. J. Org. Chem.- 2010, V. 75, N. 21.- P. 7347-7357.
- 2 Kuznetsov N. Y., Maleev V. I., Khrustalev V. I., Mkrtchyan A. E., Godovikov I. A., Strelkova T. V., Bybnov Y. N. A new method of synthesis of 6-substituted piperidine-2,4-diones from homoallylamines. Eur. J. Org. Chem.- 2012.- N. 2. P. 334-344.
- 3 Zheng Young-young, Gao Kai, Wong Zhi-jie, Li Jiangi. Yaohue xuebao. Acta pharm. Sin – 2010, V. 45, N. 3. P. 324-329.
- 4 Chem Miao-gin, Sun Jian-zhong, Jiang Young-bo, Zhou Oi-yun. Gaoxiao huaxue gongcheng xuebao. J. Chem. End. Chin. Univ - 1020, V. 24, N. 3, P. 482-486.
- 5 Gamzayev S.A., Mamedov P.Sh., Allahverdieva K. M., Vesheva G. H., Akhundova M. A. Synthesis of some 1-gidroksi-2-piperidinoetana and research of their antimicrobic properties. Azerb. Chem. J. - 2009, N.1, p. 151-155.

6 Akhmedova Sh. S. Synthesis and pharmacological activity of some esters citosime N-replaced piperidine-4-on. News of Tomsk polytechnical university. 2010, V. 317, N. 3, P. 144-146.

7 Aridoss G., Parthiban Ramachondran R., Prakash M., Kabilan S., Jeong Yeon Tae. Synthesis and spectral characterization of a new class of N-(N-methylpiperazinoacetyl)-2,6-diaryl piperidin-4-ones: Antimicrobial, analgesis and antipyretic studies. Eur. J. Med. Chem., 2009, V. 44, N. 2, P. 577-592.

8 Zhumagaliyev S. Zh., Godovikov N. N. Mass spectrometric studying pirane, tiopirane and piperidine. News AS Kaz. SSR, ser. chem., 1982, N.1, P. 47-51.

9 Vulfson N. S., Zaikin V. G., Micaya A. I. Mass spectrometry of organic compounds. M: Chemistry. 1986, 312 p.

Резюме

С.Ж.Жұмағалиев, Е.Ф.Ғилажов, Д.М.Мәлікова, А.Т.Сағынаев, Т.П.Серіков

(ҚР БҒМ Атырау мұнай және газ институты, Атырау)

1,2,5-ҮШМЕТИЛПИПЕРИДИННИҢ КЕЙБІР 4,4-ҚОС ОРНЫН БАСҚАН ТУЫНДЫЛАРЫНЫҢ МАСС-СПЕКТРЛЕРІ

1,2,5-Үшметилпиперидиннің кейбір 4,4-қос орнын басқан туындыларының масс-спектрлері талқыланды. Зерттелінген пиперидолдардың (I-IX) негізгі фрагментация бағыты 2-CH₃ бөлінуіне байланысты. Масс-спектрлерде пайда болған аммоний иондарының [M – CH₃]⁺ шындары өте биік.

Эфирлердің (X-XII) негізгі фрагментация үдерісі қышқылдың немесе күрделі эфирдің орынбасушыларының бөлініп шығуымен байланысты.

Тірек сөздер: масс-спектр, фрагментациялау, пиперидиндер, аммоний ионы, молекулярлық ион.

Summary

S.Zhumagaliyev, E.G.Gilazhov, D.M.Malikova, A.T.Saginayev, T.P.Serikov

(Atyrau Institute of oil and gas of MES of Republic of Kazakhstan, Atyrau)

MASS SPECTRUMS OF SOME 4,4-DISUBSTATION 1,2,5-TRYMETYLPYPERIDINES

Mass spectrums of some 4,4-disubstation 1,2,5-trymethylpiperidines are considered. The main directions of fragmentation piperidoles (I-IX) it is connected with a separation of 2-CH₃ groups and formation of ammonium ions [M – CH₃]⁺, which peaks in mass spectrums maximum.

For air (X-XII) main processes of disintegration are caused by emission from MI of a molecule of acid or the ester deputy.

Keywords: mass spectrum, fragmentation, piperidines, ammonium ion, molecular ion.

Б.К. КАСЕНОВ*, Д.О. ТОКСАНБАЕВ**,
Ж.И. САГИНТАЕВА*, Ш.Б. КАСЕНОВА*, М.А. ИСАБАЕВА**

(* - Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда;

** - Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова)

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ХРОМИТО-МАНГАНИТОВ $NdNa_3Me^{II}_3CrMnO_9$ ($Me^{II} - Sr, Ba$) В ИНТЕРВАЛЕ 298,15-673К

Аннотация

Методом динамической калориметрии в интервале 298,15-673К исследованы температурные зависимости теплоемкости хромито-манганитов $NdNa_3Me^{II}_3CrMnO_9$ ($Me^{II} - Sr, Ba$). На основании экспериментальных данных установлено, что на кривой зависимости $C_p \sim f(T)$ у $NdNa_3Sr_3CrMnO_9$ при 423 К, $NdNa_3Ba_3CrMnO_9$ - 373 и 423 К имеются аномальные λ -образные пики, вероятно, связанные с фазовыми переходами II – рода. На основе экспериментальных данных выведены уравнения температурных зависимостей теплоемкости хромито-манганитов. Рассчитаны значения $C_p^\circ(T)$ и термодинамических функций $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$, $S^\circ(T)$ и $\Phi^{xx}(T)$.

Ключевые слова: теплоемкость, хромито-манганиты, термодинамические функции, энтальпия, энтропия.

Тірек сөздер: жылу сыйымдылық, хромит-манганиттер, термодинамикалық функциялар, энтальпия, энтропия.

Key words: heat capacity, chromito-manganites, thermodynamic functions, enthalpy, entropy.

Хромиты и манганиты редкоземельных элементов обладают высокой огнеупорностью и хорошей проводимостью электронного типа и пригодны для изготовления нагревательных элементов [1].

Однако в литературе нет данных сведений о синтезе и физико-химических свойствах соединений, у которых в состав входят одновременно как манганиты, так и хромиты.

В связи с вышеизложенными синтез и исследование хромито - манганитов состава $NdNa_3Me^{II}_3CrMnO_9$ ($Me^{II} - Sr, Ba$) представляют определенный интерес, т.к. хромито - манганиты обладают удачным сочетанием высоких магниторезистивных и механических свойств (прочности, микротвердости, низкой пористости др.).

Данная работа посвящена калориметрическому исследованию теплоемкости и термодинамических свойств хромито-манганитов неодима, бария и стронция.

Следовательно, целью работы является исследование теплоемкости хромито – манганитов состава $NdNa_3Me^{II}_3CrMnO_9$ ($Me^{II} - Sr, Ba$). Твердофазным способом по керамической технологии из Nd_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 и $M^{II}CO_3$ (M^{II} -щелочноземельные металлы) (марки «ч.д.а») впервые синтезированы соединения состава $NdNa_3Me^{II}_3CrMnO_9$ ($Me^{II} - Sr, Ba$). Идентификация соединений производили методом рентгенофазового анализа.

Исследование изобарной теплоемкости хромито-манганитов $NdNa_3Me^{II}_3CrMnO_9$ ($Me^{II} - Sr, Ba$) проводили в интервале 298,15-673К на калориметре ИТ-С-400. Продолжительность измерений во всем интервале температур обработки экспериментальных данных составляла около 2,5 ч. Предел допускаемой погрешности прибора по паспортным данным составляет $\pm 10\%$. Градуировка прибора осуществлялась на основании определения тепловой проводимости тепломера K_T [2, 3]. Для этого были проведены эксперименты с медным образцом и пустой ампулой. Работа прибора проверена определением теплоемкости $\alpha-Al_2O_3$. Полученное значение $C_p^\circ(298,15) Al_2O_3$ [76,0 Дж/(моль К)] удовлетворительно согласуется с его справочными данными [79,0 Дж/(моль К)] [4]. При каждой температуре (через 25 К) проводились по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись и обрабатывались методами математической статистики [5]. Для значений удельных теплоемкостей рассчитывались среднеквадратичные отклонения ($\bar{\delta}$), а для мольных теплоемкостей - случайные составляющие погрешности (Δ^o). В наших экспериментах систематическая

погрешность и ошибки в измерении температуры не учитывались, так как они по сравнению со случайными составляющими погрешности были пренебрежительно малы.

Ниже в табл. 1 и на рисунке приведены результаты калориметрических исследований.

Таблица 1 - Экспериментальные значения теплоемкостей хромито – манганитов $NdNa_3Me^{II}_3CrMnO_9$ ($Me^{II} - Sr, Ba$), $[C_p \pm \delta, Дж/г \cdot K; C_p^0 \pm \Delta, Дж/(моль \cdot K)]$

T, K	$C_p \pm \delta$	$C_p^0 \pm \Delta$	T, K	$C_p \pm \delta$	$C_p^0 \pm \Delta$
$NdNa_3Sr_3CrMnO_9$					
298.15	0,5518±0,0165	401±24	498	0,5839±0,0134	424±25
323	0,5286±0,015	384±23	523	0,641±0,0114	466±28
348	0,5211±0,0112	379±23	548	0,7131±0,0121	518±31
373	0,5178±0,0085	376±23	573	0,7616±0,014	554±33
398	0,6359±0,0115	462±28	598	0,8148±0,0172	592±36
423	0,5890±0,0095	428±26	623	0,8586±0,0133	624±37
448	0,5422±0,0173	394±24	648	0,897±0,0147	652±39
473	0,4941±0,0115	359±22	673	0,934±0,0284	679±41
$NdNa_3Ba_3CrMnO_9$					
298.15	0,4575±0,0139	406±27	498	0,5699±0,0133	499±33
323	0,3406±0,0076	298±20	523	0,5956±0,0130	522±35
348	0,4358±0,0121	382±25	548	0,6084±0,0092	533±35
373	0,5135±0,0158	450±30	573	0,6268±0,0149	549±36
398	0,5758±0,0146	505±34	598	0,6417±0,0194	562±37
423	0,6255±0,0128	548±36	623	0,6556±0,0194	574±38
448	0,5406±0,0132	474±31	648	0,6744±0,0157	591±39
473	0,549±0,0098	481±32	673	0,6808±0,0105	597±40

Указанные фазовые переходы, вероятно, обусловлены эффектами Шоттки, переходом из полупроводниковой проводимости к металлической, а также с изменениями емкости, диэлектрической проницаемости (сегнетоэлектрическими переходами: точки Кюри, Нееля) и др.

С учетом выявленных температур фазового перехода рассчитаны уравнения зависимостей $C_p^0 \sim f(T)$, которые представлены в табл.2.

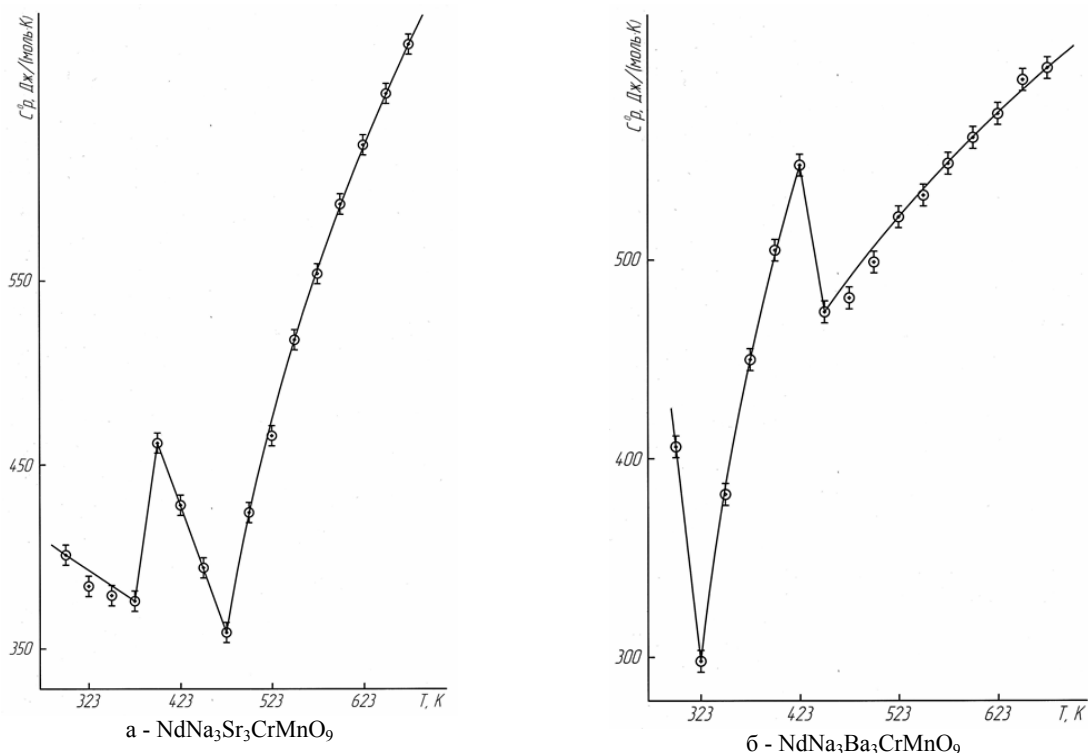


Рисунок – Температурная зависимость теплоемкости хромито-манганитов

На основании экспериментальных данных, приведенных в табл. 1 и на рисунке, установлено, что на кривой зависимости $C_p \sim f(T)$ у $\text{NdNa}_3\text{Sr}_3\text{CrMnO}_9$ при 423 К, $\text{NdNa}_3\text{Ba}_3\text{CrMnO}_9$ - 373 и 423 К, имеются аномальные λ -образные пики, вероятно, связанные с фазовыми переходами II – рода.

Таблица 2 - Уравнения температурной зависимости теплоемкости $\text{NdNa}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_9$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Sr, Ba}$)

Соединение	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + \epsilon T + cT^2$, Дж/(моль·К)			ΔT , К
	a	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	
$\text{NdNa}_3\text{Sr}_3\text{CrMnO}_9$	499,1±29,9	-(328,9±19,7)	-	298-373
	-(904,8±54,3)	3434,9±205,9	-	373-398
	1009,4±60,5	-(1374,6±82,4)	-	398-473
	862,7±51,7	147,9±8,9	-(1282,9±76,9)	473-673
$\text{NdNa}_3\text{Ba}_3\text{CrMnO}_9$	1621,7±107,6	-(4096,17±271,7)	-	298-323
	927,1±61,5	-(53,4±3,5)	-(638,02±42,3)	323-423
	1806,8±119,9	-(2975,7±197,4)	-	423-448
	422,7±28,04	318,7±21,1	-(184,3±12,2)	448-673

Из-за технических возможностей калориметра ИТ - С- 400, которые не позволяют вычислить $S^0(298,15)$ из опытных данных $C_p^0(T)$ по исследуемым соединениям, их оценили с использованием системы ионных энтропийных инкрементов [6]. Далее на основании опытных данных по теплоемкостям и расчетных значений по стандартным энтропиям хромито-манганитов вычислили температурные зависимости термодинамических функций, которые представлены в табл. 3.

Таблица 3 - Температурные зависимости термодинамических функций хромито-манганитов состава $\text{NdNa}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_9$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Sr, Ba}$), [$C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $\Phi^{\text{xx}}(T)$, Дж/(моль·К); $H^0(T)-H^0(298,15)$, Дж/моль]

T, K	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$H^0(T)-H^0(298,15)$	$\Phi^{\text{xx}}(T)$
1	2	3	4	5
$\text{NdNa}_3\text{Ba}_3\text{CrMnO}_9$				
298.15	400±27	479±46	-	479±46
300	393±26	481±46	790±50	479±46
325	290±19	509±49	9330±620	480±46
350	388±26	534±51	18040±1200	483±47
375	453±30	563±54	28580±1900	487±47
400	507±34	595±57	40610±2700	493±47
425	582±39	617±59	40610±2700	521±50
450	464±31	647±62	53690±3560	527±51
475	492±33	673±65	65780±4360	534±51
500	508±34	699±67	78300±5190	542±52
525	523±35	724±70	91190±6050	550±53
550	537±36	748±72	104450±6930	558±54
575	550±36	772±74	118040±7830	567±55
600	563±37	796±77	131950±8750	576±55
625	575±38	819±79	146170±9700	586±56
650	586±39	842±81	160680±10660	595±57
675	597±40	864±83	175480±11640	605±58
$\text{NdNa}_3\text{Sr}_3\text{CrMnO}_9$				
298.15	401±24	447±40	-	447±40
300	400±24	449±40	800±50	447±40
325	392±24	481±43	10710±640	448±40
350	384±23	510±46	20410±1220	452±41
375	383±23	510±46	20410±1220	456±41
400	469±28	537±48	31070±1860	460±41
425	425±25	621±56	42130±2530	522±47
450	391±24	644±58	52330±3140	528±48
475	356±21	664±60	61670±3700	535±48

Продолжение таблицы				
1	2	3	4	5
500	423±25	638±57	71540±4290	494±44
525	475±28	659±59	82780±4960	502±45
550	520±31	683±61	95230±5710	510±46
575	560±34	707±64	108730±6520	518±47
600	595±36	731±66	123180±7390	526±47
625	627±38	756±68	138460±8300	535±48
650	655±39	781±70	154490±9260	544±49
675	681±41	807±73	171190±10270	553±50

Таким образом, впервые в интервале температур 298,15–673К экспериментально определены изобарные теплоемкости хромито-манганитов $\text{NdNa}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_9$ (Me^{II} – Sr, Ba). Выведены уравнения, описывающие их зависимости от температуры. У исследуемых соединений обнаружены λ – образные эффекты: $\text{NdNa}_3\text{Sr}_3\text{CrMnO}_9$ при 423 К, $\text{NdNa}_3\text{Ba}_3\text{CrMnO}_9$ - 373 К и 423 К, относящиеся к фазовым переходам II- рода. Рассчитаны значения термодинамических функций $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^{**}(T)$.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 *Супоницкий Ю. Л.* Термическая химия оксосоединений РЗЭ и элементов VI группы: автореф. ... докт. хим. наук. – Москва, 2002. – 40 с.
- 2 *Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С.* Теплофизические измерения и приборы. Л.: Машиностроение, 1986. 256 с.
- 3 *Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400.* Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон», 1986. 48 с.
- 4 *Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K.* Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (10⁵ Paskals) Pressure and at Higher Temperatures.- Washington, 1978. 456 p.
- 5 *Спиридонов В.П., Лопаткин А.А.* Математическая обработка экспериментальных данных. М.: Изд-во МГУ, 1970.- 221 с.
- 6 *Кумок В.Н.* Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик. // В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108-123.

REFERENCES

- 1 *Suponitsky Yu. L.* Abstract.....doctor of chemical sciences. Moscow, 2002, 40. (in Russ.).
- 2 *Platunov E.S., Buraboy S.E., Kurepin V. V., Petrov G. S. L.* Mechanical engineering, 1986, 256 (in Russ.).
- 3 *Technical specification and IT-S-400 maintenance instructions.* Aktyubinsk: Aktyubinsk plant "Etalon", 1986, 48.
- 4 *Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K.* Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (10⁵ Paskals) Pressure and at Higher Temperatures.- Washington, 1978, 456.
- 5 *Spiridonov V.P., Lopatkin A.A. M.* Moscow State University publishing house, 1970, 221 (in Russ.).
- 6 *Kumok V. N.* Straight lines and return problems of chemical thermodynamics. Novosibirsk: Science, 1987, 108-123 (in Russ.).

Резюме

Б.Қ. Қасенов, Д.О. Тоқсанбаев, Ж.И. Сағынтаева, Ш.Б. Қасенова, М.А. Исабаева

(* - Ж. Абішев атындағы Химия-металлургия институты, Караганда қ.);

** - С. Торайғыров атындағы Павлодар мемлекеттік университеті, Павлодар қ.)

298,15-673К ИНТЕРВАЛЫНДА $\text{NdNa}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_9$ (Me^{II} – Sr, Ba) ХРОМИТ-МАНГАНИТТЕРДІҢ ЖЫЛУ СЫЙЫМДЫЛЫҚТАРЫ ЖӘНЕ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ФУНКЦИЯЛАРЫ

298,15-673К интервалында $\text{NdNa}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_9$ (Me^{II} – Sr, Ba) хромит-манганиттер жылусыйымдылығының температуралық тәуелділіктері динамикалық калориметрия әдісімен зерттелді. Тәжірибелік мәліметерге сүйене отырып, $C_p \sim f(T)$ тәуелділік қисықтарында $\text{NdNa}_3\text{Sr}_3\text{CrMnO}_9$ 423 К, $\text{NdNa}_3\text{Ba}_3\text{CrMnO}_9$ - 373 және 423 К температураларда II – текті фазалық ауысуға жататын λ – сияқты шындар байқалды. Тәжірибелік мәліметтер негізінде хромит-манганит жылусыйымдылықтарының температуралық

тәуелділіктерінің тендеулері шығарылды. $C_p^\circ(T)$ мәні және $H^\circ(T)-H^\circ(298,15)$, $S^\circ(T)$ и $\Phi^{xx}(T)$ термодинамикалық функциялары есептелінді.

Тірек сөздер: жылусыйымдылық, хромит-манганиттер, термодинамикалық функциялар, энтальпия, энтропия

Summary

B.K. Kasenov, D.O. Toksanbaev, Zh.I. Sagintaeva, Sh.B. Kasenova, M.A. Isabaeva

(* - Chemical and metallurgical institute of Zh. Abishev, Karaganda;

** - The Pavlodar state university of S. Toraygyrov)

THERMAL CAPACITY AND THE $NdNa_3Me^{II}_3CrMnO_9$ ($Me^{II} - Sr, Ba$) CHROMITO-MANGANITES THERMODYNAMIC FUNCTIONS IN THE RANGE OF 298,15-673K

The method of a dynamic calorimetry in the range of 298,15-673K investigated temperature dependences of a thermal capacity of $NdNa_3Me^{II}_3CrMnO_9$ chromito-manganites ($Me^{II} - Sr, Ba$). On the basis of experimental data, that the curve of $C_p \sim f(T)$ at $NdNa_3Sr_3CrMnO_9$ at 423 K, $NdNa_3Ba_3CrMnO_9$ - 373 and 423 K, there are abnormal λ -shaped peaks are probably related to the phase transitions II - sort of. On the basis of experimental data the equations of temperature dependences of a thermal capacity of chromito-manganites are removed. Values $S^\circ(T)$ and thermodynamic functions $H^\circ(T)-H^\circ(298,15)$, $S^\circ(T)$ and $\Phi^{xx}(T)$.

Key words: heat capacity, chromito-manganites, thermodynamic functions, enthalpy, entropy.

УДК 541.13

С.С.БИТҰРСЫН, Ә.БАЕШОВ, Г.Т.САРБАЕВА, М.Ж.ЖҰРЫНОВ, Ю.П.ЗАЙКОВ

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

СТАЦИОНАРЛЫ ЕМЕС ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН МЫРЫШ ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕ ЕРУІ

Аннотация

Бұл мақалада күкірт қышқылы ерітіндісіндегі мырыш электродының жиілігі 50Гц өндірістік айнымалы ток қатысындағы еру заңдылықтары зерттелінді. Мырыш электродтарының күкірт қышқылы ерітіндісінде мырыш сульфаты $ZnSO_4 \cdot H_2O$ қосылысын түзе электрохимиялық еруінің заңдылықтары анықталып, оларға әртүрлі факторларының әсері қарастырылды.

Тірек сөздер: айнымалы ток, мырыш, мырыш сульфаты, поляризация, электрохимия.

Ключевые слова: переменный ток, нестационарный ток, цинк, сульфат цинка, поляризация, электрохимия.

Keywords: AC, no steady-state current, zinc sulfate, zinc, polarization, electrochemistry.

Қазіргі кезде мырыштың қосылыстарын белгілі әдістермен алу күрделі, қымбат және экологиялық тұрғыдағы талаптарға сай бола бермейді. Сондықтан мырыштың бейорганикалық қосылыстарын алудың арзан әрі тиімді қарапайым әдістерін табу, қазіргі қажетті проблемалардың бірі болып отыр.

Мырыш сульфаты гальванотехникада, сондай-ақ жасанды талшық өндірісінде, фармацевтикада кеңінен қолданылады. Мырыш сульфаты қосылысынан микротыңайтқыш және жем-шөп қоспасын алуға болады. Мырыш сульфатынан емге қажетті көз тамшылары дайындалады, бұл қосылыс стоматологияда, тоқыма өндірісінде, химия өнеркәсібінде, вискоза,

әшекей өндірісінде, ағаштың шіруінен қорғау үшін және металлургияда кеңінен қолданыс тауып жүр.

Электрохимиялық тәсілмен металл қосылыстарын алудың ортақ кемшіліктері бар. Олар: тұрақты токтың қымбатшылығы, күрделі конструкциялы электролизерлердің қолданылуы, себебі электрод кеңістіктері міндетті түрде диафрагмалармен немесе иониті мембранамен бөлінуі керек және жоғары ток тығыздықтарында анод электродының пассивациялануы.

Осындай кемшіліктерге қарамастан, бейорганикалық қосылыстардың электрохимиялық синтезі көптеген елдердің химиялық өнеркәсібінде үлкен орын алып келеді.

Соңғы кезде көптеген жұмыстар, электролиз қондырғыларында стационарлы емес режимдерді тиімді пайдалануға сілтейді. Көп зерттеушілер айнымалы токты қолдануға назар аударуда [1-3]. Себебі ол пассивтенуден әр түрлі құрамды электролиттерде жүргізуге мүмкіндік береді. Тотығу-тотықсыздану реакциялары электрод материалының қатысуымен, сондай-ақ қатысуынсыз да жүре алады.

Алдын-ала жүргізілген зерттеулер – металл түріндегі мырышты айнымалы токпен поляризациялау арқылы сулы ерітінділерде ерітіп, оның әртүрлі бейорганикалық қосылыстарын алуға болатындығын көрсетіп отыр.

Қазіргі кезде әртүрлі металдардың өндірістік айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеттері жан-жақты зерттелуде [1-3]. Алайда, әдебиетте мырыш электродының өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған кездегі электрохимиялық қасиеттері туралы мәліметтер мүлдем жоқтың қасы.

Бұл жұмыста мырыш электродын қышқыл ортада айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі электрохимиялық қасиеттері жан-жақты қарастырылды. Зерттеу жұмыстары барысында күкірт қышқылы ерітінділеріндегі мырыш электроды еруінің ток бойынша шығымына және еру мөлшеріне: айнымалы ток тығыздығының, қышқыл концентрациясының, электролиз ұзақтығының, электролит температурасының әсерлері қарастырылды.

Әрбір тәжірибе алдында мырыш электродтардың беті наждақ қағазымен тазаланып, спирт ерітіндісімен одан соң сумен шайылып отырды.

Электролиз көлемі 100мл шыны электролизерде жүргізілді, электрод кеңістіктері бөлінбеген. Электродтар ретінде таза мырыш пластинкалары қолданылды. Электр тогының мөлшері ЛАТР арқылы реттеліп отырды.

Мырыш электродтарын айнымалы токпен поляризациялағанда тотығып, ерітіндігіге екі валентті ион түрінде өтеді. Бұл реакция айнымалы токтың анодтық жартылай периодында жүзеге асады:



Түзілген мырыш иондары ерітіндідегі сульфат иондарымен әрекеттесіп, нәтижесінде мырыш сульфаты (ZnSO_4) түзіледі:



Ал айнымалы токтың катодтық жартылай периодында мырыш электродтарының бетінде сутегі газы бөлінеді:



Мырыш электродының еруіне электродтағы ток тығыздығының әсері зерттелді. Металдың еруіне айнымалы және тұрақты токтың әсерлері салыстырыла қарастырылды. Айнымалы токпен поляризацияланған мырыш электродындағы тығыздығын 200 -1000 A/m^2 -қа арттырғанымызда мырыш электродының ток бойынша еру шығымы 200 A/m^2 - 148 %, ал 1000 A/m^2 67,8% құрады (1-сурет, 1-қисық). Бұл құбылысты ток тығыздығының артуына байланысты электродтардың аздап пассивтелуімен және қосымша реакциялардың үлесінің артуымен түсіндіруге болады.

Сондай-ақ, мырыш анодындағы ток тығыздығын жоғарыда көрсетілген аралықта жоғарылатқанда, мырыш электродының еруінің ток бойынша шығымы 200 A/m^2 - 211%, ал 1000 A/m^2 - 109,8% - ға тең (1-сурет, 3-қисық). Бұл жағдайда да металл еруінің ток бойынша шығымының төмендеуі, электрод бетінде тотықтық қабаттың түзіліп, пассивациялануымен байланысты. Металдардың бетіндегі өте жұқа және тығыз оксидтік қабаттың түзілуі қоршаған ортадан, сондай-ақ электролиттен қорғайтыны бұрыннан белгілі. Эванстың айтуы бойынша, [4,5] осындай пленканың түзілуі катиондары мен аниондарының металдық бетіне ары қарай

диффузиясын болдырмайтын жеткілікті дәрежеде қорғаныс болғанға дейін жүреді деп есептелінеді.

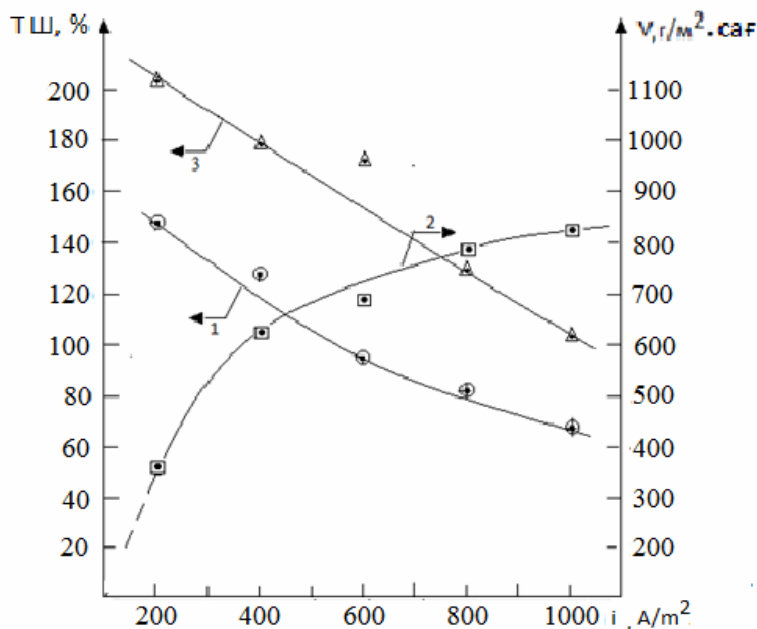
Көрсетілген жағдайда мырыш еруінің ток бойынша шығымы айнымалы токпен салыстырып қарағанда, анодтық поляризация кезінде жоғары. Мырыш анодты ерігенде электрод бетінде газдың бөлінуі байқалмайды, ал айнымалы токпен поляризациялағанда электрод бетін катод жартылай периодында бөлінген сутегі көпіршіктері қаптап, нәтижесінде мырыштың қышқылмен әрекеттесіп, химиялық еру жылдамдығы төмендейді. Мырыш электродтарын электрод кеңістіктері бөлінбеген электролизерде тұрақты токпен поляризациялаған кезде, анодта түзілген мырыш иондары катодта қайта тотықсыздана алады. Ал электрод кеңістіктерін бөлу, электролизер конструкциясын күрделендіріп жібереді. Сол себепті бұндай жағдайда мырыш сульфатын синтездеу тиімсіз, ал мырыш қосылысын өндірістік айнымалы токпен алу әрі арзан, әрі қарапайым болып табылады.

Мырыштың еру жылдамдығы электродтардағы ток тығыздығының өсуіне байланысты Фарадей заңына сәйкес жоғарылайды (1-сурет, 2-қисық).

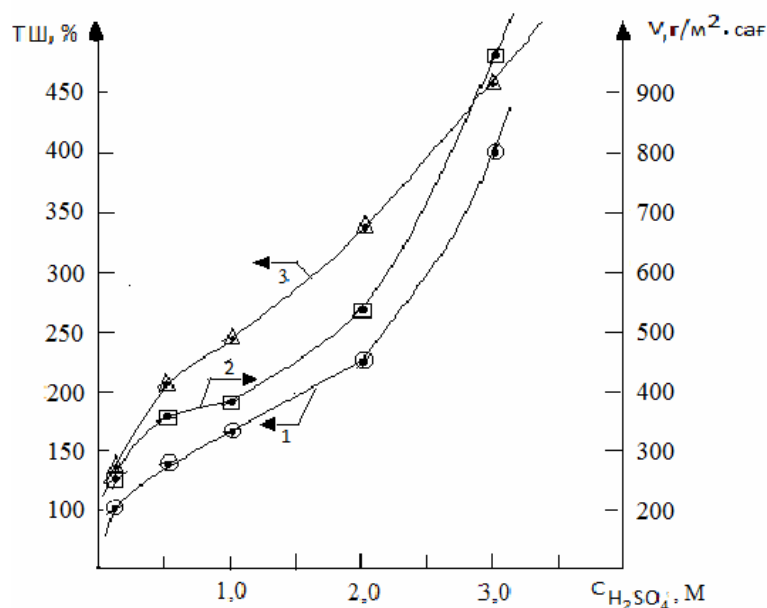
Айнымалы токпен поляризацияланған мырыштың еруіне күкірт қышқылының концентрациясы елеулі түрде әсер ететіні байқалды, яғни қышқыл концентрациясын 3М-ға дейін жоғарылатқанымызда ток бойынша шығым бірден 400 % -ға дейін жетті (2-сурет, 1-қисық), ал тұрақты токпен поляризациялағанда 513 %-ға жетті (2-сурет, 3-қисық). Мырыш еруінің ток бойынша шығымының 100% - дан өте көп жоғары болуын, сульфат иондары концентрациясының ұлғаюымен, мырыш сульфаты түзілуінің жеңілдеуімен және сутегі иондарының концентрациясы ұлғайып, химиялық еру жылдамдығының күрт артуымен түсіндіруге болады.



Күкірт қышқылы ерітіндісінде электролиз уақытын 0,25 сағ. – 1,5 сағ. арттырғанымызда мырыш еруінің ток бойынша шығымы алғашқыда аздап жоғарылап сонан соң төмендейді (3-сурет, 1-қисық). Электролиз уақытын арттырған сайын электрод біртіндеп пассивацияланып және концентрациялық поляризацияның орнауына байланысты мырыш еруінің біртіндеп тежелуі байқалады.

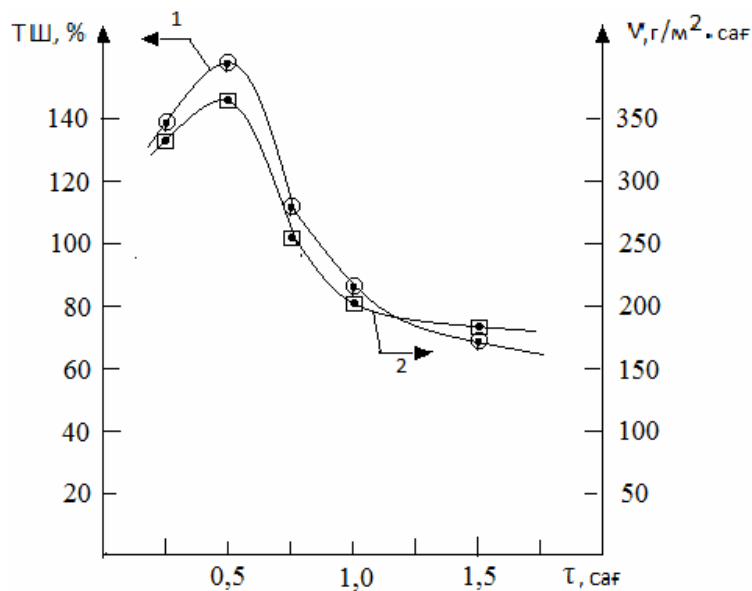


1-сурет. Айнымалы токпен поляризацияланған мырыш электродтары еруінің ток бойынша шығымы (1) мен еру жылдамдығына (2) және анодты поляризацияланған мырыш электродының ток бойынша шығымына (3) электродтардағы ток тығыздығының әсері: ($\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.5\text{M}$; $\tau = 0,5$ сағ.; $t = 25^\circ\text{C}$)

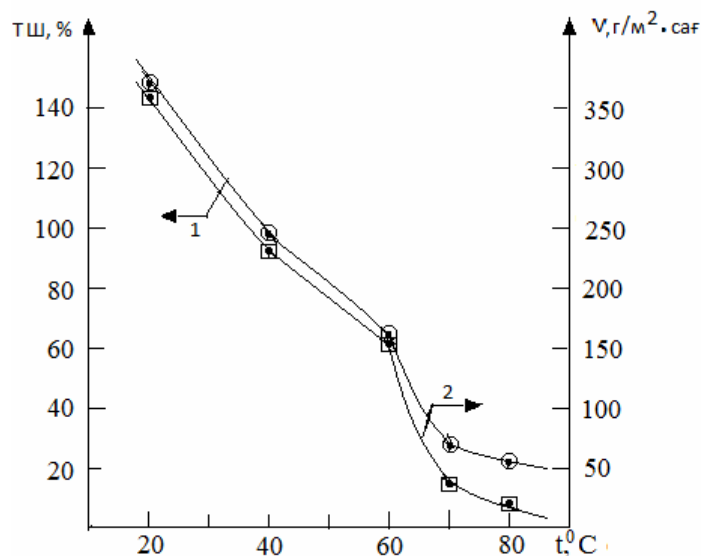


2-сурет. Айнымалы токпен поляризацияланған мырыш электроды еруі түзілуінің ток бойынша шығымына (1) оның еру жылдамдығына (2) және анодты токпен поляризацияланған металдың еруінің (3) ток бойынша шығымына күкірт қышқылы концентрациясының әсері: ($i = 200 \text{ A/m}^2$; $\tau = 0,5 \text{ сағ}$; $t = 20^\circ\text{C}$)

Мырыш электродының еруіне күкірт қышқылы ерітіндісі температурасын $20^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$ аралығында жүргізілді. Ерітінді температурасын арттырғанымызда мырыш еруінің ток бойынша шығымы және еру жылдамдығы төмендегені байқалды (4-сурет, 1-қисық).



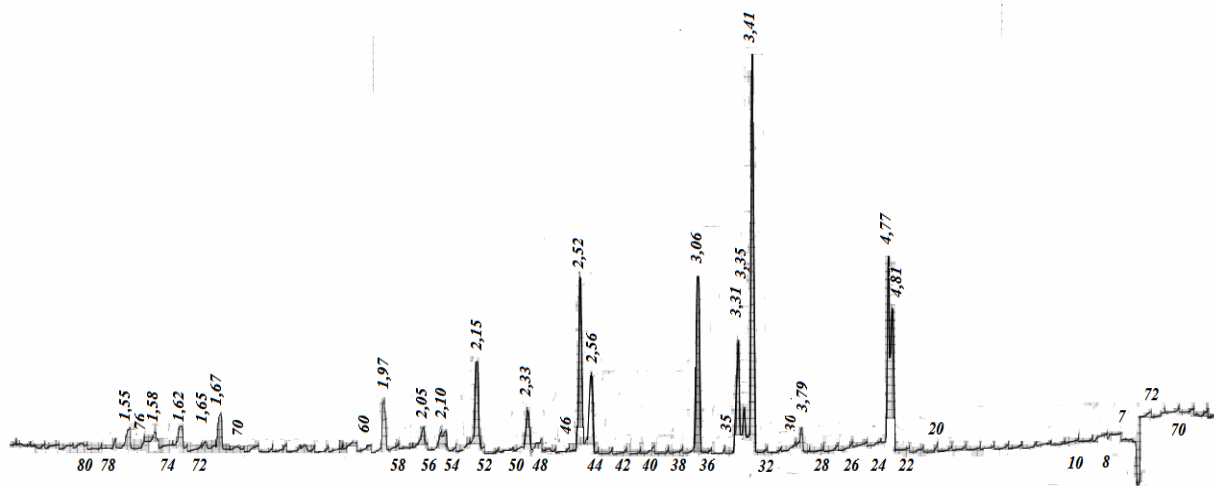
3-сурет. Мырыш (II) иондары түзілуінің ток бойынша шығымына (1) және металдың еру жылдамдығына (2) электролиз уақытының әсері: ($i = 200 \text{ A/m}^2$; $H_2SO_4 = 0,5M$; $t = 20^\circ\text{C}$)



4-сурет. Мырыш (II) иондары түзілуінің ток бойынша шығымына (1) және металдын еру жылдамдығына (2) электролит температурасының әсері: ($i = 200 \text{ A/m}^2$; $\tau = 0,5 \text{ caф}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.5\text{M}$.)

Бұл аномальді құбылыс, сондықтан қосымша зерттеулерді қажет етеді. Жоғары температураларда анод жартылай периодында түзілген мырыш иондарының, катод жартылай периодында қайта тотықсыздану реакциясының үлесі арта түседі деп жорамалдауға болады.

Электролизден кейін электролитті буландырып, одан соң суытып мырыш сульфатынан кристалдарын алып рентгенофазалық анализ жасалынды. Рентгенограмма нәтижелері рефлекстері $4.81\text{A}^0 : 4.44 : 3.8 : 3.41 : 3.55 : 3.31 : 3.06$ және т.б $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ қосылысының түзілгенің көрсетті (5-сурет).



Сонымен, қорыта айтқанда, айнымалы токпен поляризацияланған мырыш еруінің өте жоғары ток бойынша шығымымен жүретіндігі көрсетілді. Зерттеу нәтижелері өндірістік айнымалы токпен поляризациялау арқылы қарапайым тәсілмен мырыш сульфатын синтездеуге болатындығы көрсетті.

ӘДЕБИЕТ

- 1 Баешов А. Электрохимический синтез неорганических соединений // Национальный доклад НАН РК по науке. Астана-Алматы, 2011.Т-8. –С.5-64.
- 2 Баешов А., Баешова А.К. Электрохимические способы получения неорганических веществ / Германия, LambertAcademicPublishing, 2012, - 72с.
- 3 Михайловский Ю.Н. Коррозия железа под действием переменного тока // –В сб.: Коррозия металлов. – М.: Металлургиздат, 1963.-С.66-70.

4 Kitano M., Shiojiri M. Electrochemical reactions of Zn in water and growth of ZnO particles // J. of Electrochemical Society. - 1997. - 144, №3. - P.809-815.

5 Эванс Ю.Р. Коррозия и окисление металлов / пер. Под ред. И.Л.Розельферда –М.: Машгиз 1962. -856

REFERENCES

- 1 Baeshov A. Nationalni doklad NAN RK po nauke // Astana-Almaty, **2011**. Т-8. -P.5-64.
- 2 Baeshov A. Baeshova A.K. Germany, Lambert Academic Publishing, **2012**. - 72с.
- 3 Mikhailovsky N./ V sbornic: Corrosia metalov. - Moscva: Metallurgyzdat, **1963**.-p.66-70.
- 4 Kitano M., Shiojiri M. Electrochemical reactions of Zn in water and growth of ZnO particles // J. of Electrochemical Society. - **1997**. - 144, № 3. - P.809-815.
- 5 Evans Y.R. Per. Pod red. I.L.Rozelferda. - M.:Mashgiz, **1962**. -856s.

Резюме

С.С.Битурсын, А.Баешов, Г.Т.Сарбаева, М.Ж.Журинов, Ю.П.Зайков

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

РАСТВОРЕНИЕ ЦИНКОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ НЕСТАЦИОНАРНЫМ ТОКОМ

В статье приведены закономерности растворения цинка при поляризации промышленным переменным током частотой 50Гц в растворе серной кислоты. Рассмотрены влияния различных параметров на выход по току растворения цинка: плотности тока на электродах, концентраций серной кислоты, продолжительности электролиза и температуры раствора. Установлено, что при поляризации нестационарным током цинковые электроды в растворе серной кислоты растворяются с образованием сульфата цинка.

Ключевые слова: переменный ток, нестационарный ток, цинк, сульфат цинка, поляризация, электрохимия.

Summary

S.S.Bitursyn, A.Baeshov, G.T.Sarbaeva, M.J.Zhurinov, Y.P.Zaykov

(Institute of the Organic Catalysis and Electrochemistry D.V.Sokolskogo, Almaty, Kazakhstan)

DISSOLUTION OF THE ZINC ELECTRODE IN SULFURIC ACID SOLUTION AT POLARIZATION NONSTATIONARY SHOCK

The paper presents the patterns of zinc dissolution during polarization AC 50Hz in sulfuric acid solution. Examined the influence of various parameters on the current output of zinc dissolution: the current density at the electrodes, the electrolyte concentration, duration and temperature of the electrolyte electrolysis. Found that when the polarization of the no stationary current zinc electrode in a sulfuric acid solution to form the electrode dissolves zinc sulfate.

Keywords: AC, no steady-state current, zinc sulfate, zinc, polarization, electrochemistry.

СТАЦЮК В.Н., СУЛТАНБЕК У., АЙТ С., ФОГЕЛЬ Л.А.

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

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ФОСФОНАТОВ ЦИНКА И ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ НА КОРРОЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ СТАЛИ

Аннотация

Изучено взаимное влияние фосфонатов цинка ZnНТФ и лигносульфоната натрия на протекание коррозионных процессов на стали (Ст.3). Установлено, что наибольший ингибирующий эффект наблюдается при соотношении, близком 1:1. Измерения проведены на проточной циркуляционной установке «Монитор 2М», имитирующей производственные условия.

Ключевые слова: коррозия; сталь, ингибиторная композиция; фосфонат цинка, лигносульфонат натрия.

Тірек сөздер: коррозия, болат, ингибирлеуші композиция, мырыш, фосфонаты, натрий лигносульфанаты.

Keywords: corrosion; steel, inhibitory composition; zinc phosphonate, lignosulfonate sodium.

Ингибиторные композиции на основе комплексонов цинка ZnНТФ и ZnОЭДФ находят широкое применение для предотвращения коррозии, солеотложения и накипеобразования на внутренней поверхности металлических труб в теплоэнергетике и нефтепромышленном оборудовании [1-6]. Предлагаемые ингибиторные композиции хотя и обладают высокой антикоррозионной способностью, однако их роль в предотвращении образования солеотложения выражена недостаточно, особенно в тех случаях, когда в состав отложений входят не только карбонаты, но и сульфаты кальция и бария.

Наиболее эффективными в этом отношении могут быть композиции на основе комплексонов фосфоновых кислот с добавлением полиакриловой, малеиновой и винилсульфоновой кислот. Особое место занимают композиции на основе дешевого и доступного в промышленном объеме сырья. Наиболее целесообразным может быть включение в ингибиторную композицию лигносульфоната натрия. Это соединение относится к полимерным электролитам и является анионным ПАВ. Полифункциональность этого соединения обусловлена наличием метаксильных, фенольных, карбонильных и карбоксильных групп [7,8], обладающих ярко выраженной способностью связывать ионы жесткости.

Однако способность этих соединений как в индивидуальном порядке, так в составе композиций ингибировать коррозионные процессы изучена недостаточно. Это особенно важно при использовании лигносульфоната натрия в составе ингибиторных композиций на нефтепромышленном оборудовании Западного Казахстана, когда наряду с процессами солеотложения, как правило, имеют место сильно выраженные коррозионные процессы.

Наиболее объективная информация о влиянии предлагаемой ингибиторной композиции и её составных компонентов на изменение скорости коррозии стали в исследуемых растворах может быть получена при использовании электрохимического метода, особенно при использовании поляризационного сопротивления с помощью прибора «Монитор 2М» и циркуляционной пилотной установки при скорости потока 1,3 м/с. В качестве образцов, на которых проводили коррозионные испытания, были использованы электроды из стали (Ст.3). В состав ингибиторной композиции входят в соответствующих пропорциях комплексоны цинка с НТФ, лигносульфонат натрия, а также этиленгликоль, используемый для понижения температуры замерзания этих растворов.

Прежде чем рассмотреть влияние ингибиторной композиции на изменение скорости коррозии от времени экспонирования необходимо иметь независимые сведения о влиянии отдельных компонентов данной композиции, в частности, лигносульфоната натрия на этот процесс. Тем более, что закономерности влияния лигносульфоната натрия на протекание коррозионного процесса в настоящее время не нашли своего решения.

На рис. 1 приведены кривые, отражающие изменение скорости коррозии стали (Ст.3) во времени для разных концентраций лигносульфоната натрия при постоянной скорости потока исследуемых растворов.

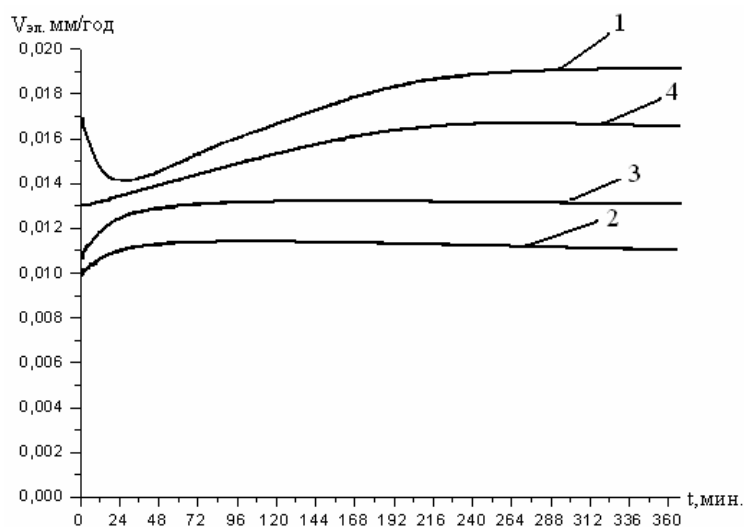


Рисунок 1 – Изменение скорости коррозии стали (Ст.3) в водном растворе от времени выдерживания для разных концентраций лигносульфоната натрия (мг/л): 1-0; 2-5; 3-20; 4-40

Согласно рисунку 1 наличие в исследуемом растворе лигносульфоната натрия может привести как к уменьшению, так и увеличению скорости коррозии. Так, при концентрации лигносульфоната натрия 5 мг/л (рис.1, кривая 2) наблюдается уменьшение скорости коррозии, однако с ростом его концентрации (рис. 1, кривые 3,4) наблюдается обратная тенденция. Полученные данные свидетельствуют о том, что в зависимости от концентрации лигносульфонат натрия может изменять свои антикоррозионные свойства. Нельзя исключить, что подобные явления во многом определяются минерализацией состава воды, наличием солей жесткости и поверхностной активностью исследуемого соединения.

Интересно было выяснить влияние лигносульфоната натрия на изменение скорости коррозии стали в растворе, содержащем постоянную концентрацию ингибитора коррозии комплексоната ZnНТФ от времени. На рис.2 приведена зависимость изменения скорости коррозии стали в условиях изменения концентрации лигносульфоната натрия от 5 до 40 мг/л и постоянной концентрации ZnНТФ 20 мг/л при постоянной скорости потока исследуемых растворов.

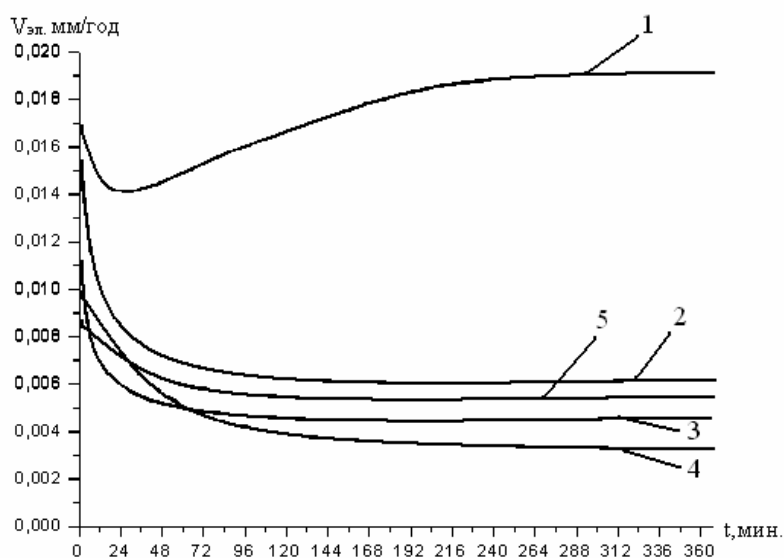


Рисунок 2 – Изменение скорости коррозии стали (Ст.3) от времени выдерживания в водном растворе, содержащем постоянную концентрацию ZnНТФ и разные концентрации лигносульфоната натрия (мг/л): 1-0; 2-5; 3-10; 4-20 5-40

Согласно рис. 2 увеличение концентрации лигносульфоната натрия (кривые 2-4) приводит к уменьшению скорости коррозии. Наибольшее уменьшение скорости коррозии достигается при соотношении ZnНТФ и лигносульфоната натрия, равном 1:1 (рис.2, кривая 4). Однако, при более высокой концентрации лигносульфоната натрия, превышающей концентрацию ZnНТФ, наблюдается увеличение скорости коррозии стали (рис.2, кривая 5).

Сопоставляя рис. 1 и 2, можно сделать вывод о том, что наличие в растворе ZnНТФ не вызывает увеличения скорости коррозии стали с ростом концентрации лигносульфоната натрия, как это имеет место на кривых, представленных на рис. 1. Наблюдаемое явление позволяет сделать важный вывод о наличии взаимодействия между комплексоном ZnНТФ и лигносульфонатом натрия с образованием соединения. Если учесть высокую поверхностную активность анионно-активного лигносульфоната натрия, то нельзя исключить, что это соединение способствует образованию как цинкфосфонатных пленок на поверхности, так и совместной их адсорбции на поверхности железного электрода, приводящих к ингибированию коррозионного процесса.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Дятлова Н.М., Тёмкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. Москва: Химия, 1988. 539 с.
- 2 Кузнецов Ю.И., Исаев В.А. О влиянии фосфонатов на коррозию латуни в жесткой воде // Ж.П.Х. 1987. Т. 60. № 12. С. 2645-2648.
- 3 Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Айт С., Иманбаева А.Б. Электродные реакции на латунном и медном электродах в растворах ингибиторов коррозии на основе фосфоновых кислот // Материалы Международного российско-казахского семинара «Проблемы современной электрохимии и коррозии металлов». – Тамбов, 2013. – С. 2325-2329.
- 4 Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Тилепберген Ж.Ж., Ахмет О. Влияние нитрилтриметиленфосфоновой кислоты на электродные реакции на латунном и медном электродах // Известия НАН РК (сер. хим.). - 2012. - № 1. – С.54-58.
- 5 Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Ахмет О., Тилепберген Ж.Ж. Электродные реакции медного электрода в растворах НТФ и ОЭДФ // Известия НАН РК (сер. хим.). - 2012. – № 3. – С. 60-63.
- 6 Стацюк В.Н., Фогель Л.А., Ахмет О., Тилепберген Ж.Ж. Электродные реакции латунного электрода в растворах НТФ и ОЭДФ // Известия НАН РК (сер. хим.). - 2012. - № 3. – С.54-59.
- 7 Бондарь Ю.Ф., Маклакова В.П., Гронцит Р.К. Применение фосфорорганических соединений для борьбы с накипеобразованием в оборотных системах охлаждения // Теплоэнергетика. – 1976, № 1. – С.70-73.
- 8 Сарканен К.Х., Людвиг Г.В. Лигнины (структура, свойства и реакции). М.: Наука, 1975.- 632 с.

REFERENCES

- 1 Dyatlova N.M., Temkin V.Y., Popov K.I., Moscow: Himia, **1988**. 539 (in Russ).
- 2 Kuznetsov Y.I., Isaev V.A., J.P.H. **1987**. T. 60. Number 12. S. 2645-2648 (in Russ).
- 3 Statsyuk V.N., Fogel L.A., Ait S., Imanbaeva A.B. materials of the International Kazakh-Russian seminar "Problems of modern electrochemistry and corrosion of metals." Tambov, **2013**. - S. 2325-2329(in Russ).
- 4 Statsyuk V.N., Fogel L.A., Tilepbergen J.J., Ahmet O. Izvestia NAN RK (ser-chem.). - **2012**. - № 1. - S.54-58(in Russ).
- 5 Statsyuk V.N., Fogel L.A., Tilepbergen J.J., Ahmet O. Izvestia NAN RK (ser-chem.). - **2012**. - № 3. - S. 60-63(in Russ).
- 6 Statsyuk V.N., Fogel L.A., Tilepbergen J.J., Ahmet O. Izvestia NAN RK (ser-chem.). - **2012**. - № 3. - S. 54-59(in Russ).
- 7 Bondar JU.F., Maklakova V.P., Grontsit R.K. Teploenergetika. - **1976**, № 1. - S.70-73 (in Russ).
- 8 Sarkane K.H., Ludwig G.V. Moscow: Nauka, **1975**. S - 632 (in Russ).

Резюме

Стацюк В.Н., Сұлтанбек У., Айт С., Фогель Л.А.

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

МЫРЫШ ФОСФОНАТТАРЫ МЕН НАТРИЙ ЛИГНОСУЛЬФОНАТЫНЫҢ БОЛАТТЫҢ КОРРОЗИЯЛЫҚ ҮДЕРІСТЕРІНЕ ӨЗАРА ӘСЕРІ

Мырыш фосфонаттары ZnНТФ және натрий лигносульфонатының болаттағы (Ст.3) коррозиялық үдерістердің өтуіне өзара әсері зерттелінді. Анағұрлым ингибирлеуші әсер олардың 1:1 қатынастарында байқалатындығы анықталды. Өлшеулер өндірістік жағдайларға ұқсатылған ағынды айналмалы «Монитор 2М» қондырғысында жүргізілді.

Тірек сөздер: коррозия, болат, ингибирлеуші композиция, мырыш, фосфонаты, натрий лигносульфонаты.

Summary

Statsuyk V.N., Sultanbek U., Ait S., Fogel L.A.

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

MUTUAL EFFECT OF ZINC PHOSPHONATS AND SODIUM LINGOSULPHATE
ON CORROSION PROCESSES OF STEEL

The influence of zinc phosphonat ZnНТФ and sodium lingsulphate on speed of a steel corrosion is studied. It is established, that the greatest inhibitory effect is observed at a ratio 1:1. Measurements are spent on flowing circulating equipment «MONICOR 2M», simulated industrial conditions.

Keywords: corrosion; steel, inhibitory composition; zinc phosphonate, lignosulfonat sodium.

УДК 665.656.2; 622,361.16

Н.А. ЗАКАРИНА, Л.Д. ВОЛКОВА

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

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МОНТМОРИЛЛОНИТЫ
И КАОЛИНИТЫ В КРЕКИНГЕ МАЗУТА

Аннотация

Определена активность бещеолитных и цеолитсодержащих катализаторов на основе активированных гидроксокомплексами алюминия монтмориллонитовых и каолинитовых глин в крекинге мазута марки М-100. Павлодарского нефтехимического завода. Показано, что оптимальные выходы бензина 17,4% и легкого газойля (30,1%) удается получить на бещеолитном $Al(7,5)NaHMM$ -катализаторе, что коррелирует с максимальной суммарной кислотностью контактов.

Ключевые слова: крекинг мазута, монтмориллониты, каолиниты, бензин, легкой газойль, столбчатые глины.

Тірек сөздер: мазут крекингі, монтмориллониттер, каолиниттер, бензин, жеңіл газойль, бағыналы саз балшықтар.

Keywords: cracking of black oil, montmorillonites, caolinites, gasoline, light gasoil, pillared clays.

Актуальным направлением развития нефтепереработки в Казахстане представляется разработка новых перспективных катализаторов и технологий переработки тяжелых фракций нефти в ценные нефтепродукты (бензин, дизельное топливо, моторные масла и т.д.). В условиях, когда наращивание добычи нефти является все более затруднительным, основным направлением нефтеперерабатывающей промышленности становится переработка тяжелых остатков (мазуты, утяжеленные вакуумные газойли), высоковязкие нефти, природные битумы и уголь [1,2]. Несмотря на многочисленные работы в этой области, до настоящего времени не разработано простых и эффективных технологий, позволяющих использовать остаточные фракции нефти (т.к.ип. 360-520⁰С), являющихся трудноперерабатываемым сырьем.

В промышленной практике одним из основных вторичных процессов переработки углеводородного сырья, позволяющих получать высокооктановые бензины и компоненты дизельного топлива, является каталитический крекинг различных видов дистиллятного и остаточного сырья [3]. Катализаторы крекинга подобного сырья должны иметь заданный состав, строение активных центров, соответствующий набор физических (пористость, прочность,

насыпной вес, фракционный состав) и эксплуатационных (активность, селективность, стоимость, экологичность) характеристик для обеспечения высокого выхода целевых продуктов.

Катализаторы крекинга представляют собой композицию, состоящую из цеолитного компонента, отвечающего за активность, и матрицы, основное назначение которой состоит в обеспечении транспорта реагирующих молекул к активным центрам. Синтетический цеолит типа Y является активной составляющей большого числа промышленных катализаторов нефтехимических производств. Матрица катализатора, выполняя функции носителя-поверхности, на которой диспергируют активный компонент (цеолит) и вспомогательные добавки, должна одновременно обладать слабой кислотностью и способностью проводить предварительный крекинг высокомолекулярного исходного сырья.

В качестве матрицы используют, как правило, синтетические алюмосиликаты с высокими значениями удельной поверхности и оптимальной пористой структурой, обеспечивающей доступ к активным центрам крупным молекулам крекируемого сырья. Активные компоненты катализатора позволяют осуществить вторичные каталитические превращения углеводородного сырья с образованием конечных целевых продуктов.

Работами последних лет [4-6] было показано, что в качестве компонентов катализаторов крекинга (матрицы и связующего цеолитных катализаторов) могут быть применены столбчатые монтмориллонитовые и активированные каолиновые глины. В Республике Казахстан имеются крупнейшие запасы природных бентонитов, которые могут быть использованы при производстве катализаторов. Запасов природных глин хватит на обеспечение нефтехимической промышленности на десятки лет.

В представленной работе столбчатый алюминиевый монтмориллонит и активированные алюминием каолиниты исследованы в крекинге мазута.

Экспериментальная часть

Пилларирование монтмориллонитовой глины алюминием осуществляли по стандартной методике гидролизом водного раствора $AlCl_3$ гидроксидом натрия [7-9] до соотношения $Al^{3+}/\text{глина}$ 2,5 и 7,5 ммоль/г глины. Каолиниты модифицировали гидроксокомплексами Al той же концентрации. Для получения пилларированного материала использовали H-форму глины. Текстульные характеристики синтезированных образцов определяли методами низкотемпературной адсорбции азота на приборе ACUSORB и рентгенофазового анализа на приборе DPOH-4*7 с $CoK\alpha$ -излучением. Каталитическую активность катализаторов крекинга определяли в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора с параметрами, соответствующими ГОСТу 38.01176-79 [10], в крекинге мазута при температуре 450-550⁰C. Крекингу подвергали мазут марки М-100 ПНХЗ с $T_{кип} > 500^0C$. После крекинга собирали бензиновую фракцию до 205⁰C и легкую газойлеву фракцию (205-350⁰C). Количество образовавшегося кокса определяли гравиметрически. Октановое число бензина измеряли по методике [11].

В работе использовали Таганский монтмориллонит, Павлодарский, Сарымсакский и Ермаковский каолиниты Восточного Казахстана, в состав которых по данным РФА входит и монтмориллонит.

Данные по химическому составу Таганского монтмориллонита и каолинитов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав природного Таганского монтмориллонита в Na-форме (NaMM), Сарымсакского (KS) и Ермаковского (KE) каолинитов и их кислотных форм NaHMM, HKS и HKE

Образец	Количество, % масс.							
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂
NaMM	1,5	4	22,4	67,9	0,4	0,6	0,5	-
NaHMM	0,15	2,62	23,23	73,1	0,24	0,66	-	-
KS	1	2,5	27	60	0,8	5	3	0,4
HKS	1,11	1,32	16,36	72,08	0,33	4,48	3,16	1,07
KE	0,8	3	15	60	3	6	1,5	0,6
HKE	0,6	1,18	16,41	71,91	0,33	5,95	2,39	0,97

Общепринято считать [12-14] каолинит минералом, имеющим постоянный состав $[Al_2SiO_2O_5(OH)_4]$ и стабильное отношение Si:Al. Доказано, однако, что в тонкодисперсных фракциях каолинитовых глин сосредоточены примеси ММ и других минералов с большой емкостью катионного обмена из-за гетеровалентного изоморфизма в структуре. При изучении Сарымсакского и Ермаковского каолинитов было показано, что в состав глин KE и KS входят ММ, кристобалит, мусковит как виде трудноотделимых механических примесей, так и в качестве элементов структуры смешанно - слойных образований. По особенностям пористой структуры слоистые алюможелезозмагниево-силикаты можно разделить на несколько типов, из которых монтмориллонит относится к слоистым силикатам с расширяющейся структурной ячейкой, а каолинит к слоистым силикатам с жесткой структурной ячейкой [14]. Сопоставление особенностей пористой структуры и удельных поверхностей изученных глин методом низкотемпературной адсорбции азота показывает (таблица 2), что удельные поверхности NaMM и KS близки и составляют 48,2 и 49,1 м²/г, а поверхность Ермаковского каолинита почти в 2 раза выше 92,1 м²/г. Исходные каолиниты характеризуются широким набором пор с радиусами от 10 до 75-80?, причем большая часть пор-мезопоры. Для исходного ММ радиусы пор составляют 12-60?, а большая их часть (83%) представляет собой мезопоры с размерами 20-60?. Кислотная обработка приводит к росту удельной поверхности NaMM~ в 5 раз, а каолинитов в 1,5-2 раза. При этом область мезопор расширяется до 80?, а их количество растет. Близкая картина наблюдается и в случае HKS. Рентгенофазовым анализом установлена принадлежность исследуемой Павлодарской глины, как и KS и KE к каолинитовым состава $Al_2SiO_2O_5(OH)_4$ (ASTM14-164) с основными рефлексами: (7,1; 4,34; 3,85; 3,57?) и α -кварца SiO_2 .

Каолиниты, использованные в работе, таким образом, являются смесью различных минеральных фракций, из которых четко фиксируемыми являются каолинит и монтмориллонит, на чем и основано их применение в каталитических процессах.

Использованный мазут марки М-100 является топочным мазутом и представляет собой смесь остатков прямой перегонки нефти, тяжелых газойлей каталитического крекинга, гидрокрекинга, коксования, отходов от переработки масел и других процессов.

Таблица 2- Текстуальные характеристики Таганского монтмориллонита, Сарымсакского и Ермаковского каолинитов в исходной и активированной формах

Образец	S _{уд.} , кв. м/г	Объем пор, куб. см/г	Радиус, R, ?	Относительное содержание, %	
				Микропоры ($\square 20?$)	Мезопоры (20-80?)
NaMM	48.2	0.478	12-60	17.0	83.0
NaHMM	245.1	0.468	15-80	12.9	87.1
KS	49.1	0.119	10-80	25.1	74.9
HKS	73.6	0.345	10-65	8.4	91.6
KE	92.1	0.287	10-75	10.8	89.2
HKE	177.3	0.24	10-80	22.8	77.2

Результаты и их обсуждение

В таблице 3 приведены данные по активности бещеолитного катализатора Ермаковского каолинита в H-форме (HKE) и его модифицированных гидроксокомплексами алюминия форм Al (5,0)HKE и Al (7,5) HKE в крекинге мазута М-100. Содержание бензина во всех таблицах дано с учетом фракции C₅₊. Сравнение данных таблицы 3 показывает, что максимальные выход бензина (6,3-10%) и суммы светлых продуктов (30,3-41,5%) в интервале температур 450-550⁰С приходятся на Al (2,5)HKE-контакт, который превосходит по активности HKE-катализатор. На этом катализаторе наиболее высокий выход светлых продуктов, наблюдается при 500⁰С и составляет 41,5%. В этих условиях конверсия также максимальна 71,7%, а тяжелый остаток переработки мазута составляет 26,9%, т.е.~75% всего мазута крекируется с образованием газообразных углеводородов, бензина и легкого газойля.

Таблица 3- Выход продуктов крекинга мазута М-100 на НКЕ, Al (2,5)НКЕ и Al (5,0) НКЕ-катализаторах

Катализатор	НКЕ			Al (2,5)НКЕ			Al (5,0) НКЕ		
	450	500	550	450	500	550	450	500	550
T ⁰ C	450	500	550	450	500	550	450	500	550
Газ	13,6	16,5	20,6	10,5	17,6	22,8	12,8	17,8	23,8
Бензин	4,6	5,0	6,2	6,3	8,8	10,0	6,0	7,3	7,7
Кокс	8,6	10,3	9,8	8,9	12,6	11,8	7,5	7,3	7,5
Легкий газойль	15,7	19,1	19,1	24,0	32,7	25,3	17,7	23,7	17,2
Остаток (350 ⁰ C)	55,4	47,1	42,4	47,9	26,9	28,1	47,7	38,9	40,3
Потери	2,1	2,0	1,9	2,4	2,0	2,1	2,0	2,2	2,6
Конверсия	42,5	50,9	55,7	49,7	71,7	69,9	23,7	31,0	24,9
Сумма светлых продуктов	20,3	24,1	25,3	30,3	41,5	39,3	23,7	31,0	24,9
Октановое число	83	80	83	80	78	83	79	85	80

Несколько большую активность по сравнению с Ермаковским каолинитом в крекинге мазута показали контакты на основе модифицированной гидроксокомплексами алюминия Сарымсакской глины (таблица 4).

Таблица 4- Выход продуктов крекинга мазута на Al (HKS)-катализаторах

Катализатор	Al (2,5)HKS			Al (5,0)HKS			Al (7,5) HKS		
	450	500	550	450	500	550	450	500	550
T ⁰ C	450	500	550	450	500	550	450	500	550
Газ	17,0	18,2	22,0	19,1	14,0	13,0	21,2	20,0	20,4
Бензин (C ₅₊)	12,1	12,2	12,3	13,0	14,3	14,5	15,1	15,6	15,3
Кокс	6,6	6,8	8,9	5,9	6,3	6,6	4,8	4,9	4,8
Легкий газойль	13,9	14,1	14,3	15,5	22,5	17,5	23,4	22,1	23,3
Остаток (350 ⁰ C)	48,2	46,6	40,1	44,2	40,9	46,3	33,1	34,9	34,2
Потери	2,2	2,1	2,4	2,3	2,0	2,1	2,4	2,5	2,0
Конверсия	49,6	51,3	57,5	53,5	57,1	51,6	64,5	62,6	63,8
Сумма светлых продуктов	26,0	26,3	26,6	28,5	36,8	32,0	38,5	37,7	38,6
Октановое число	80	79	78	81	80	81	79	80	81

Выход бензина на Al(7,5)↔HKS достигает 15,6% при 500⁰C. Концентрация гидроксокомплекса 7,5 ммоль Al³⁺/г глины оказалось оптимальной в крекинге мазута. На эту же концентрацию Al³⁺ в гидроксокомплексе приходится наибольшее количество светлых продуктов (37,7-38,6%).

Обработка Павлодарского каолинита гидроксокомплексом алюминия, (5,0 ммоль Al³⁺/г каолинита) приводит к некоторому к росту удельной поверхности с 10,9 до 13,1 см³/г и двукратному увеличению объема пор (от 0,136 до 0,284 см²/г), расширению области мезопор (2,0-8,0 нм) по сравнению с немодифицированной H-формой. По данным РФА кристаллическая структура модифицированной глины даже после прокаливания при 550⁰C практически не претерпевает изменений [9]. Возможно, что эффект введения гидроксокатионов алюминия в глину приводит к поверхностной адсорбции гидроксокатионов и последующему дополнительному формированию кислотных поверхностных центров и увеличению активности катализатора.

На примере Павлодарского каолинита (НКП) была сравнена (таблица 5) активность цеолитсодержащего НКП+НУ и бесцеолитного модифицированного Al(5,0)НКП катализаторов, а также влияние введения добавки хром (0,15%).

Таблица 5- Выход продуктов крекинга мазута (М-100) на Al(5,0)↔НКП и НКП+НУ-катализаторах

Катализатор	Al(5,0)НКП			НКП+НУ			НКП+НУ+015%Cr		
	450	500	550	450	500	550	450	500	550
T ⁰ C	450	500	550	450	500	550	450	500	550
Газ	1,9	3,6	3,8	18,9	21,1	25,1	19,0	24,3	21,0
Бензин	9,0	10,7	9,6	6,3	10,1	8,6	6,7	10,0	11,3
Кокс	5,0	5,9	5,0	7,0	7,4	6,6	7,2	7,3	7,4
Легкий газойль	32,6	34,1	34,4	30,2	31,0	26,6	30,3	28,8	30,2
Остаток (350 ⁰ C)	49,4	43,7	44,0	35,3	28,3	30,6	34,7	27,2	26,8
Потери	2,1	2,0	2,2	2,3	2,1	2,2	2,1	2,4	2,3
Конверсия	39,5	54,3	52,8	62,4	69,6	67,2	63,2	70,4	66,5
Сумма светлых продуктов	41,6	44,8	44,0	36,5	41,1	35,2	37,0	38,8	38,1
Октановое число	80	79	78	81	81	78	80	80	80

Выход бензина и светлых продуктов крекинга мазута на модифицированном бесцеолитном контакте Al(5,0)НКП выше, чем на цеолитсодержащем композите НКП+НУ. Так, при 500⁰С выход бензина 10,7%, а легкого газойля 34,1%, а на НКП+НУ 10,1 и 31,0%, соответственно. Дополнительное введение хрома мало влияет на активность композитного цеолитсодержащего катализатора. Небольшой рост выходов бензина (на 2,7%) и легкого газойля (на 3,6%) наблюдается при крекинге мазута на этом катализаторе при 550⁰С.

Подобное поведение бесцеолитного катализатора на основе модифицированного гидроксокомплексами алюминия каолинита, вероятно, свидетельствует о прошедших изменениях в текстуре и кислотности композита. По нашему мнению, явно влияние кислотности катализаторов проявляется при использовании столбчатой монтмориллонитовой глины (рисунок 1).

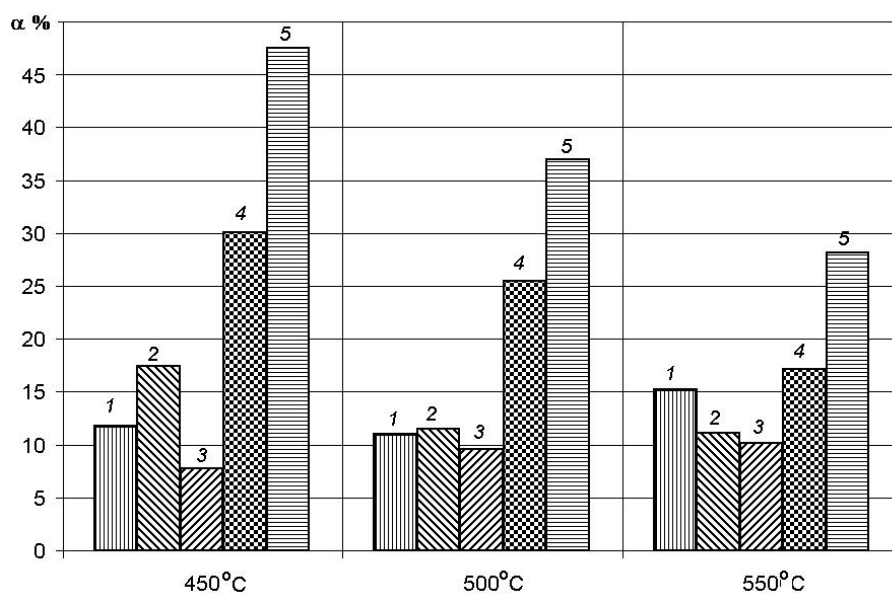


Рисунок 1- Выход основных продуктов крекинга мазута на Al(5.0)NaHMM при 450, 500 и 550⁰С.
1-газ, 2-бензин, 3-кокс, 4-легкий газойль, 5-сумма светлых продуктов

По сравнению с каолиновыми контактами по выходу бензина и светлых продуктов Al(7,5)NaHMM превосходит каолиновые образцы. Выход бензина при 450⁰С составляет 17,4%, легкого газойля- 30,1%, а сумма светлых продуктов 47,5%. Как было показано ранее проведенными исследованиями [10], максимальная кислотность пилларированного алюминием монтмориллонита составляет 407,7 мкмоль NH₃/г, а у каолиновых глин лишь 138 мкмоль NH₃/г. По уменьшению выходов светлых продуктов (бензин +легкий газойль) изученные катализаторы располагаются в ряд: Al(5,0)NaHMM (47,5% при 450⁰)> Al(5,0)НКП (44,8% при 500⁰)> Al(2,5)НКЕ (41,5% при 500⁰)> Al(7,5)НКС (38,5% при 450⁰). Интересно сопоставить активности синтезированных нами катализаторов с известными в литературе с использованием глин. Согласно данным [15] на композитном катализаторе из неактивированной Павлодарской глины и 25% Чанканайского активированного клиноптилолита, используемого в качестве цеолитной составляющей контакта, и на 100% активированном клиноптилолите выход бензина из мазута ПНХЗ не превышает 5% даже в присутствии воздуха.

Возможно, что появление активности у модифицированных гидроксокомплексами алюминия каолинитов связано как с присутствием в составе глины монтмориллонита, так и с внедрением частиц алюминия в мало расширяющееся межслоевое пространство глин, как в случае слюдяных глин [16].

Таким образом, катализаторы на основе столбчатых монтмориллонитов и модифицированных гидроксокомплексами алюминия каолинитов можно успешно использовать в крекинге такого углеводородного сырья, как мазут с получением 10-17% бензина, 23-34% легкого газойля, что представляет безусловный практический интерес.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Нefeldов Б.К. Углубленная переработка нефтяных остатков как стратегическое направление развития нефтеперерабатывающей промышленности России в 2010-2020 гг. //Катализ в промышленности 2010. №4. С. 39-50.
- 2 Пармон В.Н, Носков А.С. Отечественные катализаторы и новые ресурсосберегающие каталитические процессы в современной России. // Катализ в промышленности. 2001. №1. С. 6-16.
- 3 Каминский Э.Ф, Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты.-М.: Техника, 2001. 384 с.
- 4 Клапцов В.Ф, Нefeldов Б.К, Маслова А.А. и др. Влияние содержания цеолита и природы матрицы на свойства катализаторов крекинга. //Химия и технология топлив и масел. 1986. №3. С.3-5.
- 5 Цисун Е.Л, Коновальщиков О.Д, Савин Е.М, и др. Каолиновые глины- связующие формованных цеолитсодержащих адсорбентов. //Химия и технология топлив и масел. 1991. №2. С.12-13.
- 6 Доронин В.П, Сорокина Т.П. Научные основы разработки промышленных катализаторов крекинга. //Нефтепереработка и нефтехимия. 2000. №11. С. 22-25.
- 7 Gil A., Yandia L.M. Recent Advances in the synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays //Catal. Rev. Sci Eng 2000. V.42. P. 145-212.
- 8 Figueras F. Pillared Clays as Catalysts. //Catal. Rev. Sci Eng 1998. V.30. P. 457-499.
- 9 Закарина Н.А, Волкова Л.Д, Акурпекова А.К и др. Изомеризация n-гексана на Pt-, Pd- и Ni-катализаторах, нанесенных на столбчатый монтмориллонит. //Нефтехимия. 2008. Т. 48. №3. С. 187-193.
- 10 ОСТ38.01176-79 Катализаторы крекинга шариковые,-1979-01-01.-М.: Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР: Изд-во стандартов. 1979.
- 11 Колесников С.И, Колесников И.М. //Нефтепереработка и нефтехимия. 1996. №6. С.30.
- 12 Тарасевич Ю.И, Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев.: Наукова думка,1975. 352 с.
- 13 Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев.: Наукова думка,1988. 248 с.
- 14 Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев.: Наукова думка,1981. 208 с.
- 15 Заманбекова А.Т, Нургалиев Ж.А, Ибрашева Р.Х, Сулейменов М.А. Оптимизация способа активации катализаторов из природных алюмосиликатов, используемых в крекинге мазута Павлодарского нефтехимического завода. //Вестник НАН РК. 2003. №6. С. 30-36.
- 16 Hoshimoto K. Toukai N. Non expanding mica incorporating alumina in the interlayer regions: a new preparation technique of fine particles of alumina. //J Mol. Cat. A. Chemical, 1999. V.138. P. 56-66.

REFERENCES

- 1 Nefedov B.K. Kataliz v promyshlennosti. **2010**. 4. 39-50.
- 2 Parmon V.N, Noskov A.S. Kataliz v promyshlennosti. **2001**. 1. 6-16.
- 3 Kaminskij Je.F, Havkin V.A. Glubokaja pererabotka nefi: tehnologicheskij i jekologicheskij aspekty.-M.: Tehnika, **2001**. 384.
- 4 Klapcov V.F, Nefedov B.K, Maslova A.A. i dr. Himija i tehnologija topliv i masel. **1986**. 3-5.
- 5 Cisun E.L, Konoval'shhikov O.D, Savin E.M, i dr. Himija i tehnologija topliv i masel. **1991**. 2. 12-13.
- 6 Doronin V.P, Sorokina T.P. Neftepererabotka i neftehimija. **2000**. 11 22-25.
- 7 Gil A., Yandia L.M. Catal. Rev. Sci Eng **2000**. 42. 145-212.
- 8 Figueras F. Catal. Rev. Sci Eng **1998**. 30. 457-499.
- 9 Zakarina N.A, Volkova L.D, Akurpekova A.K i dr. Neftehimija. **2008**. 48. 3. 187-193.
- 10 OST38.01176-79 Katalizatory krekinga sharikovye,-1979-01-01.-M.: Ministerstvo neftepererabatyvajushhej i neftehimicheskoy promyshlennosti SSSR: Izd-vo standartov, 1979.
- 11 Kolesnikov S.I, Kolesnikov I.M. Neftepererabotka i neftehimija. **1996**. 6. 30.
- 12 Tarasevich Ju.I, Ovcharenko F.D. Adsorbciya na glinistyh mineralah. Kiev: Naukova dumka, **1975**. 352.
- 13 Tarasevich Ju.I. Stroenie i himija poverhnosti sloistyh silikatov. Kiev.: Naukova dumka, **1988**. 248.
- 14 Tarasevich Ju.I. Prirodnye sorbenty v processah ochistki vody. Kiev.: Naukova dumka, **1981**. 208.
- 15 Zamanbekova A.T, Nurgaliev Zh.A, Ibrasheva R.H, Sulejmenov M.A. Vestnik NAN RK. **2003**. 6. 30-36.
- 16 Hoshimoto K. Toukai N. J Mol. Cat. A. Chemical, **1999**. 138. 56-66.

Резюме

Закарина Н.А., Волкова Л.Д.

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

МАЗУТ КРЕКИНГІНДЕ ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН КАОЛИНИТТЕР МЕН МОНТМОРИЛЛОНИТТЕР

Павлодар мұнайхимия зауыдының М-100 маркалы мазутының крекингінде алюминий гидрокомплекстерімен белсендердірілген монмориллонит және каолинит саз балшықтары негізіндегі цеолитқұрамды және цеолитсіз катализаторлардың белсенділігі анықталды. Бензиннің (17,4%) және жеңіл газойлдың (30,1%) тиімді шығымдарын алу, қышқылдығының максималды қосындысына байланысты цеолитсіз Al(7,5)NaНММ-катализаторында жүзеге асырылатыны көрсетілді.

Тірек сөздер: мазут крекингі, монтмориллониттер, каолиниттер, бензин, жеңіл газойль, бағыналы саз балшықтар.

Summary

Zakarina N.A., Volkova L.D.

CRACKING OF BLACK OIL OVER MODIFIED MONTMORILONITES AND KAOLINITES

The activity of zeolitefree and zeolitecontaining catalysts on the basis of activated by aluminium hydrocomplexes of montmorillonites and kaolinites clays in cracking of black oil (M-100) of the Pavlodar petrochemical plant was determined. It was shown that the optimal yields of gasoline is equal to 17,4% and light gasoil is equal to 30,1% over zeolitefree Al(7,5) NaHMM- catalyst were obtained, that correlates with maximal total acidity of contact.

Keywords: cracking of black oil, montmorillonites, kaolinites, gasoline, light gasoil, pillared clays.

Н.Е.БЕКТУРГАНОВА¹, А.А.ШАРИПОВА²,
С.Б.АЙДАРОВА², К.Б. МУСАБЕКОВ³, А.К.ТОЛЕНДИНА¹

(¹Кафедра прикладной химии ИВТиУР КазНТУ им.К.И.Сатпаева, Алматы;

²Международный институт послевузовского образования “Excellence PolyTech”
Казахского национального технического университета имени К.И.Сатпаева, Алматы;

³Казахский национальный университет им.аль-Фараби, Алматы)

ВЛИЯНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ВОДНУЮ ЭРОЗИЮ ПОЧВЫ

Аннотация

С целью повышения противоэрозионной стойкости почвы Кызылординской области (Казахстан) против водной эрозии проведено комплексное исследование (состояния макромолекул в водном растворе, флокулирующее и структурирующее /закрепляющее/ действие) водорастворимых катионных полиэлектролитов полидиметилдиаллиламмоний хлорида и полиэтиленimina на образцах данной почвы. Установлена достаточно хорошая структурирующая способность полиэлектролитов с увеличением концентрации и времени их воздействия на почву.

Ключевые слова: почва, структурообразование, полиэлектролит, флокуляция, водная эрозия.

Кілт сөздер: топырақ, құрылым тұзу, полиэлектролит, флокуляция, су эрозиясы.

Keywords: soil, structureformation, polyelectrolyte, flocculation, water erosion.

Почва – самый поверхностный слой суши земного шара, возникший в результате изменения горных пород под воздействием живых и мертвых организмов (растительности, животных, микроорганизмов), солнечного тепла и атмосферных осадков. Почва представляет собой совершенно особое природное образование, обладающее только ей присущим строением, составом и свойствами [1-3]. Важнейшим свойством почвы является ее плодородие - способность обеспечивать рост и развитие растений. Плодородность почвы обеспечивается достаточным количеством питательных веществ и запасом воды, необходимым для питания растений. Именно своим плодородием почва, как природное тело, отличается от всех других природных тел (например, от бесплодной горной породы), которые не способны обеспечить потребность растений в одновременном и совместном наличии двух факторов их существования – воды и минеральных веществ

Почва – важнейший компонент всех наземных биоценозов и биосферы Земли в целом. Через почвенный покров Земли идут многочисленные экологические связи всех живущих на земле и в земле организмов с литосферой, гидросферой и атмосферой. Располагаясь на границе соприкосновения и взаимодействия литосферы, атмосферы и гидросферы она выполняет глобальные функции: регулирование химического состава атмосферы и гидросферы; регулирование биосферных процессов; аккумуляция активного органического вещества и т.д.

Хорошо известно, что почвенный покров Земли является важнейшим компонентом экологических систем биосферы планеты. Если это звено будет разрушено на больших площадях, то общий механизм биосферы будет глубоко и необратимо нарушен, вплоть до катастрофических последствий. Без почвенно-экологических систем и без воспроизводства биомассы биосфера как система не может существовать. Сохранение почвенного покрова и повышение плодородия почв является одним из важнейших условий увеличения продуктивности земледелия, пастбищного хозяйства и лесоводства.

Современное состояние почвенного покрова определяется в первую очередь деятельностью человеческого общества. К особо опасным последствиям отрицательного воздействия человека на почву следует отнести эрозию почвы, загрязнение химическими веществами, засоление, дегумификацию вплоть до полной потери плодородия, а также прямое уничтожение и занятие почв под сооружения, постройки, водохранилища и т.д [4-11].

Не менее важной проблемой представляется задача закрепления почв, несущих радионуклиды и ТМ для предотвращения дальнейшего их перемещения. Особое значение в их миграции имеют ветер и вода. Как известно, ТМ и радиоактивные изотопы хорошо сорбируются почвой и перемещаются вместе с ней, в результате чего при дефляции и смыве почв происходит их перераспределение. Развитие эрозии почв на загрязненной территории может вызывать образование новых очагов радиоактивности в местах аккумуляции смытой или сдутой почвы с повышенным содержанием загрязнителей, что еще более усугубляет проблему охраны окружающей среды. Поэтому разработка эффективных структурообразователей - закрепителей почвенного покрова является актуальной проблемой в сфере охраны окружающей среды.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования использована почва Азгирского полигона. Почвенный покров данной территории представлен бурыми и солонцовыми почвами. Для профиля бурых почв характерны ясная дифференциация на генетические горизонты: гумусовый, карбонатный и солевой. Вследствие образования комплексов с солонцами, солончаками и такырами, бурые почвы характеризуются отсутствием в своем составе гумуса и сильной засоленностью. Мощность почвенного слоя на описываемой площади весьма незначительна (2-10 см).

В качестве структурообразователей использованы следующие катионные полиэлектролиты: полидиметиаллиламмоний хлорид $[-C_8H_{16}NCl-]_n$ с $M_n = 5 \cdot 10^6$ ("Carbokam" Russia) и полиэтиленимин $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$ с $M_n = 1 \cdot 10^6$ ("Carbokam" Russia).

Оценка конформационного состояния макромолекул полиэлектролитов в водных растворах проводилась вискозиметрическим методом. Вязкость растворов изучали с помощью вискозиметра Уббелюде с временем истечения растворителя (воды) 58,1 сек. Измерения выполняли при температуре $22 \pm 0,1^\circ C$ [12].

Измерения пластической прочности проводили на коническом пластометре Ребиндера [12]. Расчет пластической прочности производился по формуле:

$$P_m = K_a (F / h_m^2) \quad (1)$$

K_a - постоянная, зависящая от при вершине конуса,

$$K_a = 1 / P \cos^2 a / 2 \operatorname{ctg} a / 2 \quad (2)$$

F – число граммов груза, снятых с противовеса конуса, г; h_m^2 – величина погружения, дл.

Для изучения водной эрозии почвы был использован малый эрозионный лоток В.Б.Гуссака, представляющий собой открытый лоток щельного типа с параболическим дном в рабочей части, снабженный успокоителем и винтами для строго горизонтального установления лотка [1].

Выбор такого лотка обусловлен тем, что этот прибор позволяет точно зафиксировать момент окончания опыта. Образцы исследуемой почвы помещали в рабочую камеру, предварительно закрытую заглушкой у выходной части прибора. Для придания образцу формы, способной сохраняться после удаления заглушки, почву увлажняли известным количеством раствора полиэлектролита или поликомплекса, обеспечивающим связность образца. Перед увлажнением на поверхность образца помещали желобок из фильтровальной бумаги, который покрывал всю поверхность образца почвы в рабочей камере. Затем пипеткой тонкой струйкой вливали измеренный объем раствора полиэлектролита (или поликомплекса) на желобок. Когда образец полностью смачивался, фильтровальную бумагу и заглушку удаляли.

Величину противозерозионной стойкости образца почвы определяли количеством воды, необходимой для смыва образца почвы объемом 160 см^3 при секундном расходе 13 мл/с.

$$Q = T * q \quad (4)$$

Q – количество воды, необходимое для смыва образца почвы, л; T – длительность опыта, мин.; q – удельный расход воды, л.

Все опыты проводились при трехкратном повторении и рассчитывали среднее их этих трех измерений.

Результаты и их обсуждение

Флокулирующее и структурообразующее действия водорастворимых полиэлектролитов и их поликомплексов в значительной степени зависят от состояния макромолекул в растворе – в развернутом состоянии (в разбавленных растворах) макромолекулы, имея значительные гидродинамические размеры, склонны к взаимодействию с большим количеством частиц дисперсной фазы [13-14]. Это приводит к агрегации частиц друг с другом, выражающейся в ускоренной седиментации таких агрегатов (если плотность частиц дисперсной фазы выше плотности дисперсионной среды). Иначе этот процесс называется флокуляцией.

Флокуляция полиэлектролитами зависит от состояния ионизации и концентрации макромолекул, заряда поверхности частиц дисперсной фазы.

При высоких концентрациях макромолекулы, сворачиваясь, образуют компактные глобулы. Такие макромолекулы при адсорбции на поверхности частиц дисперсной фазы образуют плотные слои, обладающие структурно-механическими свойствами, поэтому, стабилизирующие дисперсную систему [14-15].

Таким образом, научно-обоснованный подход к выбору водорастворимых полиэлектролитов для флокуляции частиц из разбавленных суспензий и структурирования в концентрированных суспензиях, в принципе, должен состоять в предварительном изучении свойств таких полимеров в разбавленных и концентрированных водных растворах.

В связи с этим в настоящей работе изучению действия водорастворимых полиэлектролитов на указанные суспензии предшествовало исследование этих полимеров в водных растворах.

На рис.1 представлены концентрационные зависимости приведенной вязкости ($\eta_{пр}$) водных растворов ПДМДААХ и ПЭИ.

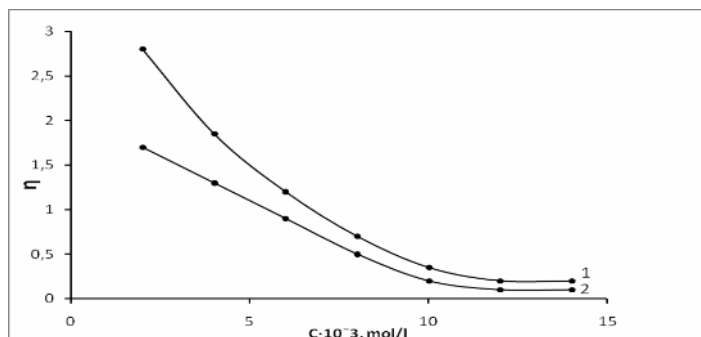


Рисунок 1 – Концентрационная зависимость приведенной вязкости водных растворов ПДМДААХ (1) и ПЭИ (2).

Эти данные свидетельствуют о типичном полиэлектролитном характере этих полимеров: с разбавлением раствора значения приведенной вязкости растут [14]. Это явление полиэлектролитного набухания.

В соответствии с основополагающими принципами физико–химической механики и современной теории устойчивости дисперсных систем (теории ДЛФО) структурообразование в дисперсиях определяется потенциальной кривой взаимодействия частиц дисперсной фазы (ДФ). В частности, коагуляционное структурообразование в дисперсиях осуществляется при концентрациях ДФ, превышающих т.н. критическую концентрацию структурообразования, величина которой определяется природой частиц ДФ, дисперсионной средой, температурой, ионной силой среды и наличием низко и высокомолекулярных поверхностно-активных веществ. Хорошо известно, что коагуляционное структурообразование осуществляется в результате взаимодействия частиц ДФ на вторичном (дальнем) энергетическом минимуме потенциальной кривой взаимодействия частиц. Макромолекулы ВРП, адсорбируясь на поверхности частиц ДФ,

могут существенно изменять потенциальную кривую их взаимодействия, способствуя (при малых концентрациях) их взаимному сцеплению (флокуляция) или, наоборот, предотвращая (при больших концентрациях) агрегацию частиц ДФ (коллоидная защита). Наиболее четко эти явления проявляются при взаимодействии макромолекул ВРП с частицами ДФ в разбавленных гидродисперсиях.

В связи с этим в настоящей работе представилось интересным изучить влияние полиэлектролитов на устойчивость разбавленных гидродисперсий почвы.

Проведенные исследования по взаимодействию отдельных полиэлектролитов с почвой показали, что катионные полимеры-полиэтиленимин и полидиметилдиаллиламмонийхлорид с молекулярными массами $1 \cdot 10^6$ и $5 \cdot 10^6$, соответственно, обладают улучшенной структурообразующей способностью в слабокислой и слабощелочной средах [15]. Это может быть связано с тем, что частицы почвы заряжены отрицательно, поэтому катионные полиэлектролиты лучше связывают их во флокуляционные структуры. Также было показано, что наилучшим структурообразователем почвы является ПДМДААХ. Это подтверждает тот факт, что в образовании флокуляционных структур большую роль играет заряд, молекулярная масса и конформация макромолекул полиэлектролита. Формирование коллоидного полиэлектролитного комплекса (КПЭК), образующегося при взаимодействии макромолекул ПЭИ и основным компонентом регулирующим заряд частиц почвы - силанольной группой кремнезема (SiO_2) в зависимости от рН среды показало, что КПЭК существует в ограниченном интервале $2,5 < \text{pH} < 10$. Он не образуется в сильно щелочных средах из-за уменьшения степени протонирования слабого полиоснования ПЭИ и в сильно кислых средах из-за подавления силанольных групп. В настоящей работе исследовали флокулы КПЭК в системе золь SiO_2 – ПЭИ, полученные при ионной силе $I = 5 \cdot 10^{-3}$ КС1 и рН 3. При этих условиях практически все звенья ПЭИ протонированы, и в системе образуются КПЭК характеристического состава $\varphi_{\text{хар.}}$, выраженного в терминах отношения количества поверхностных силанольных групп к количеству звеньев полимера, включенных в частицы КПЭК, $\varphi = [\text{SiOH}]/[\text{ПЭИ}]$.

Из данных о подвижности спиновых меток, ковалентно связанных с цепями ПЭИ в КПЭК [16-18], следует, что при рН 3 не более 30% звеньев поликатиона образуют солевые связи с группами – SiOH на поверхности частиц золя SiO_2 . Остальные звенья располагаются в петлях и хвостах.

При такой адсорбции поликатионов на поверхности отрицательно заряженных частиц золя SiO_2 , имеющих при рН 3 ζ - потенциал, равный -40 мВ, с поликатионами ПЭИ образуются флокулы, ζ -потенциал которых равен $+20$ мВ. Заряд флокул КПЭК обусловлен зарядом звеньев полиамина, включенных в петли и хвосты. Величина ζ , рассчитанная из электрофоретической подвижности флокул, является эффективной, так как понятие ζ - потенциала для заряженной частицы требует определения границы, на которой распределяется заряд частицы.

Флокулы КПЭК представляют собой частицы новой коллоидной фазы, включающей как полимер, так золь. При составе реакционной смеси, совпадающем с $\varphi_{\text{хар.}}$, весь золь и весь полимер оказываются в составе КПЭК и отсутствуют в равновесной жидкости – дисперсионной среде.

Процедура получения нерастворимого КПЭК характеристического состава сводится к прямому смешению соответствующих количеств золя SiO_2 и раствора ПЭИ. Внешне процесс флокуляции проявляется в однородном постепенном помутнении смеси двух изначально прозрачных растворов после смешения. Через несколько минут появляется четкая граница между верхним прозрачным слоем и нижним мутным. При этом весь введенный в реакцию золь SiO_2 и весь ПЭИ оказываются в нижнем мутном слое, т.е. включены во флокулы [16].

Структурообразование в концентрированных суспензиях почвы отличается от флокуляции частиц в разбавленных суспензиях прежде всего изменением условий взаимодействия макромолекул с частицами дисперсной фазы. В этом случае из-за высокой концентрации частиц дисперсной фазы и малого расстояния между частицами создаются условия, благоприятствующие взаимодействию макромолекул с большим количеством частиц, образованию, при сравнительно низких концентрациях полимера, надмолекулярных образований между частицами. В процессе высушивания эти надмолекулярные образования, уплотняясь, «склеивают» частицы дисперсной фазы.

Таким образом, структура воздушно-сухой почвенной суспензии «закладывается» в процессе структурообразования в концентрированной водной суспензии почвы. Поэтому в настоящей работе подбор водорастворимых полиэлектролитов для усиления противоэрозионной устойчивости почвы осуществлялось, предварительно изучая особенности структурообразования в этих системах.

Изучение кинетики процесса показало, что при малых t происходит некоторый рост значений пластической прочности. Это свидетельствует о структурировании дисперсной системы полимерами и их интерполимерными комплексами. Увеличение времени высушивания приводит к стабилизации дисперсной системы, т.е. выходу кривых $P_m = f(t)$ на плато (рис.2).

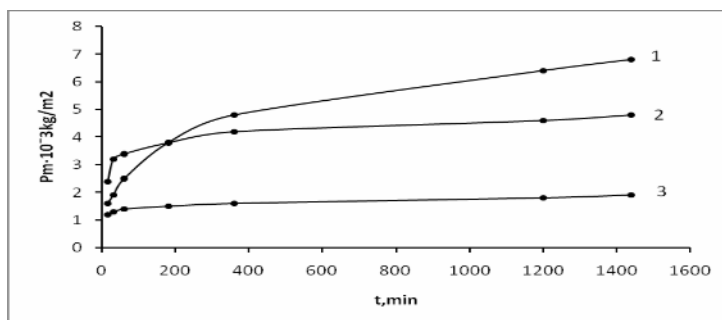


Рисунок 2 – Кинетика изменения пластической прочности суспензии почвы, структурированных 1-ПДМДААХ, 2-ПЭИ и 3-H₂O. Исходная концентрация полиэлектролитов 0,1 %

Такое поведение системы характерно для коагуляционных структур. Это явление объясняется конформационными изменениями макромолекул в адсорбционных слоях. Макромолекулы водорастворимых полиэлектролитов, адсорбируясь на нескольких частицах почвы, образуют между ними полимерные « мостики », что выражается в усилении структурообразования почвы.

Своеобразным показателем прочности почвенной структуры является агрегативная устойчивость дисперсной системы почв к разрушающему действию воды. Вододерживающая способность почвы – один из важнейших факторов противоэрозионной стойкости почвы. Высокая противоэрозионная стойкость ассоциируется с ее высокой структурностью. Однако в некоторых случаях прочность структуры почвы в воде не обеспечивает высокую противоэрозионную стойкость. Противоэрозионные мероприятия при водной эрозии должны быть экономически целесообразными и легко реализуемы. С этих позиции одним из решений проблемы водной эрозии почв может быть использование водорастворимых полиэлектролитов способных предотвращать водную эрозию.

Противоэрозионная стойкость почвы при водной эрозии определяется количеством воды, достаточной для смыва образца почвы. Чем оно больше, тем большей устойчивостью обладает данная дисперсная система.

Увеличение количества воды, необходимой для смыва почвенных образцов при водной эрозии (рис.3) подтверждает представление о том, что полидиметилдиаамиламмоний хлорид и полиэтиленимин способны не только адсорбироваться на поверхностях частиц почвы, но и формировать новообразования, которые локализуются в самой структуре, а также связывать агрегируемые частицы своими гибкими цепочками макромолекул.

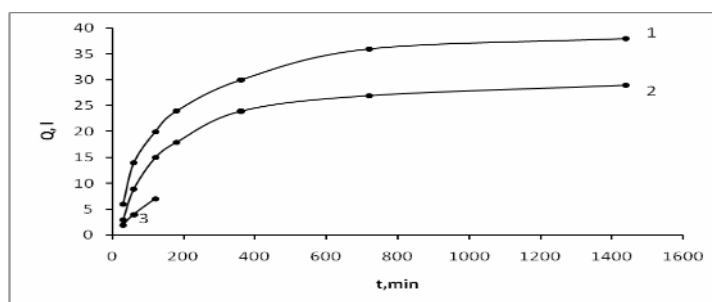


Рисунок 3 – Водоудерживающая способность суспензии почв, обработанных 1-ПДМДААХ; 2- -ПЭИ; 3-H₂O.

Анализ результатов показал, что обработка почвы ПДМДААХ и ПЭИ приводит к образованию более прочных агрегатов, способных выдерживать действие большого количества размывающей воды. Так как большинство тонкоизмельченных почв несет отрицательный заряд, то действие полиэлектролитов катионной природы объясняется сильным электростатическим взаимодействием между группой активных элементов поликатионита и отрицательно заряженным скелетом почвы. Кроме того, поверхность почвы является местом, где инициируется процесс возникновения зародышей новой полимерной фазы. При этом, полимерные образования, выделившиеся в контактной зоне между частицами, срastaются, образуя полимерно-почвенную структуру повышенной прочности.

Таким образом, анализ полученных результатов указывает на структурирование почвы при ее обработке водорастворимыми полиэлектролитами за счет электростатического взаимодействия отрицательного скелета почвы и положительной структурой катионных полиэлектролитов, а также формированием полимерных новообразований, которые, в свою очередь, повышают противоэрозионную устойчивость минеральной дисперсий.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Кузнецов М.С., Глазунов Г.П. Эрозия и охрана почв. Москва. 1996.189с.
- 2 Var der Salm Coroline. Water, Air and Soil Pollut. №1-4. 2001. P.217-243.
- 3 Iwashma N., Masunaga T., Fujimaki R., Toyota A., I.Tayasu, Hiura T. and Kaneko N. Soil Science and Plant Nutrition 58. 2012. P.783—792.
- 4 Juan C. García-Prieto, Juan M. Cachaza , Patricia Pérez-Galende & Manuel G. Roig. Chemistry and Ecology Vol. 28. №6. 2012. P.545–560.
- 5 Zhong Z.K., Makeschin F. Soil Sci. 166. 2003. P.291–299.
- 6 Scott D.A., Messina M.G. Am. Midl. Nat. 163. 2010. P.197–211.
- 7 Андропова Т.В. Актуальные проблемы современной онкологии. №11. 2004. с.3-5.
- 8 Ed-Haun Chang, Ren-Shih Chung and Yuong-How Tsai. Soil Science and Plant Nutrition. 53. 2007. P. 132–140.
- 9 Moyano A., García-Sánchez P., Mayorg H.M. J. Environ. Monit. №11. 2009. P.498–502.
- 10 Nearing M.A., Lane L.J., Alberts E.E. and Laflen J.M. Soil Science Society of America Journal 54. 1990.
- 11 Sheehan C., Kirwan L., Connolly J., Bolger T. Soil Biol. Biochem. 38. 2006. P.2629–2636.
- 12 Корниенко Т.С., Гаршина С.И., Мастюкова Т.В. и др. Лабораторные работы по коллоидной химии. Воронеж. 2001.
- 13 Yasushi Maeda, Noriaki Tsukida, Hiromi Kitano, Takahiko Terada, Junpei Yamanaka. J. Phys. Chem. 1993. 97 (51). P.13903-13906.
- 14 Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. Киев.1984. 342с.
- 15 Ermakova L.N., Alexsandrova T.A., Kasaikin V.A., Nuss P.V., etc. Polymer Sci. V.27A. № 9. 1985. P.1845-1851.
- 16 Бектурганова Н.Е., Айдарова С.Б., Мусабеков К.Б. Коллоидно-химические свойства полимер-минеральных дисперсий. Алматы. 2010. 192с.
- 17 Ayler R. Chemistry of silica. Moscow, Russia. Part.2. 1982.543p.
- 18 Бектурганова Н.Е., Тусупбаев Н.К., Айдарова С.Б., Мусабеков К.Б., Брит Салбу. Патент РК №41895 (2002).

REFERENCES

- 1 Kuznetsov M.C. and Glazunov G.P. Erosion and protection of soil. Moscow, Russia. 1996. 189p. (in Russ.).
- 2 Var der Salm Coroline. Water, Air and Soil Pollut. №1-4. 2001. P.217-243. (in Eng.).
- 3 Iwashma N., Masunaga T., Fujimaki R., Toyota A., I.Tayasu, Hiura T. and Kaneko N. Soil Science and Plant Nutrition 58. 2012. P.783—792. (in Eng.).
- 4 Juan C. García-Prieto, Juan M. Cachaza , Patricia Pérez-Galende & Manuel G. Roig. Chemistry and Ecology Vol. 28. №6. 2012. P.545–560. (in Eng.).
- 5 Zhong Z.K., Makeschin F. Soil Sci. 166. 2003. P.291–299. (in Eng.).
- 6 Scott D.A., Messina M.G. Am. Midl. Nat. 163. 2010. P.197–211. (in Eng.).
- 7 Andropova T.V. Actual problems of modern oncology. №11. 2004. P.3-5. (in Russ.).
- 8 Ed-Haun Chang, Ren-Shih Chung and Yuong-How Tsai. Soil Science and Plant Nutrition. 53. 2007. P. 132–140. (in Eng.).
- 9 Moyano A., García-Sánchez P., Mayorg H.M. J. Environ. Monit. №11. 2009. P.498–502. (in Eng.).
- 10 Nearing M.A., Lane L.J., Alberts E.E. and Laflen J.M. Soil Science Society of America Journal 54. 1990. (in Eng.).
- 11 Sheehan C., Kirwan L., Connolly J., Bolger T. Soil Biol. Biochem. 38. 2006. P.2629–2636. (in Eng.).
- 12 Kornienko T.S., Garshina S.I., Mastjukova T.V. and etc. Laboratory Workshop in colloid chemistry studies. Voronezh State. Technol. Voronezh, 2001. (in Russ.).
- 13 Yasushi Maeda, Noriaki Tsukida, Hiromi Kitano, Takahiko Terada, Junpei Yamanaka. J. Phys. Chem. 1993. 97 (51). P.13903-13906. (in Eng.).
- 14 Lipatov Yu.S. Colloid chemistry of polymers. Kiev, Ukraine.1984. 342p. (in Russ.).

15 Ermakova L.N., Aleksandrova T.A., Kasaikin V.A., Nuss P.V., etc. Polymer Sci. V.27A. № 9. 1985. P.1845-1851. (in Russ.).

16 Bekturganova N.E., Aidarova S.B. and Musabekov K.B. Colloid-chemical properties of polymer-mineral dispersions. Almaty, Kazakhstan. 2010. 192p. (in Russ.).

17 Aylar R. Chemistry of silica. Moscow, Russia. Part.2. 1982.543p. (in Eng.).

18 Bekturganova N.E., Tussupbaev N.K., Aidarova S.B., Musabekov K.B. and Salbu B. RK Patent №41895 (2002). (in Russ.).

Резюме

Н.Е.Бектұрғанова¹, А.Шарипова², С.Айдарова², К.Мусабеков³, А.Толендина¹

¹Қ.И. Сәтпаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті, жоғары технологиялар және тұрақты даму институты, қолданбалы химия кафедрасы, Алматы;

²Қ.И. Сәтпаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті, жоғарғы оқу орнынан кейінгі халықаралық институт “Excellence PolyTech”, Алматы;

³әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы)

СУДА ЕРИТІН ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТТЕРДІҢ ТОПЫРАҚТЫҢ СУ ЭРОЗИЯСЫНА ӘСЕРІ

Қызылорда облысының Қазақстан топырағының эрозияға қарсы тұрақтылығын ұлғайту үшін суда еритін полиэлектролиттер: полидиметилдиаллиламмоний хлорид пен полиэтилениминнің кешенді түрде (макромолекулалардың судағы күйі, флокуляциялық және құрылымтүзгіш қасиеттері) әсері зерттелді. Полиэлектролиттердің концентрациясы мен әсер ететін уақыты өскен сайын олардың құрылымтүзгіш қасиеті артатыны белгілі болды.

Кілт сөздер: топырақ, құрылым түзу, полиэлектролит, флокуляция, су эрозиясы.

Резюме

N. Bekturganova¹, A. Sharipova², S. Aidarova², K. Musabekov³, A. Tolendina¹

¹Department of Applied Chemistry of Kazakh National Technical University after K. Satpaev, Almaty, Kazakhstan;

²International Postgraduate Institute “Excellence PolyTech” of Kazakh National Technical University after K. Satpaev, Almaty, Kazakhstan; ³al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan)

THE INFLUENCE OF WATER-SOLUBLE POLYELECTROLYTES ON AQUEOUS EROSION OF SOIL

In order to increase of antierosion firmness of the soil of Kyzylordinsky area (Kazakhstan) against a water erosion a complex research (macromolecules behavior in water solution, flocculating and structuring /fixing/ feature) of water-soluble cationic polyelectrolytes polydimethyldiallyl ammonium chloride and polyethyleneimine on soil samples is carried out. Rather good structuring ability of polyelectrolytes is established with increasing concentration and time of their influence on soil.

Keywords: soil, structureformation, polyelectrolyte, flocculation, water erosion.

УДК 541.49

СЕЙЛХАНОВА Г.А., ИМАНГАЛИЕВА А.Н., УСИПБЕКОВА Е.Ж.

(Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы)

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ИОНАМИ ХРОМА(VI)

Проведено физико-химическое исследование процессов комплексообразования ионов хрома(VI) с полиэтиленгликолем. Определены состав и константа устойчивости полиэтиленгликолевого комплекса хрома. Установлено влияние ионной силы раствора и температуры на образование ПЭГ-Сг⁶⁺. Рассчитанные значения Δ_rG , Δ_rS , Δ_rH исследуемого процесса указывают на их термодинамическую разрешенность в направлении образования комплекса, формирование которого сопровождается выделением теплоты.

Ключевые слова: полиэтиленгликоль, полимерметаллический комплекс, константа устойчивости, термодинамические характеристики.

Түйін сөздер: полиэтиленгликоль, полимерметалл комплексі, тұрақты константа, термодинамикалық сипаттамалар.

Keywords : polyethyleneglycol, polimermetallic complex, stability constant, thermodynamic characteristics.

Введение

Сточные воды промышленных предприятий содержат нефтепродукты, ионы металлов, множество различных химических соединений. Отходы токсичных металлов, попадающие в окружающую среду, негативно влияют на экосистему «водоем – почва – растительный и животный мир – человек». Хром относится к числу биогенных элементов, который входит в состав тканей растений и животных. Однако избыток ионов хрома также является токсичным для живого организма. Предельно-допустимая концентрация (ПДК) ионов хрома(VI) в питьевой воде составляет 0,05 мг/м³. Соединения хрома(VI) приводят к различным заболеваниям человека, в том числе и онкологическим. В связи с этим возникает острая необходимость глубокой очистки воды перед ее использованием для хозяйственно-питьевых и некоторых промышленных целей.

Для обезвреживания ионов токсичных металлов в водных объектах используют их комплексообразование с различными лигандами. В этом отношении водорастворимые полимеры благодаря удачному сочетанию физико-химических свойств высокомолекулярных соединений и электролитов завоевали прочное положение во многих областях науки и техники. К числу неоспоримых достоинств относится также то, что их применение не вызывает загрязнения окружающей среды и не связано с использованием токсичных, огне- и взрывоопасных растворителей [1, 2]. Наибольшей практической ценностью обладают водорастворимые полимеры с комплексообразующими группами, способные образовывать устойчивые хелатные комплексные соединения с ионами металлов.

Экспериментальная часть

В работе использованы реагенты марки «ч.д.а.». Исходные растворы солей хрома (VI), полиэтиленгликоля (ПЭГ) и фонового электролита (NaNO₃) готовили согласно методике, описанной в работе [3]. Водный раствор азотной кислоты (HNO₃) определенной концентрации готовили из фиксанала.

Потенциометрические исследования проводили в термостатированных условиях на иономере рХ-150 МИ. Точность измерения рН 0,02 единицы рН. Предварительная подготовка электродов осуществлялась по известной методике [4].

Как известно, метод кондуктометрического титрования, основанный на измерении электропроводности растворов, может быть использован для установления состава координационных соединений. Кондуктометрические исследования проводили на иономере РНУВЕ 13701.93 с платиновым электродом в термостатированных условиях.

Кондуктометрические и потенциометрические исследования проведены в одной ячейке, одновременно контролируя значения рН и электропроводности растворов.

Полимерметаллический комплекс ПЭГ- Cr^{6+} получен методом смешения водных растворов исходных компонентов при определенном их соотношении и рН среды.

Обсуждение результатов

Оптимальное мольное соотношение реагирующих компонентов k ($k = [\text{Mn}^+]/[\text{ПЭГ}]$) в работе определено методом потенциометрического и кондуктометрического титрования ПЭГ солью хрома(VI). Из кривых титрования (рис. 1-2) оптимальным мольным соотношением компонентов является $k=0,15$, что свидетельствует об образовании комплексных частиц состава ПЭГ:М = 6:1, т. е. на шесть мономерных звеньев полимерного лиганда приходится один ион металла-комплексообразователя. Смешение водных растворов реагентов сопровождается понижением рН среды, что обусловлено выделением протонов в раствор в результате образования конечного продукта – полимерметаллического комплекса.

Рост электропроводности (рис. 2), вероятно, обусловлен выделившимися ионами H^+ в ходе исследуемой реакции. Как видно из представленного рисунка, электропроводность растворов с увеличением мольного содержания ионов металлов проходит через точку перегиба при соотношении ПЭГ: $\text{M}^{6+}=6:1$, что согласуется с результатами потенциометрического исследования.

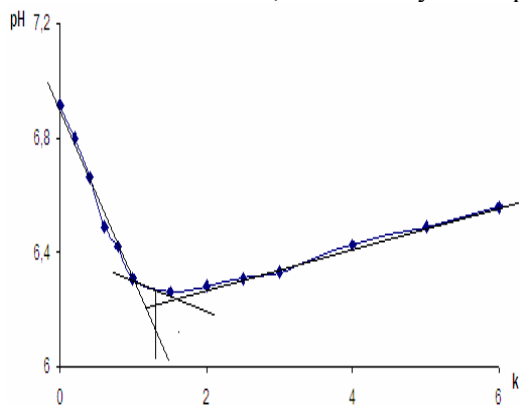


Рисунок 1 – Кривые потенциометрического титрования ПЭГ солью хрома (VI), $k = [\text{Cr}^{6+}]/[\text{ПЭГ}]$

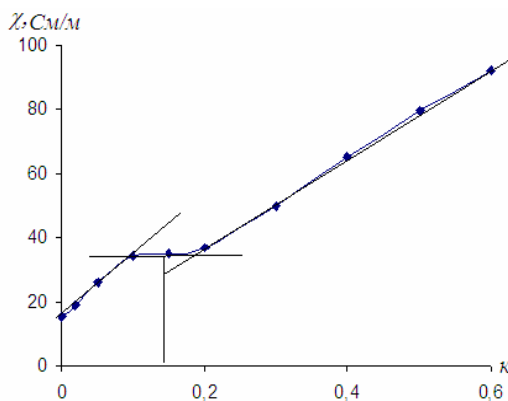


Рисунок 2 – Кривые кондуктометрического титрования ПЭГ солью хрома (VI)

Анализ указанных зависимостей подтвердил факт образования и состав полимерметаллических комплексов. С увеличением концентрации ионов металла образуется комплекс состава 6:1. Кроме того, при концентрации ионов металла выше оптимального значения ($k > 0,15$), на макромолекуле, вероятно, образуется максимальное число положительно заряженных двойных поликатионов, причем расстояние между ними по мере добавления соли сокращается, а это в свою очередь приводит к электростатическому отталкиванию одноименных зарядов, что в результате влияет на гидродинамические размеры макромолекулы.

Существует несколько разновидностей потенциометрических методов анализа полимерметаллических комплексов. В работе использован модифицированный метод Бьеррума для определения состава и константы устойчивости полимерного комплексного соединения. Известно, что для расчета величин констант ионизации полимерных лигандов широко применяют модифицированное уравнение Гендерсона-Гессельбаха [5-7]:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \text{mlg}[L]/[LH^+],$$

которое дает возможность рассчитать условную константу ионизации pK_a . Величина m в данном выражении характеризует силу электростатического взаимодействия функциональных групп в полимере, и чем больше их концентрация, тем больше значение m .

Поскольку величины констант ионизации зависят от степени нейтрализации α , то в ряде работ [5-8] установлено, что зависимость $\text{pK} = f(\alpha)$ в целом более точно описывает кислотно-

основные свойства полимера, чем индивидуальные константы ионизации, соответствующие той или иной степени нейтрализации.

Для определения состава, констант устойчивости образовавшегося комплекса было проведено потенциометрическое титрование в отсутствие и при наличии металла-комплексобразователя в интервале температур 298 – 318К, при пяти значениях ионной силы раствора 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 (фоновый электролит - NaNO_3).

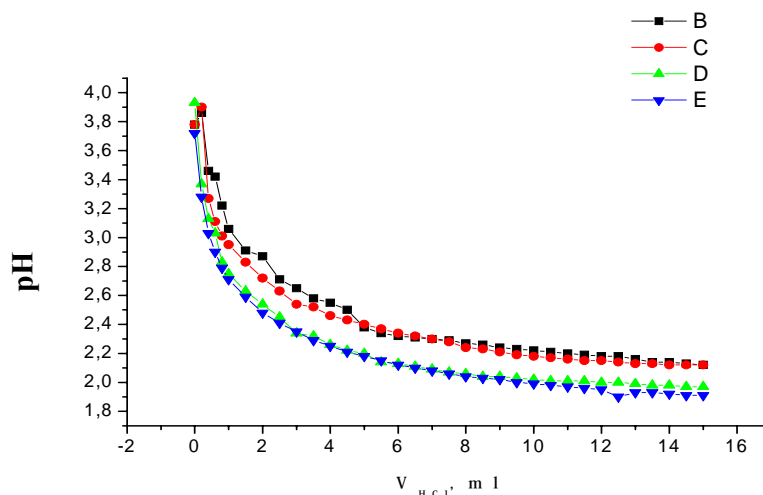


Рисунок 3 – Кривые потенциометрического титрования ПЭГ (1) и систем ПЭГ- Cr^{6+} при температурах 298 К (2), 308 К (3), 318 К (4) и $I=0,1$

Кривые титрования в присутствии ионов металла-комплексобразователя находятся в более кислой области, чем в их отсутствие, что является подтверждением наличия процесса комплексообразования с выделением протонов (рис. 3). Согласно литературным данным [9], чем больше сдвиг кривых титрования систем ПЭГ-ион металла относительно чистого полимера, тем выше устойчивость образующихся полимерметаллических комплексов.

В таблице 1 приведены величины функций образования Бьеррума (n) для систем ПЭГ- Cr^{6+} при $T=298\text{K}$, $I=0,1, 0,5, 0,75$.

Таблица 1 – Рассчитанные величины функций образования Бьеррума комплекса ПЭГ- Cr^{6+} , при $T = 298\text{K}$

а) $I = 0,1$ моль/л

$[\text{LH}^+]$, моль/л	$[\text{L}]$, моль/л	$[\text{Lk}]$, моль/л	$p[\text{L}]$	n
$2,00 \cdot 10^{-4}$	$0,25 \cdot 10^{-3}$	$35,50 \cdot 10^{-4}$	3,60	5,3
$2,38 \cdot 10^{-4}$	$0,95 \cdot 10^{-3}$	$28,12 \cdot 10^{-4}$	3,02	4,2
$4,80 \cdot 10^{-4}$	$0,48 \cdot 10^{-3}$	$30,40 \cdot 10^{-4}$	3,32	4,5
$5,87 \cdot 10^{-4}$	$0,37 \cdot 10^{-3}$	$30,43 \cdot 10^{-4}$	3,43	4,5
$8,15 \cdot 10^{-4}$	$0,41 \cdot 10^{-3}$	$27,75 \cdot 10^{-4}$	3,39	4,1
$10,20 \cdot 10^{-4}$	$0,41 \cdot 10^{-3}$	$25,70 \cdot 10^{-4}$	3,39	3,8
$12,10 \cdot 10^{-4}$	$0,38 \cdot 10^{-3}$	$24,45 \cdot 10^{-4}$	3,42	3,6

б) $I = 0,5$ моль/л

$0,15 \cdot 10^{-4}$	$3,89 \cdot 10^{-5}$	$39,46 \cdot 10^{-4}$	5,41	5,9
$4,15 \cdot 10^{-4}$	$10,72 \cdot 10^{-5}$	$34,78 \cdot 10^{-4}$	3,97	5,2
$6,22 \cdot 10^{-4}$	$7,94 \cdot 10^{-5}$	$32,99 \cdot 10^{-4}$	4,10	4,9
$8,05 \cdot 10^{-4}$	$5,37 \cdot 10^{-5}$	$31,41 \cdot 10^{-4}$	4,27	4,7
$9,61 \cdot 10^{-4}$	$2,75 \cdot 10^{-5}$	$30,11 \cdot 10^{-4}$	4,56	4,5

в) $I = 0,75$ моль/л

$0,05 \cdot 10^{-4}$	$3,55 \cdot 10^{-6}$	$39,91 \cdot 10^{-4}$	5,45	6,0
$0,15 \cdot 10^{-4}$	$2,14 \cdot 10^{-5}$	$39,64 \cdot 10^{-4}$	4,67	5,9
$0,78 \cdot 10^{-4}$	$3,16 \cdot 10^{-4}$	$36,06 \cdot 10^{-4}$	3,50	5,4
$1,61 \cdot 10^{-4}$	$8,13 \cdot 10^{-5}$	$37,58 \cdot 10^{-4}$	4,09	5,6
$2,88 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$36,10 \cdot 10^{-4}$	3,99	5,4

Как видно из представленной таблицы, в исследуемой системе происходит образование комплекса ПЭГ- Cr^{6+} , в котором координационное число иона металла-комплексообразователя равно шести. На основе анализа концентрационных констант устойчивости определены термодинамические константы равновесия процессов образования координационных соединений хрома при нескольких температурах (табл. 2). С ростом температуры константа устойчивости комплекса снижается. Ионная сила практически не влияет на процесс комплексобразования.

Таблица 2 - Значения констант устойчивости комплекса ПЭГ- Cr^{6+}

T, K	I	$\lg\beta$
298	0	23,00
	0,1	20,70
	0,5	23,85
	0,75	27,75
303	0	19,70
	0,1	20,20
	0,5	22,90
	0,75	21,30
308	0	18,51
	0,1	19,10
	0,5	20,32
	0,75	19,21

Используя уравнения Гиббса-Гельмгольца, изотермы химической реакции, изобары Вант-Гоффа, рассчитаны значения важнейших термодинамических характеристик исследуемого процесса ($\Delta_r G$, $\Delta_r S$, $\Delta_r H$), которые представлены в таблице 3. Комплексообразование ионов хрома с полиэтиленгликолем сопровождается экзоэффектом, на что указывает отрицательное значение изменения энтальпии. Поэтому с ростом температуры устойчивость полимерметаллического комплекса уменьшается, в результате смещения равновесия реакции в сторону исходных компонентов. Процесс комплексообразования в системе ПЭГ-ион хрома характеризуется отрицательными значениями изменения энтропии, что обусловлено образованием более упорядоченной структуры – прочного полимерметаллического комплекса.

Таблица 3 – Термодинамические характеристики процесса образования комплекса ПЭГ- Cr^{6+}

T, K	$\lg\beta_0$	$-\Delta_r G$, кДж/моль	$\Delta_r H$, кДж/моль	$\Delta_r S$, Дж/моль К
298	23,00	131,20±1,02	- 404,40±5,01	- 929,51±10,12
308	19,70	116,11±1,11		
318	18,51	112,63±1,05		

Заключение

Определены состав и константа устойчивости полиэтиленгликолевого комплекса ПЭГ- Cr^{6+} . Установлено влияние ионной силы раствора и температуры на образование координационного соединения. Рассчитанные значения $\Delta_r G$, $\Delta_r S$, $\Delta_r H$ исследуемого процесса указывают на их термодинамическую разрешенность в направлении образования комплекса, формирование которого сопровождается выделением теплоты.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Мамытбеков Г.К. Комплексы водорастворимых полимеров и гидрогелей. - Алматы: Гылым, 2002. - 220 с.
- 2 Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексоны металлов. М.: Химия, 1988. - 275с.

- 3 Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., 1964.
- 4 Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии. Теория и задачи. – М.: Экзамен, 2005. – 480 с.
- 5 Sorption mechanism of trace amounts of divalent metal ions on chelating resin containing iminodiacetate groups/ M. Pesavento [et al.] // *Anal. Chem.* 1993. V. 65, №3. P. 2522-2527.
- 6 Soldatov V.S., Sosinovich Z.I., Korshunova T.A., Mironova T.V. Acid-base properties of ion exchangers. I. Optimising of potentiometric titration of ion exchangers exemplified by carboxylic acid resins // *Reactive and functional Polymers.* 2004. V. 58, №1. P. 3-12.
- 7 Morlay C., Cromer M., Mouginot Y., Vittori O. Potentiometric study of Cu (II) and Ni (II) complexation with two high molecular weight (polyacrylic acids) // *Talanta.* 1998. V. 45, № 6. P. 1177-1188.
- 8 Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 335 с.
- 9 Ергожин Е.Е., Менлигазиев Е.Ж. Полифункциональные ионообменники. – Алма-Ата: Наука, 1986. – С. 224-230.

REFERENCES

- 1 Bekturov E.A., Bimendina L.A., Mamytbekov G.K. Kompleksy vodorastvorimyh polimerov i gidrogelej. - Almaty: Gylym, **2002**, 220 s. (in Russ.).
- 2 Djatlova N.M., Temkina V.Ja., Popov K.I. Kompleksy i kompleksony metallov. M.: Himija, **1988**. - 275s. (in Russ.).
- 3 Korostelev P.P. Prigotovlenie rastvorov dlja himiko-analiticheskikh rabot. M., **1964**, (in Russ.).
- 4 Eremin V.V., Kargov S.I., Uspenskaja I.A., Kuz'menko N.E., Lunin V.V.. Osnovy fizicheskoy himii. Teorija i zadachi. – M.: Jekzamen, **2005**, 480 s. (in Russ.).
- 5 Sorption mechanism of trace amounts of divalent metal ions on chelating resin containing iminodiacetate groups/ M. Pesavento [et al.], *Anal. Chem.* **1993**. V. 65, №3. P. 2522-2527 (in Eng.).
- 6 Soldatov V.S., Sosinovich Z.I., Korshunova T.A., Mironova T.V. Acid-base properties of ion exchangers. I. Optimising of potentiometric titration of ion exchangers exemplified by carboxylic acid resins. *Reactive and functional Polymers.* **2004**. V. 58, №1. P. 3-12 (in Russ.).
- 7 Morlay C., Cromer M., Mouginot Y., Vittori O. Potentiometric study of Cu (II) and Ni (II) complexation with two high molecular weight (polyacrylic acids). *Talanta.* **1998**. V. 45, № 6. P. 1177-1188 (in Eng.).
- 8 Saldadze K.M., Kopylova-Valova V.D. Kompleksoobrazujushhie ionity. M.: Himija, **1980**. 335 s. (in Russ.).
- 9 Ergozhin E.E., Menligaziev E.Zh. Polifunkcional'nye ionoobmenniki. – *Alma-Ata: Nauka*, **1986**. S. 224-230 (in Russ.).

Summary

Seilkhanova G.A., Imangaliyeva A.N., Usipbekova E.Zh.

COMPLEXFORMATION OF POLYETHYLENEGLYCOL WITH CHROMIUM IONS (VI)

Conducted physico-chemical study of complex formation of chromium ions (VI) with polyethylene glycol. Defined composition and stability constant of the complex chromium polyethylene glycol. The influence of ionic strength and temperature on the formation of PEG-Cr⁶⁺. Calculated values $\Delta_r G$, $\Delta_r S$, $\Delta_r H$ process studied indicate their thermodynamic resolution in the complex formation, the formation of which is accompanied by evolution of heat.

Keywords : polyethyleneglycol, polimermetallic complex, stability constant, thermodynamic characteristics.

Резюме

Сейлханова Г.А., Имангалиева А.Н., Усипбекова Е.Ж.

Cr (VI) ИОНЫНЫҢ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬМЕН КОМПЛЕКСТҮЗУ ПРОЦЕСІНІҢ ӨЗГЕШЕЛІКТЕРІ

Хром (VI) ионының полиэтиленгликольмен (ПЭГ) комплекстің физика-химиялық қасиеттері зерттелінген. Түзілген комплекстің құрамы және тұрақты константасы анықталынған. Комплекс түзуге иондық күш пен температураның әсері қарастырылған. Зерттелген процесстің есептелген $\Delta_r G$, $\Delta_r S$, $\Delta_r H$ мәндері комплекс түзу жағына термодинамикалық рұқсатын көрсетеді. Комплекстің құрылуы жылу бөлінуімен қоса болады.

Түйін сөздер: полиэтиленгликоль, полимерметалл комплексі, тұрақты константа, термодинамикалық сипаттамалар.

А.П. КУРБАТОВ, *Г.А. СЕЙЛХАНОВА, Е.Ж. УСИПБЕКОВА, А. БЕРЕЗОВСКИЙ

(Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы)

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТАЛЛИЯ

Аннотация

Методом циклической вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде исследовано электрохимическое поведение таллия в процессах разряда-ионизации. Изучено влияние условий проведения электролиза, в частности, температуры, концентрации ионов таллия, а также скорости перемешивания на особенности катодного и анодного процессов. На основании экспериментальных данных рассчитаны выходы по току, которые с повышением концентрации ионов таллия и температуры увеличиваются.

Ключевые слова: таллий, стеклоуглерод, разряд-ионизация, электродный процесс, концентрация, температура, выход по току.

Түйін сөздер: таллий, шыныкөміртек, зарядталу-иондану, электродтық үрдіс, концентрация, температура, тоқ бойынша шығым.

Keywords: Thallium, glassy electrode, discharge-ionization, electrodic process, concentration, temperature, the current output.

Введение

Одним из приоритетных направлений развития науки, промышленности является развитие редкометальной и редкоземельной отрасли. В связи с этим особую актуальность представляют исследования, способствующие комплексной переработке минерального, техногенного сырья. Однако, как известно, в рудном сырье редкие металлы, в частности, таллий содержится в небольших количествах, и сырьё часто является сложным, комплексным, его извлечение затруднено из-за отсутствия собственной сырьевой базы. Благодаря своим физико-химическим свойствам, таллий, а также его соединения высокой степени чистоты находят широкое применение во многих областях науки и техники [1]. В данной работе представлены результаты исследования электрохимических характеристик процессов разряда-ионизации таллия из различных электролитов, а также экспериментальные данные о влиянии температуры и концентрации ионов таллия на исследуемые реакции.

Эксперимент

В качестве вспомогательного электрода был использован платиновый электрод, электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Электрохимические измерения проводились на потенциостате - гальваностате AUTOLAB-30 с компьютерной станцией управления. Стандартные растворы таллия (I) готовили из $TlNO_3$, Tl_2SO_4 , CH_3COOTl согласно методикам, описанным в работе [2]. Были сняты циклические поляризационные кривые при различных концентрациях электролитов ($1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и в области температур 25-65^oC. В качестве фоновых электролитов использованы нитрат, сульфат, ацетат натрия. Для установления влияния скорости перемешивания на исследуемые процессы эксперименты были проведены на вращающемся стеклоуглеродном электроде.

Результаты и обсуждения

Для установления оптимальных условий электрографинирования таллия необходимо проведение исследований о влиянии различных факторов на данный процесс, в частности, концентрации ионов таллия. На рисунках 1-3 представлены циклические поляризационные кривые, соответствующие системам $Me - TlNO_3$, $Me - CH_3COOTl$ (TlAc), $Me - Tl_2SO_4$ (где Me – стеклоуглерод). Концентрация таллиевых электролитов соответствовала $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Катодный процесс осуществлен от 0,5В до -1,5В, затем разворачивали потенциал в обратном направлении до 0,5В. Поляризационные кривые имеют качественно аналогичный вид независимо

от условий проведения эксперимента. На поляризационных кривых в катодной области наблюдается две волны: при потенциале $-0,75(-0,80)$ В, соответствующая процессу восстановления таллия ($Tl^+ + 1e \rightarrow Tl^0$), а при потенциале $-1,1(-1,2)$ В на стеклоуглеродном электроде, вероятно, происходит выделение водорода и дальнейшее восстановление металла.

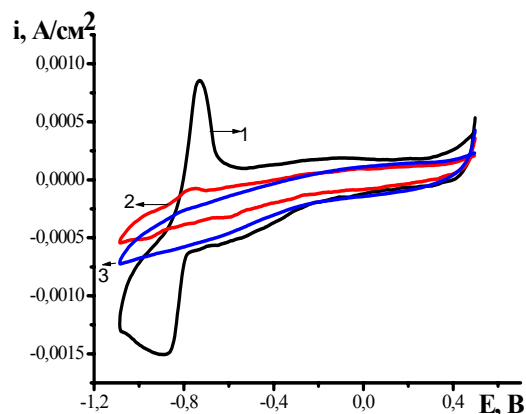


Рисунок 1- Циклические поляризационные кривые на стеклоуглеродном электроде при разных концентрациях Tl_2SO_4 : 1-0.001, 2- 0.0001, 3-0.00001 моль/л, $V=20$ мВ/с

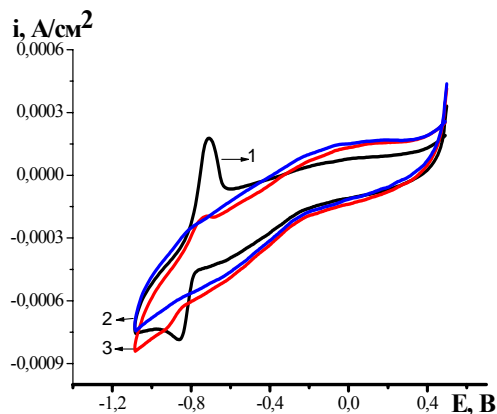


Рисунок 2- Циклические поляризационные кривые на стеклоуглеродном электроде при разных концентрациях $TlNO_3$: 1-0.001, 2- 0.0001, 3-0.00001 моль/л, $V=20$ мВ/с

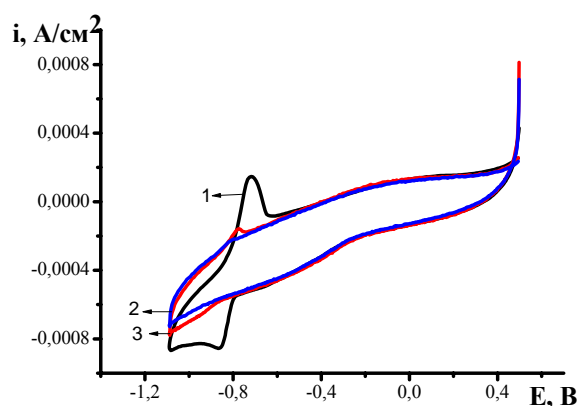


Рисунок 3 - Циклические поляризационные кривые на стеклоуглеродном электроде при разных концентрациях $TlAc$: 1-0.001, 2- 0.0001, 3-0.00001 моль/л, $V=20$ мВ/с

С целью определения величины выхода по току таллия были сняты хроноамперометрические кривые его катодного осаждения при разных потенциалах, концентрациях и кривые анодного растворения таллия при разных скоростях развертки. Рассчитанные значения величин выхода по току на стеклоуглеродном электроде представлены в таблице 1.

Таблица 1- Выход по току в системах $Me - TlNO_3$, $Me - CH_3COOTl$, $Me - Tl_2SO_4$ (с фоном)

Материал электрода	Скорость поляризации мВ/с	Выход по току в системе ($Me - CH_3COOTl$), %	Выход по току в системе ($Me - TlNO_3$), %	Выход по току в системе ($Me - Tl_2SO_4$), %
стеклоуглерод ($C_{\text{электролитов}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)	50	50	38	62
	20	55	51	83
	10	64	71	93

Как видно из таблицы, на стеклоуглероде значительно возрастает выход по току, достигая 93% в системе $Me - Tl_2SO_4$ при скорости поляризации 10мВ/с. С ростом концентрации электролита выход по току увеличивается. Следует отметить, что повышение скорости развертки потенциала

является неблагоприятным фактором. Это, вероятно, обусловлено тем, что при увеличении скорости развертки потенциала поляризации катодные и анодные процессы не успевают пройти в полном объеме. На вольтамперограммах, полученных на стеклоуглеродном электроде, при концентрациях электролита 10^{-4} , 10^{-5} моль/л выходы по току малы. При концентрации электролитов 10^{-3} моль/л наблюдается практически классическая вольтамперограмма с высокими выходами по току. Максимальный выход по току характерен для системы $\text{Me} - \text{Tl}_2\text{SO}_4$. Пики анодного окисления, соответствующие потенциалу $(-0,4-0,6\text{В})$, обусловлены растворением таллия – процессами ионизации.

На рисунках 4-6 представлены поляризационные кривые исследуемых систем, полученные с вращающимся электродом. С ростом скорости вращения электрода выход по току и плотности тока несколько снижаются. Известно, что перемешивание электролита в процессе электролиза приводит к обогащению ионами металла слоя электролита, прилегающего к катоду, т.е. к поддержанию их концентрации в этом слое на более высоком уровне [3]. Поэтому перемешивание (при сохранении всех прочих условий электролиза постоянными) оказывает либо отрицательное влияние на качество катодного осадка, или практически не оказывает заметного влияния. Кроме катодной плотности тока, концентрации электролита, температуры, перемешивания существенное влияние имеет введение в электролит специальных добавок. В частности, кислотность среды должна быть минимальная в тех электролитах, в которых возможно совместное выделение на катоде водорода и металла, т.е. при осаждении металла, имеющего более электроотрицательный потенциал, чем водород (например, таллий). С уменьшением концентрации водорода в растворе потенциал разряда водорода становится более электроотрицательным, выход металла по току растет. Однако концентрация протонов хотя и должна быть минимальной, но достаточной чтобы предупредить повышение концентрации OH^- ионов в слое электролита, прилегающего к катоду, в противном случае, возможно образование окисных соединений металлов. Кроме того, по известным литературным данным электрохимическое анодное поведение таллия в щелочной среде осложнено пассивированием анода в результате образования на аноде темно-коричневого осадка оксида таллия Tl_2O_3 .

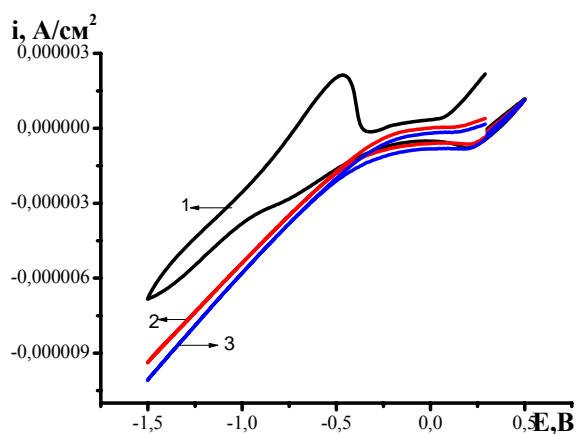


Рисунок 4 - Циклическая поляризационная кривая Tl_2SO_4 на стеклоуглеродном электроде при разных скоростях вращений (1-без вращений, 2-500 об/мин, 3-1000 об/мин), $v = 20 \text{ мВ/с}$, $c = 10^{-4}$ моль/л

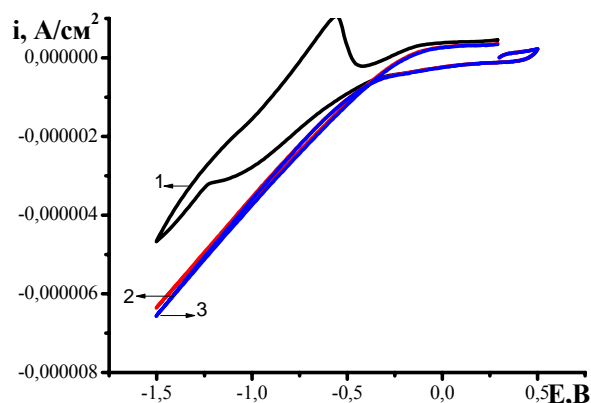


Рисунок 5 - Циклическая поляризационная кривая TlNO_3 на стеклоуглеродном электроде при разных скоростях вращений (1-без вращений, 2-500 об/мин, 3-1000 об/мин) $v = 20 \text{ мВ/с}$, $c = 10^{-4}$ моль/л

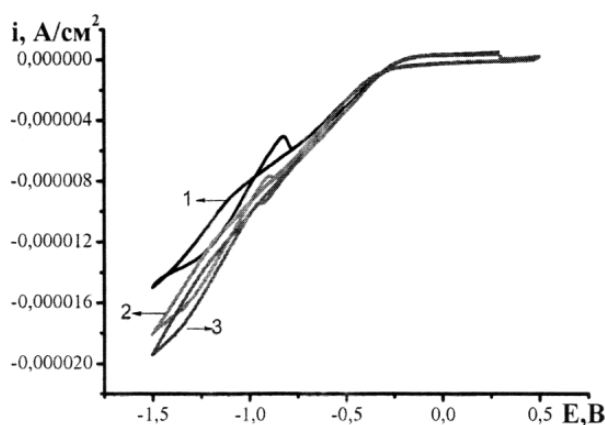


Рисунок 6 - Циклическая поляризационная кривая ТlAc на стеклоглеродном электроде при разных скоростях вращений (1-без вращений, 2-500 об/мин, 3-1000 об/мин), $v=20$ мВ/с, $c=10^{-4}$ моль/л

Исходя из предыдущих исследований, дальнейшие эксперименты были проведены с концентрацией солей таллия 10^{-3} моль/л с использованием фоновых электролитов на стеклоглеродном электроде. Использование фоновых электролитов (солей натрия) приводит к повышению электропроводности систем, в результате чего сопротивление раствора уменьшается, что способствует фиксированию более корректных значений потенциалов разряда и ионизации. На вольтамперограммах, снятых на стеклоглеродном электроде нитратных, сульфатных и ацетатных электролитов таллия чётко видны пики анодного окисления таллия (-0,7В). Катодные пики наблюдаются при потенциалах (-0,85,-0,9В). Анализ полученных результатов указывает на то, что при более низких значениях потенциала продолжается восстановление таллия, конкурирующее с разрядом водорода по аналогии с исследованиями, проведенными без фона. Поэтому для более детального изучения электрохимического поведения таллия, вероятно, необходимо использование электродов с более высоким перенапряжением выделения водорода, в частности, свинцового электрода или таллий-модифицированного материала.

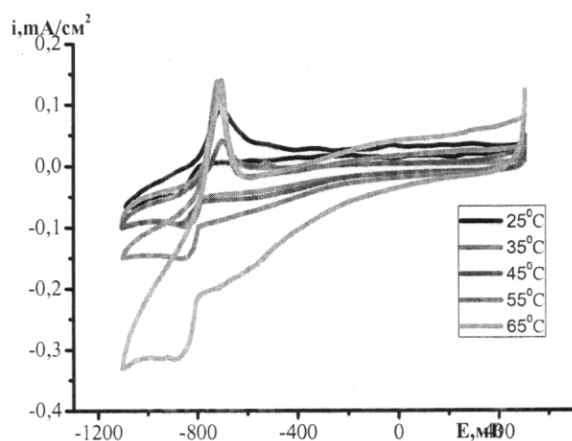


Рисунок 7- Циклические поляризационные кривые на стеклоглеродном электроде при разных температурах, 0,001 М Tl_2SO_4 , $V=20$ мВ/с

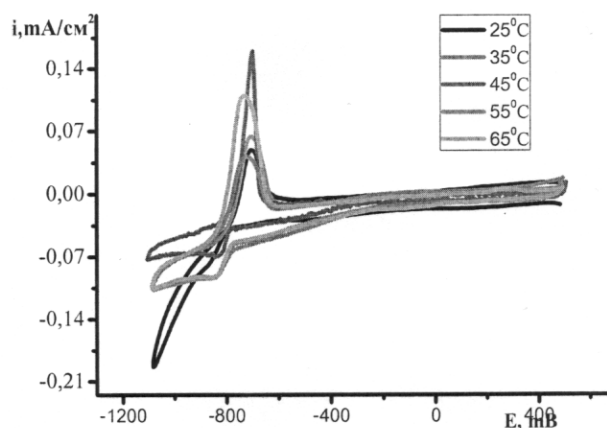


Рисунок 8 - Циклические поляризационные кривые на стеклоглеродном электроде при разных температурах, 0,001 М $TlNO_3$, $V=20$ мВ/с

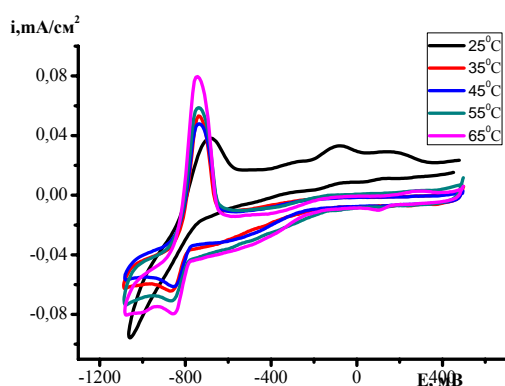
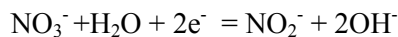


Рисунок 9- Циклические поляризационные кривые на стеклоглеродном электроде при разных температурах, 0,001 M TlAc, V=20 мВ/с

На рисунках 7-9 показано влияние температуры на исследуемые процессы разряда-ионизации таллия. На вольтамперограммах, снятых на стеклоглеродном электроде в сульфатных, ацетатных, нитратных электролитах таллия чётко видны пики анодного окисления таллия (-0,7В). Увеличение температуры ведет к значительному росту токов разряда-ионизации и приводит к ускорению электрохимических процессов. Катодные пики наблюдаются при потенциалах (-0,85,-0,9В). В катодной области, как видно из представленных кривых, наблюдается еще один пик, соответствующий потенциалу -0,2 В, который согласно литературным данным, может соответствовать восстановлению кислорода. Для подтверждения данного факта эксперименты были проведены в атмосфере аргона. В атмосфере аргона в катодной области, как видно из представленных кривых (рисунки 10 -12), при потенциале -0,2 В исчезает катодный пик для сульфата таллия, что доказывает отнесение данного пика к процессу восстановления кислорода. А для нитратного и ацетатного электролитов даже после продувки аргоном указанный пик сохраняется, что, вероятно, обусловлено процессами восстановления нитрат ионов, согласно уравнению:



А в случае ацетатных электролитов данный факт, вероятно, обусловлен наличием каких-либо новых промежуточных соединений, которые либо блокируют электрод, либо образуют на поверхности электрода новые фазы, подлежащие дальнейшему восстановлению.

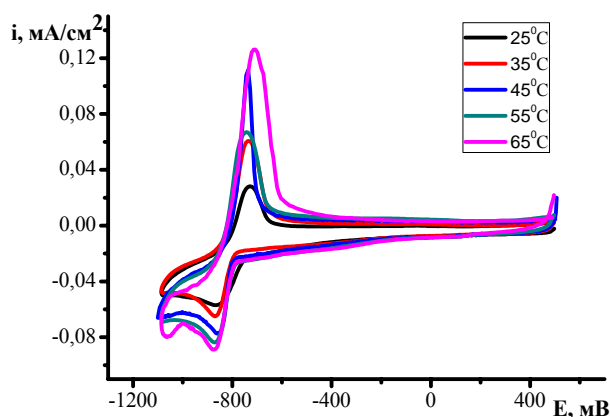


Рисунок 10 - Циклические поляризационные кривые на стеклоглеродном электроде при разных температурах, 0,001 M Tl₂SO₄, V=20 мВ/с с продувкой аргона

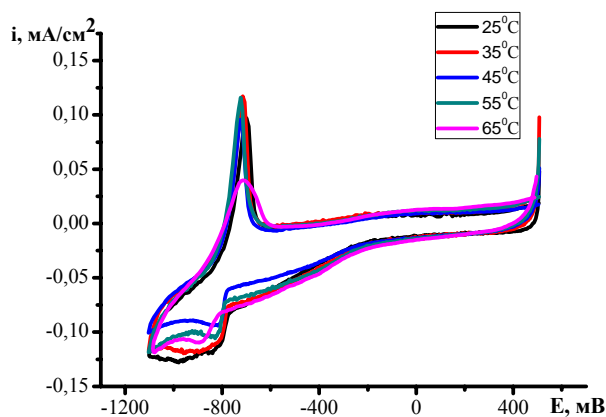


Рисунок 11 - Циклические поляризационные кривые на стеклоглеродном электроде при разных температурах, 0,001 M TlNO₃, V=20 мВ/с с продувкой аргона

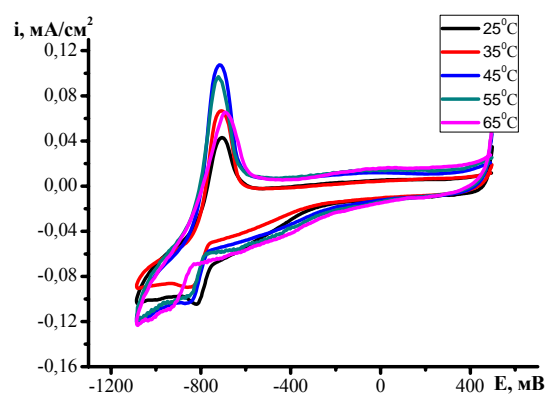


Рисунок 12 - Циклические поляризационные кривые на стеклоуглеродном электроде при разных температурах, 0,001 М ТlAc, $V=20$ мВ/с с продувкой аргона

В таблице 2 представлены данные о влиянии температуры на значения выхода по току в различных системах. Установлено, что при проведении исследований в атмосфере аргона с ростом температуры выход по току составляет порядка 95-100%, а без продувки аргоном с ростом температуры выход по току уменьшается, что, вероятно, вызвано ускорением процесса восстановления кислорода.

Таблица 2 – Выход по току в системах Me – $TlNO_3$, Me – CH_3COOTl , Me – Tl_2SO_4 при разных температурах

$t, ^\circ C$	Скорость поляризации, мВ/с	Выход по току в ацетатных электролитах, %	Выход по току в нитратных электролитах, %	Выход по току в сульфатных электролитах, %	Выход по току в сульфатных электролитах, %, с продувкой аргона
25	20	22	32	60	20
35	20	25	17	40	58
45	20	31	42	10	55
55	20	34	13	21	56
65	20	40	46	11	100

Следует также отметить, что увеличение температуры вызывает сдвиг катодных и анодных пиков в анодную область, что свидетельствует о меньших затратах электричества, т.е. протекание процессов, характеризуется меньшим значением энергии активации и исследуемые процессы облегчаются.

Таким образом, на основе результатов исследования процессов разряда-ионизации таллия установлено влияние концентрации иона металла, температуры, скорости перемешивания на исследуемые реакции. Увеличение концентрации таллиевых электролитов приводит к повышению выхода по току, а рост температуры способствует ускорению электрохимической реакции, вероятно, в результате тепловой активации потенциалопределяющих частиц.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Харитонов С.В., Зарембо В.И. Ионселективный электрод для определения таллия (III) в форме комплексоната // Журнал аналитической химии. – 2005. – Т 60, №11. – с. 1187-1192.
- 2 Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Ч. I. – С.-Пб: АНО НПО «Мир и Семья», 2002. – 964 с.
- 3 Стась И.Е., Ивонина Т.С. О природе лимитирующей стадии электродного процесса с участием ионов свинца в присутствии поверхностно-активных ионов тетрабутиламмония // Изв. Томского политех. ун-та. – 2006. – Т. 309. - №5. – С. 68-72.

REFERENCES

- 1 Haritonov C.V., Zarembo V.I. Ion-selective electrode for determination of thallium (III) in the form complexonate. [Ionselektivnyi elektrod dlya opredeleniya talliya (III) v forme kompleksonata]. Zhurnal analiticheskoy khimii - Journal of Analytical Chemistry, 2005. 60 (11). P. 1187-1192.
- 2 The new directory of chemist and technologist. [Novyi spravochnik khimika i tehnologa]. Analiticheskaya khimia - The analytical chemistry. Ch 1, Sankt-Peterburg: ANO.NPO «Mir i semya», 2002. 964 p.
- 3 Stas I.E., Ivonina T.S. On the nature of the limiting step of the electrode process with the participation of lead ions in the presence of surface-active ions tetrabutylammonium [O prirode limiteruiysheyi stadii elektrodnoogo prosessa s uchastiem ionov svinsa v prisutstvii poverhnostno-aktivnyh ionov tretbutilammoniya] Tomsk Polytechnic University. 2006. 309(5). - P. 68-72.

Резюме

*А.П. Курбатов, *Г.А. Сейлханова, Е.Ж. Усипбекова, А. Березовский*

ТАЛЛИЙДІҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЖӘНЕ ТЕМПЕРАТУРАНЫҢ ӘСЕРІ

Циклді вольамперометрия әдісі арқылы шыныкөміртек электродында таллийдің электрохимиялық қасиеті зарядталу-иондану үрдісінде зерттелген. Катодтық және анодтық үрдістердің ерекшелігіне электролизді жүргізу жағдайларының, соның ішінде температура, таллий иондарының концентрациясының, сонымен қатар араластыру жылдамдығының әсері зерттелінген. Тәжірибелік мәліметтерге сүйене отырып таллийдің тоқ бойынша шығымы есептелінді, яғни таллий ионының концентрациясының және температураның жоғарылауымен оның мәні өсетіні анықталынды.

Түйін сөздер: таллий, шыныкөміртек, зарядталу-иондану, электродтық үрдіс, концентрация, температура, тоқ бойынша шығым.

Summary

A.P. Kurbatov, G.A. Seilkhanova, E.Zh. Usipbekova, A. Berezovsky

THE INFLUENCE OF CONCENTRATION AND TEMPERATURE ON THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF THALLIUM

Was studied the electrochemical behavior of thallium in discharge - ionization process by methods of cyclic voltammetry at a glassy carbon electrode. The influence of electrolysis conditions, like temperature, concentration of thallium ions, the stirring rate on the peculiarities of cathodic and anodic processes was studied. The current outputs were calculated on the basis of experimental data, which was increased by increases with the concentration of thallium ions and the temperature.

Keywords: Thallium, glassy electrode, discharge-ionization, electrodic process, concentration, temperature, the current output.

А.С. МУСИНА, Н.А. МУХАМЕДИНОВА

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОДА

Аннотация

Путем потенциометрических измерений в различных средах и изучения катодно-анодных процессов на поверхности ртутно-пленочного электрода установлено влияние природы металла-подложки на его функциональные характеристики.

Ключевые слова: ртутно-пленочный электрод, ртуть, стеклоуглерод, потенциал, амальгама.

Keywords: mercury and film electrode, mercury, стеклоуглерод, potential, amalgam.

Тірек сөздер: сынап-пленкалы электрод, сынап, стеклоуглерод, әлует, амальгама.

Одним из самых больших достижений в инверсионных методах электроанализа является создание ртутно-пленочного электрода (РПЭ). РПЭ сочетает преимущества твердого и ртутного электродов: он имеет широкий рабочий интервал потенциалов, достаточно воспроизводимую поверхность; на нем, как правило, не проявляются интерметаллические взаимодействия, осаждаемых металлов. РПЭ получают путем нанесения ртути на инертную электропроводную подложку [1, 2].

В качестве инертной подложки обычно используют графит и стеклоуглерод. Однако использование таких подложек не обеспечивает образования равномерной пленки из-за наличия на поверхности микродефектов (микроцарапины, сколы, трещины). Такой материал требует дополнительной обработки с определенными физическими и материальными затратами. Исключить это позволяет применение металлических подложек.

Известно, что ртуть выделяется в виде равномерной пленки только на амальгамообразующих металлах. Недостатками РПЭ на металлических подложках являются нестабильность толщины и состава ртутной пленки в результате проникновения ртути в глубь металла и образования, различных по концентрации амальгам, а также возможные взаимодействия определяемых металлов, выделяющихся на электроде, с металлом подложки. Эти обстоятельства указывают на значимость роли подложки в функционировании электрода.

В качестве металлических подложек под ртуть, в основном, используются благородные металлы, которые имеют хорошее сцепление с ртутью и инертны по отношению к ней [3–6].

Предлагаемый нами в качестве подложки материал – вольфрам обладает такими физическими свойствами, как прочность, твердость и упругость, и выгодно отличается от благородных металлов стоимостью (намного дешевле их), следовательно, является доступным конструкционным материалом. Кроме того, он практически не растворим в ртути ($L = 6,8 \cdot 10^{-20}$ ат.%) [7], что дает нам основание полагать, что РПЭ на его основе по свойствам должен соответствовать больше ртутным электродам и ртути.

Потенциал ртути в сильной степени зависит от природы анионов, что связано со склонностью ионов одно- и двухвалентной ртути к образованию труднорастворимых солей и комплексных ионов (табл.).

Стандартные потенциалы ртути в исследуемых растворах [8]

Электродная реакция	E_0 , В (н.в.э)	E_0 , В (х.с.э)
$\text{Hg} + 2\text{OH}^- = \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$	0,929	0,689
$2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-} = \text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e$	0,615	0,378
$2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e$	0,268	0,031
$2\text{Hg} + 4\text{Cl}^- = \text{HgCl}_4^{2-} + 2e$	0,48	0,243
$2\text{Hg} + 2\text{SCN}^- = \text{Hg}_2(\text{SCN})_2 + 2e$	0,22	-0,017
$2\text{Hg} + 2\text{OH}^- = \text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e$	0,123	-0,114

Как видно, в не комплексообразующей среде стандартный потенциал ртути сдвинут к положительным значениям вплоть до $\sim +0,4 \div +0,7$ В. Если в растворе присутствует какое либо вещество, образующее нерастворимое соединение или комплекс с ионами ртути, происходит смещение потенциала к менее положительным и даже отрицательным значениям, и тем сильнее, чем менее растворим осадок, чем более устойчив комплекс и чем выше концентрация вещества, образующего осадок или комплекс. Известно, что осадки с ртутью образуются в присутствии ионов Cl^- , Br^- , I^- , N_3^- , OH^- , SH^- , S^{2-} и т.д., комплексы образуются с SCN^- , CN^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, ЭДТА и др. [9].

В связи с этим, для выявления особенностей ртутно-пленочных электродов на основе вольфрама (РПВЭ) изучены стационарные потенциалы (E_c) ртутно-пленочных образцов W в сопоставлении с донной ртутью и РПСУЭ в 0,1N растворах различных электролитов (рис.1). Как следует из полученных результатов, E_c ртутно-пленочных образцов на основе вольфрама, близко к E_c указанных выше ртутных электродов. Некоторое различие в значениях стационарных потенциалов, объясняется, по-видимому, взаимодействием между ртутью и металлом-подложкой.

При добавлении в раствор 0,1N H_2SO_4 ионов Hg^{2+} регистрируемый потенциал E_c для всех электродов имеет одинаковые значения. Это является следствием того, что поскольку Hg на всех электродах присутствует как металл, в элементарном состоянии, то активность его равна 1 и

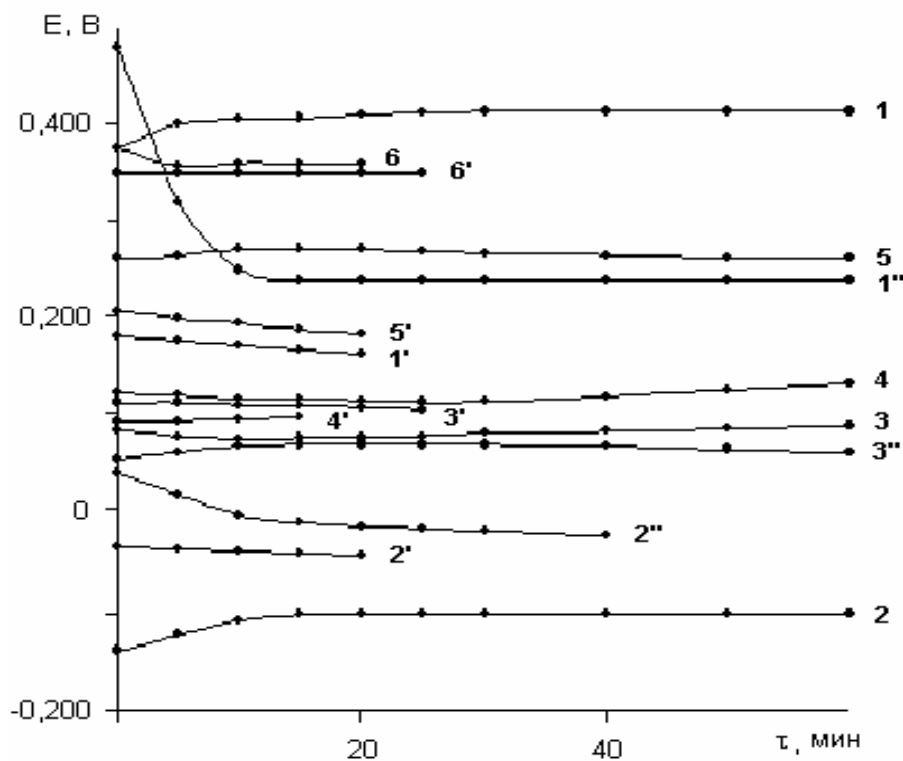


Рисунок 1 – Потенциал-временные зависимости РПВЭ (1–6), РЭ (1'–6'), РПСУЭ (1''–3'') в 0,1N растворах электролитов потенциалопределяющими в индифферентном растворе H_2SO_4 , содержащем $1,68 \cdot 10^{-2}$ N Hg^{2+} , являются ионы ртути.

1-1''– H_2SO_4 ; 2-2''– KSCN ; 3-3''– KCl ; 4, 4'– HCl ; 5, 5'– H_3PO_4 ; 6, 6' – $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1,68 \cdot 10^{-2}$ N HgSO_4

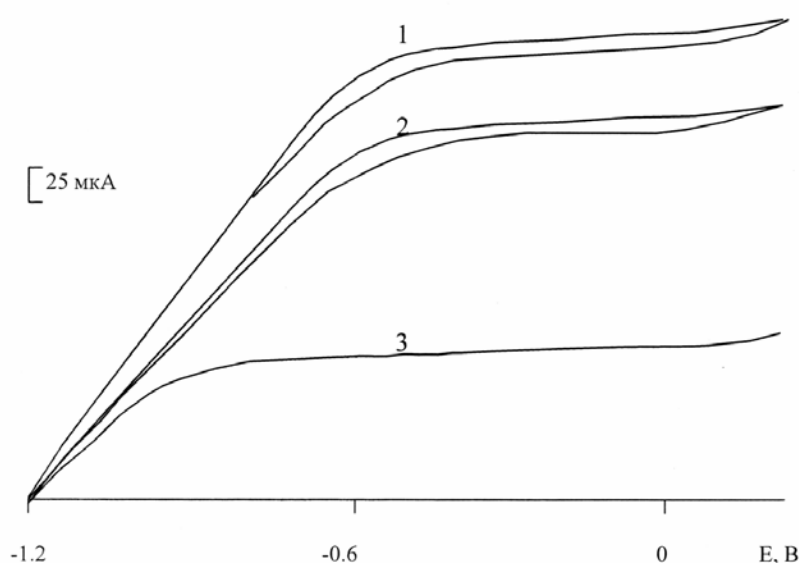


Рисунок 2 – Сопоставление рабочей области потенциалов РРВЭ (1), РРРтЭ (2) и РЭ (3) в 1М Н₂SO₄

Изучение стационарных потенциалов ртутно-пленочных образцов в различных средах показывает не только определяющую роль ртути на их поверхности, но и влияние металла-подложки на электрохимические характеристики электрода. Установлено, что, как и на других РРЭ с металлической основой, на электроде с вольфрамовой подложкой, наблюдается некоторое отличие от поведения чистых ртутных электродов [1].

Наряду с потенциометрическими измерениями, позволившими изучить поведение исследованных электродов без наложения внешней поляризации, для оценки влияния металла-подложки на функциональные характеристики электрода путем снятия циклических вольтамперных кривых, изучены катодно-анодные процессы, протекающие на электроде, и установлен диапазон рабочих потенциалов. Для сравнения были сняты вольтамперограммы чистой ртути, в качестве которой служила донная ртуть (РЭ) и ртутно-пленочных образцов вольфрама и платины в сернокислой среде (рис. 2). Сопоставление поляризационных кривых показывает, что в случае РРВЭ горизонтальная площадка тока уже, чем для ртутного электрода, так как область потенциалов кинетического участка кривой шире. Это, по-видимому, объясняется взаимодействием между ртутью и вольфрамом и приводит к понижению перенапряжения выделения водорода (до значения $-0,8$ В), по сравнению с ртутным электродом (≥ 1 В) [1]. Как известно, величина перенапряжения для выделения водорода зависит от природы электрода. Мы полагаем, что в поверхностном слое металлической подложки при осаждении ртути возможно образование вольфрамовых бронз (Hg_xWO_3), на которых формируется ртутное покрытие. Вероятно, вследствие изменения природы поверхностного слоя подложки и происходит смещение потенциала восстановления H^+ - ионов в положительную сторону.

Горизонтальная площадка кривых и диапазон рабочих потенциалов (рис.2), показывают идентичность поляризационных кривых для РРВЭ и РРРтЭ (кривые 1, 2) и близость метрологических характеристик этих электродов с РЭ (кривая 3).

Таким образом, установленное сходство электрохимических свойств ртутно-пленочных электродов на металлической основе (РРВЭ и РРРтЭ), дает нам основание сделать заключение о том, что функциональные характеристики электродов определяются, в основном, природой металла подложки.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия.. М. 1980.. 278 с.
- 2 Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. М.1988. 239 с.

- 3 Хосроева Д.А., Турьян Я.И., Стрижов Н.К. Вольтамперометрия электрода с электрохимическим обновлением ртутной плёнки // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. В. 7. С.1289-1292.
- 4 Каминская О.В., Десятов В.А., Захарова В.А., Слепченко Г.Б. Сравнительное изучение вольтамперометрического поведения микроколичеств Zn, Cd, Pb и Cu на вибрирующем и вращающемся ртутных пленочных электродах // Зав.лаб. 2003. № 9. С. 18-20.
- 5 .Yosypchuk B., Novotny L. Применение серебряных твердых амальгамных электродов для определения йодатов // Electroanalysis. 2002. Vol.14. №15-16. P.1138-1142.
- 6 Максимкина Л.М. и др. Инверсионно-вольтамперометрическое определение микропримесей свинца, кадмия и меди в тиогликолевой кислоте // Зав.лаб. 1996. Т.62. №5. С.17-18.
- 7 Козин Л.Ф. Физико-химические основы амальгамной металлургии. Алма-Ата. 1364. С. 40-42.
- 8 Гладышев В. П., Левицкая С. А., Филиппова Л. М. Аналитическая химия элементов. Ртуть. М. 1974. 228 с.
- 9 Брайнина Х.З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. М.1972. 192 с.

REFERENCES

- 1 Vydra F., Shtulik K., Yulakova E. Inversionnaya voltamperometriya.. M. 1980.. 278 s.
- 2 Brajnina X.Z., Nejman E.Ya., Slepshkin V.V. Inversionnye elektroanaliticheskie metody. M.1988. 239 s.
- 3 Xosroeva D.A., Turyan Ya.I., Strizhov N.K. Voltamperometriya elektroda s elektroximicheskim obnovleniem rtutnoj plynki // Zhurn. analit.ximii. 1992. Т. 47. В. 7. С.1289-1292.
- 4 Kaminskaya O.V., Desyatov V.A., Zakharova V.A., Slepchenko G.B. Sravnitelnoe izuchenie volamperometricheskogo povedeniya mikrokolichestv Zn, Cd, Pb i Cu na vibriruyushhem i vrashhayushhemsya rtutnyx plenochnyx elektrodax // Zav.lab. 2003. № 9. S. 18-20.
- 5 .Yosypchuk B., Novotny L. Primenenie serebryanyx tverdyyx amalgamnyx elektrodov dlya opredeleniya jodatov // Electroanalysis. 2002. Vol.14. №15-16. P.1138-1142.
- 6 Maksimkina L.M. i dr. Inversionno-voltamperometricheskoe opredelenie mikroprimesej svinca, kadmiya i medi v tioglikolevoj kislyote // Zav.lab. 1996. Т.62. №5. S.17-18.
- 7 Kozin L.F. Fiziko-ximicheskie osnovy amalgamnoj metallurgii. Alma-Ata. 1364. S. 40-42.
- 8 Gladyshev V. P., Levickaya S. A., Filippova L. M. Analiticheskaya ximiya elementov. Rtut. M. 1974. 228 s.
- 9 Brajnina X.Z. Inversionnaya voltamperometriya tverdyyx faz. M.1972. 192 s.

Резюме

А.С. Мусина, Н.А. Мухамединова

ЭЛЕКТРОДТЫҢ ФУНКЦИОНАЛДЫҚ МІНЕЗДЕМЕСІНЕ ТАПАҢШАНЫҢ МАТЕРИАЛЫНЫҢ ӘСЕРІ

Электрохимиялық әдістермен сынапты-қабықшалы электродтың функционалды мінездемесіне оның тапаншасы ретінде қолданылған материалдың болмысының әсері көрсетілді

Тірек сөздер: сынап-қабықша, электрод, сынап, стеклоуглерод, әлует, амальгама.

Summary

A.S. Musina, Mukhamedinova N.A

BACKING MATERIAL EFFECT UPON ELECTRODE FUNCTIONAL CHARACTERISTICS

By the use of electrochemical methods the metal backing effect upon electrode functional characteristics was established.

Keywords: mercury and film electrode, mercury, стеклоуглерод, potential, amalgam.

А.К. МАМЫРБЕКОВА

(Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент,
Республика Казахстан)**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ ИЗ ВОДНО-
ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ****Аннотация**

Исследованы физико-химические свойства растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в диметилсульфоксиде (ДМСО), а также катодное осаждение гальванопокрытий медью в зависимости от концентрации (0,1-0,6 М), температуры (10-25°C) и плотности тока (1-60 mA/cm^2). Разработан электролит меднения на основе апротонного полярного растворителя – диметилсульфоксида и определены оптимальные условия, позволяющие получать светлые, мелкокристаллические, обладающие хорошим сцеплением с основой, покрытия высокой чистоты.

Ключевые слова: Электроосаждение, диметилсульфоксид, кристаллогидрат нитрата меди(II), электролит, электропроводность, плотность тока, выход меди по току.

Тірек сөздер: Электр тұндыру, диметилсульфоксид, мыс(II) нитратының кристаллогидраты, электролит, электрөткізгіштік, ток тығыздығы, мыстың ток бойынша шығымы.

Keywords: Electrodeposition, dimethylsulphoxide, crystalhydrate of nitrate of copper (II), electrolyte, electroconductive, current density, yield current of copper.

Из анализа научно-технической литературы известны электролиты меднения на основе неводных растворителей, таких как метанол, этанол, формамид, пиридин и др. Однако из этих электролитов, как правило, не удается получать качественные покрытия с высоким выходом по току [1,2]. Известны также электролиты меднения на основе водных растворов нитрата меди(II), содержащие азотную кислоту и добавки хлорид-ионов, органических поверхностно-активных веществ [3], добавки поверхностно-активных неорганических и органических анионов [4]. Присутствие в электролите азотной кислоты, обуславливающей коррозионную активность, затрудняет применение этих электролитов. Органические диполярные растворители, в частности диметилсульфоксид (ДМСО), обладают способностью к образованию комплексов с некоторыми ds-металлами и высокой адсорбируемостью на металлах [5]. Молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, как катиотропные, образуют довольно прочные комплексы с ионами меди(II). Анализ электронной структуры молекул $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ и особенностей металлической решетки меди [6, 7] позволяет сделать заключение о наиболее вероятной ориентации адсорбированных молекул ДМСО атомом кислорода к металлу.

Электроосаждение меди проводили в стеклянном термостатируемом электролизере объемом 50 cm^3 . Катод из медной фольги толщиной 1 мм помещали в тефлоновую кассету с постоянной рабочей поверхностью 1,13 cm^2 . Анод был изготовлен из платиновой пластины размерами 1,5x2,0 см. Подготовку поверхности перед нанесением покрытий проводили по известной методике [8]. Кристаллогидрат нитрата меди(II) синтезировали из металлической меди по методике [9] с последующей перекристаллизацией. ДМСО перегоняли под вакуумом. Приготовленные растворы электролитов перед электролизом выдерживали не менее суток для достижения в системе ионного равновесия. Выход меди по току определяли при помощи медного кулонометра. Качество осадков оценивали визуально и под металлографическим микроскопом “МЕТАВАЛ”.

Целью настоящей работы являлось исследование физико-химических свойств растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в диметилсульфоксиде (ДМСО), а также катодного осаждения гальванопокрытий медью в зависимости от концентрации (0,1-0,6 М), температуры (10-25°C) и плотности тока (1- 60 mA/cm^2).

С целью использования результатов исследования физико-химических свойств диметилсульфоксидных растворов кристаллогидрата нитрата меди(II) [10], электролизу подвергали растворы, содержащие 0,1, 0,25, 0,4 и 0,6 М соли меди. Электроосаждение меди проводили в интервале температур 10-45°C и плотностях тока 1-60 мА/см².

Влияние температуры на электроосаждение меди изучено в интервале концентраций 0,1-0,4 М при постоянной плотности тока 5 мА/см². При низкой (15°C) температуре из 0,1 М раствора выделяются светлые, ровные, плотные с некоторым блеском осадки меди. При рассмотрении поверхности под микроскопом обращает на себя внимание необычайная мелкозернистость и равномерность медного покрытия. Средний размер зерна равен 0,27 мкм. Выход металла по току 82,5% (рис. 1, кривая 1). С повышением температуры до 25°C внешний вид катодных осадков практически не меняется, выход по току повышается до 90%. При 35°C качество медного покрытия заметно ухудшилось. Средний размер зерна равен 1,2 мкм, на поверхности осадка чаще встречаются отдельные крупные кристаллиты. Выход металла по току возрастает незначительно. Дальнейшее повышение температуры, вероятно, обуславливая химическое взаимодействие компонентов раствора, снижает воспроизводимость результатов, приводит к загрязнению катодного осадка нерастворимыми соединениями гидроксидов и оксидов меди. Выход металла по току резко падает (рис. 1, кривая 1).

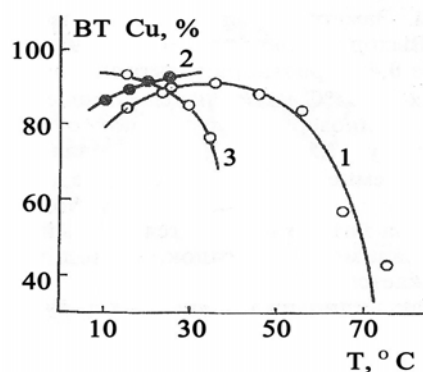


Рисунок 1 – Зависимости выхода меди по току от температуры при $i_k = 5 \text{ мА/см}^2$ и различных концентрациях нитрата меди, М: 1- 0,1, 2- 0,25, 3- 0,4.

Из 0,25 М раствора нитрата меди(II) в ДМСО при температуре 10°C получают светлорозовые, плотные, мелкокристаллические осадки. Выход меди по току составляет 87-88% (рис. 1, кривая 2). Повышение температуры до 15 и 25°C приводит к осаждению розовых, равномерных покрытий. Заметно увеличивается размер кристаллов. Выход по току возрастает до 92%.

Из 0,4 М раствора электролита при температурах 15-25°C выделяются ровные, светлорозовые, мелкозернистые осадки с выходом меди по току 93,5-90% (рис. 1, кривая 3). С повышением температуры до 30 и далее до 35°C из нитратного водно-диметилсульфоксидного раствора на катоде, образуется темный, пористый, неравномерный осадок. Выход меди по току снижается до 77%.

Как показали результаты исследования влияния температуры на электровосстановление меди оптимальным интервалом температур является интервал в пределах 15-25°C. С дальнейшим ростом температуры, очевидно, становится возможным окислительно-восстановительное взаимодействие молекул $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ и NO_3^- -ионов, что нарушает стабильность раствора. Устойчивость раствора может быть понижена и по другим причинам, а именно, вследствие разрушения водородных связей между компонентами электролита, катодного восстановления нитрат-ионов и др.

Влияние плотности тока на электроосаждение меди исследовано при температурах 15-25°C и концентрациях электролита 0,1-0,6 М $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в ДМСО. Светлые, равномерные осадки меди при электролизе 0,4 М раствора и температуре 15°C получают в интервале плотностей тока 5-16 мА/см². Выход меди по току - 92-97%. Темные, плотные, с некоторым блеском осадки образуются на катоде при повышении плотности тока до 30 мА/см². При плотностях 30 мА/см² и выше выход катодного осадка по току непрерывно снижается (рис.2, кривая 1) ввиду наступления концентрационных затруднений.

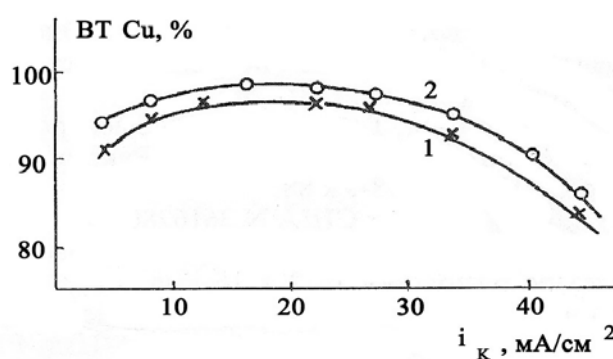


Рисунок 2 – Зависимости выхода меди по току от катодной плотности тока в 0,4 М растворе при температурах, °С: 1- 15, 2 – 25.

Одновременно снижается качество электролитического покрытия: оно темнеет, возрастает дисперсность. Повышение температуры до 25 °С повышает верхний предел катодной плотности тока получения качественных покрытий до 40 mA/cm². Выход меди по току составляет 95-99% (рис.2, кривая 2).

При электроосаждении меди из разбавленных растворов (0,1-0,25 М) интервал допустимых плотностей тока невелик – 1-16 mA/cm², из концентрированных (0,6 М) растворов осаждение меди возможно при плотностях тока до 60 mA/cm² и выше.

Исследование влияния концентрации ионов меди в ДМСО на электроосаждение металла показало, что с повышением содержания соли меди в растворе от 0,1 М до 0,4 М увеличивается выход по току, который составляет при температуре 15 и 25 °С 86-90% и 92,5-95% соответственно (рис. 3, кривые 1-2).

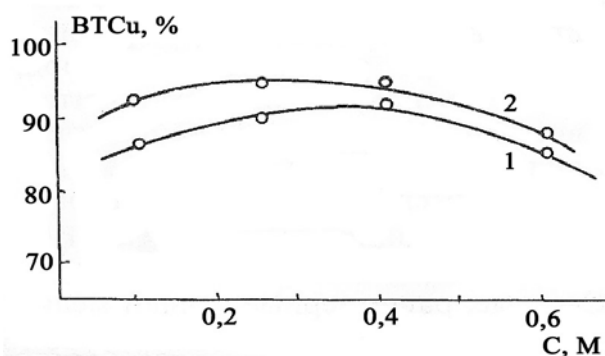


Рисунок 3 – Зависимости выхода меди по току от концентрации $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ в ДМСО при $i_k = 5$ mA/cm² и температурах, °С: 1- 15, 2 – 25.

Более концентрированный раствор $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ в ДМСО (0,6 М) вызывает снижение выхода меди по току при температурах 15-25 °С и ухудшение качества осадка. Вероятно, это обусловлено низкой электропроводностью и увеличением вязкости растворов, образованием ассоциатов ДМСО- H_2O , снижением адсорбции молекул ДМСО на поверхности катода.

Предлагаемый нами электролит отличается простотой состава и благодаря сочетанию в растворителе (диметилсульфоксиде) поверхностно-активных и комплексообразующих с ионами Cu^{2+} и NO_3^- свойств, не нуждается во введении других добавок, влияющих на кинетику восстановления меди и нитрат-ионов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Филалков Ю.Я., Грищенко В.Ф. Электровыделение металлов из неводных растворов. Киев: Наукова думка, 1985. 260 с.
- 2 Савенко П.В., Трачук С.В. Электроосаждение меди из неводных растворов. Киев: Деп. в Укр НИИТИ, 1988. 17 с.
- 3 Донченко М.И., Пакалюк А.Т., Мотронюк Т.И. Интенсифицированный режим электролитического наращивания толстых слоев меди//Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 1988. Т. 31. № 7. С. 64.

- 4 Грицан Д.Н., Радченкова А.П., Правда А.А. Роль постороннего иона при электроосаждении меди из растворов нитрата//Тез. докл. 7 Всес. конф. по электрохимии. Т. 1. Черновцы, 1988. С. 351.
- 5 Пейн Р. Электрохимия металлов в неводных растворах. М: Мир. 1994. С. 82.
- 6 Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. М.: Наука, 1988. С. 105.
- 7 Martin D., Hauthal D. Dimethylsulfoxide. Berlin:Academic-Verlag, 1971. 494 p.
- 8 Кудрявцева В.Н., Варыпаева В.Н. Практикум по прикладной электрохимии. Л.: Химия, 1990. 302 с.
- 9 Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
- 10 Мамырбекова А.К. Электроосаждение меди из неводных растворов//Тез. докл. VI Международной конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». Иваново. 1995. С. 155.

REFERENCES

- 1 Fialkov Iu.Ia., Grishchenko V.F. Elektrovydelenie metallov iz nevodnykh rastvorov. Kiev: Naukova dumka, 1985. 260 s. (in Russ.)
- 2 Savenko P.V., Trachuk S.V. Elektroosazhdenie medi iz nevodnykh rastvorov. Kiev: Dep. v Ukr NIINTI, 1988. 17 s. (in Russ.)
- 3 Donchenko M.I., Pakaliuk A.T., Motroniuk T.I. *Izvestiia VUZov. Khimiia i khimicheskaiia tekhnologiia*. 1988. T. 31. № 7. 64 (in Russ.)
- 4 Gritsan D.N., Radchenkova A.P., Pravda A.A. *Tez. dokl. 7 Vses. konf. po elektrokhemii*. T. 1. Chernovtsy, 1988. 351 (in Russ.)
- 5 Pein R. *Elektrokhemiiia metallov v nevodnykh rastvorakh*. M: Mir, 1994. 82 (in Russ.)
- 6 Grigorovich V.K. *Metallicheskaiia sviaz' i struktura metallov*. M.: Nauka, 1988. 105 (in Russ.)
- 7 Martin D., Hauthal D. *Dimethylsulfoxide*. Berlin:Academic-Verlag, 1971. 494 p.
- 8 Kudriavtseva V.N., Varypaeva V.N. *Praktikum po prikladnoi elektrokhemii*. L.: Khimiia, 1990. 302 s. (in Russ.)
- 9 Kariakin Iu.V., Angelov I.I. *Chistye khimicheskie veshchestva*. M.: Khimiia, 1974. 408 s. (in Russ.)
- 10 Mamyrbekova A.K. *Tez. dokl. VI Mezhdunarodnoi konf. «Problemy sol'vatatsii i kompleksobrazovaniia v rastvorakh»*. Ivanovo. 1995. 155 (in Russ.)

Резюме

А.К. Мамырбекова

(М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан)

СУЛЫ-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДТІ ЕРІТІНДІЛЕРДЕН МЫСТЫ ЭЛЕКТРТҰНДЫРУ

Диметилсульфоксидтегі (ДМСО) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ерітінділердің физика-химиялық қасиеттері, сонымен қатар мыстың катодты тұндыруына концентрацияның (0,1-0,6 М), температурының (10-25°C) және ток тығыздығының (1-60 мА/см²) әсері зерттелген. Апротонды полярлы еріткіш – диметилсульфоксид негізінде мыс бөлінуіне арналған электролит ұсынылған. Тазалығы өте жоғары болатын, катодқа жақсы бекітілетін, ашық түсті, ұсақ кристалдық мыс қаптамасын алудың оптималды жағдайлары анықталған.

Тірек сөздер: Электротұндыру, диметилсульфоксид, мыс(II) нитратының кристаллогидраты, электролит, электрөткізгіштік, ток тығыздығы, мыстың ток бойынша шығымы.

Summary

A.K. Mamyrbekova

(M. Auezov South Kazakhstan state university, Shimkent, Kazakhstan)

ELECTRODEPOSITION OF COPPER FROM WATER-DIMETHYLSULPHOXIDE ELECTROLYTES

The physic-chemical properties of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in dimethylsulphoxide (DMSO), and also the cathodic deposition of electroplatings copper in dependence from concentration (0,1- 0,6 M), temperature (10-25°C) and current density (1-60 mA/sm²) have been investigated. The electrolyte of copper on the basis of aprotionic polar solvent – dimethylsulphoxide was elaborated and the optimum conditions permitting to obtain light, petty-crystal, well cohesioned with basis deposits of high cleanliness were determined.

Keywords: Electrodeposition, dimethylsulphoxide, crystalohydrate of nitrate of copper (II), electrolyte, electroconductive, current density, yield current of copper.

МАЗМҰНЫ

<i>Ерғожин Е.Е., Ковергина Т.В., Чалов Т.К., Серікбаева Қ.Т., Никитина А.И.</i> Моноэтаноламиннің винилдік эфирі, аллилглицидилді эфирдің және полиэтиленминнің эпоксидті туындысы негізіндегі анионитпен Ni^{2+} ионын сорбциялау.....	3
<i>Баешов Ә.Б., Сапиева М.М., Вигдорович В.И., Ізтілеуов Г.М.</i> Өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған титанның құрамындафторид иондары бар фосфор қышқылы ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті.....	7
<i>Баешов А.Б., Егеубаева С.С., Баешова А.К.</i> Fe(II)- Fe(III) иондары бар ерітіндідегі графит электродтары арасындағы электрқозғауыш күшінің қалыптасуына температураның әсері.....	10
<i>Дергачева М.Б., Леонтьева К.А., Уразов К.А.</i> CdS электртұндыру үрдісіне жарықтың әсері.....	15
<i>Фазылов С.Д., Нұркенов О.А., Жұрынов М.Ж., Төлепбек И.С., Арынова А.Е., Жақыпова А.Н.</i> 4-(4-метоксифенил) 6-метил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилаттардың жаңа стирил туындыларының синтезі.....	20
<i>Жұмағалиев С.Ж., Кенжеғалиев А., Кенжеғалиева Д.А., Оразбаев Б.Б.</i> Каспий теңізінің солтүстік бөлігі түбіндегі элементарлық күкірттің және кейбір алкилтиофендердің масс-спектрометриялық сәйкестендірілуі.....	25
<i>Жұмағалиев С.Ж., Оразова Г.Ә., Буканова А.С., Сағынаев А.Т.</i> Кейбір диэтиламин туындыларының масс-спектрлеріне салыстырмалы талдау.....	30
<i>Жұмағалиев С.Ж., Қуанышев Б.И., Сағынаев А.Т., Серіков Т.П.</i> Кейбір органикалық дисульфидтердің масс-спектрлері.....	39
<i>Әбдірейімова Р.Р., Кейінбай С., Боранғазиева А.К., Ибраимова Ж.У., Полямбетова Г.С.</i> Сары фосфор, күкірт және спирттен элементорганикалық қосылыстардың каталитикалық синтездері.....	47
<i>Нұрмақанов Е.Е., Итқұлова Ш.С., Зақымбаева Г.Д.</i> Үш компонентті катализаторлардағы биогаздың булы конверсиясы.....	53
<i>Қасенов Б.Қ., Қасенова Ш.Б., Сағынтаева Ж.И., Қуанышбеков Е.Е., Доспаев М.М., Сейсенова А.А., Смағұлова С.Д., Түртбаева М.О.</i> $NdM^{II}_2CuMnO_6$ (M^{II} - Sr, Ba) жаңа нанокұрылымды купрат-манганиттер бөлшектерінің синтезі және оларды рентгенографиялық тұрғыдан зерттеу.....	60
<i>Жұмағалиев С.Ж., Ғилажов Е.Ғ., Мәлікова Д.М., Сағынаев А.Т., Серіков Т.П.</i> 1,2,5-үшметилпиперидиннің кейбір 4,4-қос орнын басқан туындыларының масс-спектрлері.....	64
<i>Қасенов Б.Қ., Тоқсанбаев Д.О., Сағынтаева Ж.И., Қасенова Ш.Б., Исабаева М.А.</i> 298,15-673К интервалында $NdNa_3Me^{II}_3CrMnO_9$ (Me^{II} - Sr, Ba) хромит-манганиттердің жылусыйымдылықтары және термодинамикалық функциялары.....	72
<i>Битұрсын С.С., Баешов Ә., Сарбаева Г.Т., Жұрынов М.Ж., Зайков Ю.П.</i> Стационарлы емес токпен поляризацияланған мырыш электродының күкірт қышқылы ерітіндісінде еруі.....	76
<i>Стацюк В.Н., Сұлтанбек У., Айт С., Фогель Л.А.</i> Мырыш фосфонаттары мен натрий лигносульфонатының болаттың коррозиялық үдерістеріне өзара әсері.....	82
<i>Закарина Н.А., Волкова Л.Д.</i> Мазут крекингінде түрлендірілген каолиниттер мен монтмориллониттер.....	85
<i>Бектұрғанова Н.Е., Шарипова А., Айдарова С., Мусабеков К., Толендина А.</i> Суда еритін полиэлектролиттердің топырақтың су эрозиясына әсері.....	92
<i>Сейлханова Г.А., Иманғалиева А.Н., Усипбекова Е.Ж.</i> Cr (VI) ионының полиэтиленгликольмен комплекстүзу процесінің өзгешеліктері.....	99
<i>Құрбатов А.П., Сейлханова Г.А., Усипбекова Е.Ж., Березовский А.</i> Таллийдің электрохимиялық қасиеттеріне концентрация және температураның әсері.....	104
<i>Мусина А.С., Мұхамединова Н.А.</i> Электродтың функционалдық мінездемесіне тапаншаның материалының әсері.....	111
<i>Мамырбекова А.К.</i> Сулы-диметилсульфоксидті ерітінділерден мысты электртұндыру.....	115

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Ергожин Е.Е., Ковригина Т.В., Чалов Т.К., Серикбаева К.Т., Никитина А.И.</i> Сорбция ионов Ni^{2+} анионитом на основе эпоксидного производного винилового эфира моноэтаноламина, аллиглицидилового эфира и полиэтиленimina. 3	
<i>Баешов А.Б., Сапиева М.М., Вигдорич В.И., Изтлеуов Г.М.</i> Электрохимическое поведение титановых электродов при поляризации промышленным переменным током в фосфорнокислом растворе, содержащий фторид ионов..... 7	7
<i>Баешов А.Б., Егеубаева С.С., Баешова А.К., Журинов М.Ж.</i> Влияние температуры на формирование электродвижущих сил между графитовыми электродами в растворе содержащих Fe(II)- Fe(III) ионы..... 10	10
<i>Дергачева М.Б., Леонтьева К.А., Уразов К.А.</i> Влияние освещения на электроосаждение CdS..... 15	15
<i>Фазылов С.Д., Нуркенов О.А., Журинов М.Ж., Толепбек И.С., Аринова А.Е., Жакупова А.Н.</i> Синтез новых стирилпроизводных на основе 4-(4-метоксифенил) 6-метил -2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилатов..... 20	20
<i>Жумагалиев С. Ж., Кенжегалиев А., Кенжегалиева Д. А., Оразбаев Б. Б.</i> Масс-спектрометрическая идентификация элементарной серы и некоторых алкилтиофенов, присутствующих в донных отложениях северной части каспийского моря..... 25	25
<i>Жумагалиев С.Ж., Оразова Г.А., Буканова А.С., Сагинаев А.Т.</i> Сравнительный анализ масс-спектров некоторых производных диэтиламина..... 30	30
<i>Жумагалиев С. Ж., Куанышев Б.И., Сагинаев А.Т., Сериков Т.П.</i> Масс-спектры некоторых органических дисульфидов..... 39	39
<i>Абдрешмова Р.Р., Кейнбай С., Борангазиева А.К., Ибраимова Ж.У., Полимбетова Г.С.</i> Каталитические синтезы элементарноорганических соединений из желтого фосфора, серы и спирта..... 47	47
<i>Нурмаканов Е.Е., Иткулова Ш.С., Закумбаева Г.Д.</i> Паровая конверсия биогаза на трехкомпонентных катализаторах..... 53	53
<i>Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Куанышбеков Е.Е., Доспаев М.М., Сейсенова А.А., Смагулова С.Д., Туртубаева М.О.</i> Синтез новых наноструктурированных частиц купрато-манганитов $NdM^{II}_2CuMnO_6$ (M^{II} - Sr, Ba) и их рентгенографическое исследование..... 60	60
<i>Жумагалиев С.Ж., Гиляжев Е.Г., Маликова Д.М., Сагинаев А.Т., Сериков Т.П.</i> Масс-спектры некоторых 4,4-дизамещенных 1,2,5-триметилпиперидинов..... 64	64
<i>Касенов Б.К., Токсанбаев Д.О., Сагинтаева Ж.И., Касенова Ш.Б., Исабаева М.А.</i> Теплоемкость и термоинамические функции хромито-манганитов $NdNa_3Me^{II}_3CrMnO_9$ (Me^{II} – Sr, Ba) в интервале 298,15-673К..... 72	72
<i>Битурсын С.С., Баешов А., Сарбаева Г.Т., Журинов М.Ж., Зайков Ю.П.</i> Растворение цинковых электродов в растворе серной кислоты при поляризации нестационарным током 76	76
<i>Стацюк В.Н., Султанбек У., Айт С., Фогель Л.А.</i> Взаимное влияние фосфонатов цинка и лигносульфоната натрия на коррозионные процессы стали..... 82	82
<i>Закарина Н.А., Волкова Л.Д.</i> Модифицированные монтмориллониты и каолиниты в крекинге мазута..... 85	85
<i>Бектурганова Н.Е., Шарипова А.А., Айдарова С.Б., Мусабеков К.Б., Толендина А.К.</i> Влияние водорастворимых полиэлектролитов на водную эрозию почвы..... 92	92
<i>Сейлханова Г.А., Имангалиева А.Н., Усипбекова Е.Ж.</i> Комплексообразование полиэтиленгликоля с ионами хрома (VI) 99	99
<i>Курбатов А.П., Сейлханова Г.А., Усипбекова Е.Ж., Березовский А.</i> Влияние концентрации и температуры на электрохимическое поведение таллия..... 104	104
<i>Мусина А.С., Мухамединова Н.А.</i> Влияние материала подложки на функциональные характеристики электрода... 111	111
<i>Мамырбекова А.К.</i> Электроосаждение меди из водно-диметилсульфоксидных электролитов 115	115

CONTENTS

<i>Ergozhin E.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V., Serikbaeva K.T., Nikitina A.I.</i> Sorption of Ni^{2+} ions by anionite based on epoxy vinyl ether derivative monoethanolamine, allylglycidyl ether and polyethylene imine.....	3
<i>Bayeshov A.B., Sapieva M.M., Vigdorovich V.I., Zileuovg.M.</i> Electrochemical behaviour of titanite electrodes at polarization by industrial alternating current in phosphatesour solution containing fluoride of ions.....	7
<i>Bayeshov A.B., Yegeubayva S.S., Bayeshova A.K., Zhurinov M.Zh.</i> Effect of temperature on the formation of electromotive forces between graphite electrodes in a solution containing Fe(II)- Fe(III) ions.....	10
<i>Dergacheva M.B., Leontyeva K.A., Urazov K.A.</i> The influence of illumination on the electrodeposition of CdS.....	15
<i>Fazylov S.D., Nurkenov O.A., Zhurinov M.Zh., Tolepbek I.S., Arinova A.E., Zhakupova A.N.</i> Synthesis new stirilderivates 4-(4-methoxyphenil) 6-methyl - 2 - tioxo - 1,2,3,4 - tetrahidropirimidine- 5-karboxilat.....	20
<i>Zhumagaliev S.Zh., Kenzhegaliev A., Kenzhegalieva D.A., Orazbayev B.B.</i> Mass spectrometric identification of elemental sulfur and some alkylthiophenes in the sediments of the northern part of the caspian sea.....	25
<i>Zhumagaliev S.Zh., Orazova G.A., Bukanova A.C., Saginayev A.T.</i> Comparative analysis of mass spectrums of some derivatives of diethyl amine.....	30
<i>Zhumagaliev S.Zh., Kuanyshev B.I., Saginaev A.T., Serikov T.P.</i> Mass spectra of some organic disulfides.....	39
<i>Abdreimova R. R., Keinbay S., Borangazieva A.K., Ibraimova ZH. U., Polimbetova G. S.</i> Catalytic syntheseses of orhanoelement compounds from yellow phosphorus, sulphur and alcohol.....	47
<i>Nurmakanov Y.Y., Itkulova S.S., Zakumbaeva G.D.</i> Steam reforming of biogas over three-component catalysts.....	53
<i>Kassenov B.K., Kassenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Kuanyshbekov E.E., Dospaev M.M., Seysenova A.A., Smagulova D.I., Turtubaeva M.O.</i> Synthesis of particles of kuprato-manganitov of $\text{NdM}^{\text{II}}_2 \text{CuMnO}_6$ (M^{II} - Sr, Ba) new nanostukturirovannykh (M^{II} - Sr, Ba) and their radiographic research.....	60
<i>Zhumagaliyev S., Gilazhov E.G., Malikova D.M., Saginayev A.T., Serikov T.P.</i> Mass spectrums of some 4,4-disubstation 1,2,5-trymetylpiperidines.....	64
<i>Kassenov B.K., Toksanbaev D.O., Sagintaeva Zh.I., Kassenova Sh.B., Isabaeva M.A.</i> Thermal capacity and the $\text{NdNa}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{CrMnO}_9$ (Me^{II} - Sr, Ba) chromito-manganites thermodynamic functions in the range of 298,15-673K.....	72
<i>Bitursyn S.S., Baeshov A., Sarbaeva G.T., Zhurinov M.J., Zaykov Y.P.</i> Dissolution of the zinc electrode in sulfuric acid solution at polarization nonstationary shock.....	76
<i>Statsuyk V.N., Sultanbek U., Ait S., Fogel L.A.</i> Mutual effect of zinc phosphonats and sodium lingosulphate on corrosion processes of steel	82
<i>Zakarina N.A., Volkova L.D.</i> Cracking of black oil over modified montmorilonites and kaolinites.....	85
<i>Bekturganova N., Sharipova A., Aidarova S., Musabekov K., Tolendina A.</i> The influence of water-soluble polyelectrolytes on aqueous erosion of soil.....	92
<i>Seilkhanova G.A., Imangaliyeva A.N., Usipbekova E.Zh.</i> Complexformation of polyethyleneglycol with chromium ions (VI).....	99
<i>Kurbatov A.P., Seilkhanova G.A., Usipbekova E.Zh., Berezovsky A.</i> The influence of concentration and temperature on the electrochemical behavior of thallium.....	104
<i>Musina A.S., Mukhamedinova N.A.</i> Backing material effect upon electrode functional characteristics.....	111
<i>Mamyrbekova A.K.</i> Electrodeposition of copper from water-dimethylsulphoxide electrolytes.....	115

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 иностран-ные 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 20.02.2014 г.

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

7,6 п. л. Тираж 3000. Заказ 1.

Национальная академия наук РК

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