

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**

2 (404)

НАУРЫЗ – СӘУІР 2014 ж.

МАРТ – АПРЕЛЬ 2014 г.

MARCH – APRIL 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 академиктері: **С.М. Әдекенов, У.Қ. Бішімбаев, А.М. Ғазалиев, Қ.Ж. Піралиев**;
химия ғылымдарының докторы, проф. **Ә.Б. Баешов**; химия ғылымдарының докторы **Г.Қ. Бішімбаева**;
химия ғылымдарының докторы, проф. **М.М. Бүркітбаев**; техника ғылымдарының докторы, проф. **У.Ж. Жүсіпбеков**,
химия ғылымдарының докторы, проф. **З.А. Мансуров**; техника ғылымдарының докторы, проф. **М.Қ. Наурызбаев**;
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)
academicians of the NAS of the RK: **S.M. Adekenov, V.K. Bishimbayev, A.M. Gazaliev, K.D. Praliev**;
doctor of chemical sciences, prof. **A.B. Baeshov**; doctor of chemical sciences **G.K. Bishimbayeva**;
doctor of chemical sciences, prof. **M.M. Burkitbayev**; doctor of technical sciences, prof. **U.Zh. Zhusipbekov**;
doctor of chemical sciences, prof. **Z.A. Mansurov**; doctor of technical sciences, prof. **M.K. Naurizbayev**;
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 547.587.11

О. А. НУРКЕНОВ¹, С. Д. ФАЗЫЛОВ¹, Ж. Б. САТПАЕВА¹, К. М. ТУРДЫБЕКОВ²,
М. З. МУЛДАХМЕТОВ, З. Т. ШУЛЬГАУ², Л. К. САЛЬКЕЕВА³, С. А. ТАЛИПОВ⁴

¹Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда,

²Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда,

³Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова,

⁴Институт биоорганической химии имени академика А. С. Садыкова
Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент)

КОНДЕНСАЦИЯ ГИДРАЗИДА N-МОРФОЛИНИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С ДИКАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Аннотация. В статье приведены данные по изучению реакции конденсации гидразида N-морфолинилуксусной кислоты с дикарбонильными соединениями. Показано, что в зависимости от различных факторов изучаемые реакции протекают неоднозначно с образованием продуктов ациклического и циклического характера. Строение синтезированных соединений охарактеризовано данными ИК-, ЯМР ¹H-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Приведены результаты бискрининга соединений на фагоцитозстимулирующую активность. Выявлено новое соединение, обладающее физиологическим действием в отношении как количественных, так и качественных показателей фагоцитоза нейтрофилов крови.

Ключевые слова: гидразид N-морфолинилуксусной кислоты, гидразоны, пиразолы, фагоцитозстимулирующая активность.

Тірек сөздер: N-морфолинилсірке қышқыл гидразиді, гидразондар, пиразол, фагоцитоздың дамуын жылдамдататын белсенділік.

Keywords: N-morpholinyl hydrazide acetic acid, hydrazones, pyrazoles, stimulating phagocytosis activity.

Известно достаточно большое количество лекарственных препаратов, в молекулах которых присутствует фрагмент пиразола, применяемых в медицине для лечения инфекций дыхательных путей [1], онкологических заболеваний [2], ВИЧ-инфекции [3]. Учитывая высокий фармакологический потенциал пиразол содержащих соединений, их синтез представляет интерес не только с точки зрения использования их в качестве субстратов новых биологически активных веществ, но и для развития структурной органической химии. При этом одной из ключевых остается проблема функционально-ориентированного молекулярного дизайна новых фармакологически активных соединений и выбора доступного субстрата, обладающего большими препаративными возможностями. Гидразиды карбоновых кислот гетероциклического ряда, будучи полифункциональными субстратами, в полной мере отвечают этим требованиям.

В настоящее время в литературе имеется большое число публикаций, связанных с применением гидразиновых соединений в реакциях синтеза пиразола и его производных, однако литературные данные ограничиваются в основном реакциями гидразина и его производных с 1,3-дикарбонильными соединениями [2, 4]. В то же время реакции ди- и поликарбонильных соединений с гидразидами карбоновых кислот, в отличие от таковых для монокарбонильных соединений, протекают неоднозначно – с образованием не только гидразонов, но также циклизации и продуктов различных перегруппировок. Это связано, видимо, с качественным изменением характера реакции при увеличении числа реакционноспособных функциональных карбонильных групп. В настоящей работе мы задались целью изучить реакцию взаимодействия гидразида N-морфолилуксусной кислоты (1) с ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром. Синтез гидразида N-морфолилуксусной кислоты (1) описан нами в [5].

При конденсации гидразида N-морфолилуксусной кислоты (1) с ацетилацетоном в 2-пропанол реакция протекала лишь до образования соответствующего гидразона (2), которое было выделено в виде кристаллического вещества, растворимого во многих органических растворителях.

образуется более стабильная сопряженная ненасыщенная система. В пользу этого предположения говорит и то, что гидразон ацетилаcetона даже при длительном (более 15 ч) нагревании в тех же условиях не претерпевают аналогичного распада.

Для установления пространственного строения 5-метил-1*H*-пиразол-3(2*H*)-она (5) проведено его рентгеноструктурное исследование. Общий вид молекулы представлен на рисунке 1. Из полученных данных следует, что длины связей и валентные углы в соединений (5) близки к обычным (таблицы 1, 2) [6]. Пиразоловый цикл плоский с точностью $\pm 0.008 \text{ \AA}$, атомы O¹ и C⁶ находятся практически в плоскости цикла с отклонением от нее на -0.037 и 0.011 \AA соответственно.

В кристалле молекулы соединения (5) связаны межмолекулярными водородными связями N¹-H (x, y, z)...O¹ ($0.5+x, 0.5-y, 0.5+z$) (расстояния N... O 2.65 \AA , H... O 1.79 \AA , угол N-H...O 173°), N²-H (x, y, z)...O¹ ($1-x, y, 1-z$) (расстояния N... O 2.81 \AA , H... O 1.81 \AA , угол N-H...O 151°), образуя плоские ленты вдоль направления $a+c$. Координаты атомов приведены в таблице 3.

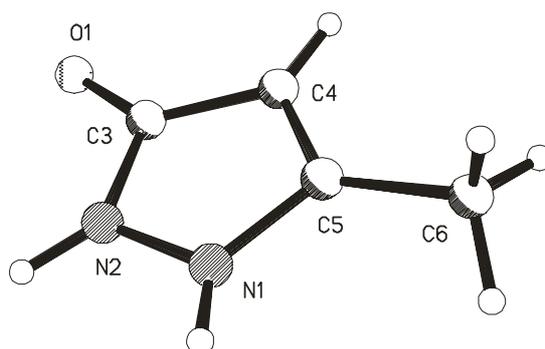


Рисунок 1 – Общий вид молекулы (5)

Таблица 1 – Длины связей (d , \AA) в структуре (5)

Связь	d	Связь	d
O ¹ -C ³	1.289(3)	C ³ -C ⁴	1.407(5)
N ¹ -C ⁵	1.330(4)	C ⁴ -C ⁵	1.376(4)
N ¹ -N ²	1.358(4)	C ⁵ -C ⁶	1.482(5)
N ² -C ³	1.351(4)		

Таблица 2 – Валентные углы (ω , град.) в структуре (5)

Угол	ω	Угол	ω
C ⁵ -N ¹ -N ²	109.1(3)	C ⁵ -C ⁴ -C ³	107.2(3)
C ³ -N ² -N ¹	109.3(3)	N ¹ -C ⁵ -C ⁴	108.2(3)
O ¹ -C ³ -N ²	121.6(3)	N ¹ -C ⁵ -C ⁶	121.0(3)
O ¹ -C ³ -C ⁴	132.2(3)	C ⁴ -C ⁵ -C ⁶	130.7(3)
N ² -C ³ -C ⁴	106.2(3)		

Таблица 3 – Координаты атомов в долях ячейки ($\times 10^4$) в структуре (5)

Атом	x	y	z
O ¹	2724(3)	697(3)	3821(2)
N ¹	4799(3)	3854(4)	6606(3)
N ²	4672(3)	2114(4)	5845(3)
C ³	3141(4)	2153(5)	4733(3)
C ⁴	2264(4)	3972(5)	4851(3)
C ⁵	3349(4)	4985(5)	6021(3)
C ⁶	3104(5)	6962(5)	6646(4)

Синтезированные соединения (2 и 4) прошли первичные скрининговые исследования на фагоцитозстимулирующую активность.

Исследована фагоцитозстимулирующая активность соединений (2 и 4) (таблица 4) по методике предложенная Галанкиным В. Н. и соавт. [7]. Забор крови производился у здорового донора натошак из локтевой вены в гепаринизированные пробирки. В качестве объекта фагоцитоза использовали суточную культуру *Staphylococcus aureus* (штамм 209). При микроскопировании (увеличение 15x90, масляная иммерсия) подсчитывали количество фагоцитирующих клеток (фагоцитарный индекс, ФИ) из 100 нейтрофилов (количественный показатель) и количество стафилококков, поглощенных одним нейтрофилом – фагоцитарное число (ФЧ, качественный показатель фагоцитоза) после 1 ч исследования. Препарат сравнения «Иммунорм» (сок эхинацеи пурпурной в спирте, «Мериде», Германия), который тестировался в разведении 0,9% раствором натрия хлорида в конечной концентрации 8%.

Таблица 4 – Влияние образцов (2 и 4) на фагоцитарную активность нейтрофилов крови, (M±m)

№	Наименование вещества	Нейтрофилы	
		ФИ, %	ФЧ, ед.
	Контроль со средой разведения	36,0 ± 3,2	8,2 ± 1,7
	Иммунорм	69,7 ± 1,8 ^a	13,3 ± 1,7
2	2-морфолино-N-(4-оксопентан-2-илиден) ацетогидразид	48,0 ± 1,0 ^a	13,6 ± 1,6
4	1-(1-гидрокси-2-морфолиновинил)-3-метил-пиразол-5-ола	35,5 ± 4,0	8,0 ± 2,1
<i>Примечание.</i> а – достоверность различий относительно показателя контроля.			

Из данных таблицы 4 следует, что 2-морфолино-N-(4-оксопентан-2-илиден)ацетогидразид (2) обладает фагоцитозстимулирующим действием в отношении количественного показателя фагоцитоза, достоверно увеличивая фагоцитарный индекс. Как и в группе с препаратом сравнения, фагоцитарное число под влиянием (2) также имеет тенденцию к увеличению, и оказалось выше по сравнению с контролем на 66%.

Таким образом, показана возможность образования различных пиразоловых соединений при взаимодействии гидразида N-морфолинилуксусной кислоты (1) с дикарбонильными соединениями. Установлено, что соединение 2-морфолино-N-(4-оксопентан-2-илиден)ацетогидразид (2) обладает фагоцитозстимулирующим действием в отношении как количественного, так и качественного показателей фагоцитоза нейтрофилов крови.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрометре с Фурье-преобразователем Avatar-320 фирмы «Nicolet» в таблетках с KBr. Спектры ЯМР ¹H записаны на спектрометре Bruker DRX500 с частотой 500 МГц в растворе ДМСО-*d*₆ относительно внутреннего стандарта ТМС. Температуры плавления определены на приборе Voetius. ТСХ анализ выполнен на пластинках Silufol UV-254, проявление парами йода.

Рентгеноструктурный анализ соединения (5). Параметры ячейки и интенсивности 773 независимых отражений для кристалла измерены на дифрактометре Xcalibur (MoK_α, графитовый монохроматор, θ/2θ-сканирование, 2θ ≤ 50°) при температуре 293 К. Кристаллы моноклинные: *a* 8.067(5), *b* 6.506(5), *c* 10.274(5) Å. β 110.890(5)°, *V* 503.8(6) Å³, *Z* 4 (C₄H₆N₂O), пространственная группа *P*2₁/n, *d*_{выч} 1.294 г/см³, μ 0.096 мм⁻¹. Структура расшифрована прямым методом. Позиции неводородных атомов уточнены в анизотропном приближении полноматричным МНК. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели *наездника*. В расчетах использовано 576 отражения с *I* ≥ 2σ(*I*) (*R*_{int} 0.016). Окончательные факторы расходимости: *R*₁ 0.0559, *wR*₂ 0.1499, *GooF* 1.067. Структура расшифрована и уточнена по программе SHELXL-97 [8].

2-Морфолино-N-(4-оксопентан-2-илиден) ацетогидразид (2). 1.59 г (0.01 моль) гидразида N-морфолинилуксусной кислоты (1) растворили при нагревании 50°C в 10 мл изопропиловом

спирте. При перемешивании прикапывали 1.2 г (0.012 моль) ацетилацетона. Смесь перемешивали в течение 10 часов при температуре 70–80°C с обратным холодильником. Завершение реакции контролировали по ТСХ. Раствор охладили, выпавший мелкокристаллический осадок отфильтровали и перекристаллизовали из петролейного эфира. Получили 1.43 г (64%) белого порошкообразного вещества с т. пл. 85–87°C. Продукт растворяется во многих органических растворителях. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 1.75 с (3H, $\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)$), 1.95 с (3H, $\text{CO}(\text{CH}_3)$), 2.52 т [4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$, J 4.66], 3.39 с (2H, NCH_2), 3.56 т [4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$, J 4.65], 6.21 с (1H, NHN). Найдено, %: С 54.76; Н 7.94; N 17.41. $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: С 54.88; Н 8.23; N 17.69.

1-(1-Гидрокси-2-морфолиновинил)-3-метил-пирозол-5-ола (4). 1.59 г (0.01 моль) гидразида N-морфолинилуксусной кислоты (1) растворили при нагревании 50°C в 10 мл изопропилового спирта. К горячему раствору при перемешивании прикапывали 1,43 г (0.011 моль) этилового эфира ацетоуксусной кислоты. Смесь перемешивали при температуре 60–70°C около 15 часов с обратным холодильником, до отсутствия по ТСХ исходных реагентов. Раствор упаривали под вакуумом, маслообразный остаток растирали бензолом до получения порошкообразного вещества белого цвета, смесь продуктов (4 и 5). После перекристаллизации из бензола удается получить продукт (4) с выходом 1.01 г (45%) с т. пл. 157–160°C. Продукт (5) получили из смеси при перекристаллизации этанолом 0.3 г (33%). Спектр ЯМР ^1H (500 МГц), δ , м. д. (J , Гц): 2.47 т [4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$, J 4.79], 3.59 т [4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$, J 4.62], 2.09 с (3H, CH_3), 9.06 с (1H, $\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: С 53.32; Н 6.71; N 18.66. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: С 53.58; Н 6.93; N 18.92.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Солдатенков А.Т., Колядина Н.М., Шендрик И.В. Основы органической химии лекарственных веществ. – М.: Химия, 2001. – 192 с.
- 2 Иванский И.В. Химия гетероциклических соединений: учеб. пособие для университетов. – М.: Высшая школа, 1978. – 559 с.
- 3 Машковский М.Д. Лекарственные средства. – М.: ООО РИА «Новая волна», 15-е изд., 2007. – 1206 с.
- 4 Эльдерфилд Р. Гетероциклические соединения / Под ред. Р. Эльдерфилда. – М.: Издательство иностранной литературы, 1961. – Т. 5. – С. 88-89.
- 5 Нуркенов О.А., Фазылов С.Д., Кулаков И.В., Ахметкаримова Ж.С., Сатпаева Ж.Б., Мулдахметов Ж.Х. О взаимодействии гидразидов N-аминоуксусных кислот с ортомуравьиным эфиром // Вестн. КазНУ. Сер. 1. Химия. – 2012. – Т. 65. – С. 324.
- 6 Allen F.H., Kennard O., Watson D.G., Brammer L., Orpen A.G., Taylor R. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. – 1987. – S1.
- 7 Галанкин В.Н., Юнусходжаев Э.Х., Токмаков А.М., Мамедов Л.А. Способ определения фагоцитарной активности полиморфоядерных лейкоцитов // Арх. патологии. – 1987. – № 6. – С. 77-79.
- 8 Sheldrick G.M. SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures. G?ttingen University, G?ttingen. – Germany, 1997.

REFERENCES

- Soldatenkov A.T., Kolyadina N.M., Shendrik I.V. Fundamentals of Organic Chemistry drugs. *Moscow: Khimiya*, **2001**, 192 (in Russ.).
- Iwanski I.V. Chemistry of Heterocyclic Compounds: Proc. benefits for universities. *Moscow: Higher School*, **1978**, 559 (in Russ.).
- Mashkovskii M.D. Drugs. *Moscow: OOO RIA "New Wave", 15th ed.*, **2007**, 1206 (in Russ.).
- Elderfield R. Heterocyclic compounds. Edited by R. Elderfilda. *Moscow: Foreign Literature Publishing House*, **1961**, T. 5, 88-89 (in Russ.).
- Nurkenov O.A., Fazylov S.D., Kulakov I.V., Akhmetkarimova J.C., Satpaeva J.B., Muldahmetov Zh.H. On the interaction of N-hydrazides glycine orthoformic with ether. *Vestn. KNU. Ser.1, Chemistry*, **2012**, T. 65, 324 (in Russ.).
- Allen F.H., Kennard O., Watson D.G., Brammer L., Orpen A.G., Taylor R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1987**, S1 (in Engl.).
- Galankina V.N., Yunuskhodzhaev E.H., Tokmakov A.M., Mamedov, L.A. A method for determining the phagocytic activity of polymorphonuclear leukocytes. *Arh.patologii*, **1987**, N 6, 77-79 (in Russ.).
- Sheldrick G.M. SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures. G?ttingen University, G?ttingen. Germany, **1997** (in Engl.).

Резюме

*О. А. Нұркенов¹, С. Д. Фазылов¹, Ж. Б. Сатпаева¹, К. М. Тұрдыбеков²,
М. З. Молдахметов, З. Т. Шульгау², Л. К. Салкеева³, С. А. Талипов⁴*

¹Қазақстан Республикасының Органикалық синтез және көмірхимия институты, Қарағанды,

²Халықаралық ғылыми-өндірістік холдинг «Фитохимия», Қарағанды,

³Е. А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті,

⁴Академик А. С. Садықов атындағы Биорганикалық химия институты,
Өзбекстан Республикасының Ғылым академиясы, Ташкент)

N-МОРФОЛИНИЛСІРКЕ ҚЫШҚЫЛ ГИДРАЗИДІНІҢ ДИКАРБОНИЛЬДІ ҚОСЫЛЫСТАРЫМЕН КОНДЕНСАЦИЯСЫ

Мақалада N-морфолинилсірке қышқыл гидразидінің дикарбонильді қосылыстарымен конденсациялану реакциясын зерттеу мәліметтері келтірілген. Қарастырылған реакциялар әртүрлі факторларға байланысты біртекті емес жүріп, ациклді және циклді мәнді өнімдер түзетіні көрсетілген. Синтезделген қосылыстардың құрылыстары ИҚ-, ЯМР ¹H-спектроскопия және рентгенқұрылысты әдіспен дәлелденді. Заттардың фагоцитозбелсендірушілік қасиетіне биоскрининг жүргізілді. Қан нейтрофилдерінің сандық және мөлшерлік көрсеткіштеріне қатысты физиологиялық әсері бар жаңа зат анықталды.

Тірек сөздер: N-морфолинилсірке қышқыл гидразиді, гидразондар, пиразол, фагоцитоздың дамуын жылдамдататын белсенділік.

Summary

*O. A. Nurkenov¹, S. D. Fazylov¹, J. B. Satpaeva¹, K. M. Turdybekov²,
M. Z. Muldakhmetov, Z. T. Shulgan², L. K. Salkeeva³, S. A. Talipov⁴*

¹Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of Kazakhstan, Karaganda,

²International scientific and industrial holding "Phytochemistry", Karaganda,

³State university named after E. A. Buketova of Karaganda

⁴Institute of Bioorganic Chemistry, Academician A. S. Sadykova
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent)

CONDENSATION OF HYDRAZIDE N-MORPHOLINO ACETIC ACID DICARBONYL COMPOUNDS

The article presents results of analysis of the condensation reaction of the hydrazide N- morpholinyl acetic acid with dicarbonyl compounds. It is shown that depending on various factors studied the reactions proceed to form product uniquely acyclic and cyclic character. The structure of the synthesized compounds were characterized by IR, ¹H- NMR spectroscopy and X-ray analysis. The results biskrininga phagocytosis stimulating activity. Identified a new compound possessing physiological activity against both quantitative and qualitative neutrophil phagocytosis.

Keywords: N-morpholinyl hydrazide acetic acid, hydrazones, pyrazoles, stimulating phagocytosis activity.

Поступила 10.02.2014г.

М. Б. ДЕРГАЧЕВА, К. А. ЛЕОНТЬЕВА, К. А. УРАЗОВ, Г. М. ХУСУРОВА, Л. В. КОМАШКО

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

ОБРАЗОВАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ CdS

Аннотация. Исследовано образование CdS коллоидных растворов при поляризации стеклоуглеродного электрода. Установлено, что в обычных условиях, без дополнительного освещения при потенциалах (от $E = -200$ мВ до -1100 мВ) и концентрации ионов тиосульфата ($S_2O_3^{2-}$) = 0,03М, ионов Cd(II) = 0,3М не происходит электроосаждения CdS или образования коллоидного раствора. При освещении электрода полихроматическим светом уже при потенциале ($E = -300$ мВ) наблюдается образование коллоидного раствора CdS без образования осадка на электроде. Оптимальные условия для получения коллоидного раствора CdS достигаются при температуре 60°C, концентрации ($S_2O_3^{2-}$) = 0,08М, а ионов Cd(II) = 0,1М при освещении.

Ключевые слова: фотоэлектроосаждение, сульфид кадмия, коллоидный раствор.

Тірек сөздер: фотоэлектротүндыру, кадмий сульфиді, коллоидты ерітінді.

Keywords: photo electrodeposition, cadmium sulfide, colloidal solution.

Способы получения наночастиц полупроводниковых материалов привлекают большое внимание исследователей. Фото- и электролюминесцентные свойства полупроводников существенно зависят от размера частиц, что открывает новые перспективы их использования в оптоэлектронике [1]. В частности, широко исследованы полупроводниковые соединения II–VI и III–V групп и обнаружены значительные квантовые эффекты, связанные с колебаниями электрических и оптических свойств в зависимости от размера наночастиц. Установлено, что нелинейные оптические свойства, фотокаталитические свойства и повышение эффективности флуоресценции сильно зависят от размера частиц полупроводников [2]. Одним из способов стабилизации наноразмерных частиц является получение коллоидных растворов. Разработано большое количество методов получения коллоидных растворов в жидких и твердых средах, таких как осаждение в химической ванне [2, 3], синтез коллоидных частиц в полимерных матрицах [4], в цеолитах [5], электрохимические методы [6]. Такие растворы в дальнейшем могут быть использованы для производства фоточувствительных наноточек для нового поколения фотоэлементов.

В данной работе рассмотрено влияние дополнительного освещения на возможность получения коллоидного раствора сульфида кадмия в объеме раствора при невысоких отрицательных потенциалах. Этот процесс подробно изучен с целью разработки технологии получения устойчивых состояний наночастиц CdS в растворе.

Эксперимент

Коллоидные растворы CdS получены в специально изготовленной кварцевой термостатированной трехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами и плоской стенкой для освещения. В качестве рабочего электрода (катод) использовали стеклоуглеродную пластину (1,2 см²), а для вспомогательного электрода - платиновую спираль с поверхностью (1,5 см²). Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод (х.с.э.), относительно которого приведены все потенциалы. Для поддержания заданного потенциала использовали потенциостат-гальваностат GillAC с программным обеспечением ACM Instruments Version 5. 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. Коллоидные растворы получали в потенциостатическом режиме изменяя концентрацию реагентов и потенциалы. Использовали исходные водные растворы тиосульфата натрия (0,1 М) и сульфата кадмия (1 М), с постоянным контролем pH=2, путем добавления разбавленной серной кислоты.

Полученные коллоидные растворы сульфида кадмия исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп ЭМ-125К). Способность коллоидного раствора CdS абсорбировать свет с заданной длиной волны исследовали с помощью спектрофотометра PD-303.

Результаты и обсуждение

По результатам исследования установлено, что без дополнительного освещения при потенциалах (от $E=-200$ мВ до -1100 мВ) при концентрации ионов тиосульфата ($S_2O_3^{2-}$)= $0,03$ М и (Cd^{+2})= $0,3$ М электроосаждение CdS на стеклоуглеродном электроде не происходит. При потенциалах отрицательнее $E=-700$ мВ на электроде осаждается кадмий. Холостой опыт при потенциале $E=-300$ мВ без освещения показал отсутствие осадка на стеклоуглеродном электроде, электролит оставался прозрачным без образования коллоидных частиц.

При освещении электрода, при потенциале $E=-300$ мВ наблюдается помутнение раствора и резкое увеличение количества коллоидного сульфида кадмия. Коллоидные растворы CdS получены при различных условиях: при избытке ионов кадмия в электролите или при почти равном соотношении концентраций $CdSO_4:Na_2S_2O_3 = 0,1:0,08$, при поддержании постоянного потенциала и освещении. Электролиз вели при $60^\circ C$ в течение 30 минут. Условия экспериментов, состояние электролита и его способность к поглощению света с длиной волны 500 и 550 нм приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость коэффициента пропускания и абсорбции коллоидных растворов от концентрации исходных веществ и потенциала электроосаждения

№	Концентрация $CdSO_4$, М	Концентрация $Na_2S_2O_3$, М	Постоянный потенциал E , мВ	Цвет раствора	Длина волны света, нм	Пропускание T , %	Абсорбция A , %
1	0,3	0,03	-300	Светло-желтый	500 550	79,0 79,8	0,09 0,09
2	0,3	0,06	-300	Светло желтый, слегка мутный	500 550	67,3 68,5	0,17 0,16
3	0,3	0,08	-300	Светло-желтый	500 550	59,9 60,7	0,22 0,21
4	0,1	0,03	-300	Очень светло желтый, слегка мутный	500 550	80,3 79,4	0,09 0,10
5	0,1	0,06	-300	Мутно-желтый	500 550	36,4 46,5	0,44 0,39
6	0,1	0,08	-300	Ярко-желтый, мутный	500 550	20,7 29,1	0,68 0,54
7	0	0,06	-300	Прозрачный, бесцветный	500 550	89,2 89,2	0,05 0,05
8	0	0,08	-300	Слегка мутно белый	500 550	65,4 65,9	0,18 0,19
9	0,3	0,03	-600	Светло желтый	500 550	84,9 86,2	0,07 0,06
10	0,3	0,03	-700	Светло желтый + дендриты кадмия.	500 550	80,0 81,2	0,09 0,08

Как видно из таблицы 1, при поддержании постоянного потенциала ($E=-300$ мВ), концентрации $CdSO_4$ (0,3М) и постепенном увеличении концентрации тиосульфата происходит небольшое повышение абсорбции света при длине волны 500 и 550 нм. Однако образующиеся коллоидные растворы очень разбавленные и нестойкие. Уменьшение концентрации сульфата кадмия до 0,1 М, напротив, позволяет при соотношении концентраций $CdSO_4:Na_2S_2O_3 = 0,10:0,08$ получить ярко желтый коллоидный раствор CdS с максимальной абсорбцией 0,687% при 500 нм и удовлетворительной стабильностью. Дополнительные исследования, выполненные при более отрицательных потенциалах (таблица 1) показали, что в этих случаях начинается выделение кадмия на электроде, который при перемешивании осыпается с электрода в виде дендритов и загрязняет электролит.

Коллоидный раствор, полученный при оптимальных условиях (эксперимент 6), был стабилен в течение 12–24 часов без добавления поверхностно активных веществ.

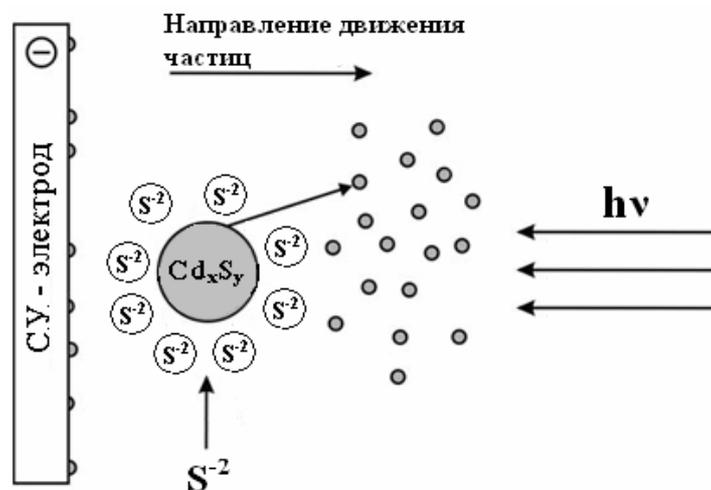
Зависимость образования коллоидного раствора CdS от концентрации исходных компонентов в растворе и дополнительного освещения может быть объяснена следующей схемой. Освещение стимулирует образование отрицательно заряженных ионов серы по уравнениям:



Образование частиц сульфида кадмия происходит в объеме раствора по уравнению:



В том случае, когда отрицательно заряженные ионы серы адсорбируются на частицах сульфида кадмия, затрудняется движение ионов к отрицательно заряженному электроду и частицы стабилизируются в растворе, как показано на схеме (рисунок 1).



Состав электролита: 0,1M CdSO₄ + 0,08M Na₂S₂O₃, pH = 2

Рисунок 1 – Схема фотоэлектрохимического образования наночастиц сульфида кадмия на стеклоуглеродном электроде

Образцы коллоидного раствора, полученные при оптимальных условиях, исследовались при помощи электронного микроскопа ЭМ-125К методом съемки на просвет с применением микродифракции и методики желатиновых реплик. Коллоидный раствор состоит из агрегатов полупрозрачных частиц с минимальными размерами от 50–70 до 200–400 Å. Микродифракционная картина представлена небольшим набором дифракционных колец, часть из которых можно отнести к CdS с кубической структурой Howleyite (JCPDS 10-454) (рисунок 2).

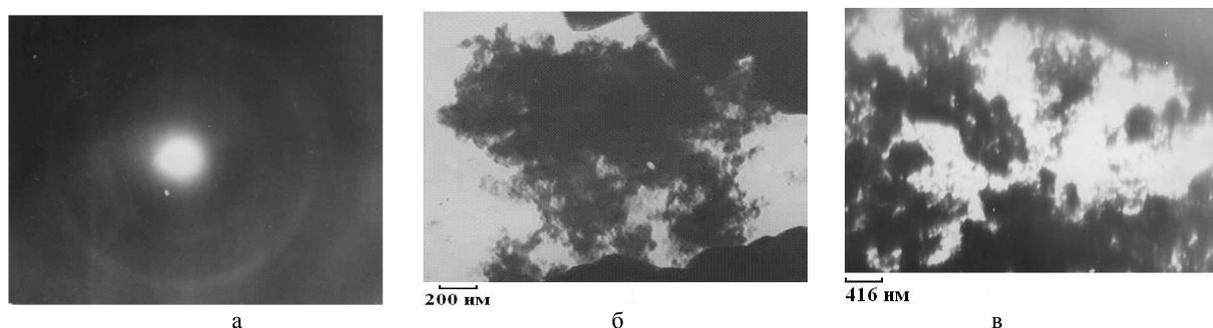


Рисунок 2 – Микродифракционная картина, полученная для коллоидного раствора сульфида кадмия (а), микрофотографии (б, в), полученные с помощью электронного микроскопа ЭМ-125

В таблице 2 сопоставлены табличные данные межплоскостных расстояний для кубической структуры сульфида кадмия и экспериментальные результаты, после обработки микродифракционных картин.

Таблица 2 – Сопоставление табличных и экспериментальных значений межплоскостных расстояний для коллоидных частиц сульфида кадмия

Межплоскостные расстояния CdS табличные данные	Межплоскостные расстояния CdS по экспериментальным данным.
3,36	3,29-3,37
2,9	2,98-3,05
2,06	1,95-1,96
1,75	1,72-1,73

На рисунке 2 представлены микрофотографии частиц в коллоидном растворе, размеры которых изменяются от 50 до 70 Å.

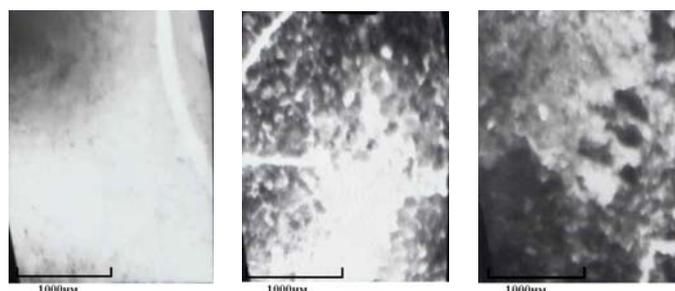


Рисунок 2 – Микрофотографии коллоидного раствора CdS, полученные для разных участков образца

По данным оптических исследований на спектрофотометре PD-303 определили ширину запрещенной зоны сульфида кадмия, равную 2,4 эВ.

Закключение. Установлено определяющее влияние освещения полихроматическим светом на образование коллоидного раствора при поляризации стеклогуглеродного электрода и поддержании невысоких отрицательных потенциалов ($E = -300$ мВ, Ag/AgCl/KCl_{нас.}), не достигающих потенциала осаждения кадмия в сернокислом растворе (pH=2).

Подтвержден фазовый состав коллоидного раствора, который отвечает соединению CdS. Показано, что частицы имеют наноразмеры 50–70 Å.

Исследовано влияние концентрации исходных реагентов на пропускание и абсорбцию света коллоидных растворов CdS (таблица 2). Определены оптимальные условия получения устойчивого коллоидного раствора CdS.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Suryajaya, A. Nabok, F. Davis, A. Hassan, S.P.J. Higson, J. Evans-Freeman. Optical properties of electrostatically assembled films of CdS and ZnS colloid nanoparticles // *Applied Surface Science*. – 2008. – Vol. 254, Is. 15. – P. 4891-4898.
- 2 Uchil J., Pattabi M. Preparation and Characterization of CdS Nanoparticles in an Aqueous Medium Using Chicken Egg Membrane // *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. – 2005. – Vol. 8. – P. 109-113.
- 3 Pal U., Loaiza-González G., Bautista-Hernández A., Vázquez-Cuchillo O. Synthesis of CdS nanoparticles through colloidal rout // *Superficies y Vacío*. – 2000. – Vol. 11. – P. 40-43.
- 4 Khan A. CdS Nanoparticles with a Thermoresponsive Polymer: Synthesis and Properties // *Journal of Nanomaterials*. – 2012. – Article ID 451506.
- 5 Wang Y., Herron N. J. Chemical effects on the optical properties of semiconductor particles // *Phys. Chem*. – 1987. – Vol. 91, Is. 19. – P. 5005-5008.
- 6 Schwarzacher W., Attenborough K., Michel A., Nabiyouni G., Meier J.P. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1997. – Vol. 165. – P. 23
- 7 Rabchynski S.M., Ivanou D.K., Streltsov E.A. // *Electrochemistry Communications*. – 2004. – Vol. 6. – P. 1051–1056.

REFERENCES

- 1 Suryajaya, A. Nabok, F. Davis, A. Hassan, S.P.J. Higson, J. Evans-Freeman. *Applied Surface Science*. **2008**, 254 (15), 4891-4898. (in Eng.)
- 2 Uchil J., Pattabi M. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. **2005**, 8, 109-113. (in Eng.)
- 3 Pal U., Loaiza-González G., Bautista-Hernández A., Vázquez-Cuchillo O. *Superficies y Vacío*. **2000**, 11, 40-43. (in Eng.)
- 4 Khan A. *Journal of Nanomaterials*. **2012**, Article ID 451506. (in Eng.)

- 5 Wang Y, Herron N. J. *Phys. Chem.* **1987**, 91 (19), 5005-5008. (in Eng.)
6 Schwarzacher W, Attenborough K, Michel A, Nabiyouni G, Meier J.P. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* **1997**, 165, 23 (in Eng.).
7 Rabchynski S.M., Ivanou D.K., Streltsov E.A. *Electrochemistry Communications.* **2004**, 6, 1051-1056. (in Eng.)

Резюме

М. Б. Дергачева, К. А. Леонтьева, К. А. Оразов, Г. М. Хусурова, Л. В. Комашко

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

CdS КОЛЛОИДТЫ ЕРІТІНДІЛЕРІНІҢ ТҮЗІЛУІ

Шыны-көміртегі электродын поляризациялау кезінде CdS коллоидты ерітінділерінің түзілуі зерттелді. Қосыма жарықтандырусыз $E = -200 \text{ мВ} \div -1100 \text{ мВ}$ потенциалдар аралығында және тиосульфат иондарының концентрациясы $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,03 \text{ М}$, кадмий иондары $\text{Cd(II)} = 0,3 \text{ М}$ болған кезде CdS-тің электротұндыру үрдісі мен коллоидты ерітіндінің түзілуі жүрмейтіні анықталған. Полихроматикалық жарықпен электродты жарықтандыру кезінде $E = -300 \text{ мВ}$ потенциалында CdS коллоидты ерітіндінің түзілуі байқалады, бірақ электрод бетінде тұнба түзілмейді. CdS коллоидты ерітіндісін алу үшін келесі шарттар тиімді болып табылады: температура 60°C , иондардың концентрациясы $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ М}$, $\text{Cd(II)} = 0,1 \text{ М}$, жарықтандыру болған кезде.

Тірек сөздер: фотоэлектротұндыру, кадмий сульфиді, коллоидты ерітінді.

Summary

M. B. Dergacheva, K. A. Leontyeva, K. A. Urazov, G. M. Khussurova, L. V. Komasko

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

THE FORMATION OF CdS COLLOIDAL SOLUTIONS

The formation of CdS colloidal solutions in polarization of glass carbon electrode was investigated. It was determined, that in the normal conditions, without illumination at potentials $E = -500$ to $E = -1100 \text{ mV}$ the electro-deposition of CdS or the formation of colloidal solution didn't occur. Under illumination of the working electrode by polychromatic light even at $E = -300 \text{ mV}$ potential the formation of CdS colloidal solution without formation of sediment on the electrode is observed. The optimal conditions for formation of CdS colloidal solution reach at temperature of 60°C , at concentrations $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ M}$, $\text{Cd(II)} = 0,1 \text{ M}$, under illumination.

Key words: photo electrodeposition, cadmium sulfide, colloidal solution.

Поступила 01.04.2014г.

УДК 541.13:621.383

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

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

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, ингибиторлық композиция; мырыш фосфонаты, натрий лигносульфонаты.

Keywords: corrosion; steel inhibitor composition; phosphonate zinc, sodium lignosulphonate.

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

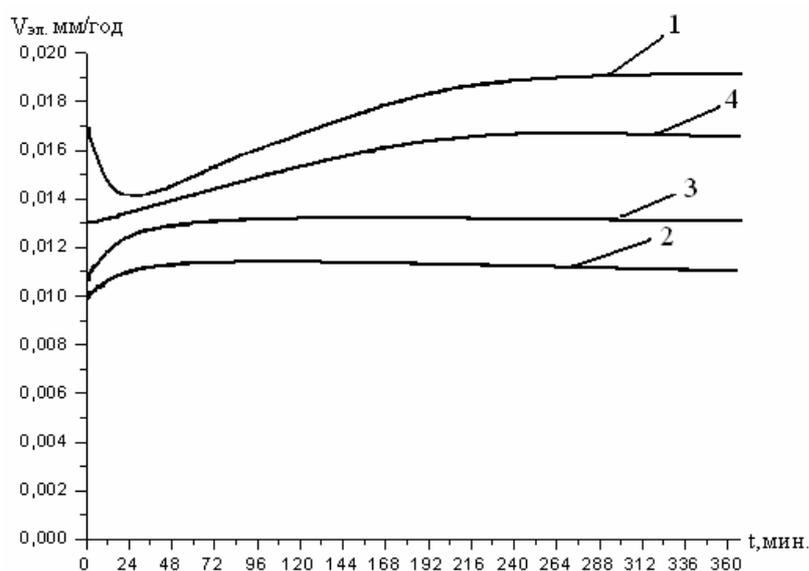


Рисунок 1 – Изменение скорости коррозии стали (Ст.3) в водном растворе от времени выдерживания для разных концентраций лигносульфоната натрия, мг/л: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 20; 4 – 40

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 (рисунок 1, кривая 2) наблюдается уменьшение скорости коррозии, однако, с ростом его концентрации (рисунок 1, кривые 3, 4) наблюдается обратная тенденция. Полученные данные свидетельствуют о том, что в зависимости от концентрации лигносульфоната 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 рисунке 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.

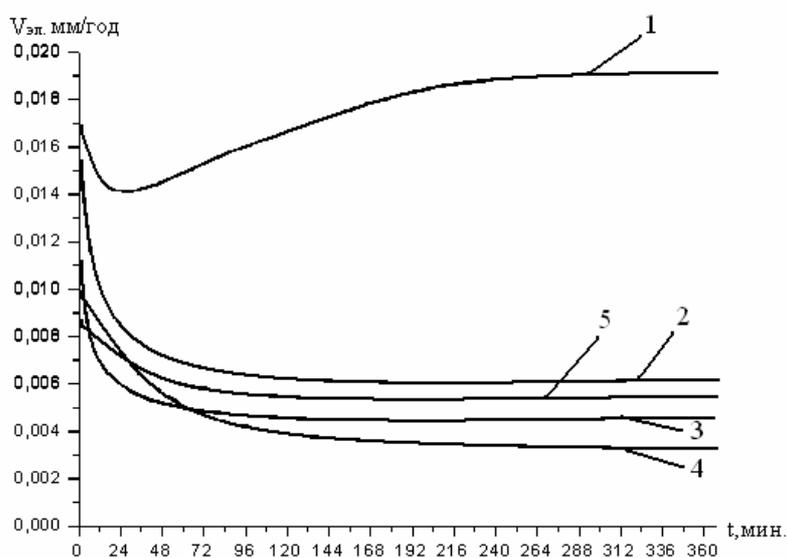


Рисунок 2 – Изменение скорости коррозии стали (Ст.3) от времени выдерживания в водном растворе, содержащем постоянную концентрацию ZnНТФ и разные концентрации лигносульфоната натрия, мг/л: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 40

Согласно рисунку 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 (рисунок 2, кривая 4). Однако, при более высокой концентрации лигносульфоната натрия, превышающей концентрацию ZnНТФ, наблюдается увеличение скорости коррозии стали (рисунок 2, кривая 5).

Сопоставляя рисунки 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 рисунке 1. Наблюдаемое явление позволяет сделать важный вывод о наличии взаимодействия между комплексономатом 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 комплексоны металлов. – М.: 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. M.: Himia, **1988**. 539 (in Russ).
- 2 Kuznetsov Y.I., Isaev V.A. J.P.H. **1987**. T. 60, N 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. Теплоэнергетика. **1976**. № 1. S. 70-73 (in Russ).
- 8 Sarkane K.H., Ludwig G.V. Lignins (structure, properties and reactions). M.: Nauka, **1975**. S. 632 (in Russ).

Резюме

V. N. Стацюк, У. Сұлтанбек, С. Айт, Л. А. Фогель

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

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 «Моникор 2М» қондырғысында жүргізілді.

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

Summary

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

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

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

The influence of zinc phosphonat ZnНТФ and sodium lingosulphate 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 inhibitor composition; phosphonate zinc, sodium lignosulphonate.

Поступила 04.02.2014г.

Н. А. ЗАКАРИНА, Е. Д. БАРЛЫКБЕКОВ, Л. Д. ВОЛКОВА, Д. А. ЖУМАДУЛЛАЕВ.

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

ПИЛЛАРИРОВАННЫЕ ТИТАНОМ ПРИРОДНЫЕ МОНТМОРИЛЛОНИТЫ В КРЕКИНГЕ ВАКУУМНЫХ ГАЗОЙЛЕЙ

Аннотация. Изучены кислотные и каталитические свойства бесцеолитных и цеолитсодержащих пилларированных титаном монтмориллонитов (ММ) Таганского месторождения в крекинге вакуумных газойлей. Установлена зависимость активности композитных катализаторов и направления превращения тяжелых углеводородов нефти от количества и силы кислотных центров.

Тірек сөздер: крекинг, вакуумды газойль, қатпарлы монтмоиллонит, бензин, жеңіл газойль.

Ключевые слова: крекинг, вакуумный газойль, столбчатый монтмориллонит, бензин, легкий газойль.

Keywords: cracking, vacuum gasoil, pillared montmorillonite, dasolin, light gasoil.

Природные активированные глины, пилларированные различными катионами, проявляют высокую активность в процессе крекинга фракций нефти. [1] Большой интерес представляют катализаторы на основе пилларированных титаном глин, которые отличаются высокой удельной поверхностью, термостабильностью и большим содержанием кислотных центров [2, 3].

Целью данной работы являлось изучение кислотных и каталитических свойств бесцеолитных и цеолитсодержащих пилларированных титаном монтмориллонитов (ММ) Таганского месторождения в крекинге тяжелых фракций нефти.

Экспериментальная часть

Катализаторы испытаны в крекинге вакуумного газойля (ВГ) Павлодарского нефтехимического завода (ПНХЗ) с концом кипения (к.к) 576 °С и Шымкентского нефтеперерабатывающего завода (ШНПЗ) с к.к 610 °С. За активность катализаторов принимали выход бензиновой фракции, дизтоплива. Крекинг проводили при объемной скорости подачи сырья 2,4 час⁻¹. Содержание кислотных центров (к.ц.) и их силу определяли методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака.

Результаты и их обсуждение

Методом термопрограммированной десорбции определена кислотность пилларированного различными количествами Ti Таганского монтмориллонита. С введением титана в ММ в Са-форме общая кислотность снижается со 171,7 до 130 мкмоль NH₃/г, а с увеличением содержания Ti кислотность растет до 160–166,1 мкмоль/г (таблица 1).

Распределение кислотных центров по силе определяется количеством введенного TiO₂: В случае концентрации Ti, равной 2,5 и 7,5 ммоль Ti/г глины, весь аммиак десорбируется в интервале 200–300 °С, в то время как Ti(5,0)СаНММ катализатор характеризуется кислотными центрами слабой и средней силы.

Представляло интерес изучить влияние цеолита на общую кислотность и распределение к.ц. по силе. Из данных рисунка 1 видно, что NH₃ десорбируется на цеолитсодержащем катализаторе в интервале температур 50–550 °С.

С введением цеолита существенно (в 1,4 раза) возрастает суммарное содержание к.ц., появляются центры со слабой и сильной энергией связи с поверхностью катализатора (таблица 1). Дальнейший рост суммарного содержания к.ц. наблюдается при введении дополнительно цеолита ZSM-5, в основном за счет роста количества сильных кислотных центров. Следует отметить уменьшение относительного количества слабых кислотных центров на ~8,1%.

Таблица 1 – Влияние цеолитов и содержания Ti на распределение кислотных центров для катализаторов на основе пилларированного Ti монтмориллонита в Na- и Ca-формах

Образец	Содержание к.ц	Кислотные центры			
		Слабые <200°C	Средние 200-300°C	Сильные >300°C	Общая кислотность
Ti(2.5)CaHMM	%	–	100	–	100
	мкмольNH ₃ /г	–	130	–	130
Ti(5.0)CaHMM	%	34,5	65,5	–	100
	мкмольNH ₃ /г	57,3	108,8	–	166,1
Ti(7.5)CaHMM	%	–	100	–	100
	мкмольNH ₃ /г	–	160	–	160
Ti(7.5)CaHMM+HY	%	45,9	24,7	29,2	100
	мкмольNH ₃ /г	105,6	56,8	67,2	229,6
Ti(7.5)CaHMM+HY+HZSM-5	%	37,8	22,6	39,5	100
	мкмольNH ₃ /г	115,8	69,2	121,0	306,0
Ti(7.5)NaHMM+HY	%	43,0	25,3	31,6	100
	мкмольNH ₃ /г	88,1	51,8	64,7	204,6

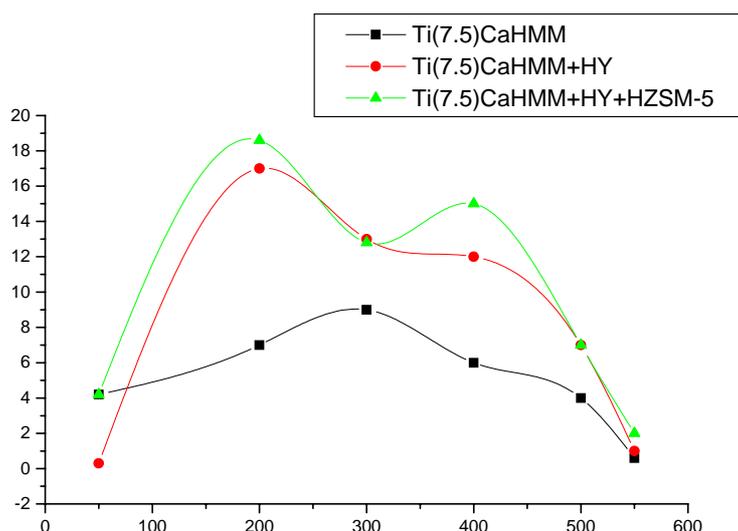


Рисунок 1– Кривые термодесорбции NH₃ с Ti(7.5)CaHMM (1), Ti(7.5)CaHMM+HCeY (2), Ti(7.5)CaHMM+HCeY+HZSM-5

Сопоставление результатов по кислотности образцов одинакового состава нанесенных на Ca- и Na-формы ММ показывает, что общая кислотность немного выше (229,6 мкмоль/г) у Ti(7.5)CaHMM+HY по сравнению с данными на Ti(7.5)NaHMM+HY (204.6 мкмоль/г). При этом распределение к.ц. по силе сохраняется примерно одинаковым на двух образцах цеолитсодержащих катализаторов.

Выход светлых продуктов (бензин+легкий газойль) при крекинге ВГ ПНХЗ и ШНПЗ на бесцеолитных катализаторах на основе пилларированного Ti монтмориллонита (TiNaHMM, TiCaHMM) колеблется в пределах 39,9-41,6% при 550°C (рисунок 2).

Из рисунка 2 видно, что при крекинге ВГ ПНХЗ и ШНПЗ наибольшую активность по выходу светлых продуктов проявил катализатор на основе TiCaHMM. Так, суммарный выход бензина и легкого газойля из ВГ ПНХЗ на TiCaHMM составляет 41.6% по сравнению с 39,9% на TiNaHMM. Аналогичная картина наблюдается при сопоставлении выходов светлых продуктов при крекинге

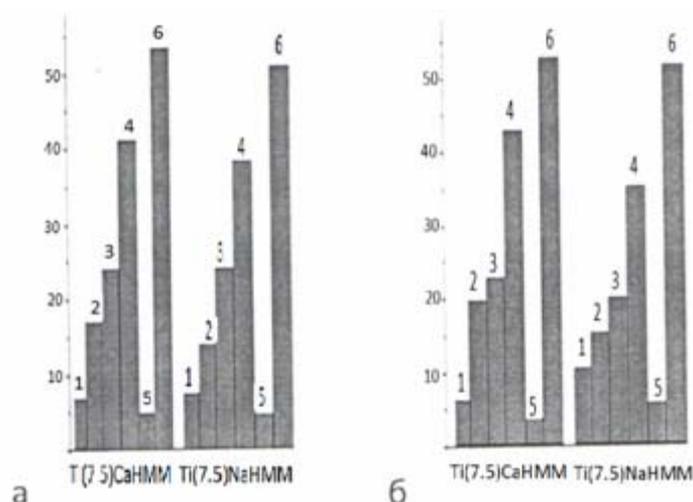


Рисунок 2 – Материальный баланс крекинга ВГ ПНХЗ (а) и ВГ ШНПЗ (б) на Ti(7,5)CaНММ, Ti(7,5)NaНММ, при 550°C: 1 – газ, 2 – бензин, 3 – легкий газойль, 4 – сумма светлых продуктов, 5 – кокс, 6 – конверсия

ВГ ШНПЗ на катализаторах на основе Na- и Ca- форм ММ (рисунок 2, б). На TiNaНММ выход бензина -14,5%, а легкого газойля – 19,0% при 550⁰ С. Сумма светлых продуктов из ВГ ШНПЗ значительно ниже (32,9 и 33,5% при 500 и 550°C), соответственно, чем из ВГ ПНХЗ. Октановые числа бензинов из ВГ ПНХЗ составляют 82–84, а из ВГ

ШНПЗ равны 80-81. Максимальный выход светлых продуктов из ВГ ШНПЗ также наблюдается на Ti (7,5) CaНММ: выход бензина при 550°C составляет 22,1%, а легкого газойля – 25,8%, сумма светлых продуктов – 47,9%. На Ti (7,5) NaНММ выход светлых продуктов ниже, максимальный выход бензина составляет 14,5% а легкого газойля – 21,1%.

В таблице 2 приведены данные по активности цеолитсодержащих Ti (7,5) NaНММ+НСеУ и Ti (7,5)CaНММ+НСеУ-катализаторов в крекинге ВГ ПНХЗ при температурах 500–550°C.

Анализ данных таблицы 2 показывает, что выходы светлых продуктов немного выше на Ti (7,5) NaНММ+НУ по сравнению с результатами на Ti (7,5)CaНММ+НУ. С увеличением температуры крекинга с 500 до 550°C выходы бензина падают на 6,5–2,1%, а легкого газойля увеличиваются на 14,9–2,8%. Необходимо отметить, что влияние температуры наиболее резко изменяет выход бензина и легкого газойля при крекинге ВГ ПНХЗ на Ti (7,5)NaНММ-катализаторе. Выход легкого газойля достигает 48,3% на этом катализаторе при 550°C. Сумма светлых продуктов составляет 58,1% на TiNaНММ-катализаторе. Октановые числа бензинов из ВГ ПНХЗ на Ti(7,5)NaНММ+НУ выше и составляют 70–71, в то время как на Ti(7,5)CaНММ+НУ величины октановых чисел бензинов на 2–10 единиц ниже (60-69).

Таблица 2 – Материальный баланс крекинга ВГ ПНХЗ на Ti(7,5)CaНММ+НУ, Ti(7,5)NaНММ+НУ при различных температурах

Катализатор:	Ti(7,5)CaНММ+НУ		Ti(7,5)NaНММ+НУ	
	500	550	500	550
Температура, °С	500	550	500	550
Газ	2.1	31.3	1.6	1.4
Бензин (н.к – 205°C)	12.7	10.6	16.3	9.8
Легкий газойль (205-350°C)	25.8	28.6	33.4	48.3
Сумма светлых продуктов	38.5	39.2	49.7	58.1
Тяжелый остаток + потери	55.1	26.4	44.4	34.0
Кокс	4.3	3.1	4.3	6.5
Итого	100	100	100	100
Конверсия	44.9	73.6	55.6	66.0
Октановое число по И.м.	69	60	70	71

Анализ полученных результатов свидетельствует о достаточно высокой крекирующей активности композитных катализаторов на основе-pillарированных Ti^{4+} MM Таганского месторождения. На этих катализаторах образуется большое количество легкого газойля при крекинге тяжелых вакуумных газойлей.

Введение цеолита HZSM-5 в состав $Ti(7,5)CaHMM+HY$ приводит к резкому снижению выходов бензина и легкого газойля (таблица 3). На этом катализаторе выход газообразных продуктов растет до 16,4% по сравнению с 2,1% при 500°C, что коррелирует с ростом количества сильных кислотных центров при введении цеолита HZSM-5.

Таблица 3 – Выход продуктов крекинга ВГ (Павлодарский НХЗ) на $Ti(7,5mmоль)CaHMM+HY+HZSM-5$

Катализатор:	$Ti(7,5)CaHMM+HY+HZSM-5$	
Температура, °C	500	550
Газ	16,4	19,8
Бензин (н.к – 205 °C)	7,8	11,6
Легкий газойль (205-350 °C)	15,6	14,4
Сумма светлых продуктов	23,4	26,0
Тяжелый остаток (>350 °C)	21,6	21,7
Кокс	5,9	6,2
Остаток + Потери	32,7	33,4
Итого	100	100
Конверсия	45,7	44,9
Октановое число	84	85

Сравнение результатов, полученных, при крекинге ВГ на бесцеолитных композитных катализаторах на основе-pillарированных титаном монтмориллонитовых глинах Казахстанских месторождений показывает, что по выходу светлых продуктов (бензин+легкий газойль) при крекинге ВГ ПНХЗ при 550°C катализаторы располагаются в ряд: $Ti CaHMM$ (41,6%) > $Ti NaHMM$ (39,9%); в крекинге ВГ ШНПЗ: $Ti CaHMM$ (47,9) > $Ti NaHMM$ (33,5%).

Выявлены корреляции каталитической активности в крекинге ВГ с относительным содержанием суммы средних и сильных кислотных центров.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Gil A., Gandia L.M., Vicente M.A. Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Application of Pillared Clays // Catal. Rev. - Sci. Eng. – 2000. – Vol. 42. – P. 145-212.
- 2 Sterte J. Synthesis and properties of Titanium oxide cross-linked montmorillonite // Clay and Clay minerals. – 1986. – Vol. 34, N 6. – P. 658-664.
- 3 Закарина Н.А., Корнаухова Н.А., Жумадуллаев Д.А., Шаповалов А.А. Физико-химические характеристики и каталитическая активность Ni-катализаторов, нанесенных на-pillарированный титаном монтмориллонит, в гидроконверсии н-гексана // Известия НАН РК. Сер. хим. – 2012. – № 2. – С. 7-12.

REFERENCES

- 1 Gil A., Gandia L.M., Vicente M.A. Recent advances in the Synthesis and Catalytic Application of Pillared Clays. Catal. Rev. - Sci. Eng. **2000**, 42, 145-212.
- 2 Sterte J. Synthesis and properties of Titanium oxide cross-linked montmorillonite. Clay and Clay minerals, **1986**, 34, 6. 658-664.
- 3 Zakarina N.A., Kornaukhova N.A., Zhumadullayev D.A., Shapovalov A.A. Physical and chemical characteristics and catalytic activity of Ni – the catalysts put on pillarirovanny with the titan montmorillonite, in hydroconversion of N-geksana NAN RK'S News, it is gray. chemical, **2012**, 2, 7-12.

Резюме

Н. А. Закарина, Е. Д. Барлықбеков, Л. Д. Волкова, Д. А. Жұмадуллаев

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

ВГ КРЕКИНГІНДЕГІ ТИТАНМЕН ПИЛЛАРИРЛЕНГЕН ТАБИҒИ МОНМОРИЛЛОНИТТЕР

ВГ крекингіндегі цеолит құрамды және цеолитсіз титанмен пилларирленген Таған кенорнындағы монтмориллониттердің (ММ) қышқылдық және каоциттік қасиеттері зерттелді. Композитті катализаторлар белсенділігі және мұнайдың ауыр көмірсутектерінің айналу бағытының қышқылды орталықтарының күші мен санына тәуелділігі орнатылды.

Тірек сөздер: крекинг, вакуумды газойль, қатпарлы монтмоиллонит, бензин, жеңіл газойль.

Summary

N. A. Zakarina, E. D. Barlykbekov, L. D. Volkova, D. A. Zhumadullaev

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

PILLARETED TITAN NATURAL MONTMORILLONITES IN CRACKING OF VACUUM GASOILS

Acid and catalytic properties of redileless bestseolitynykh and zeolite containing pillaretet by titan montmorillonites (MM) of the Tagansky field in cracking of vacuum gasoils are studied.

Keywords: cracking, vacuum gasoil, pillared montmorillonite, gasoline, light gasoil.

Поступила 29.01.2014г.

ӨОЖ 541.13

А. С. ТҮКІБАЕВА¹, Ә. БАЕШОВ², А. Н. ЖЫЛЫСБАЕВА³, Н. У. КАМАЛОВА³

¹М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент, Қазақстан,

²Д. В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан,

³Аймақтық-әлеуметтік инновациялық университет, Шымкент, Қазақстан)

ФОСФОРДЫҢ КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛДЫ ЕРІТІНДІЛЕРДЕ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТОТЫҒУЫ

Аннотация. Мақалада элементті фосфордың қышқылды ерітінділерде анодты тотығуын зерттеу нәтижелері қарастырылған. Фосфор тотығуының ток бойынша шығымына әртүрлі электрохимиялық параметрлердің әсерлері зерттелген және фосфордың анодты тотығуының тиімді жағдайлары қалыптастырылған. Элементті фосфордың тотығуы гипофосфит-, фосфит- және фосфат-иондарының түзілуімен жүретіндігі көрсетілді.

Тірек сөздер: элементті фосфор, фосфор-графит аноды, күкірт қышқылының ерітіндісі, фосфат-иондары.

Ключевые слова: элементарный фосфор, фосфор-графитовый анод, раствор серной кислоты, фосфат-ионы.

Keywords: elemental phosphorus, phosphorus-graphite anode, solution of sulphuric acid, phosphate-ions.

Фосфор өндірумен және өңдеумен айналысатын өнеркәсіптердің қалдықтарының құрамында 65-70% элементті фосфор, 5-10% минералды заттар және шамамен 25% су болады және ол фосфорлы шлам деп аталады [1].

Фосфорлы шлам – химия-механикалық-коллоидты жүйе, ол сілітілік жер металдардың, кремнеземнің, алюминий мен темірдің шала тотықтарының, жұқа дисперсті көміртектің және т.б.

негізінде ерімейтін заттардан тұрады және фосформен байланысудың адсорбциялық күштерімен тығыз байланысып, агрегаттар (мицеллалар) түзеді [2]. Әдетте шламдар тұтқыр әртекті сұйықтық болып табылады. Фосфорлы шламның құрамы оның пайда болу көздерінің әртүрлі болуына байланысты толық анықталмаған. Оның құрамында фосформен және сумен дымқылданған фосфорит, кварцит, кокс, күл, кремнегель және басқалардың бөлшектері болады [3].

Фосфор өндірісінде шламмен бірге фосфордың жоғалуы, жалпы оның өндірілуінің 6-20 пайызын құрайды. Фосфордың жоғалуын төмендету үшін және экологиялық тұрғыда фосфорлы шламды өңдеу қажет.

Белгілі ғылыми зерттеулерге жүргізілген шолу бойынша, фосфорлы шламды, негізінен, арнайы пештерде жағу арқылы өңдейді [3]. Термиялық өңдеудің өнімі – «шламды» қышқыл. Бұл тәсілдің кемшілігі, құрамында 0,1-1 %-ке дейін қатты қалдықтар және біршама мөлшерде фосфордың толық тотықпаған қосылыстары бар – екіншілік шламның (0,1-5,0%) біраз мөлшері түзіледі.

Фосфорлы шламды өңдеудің перспективті бағыттарының бірі – шлам суспензиясын қатты электродтарда электрохимиялық өңдеу болып табылады. Фосфорлы шламды белгілі электрохимиялық тәсілі ерімтал мыс анодтарын қолдануға негізделген [4]. Тәсілдің соңғы өнімі мыс фосфиді және фосфор қышқылы болып табылады.

Баешов Ә., Ибишев К.С. және т.б. еңбектерінде фосфорлы шламнан фосфорды бөліп алудың электрохимиялық тәсілдері ұсынылған [5-8].

Процесті интенсификациялау мақсатында натрий хлориді ерітіндісінде графит электродтарын қолданып, шламдағы фосфорды тотықтырудың электрохимиялық тәсілі ұсынылған [9].

Фосфорлы шламды пайдалы өнімдерге қайта өңдеу қажеттілігі, тек техника-экономикалық көрсеткіштерінің мақсаты болып қоймай, сонымен қатар қоршаған ортаны улы қалдықтармен ластанудан қорғаумен байланысты экологиялық себептермен анықталады.

Шламды қайта өңдеудің қазіргі заманғы өндірістік тәсілдері төмен тиімділігімен, ал қайта өңдеу процесінде алынатын өнімдердің сапасының төмен болуымен сипатталады.

Сондықтан фосфор және оның қосылыстарының электрохимиялық қасиеттерін зерттеу арқылы фосфорлы шлам құрамындағы фосфорды электрохимиялық жолмен залалсыздандыру өзекті мәселе болып табылады.

Осыған орай біз элементті фосфордың күкірт қышқылды ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиетін зерттеуді жөн көрдік.

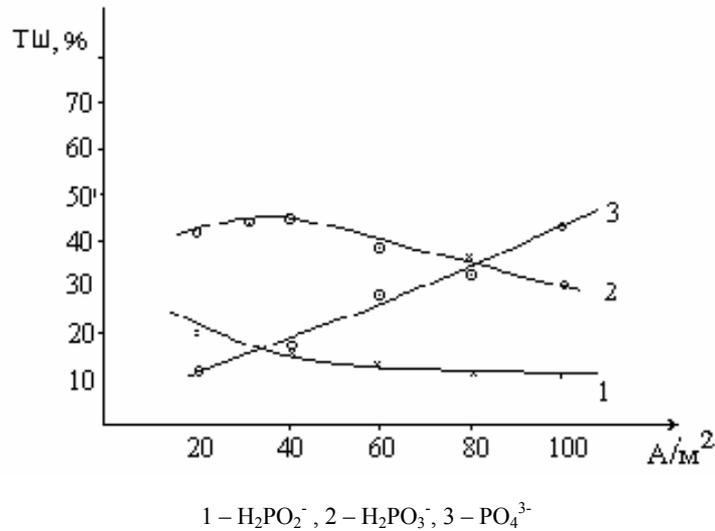
Элементті фосфордың электрохимиялық қасиетін зерттеу үшін электролизді гальваностатикалық жағдайда жүргіздік. Электролиз бөлме температурасында жүргізілді. Анод ретінде – фосфор-графит композициалы электрод, катод ретінде графит электроды қолданылды. Ерітіндіде түзілген гипофосфит-, фосфит- және фосфат – иондарының мөлшері белгілі әдістермен анықталды.

Стандартты потенциалдардың мәніне сәйкес [10], фосфор – графит композициалы электродын анодты поляризациялау кезінде электрод бетінде келесі реакциялар жүруі мүмкін:



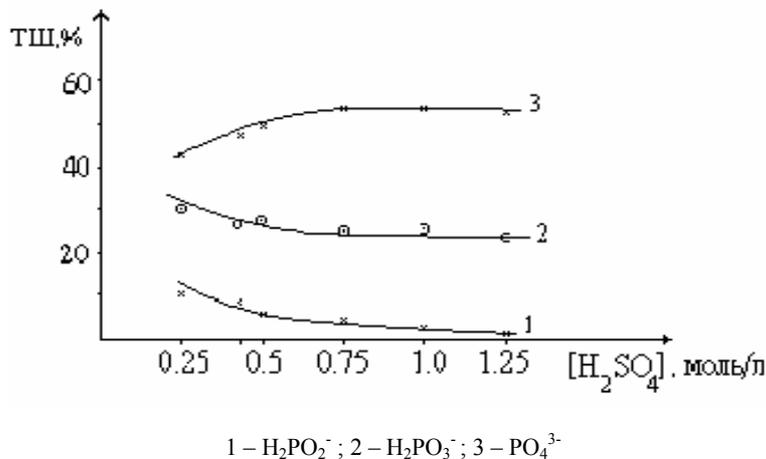
Аталған ерітіндіде элементті фосфордың анодты тотығуының ток бойынша шығымына ток тығыздығы (i , А/м²), электролит концентрациясы (C , моль/л), электролиз ұзақтығының (τ , сағ) әсері зерттелді.

Күкірт қышқылы ерітіндісінде ток тығыздығын 20 А/м²-дан 100 А/м²-қа дейін арттырғанда, фосфат-иондардың түзілуінің ток бойынша шығымы жоғарылайды (1-сурет), яғни қарастырылып отырған интервалда ток тығыздығының жоғарылауы, фосфат-иондарының түзілуіне оң әсер етеді. Ерітіндіде түзіліп жатқан гипофосфит- және фосфит-иондары фосфат-иондарының түзілуіне жағдай жасайды.



1-сурет – Күкірт қышқылы ерітіндісінде элементті фосфордың анодты тотығуына ток тығыздығының әсері:
 $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,25$ моль/л., $\tau = 0,25$ сағ., (C:P) = 50:50

Элементті фосфор тотығуының ток бойынша шығымының күкірт қышқылының концентрациясына тәуелділігі 2-суретте көрсетілген. Күкірт қышқылының концентрациясы жоғарылаған сайын, гипофосфит-иондарының түзілуі 10%-дан 1%-ға дейін төмендейді, ал фосфит- және фосфат-иондарының түзілуі бастапқыда жоғарылайды және 0,75 моль/л концентрациясында өзінің максималды мәніне жетіп, сәйкесінше 28% және 52% құрайды.

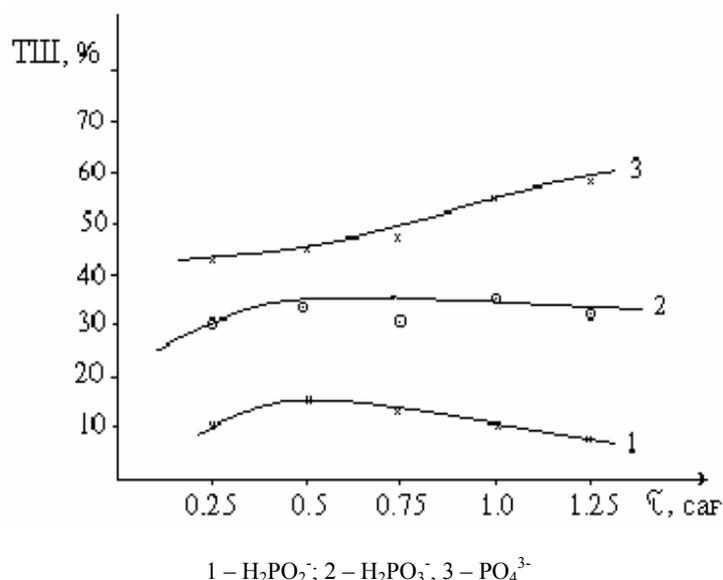


2-сурет – Элементті фосфордың анодты тотығуына күкірт қышқылы ерітіндісі концентрациясының әсері:
 $i = 100$ А/м², $\tau = 0,25$ сағ., (C:P)=50:50

Күкірт қышқылы концентрациясының одан ары жоғарылауы, элементті фосфор тотығуының ток бойынша шығымына әсер етпейді.

Сондай-ақ элементті фосфор тотығуының ток бойынша шығымына электролиз ұзақтығының әсері де зерттелді (3-сурет). Электролиз ұзақтығы 0,25-ден 1,25 сағат интервалда өзгертілді.

Электролиз ұзақтығы артқан сайын қарастырылып отырған ерітіндіде фосфат-иондарының түзілуі жоғарылайды да, ал гипофосфит- және фосфит-иондарының түзілуі төмендейді. Қисықтан көрініп тұрғандай, фосфат-иондары түзілуінің максималды ток бойынша шығымы 59% құрайды, себебі, ұзақ уақыт электролиз кезінде Джоульдік жылудың жоғарылауына байланысты электролит температурасы өседі де, фосфордың балку температурасының төмен болуына (44°C) байланысты, фосфор-графит композициалы электродының бұзылуына әкеледі. Ал, бұл, элементті фосфордың фосфат-иондарына дейін толық тотығуына кедергі жасайды.



3-сурет – Күкірт қышқылы ерітіндісінде элементті фосфордың анодты тотығуына электролиз ұзақтығының әсері: $i=100 \text{ A/m}^2$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.25 \text{ моль/л}$, $(\text{C:P}) = 50:50$

Сонымен күкірт қышқылы ерітіндісінде элементті фосфордың анодты тотығуы алғаш рет зерттелді. Тотығудың негізгі өнімі ретінде гипофосфит-, фосфит- және фосфат-иондар түзілетіндігі анықталды. Барлық жағдайларда түзілген фосфат-ионының мөлшері, гипофосфит- және фосфит-иондарының мөлшерінен жоғары. Элементті фосфор тотығуының ток бойынша шығымы оңтайлы жағдайларда күкірт қышқылы ерітіндісінде 62% құрады.

ӘДЕБИЕТ

- 1 Бернадинер М. Н., Шурыгин А. П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
- 2 Термическая фосфорная кислота, соли и удобрения на ее основе / Под ред. Н. Н. Постникова, В. И. Андронов и др. – М.: Химия, 1976. – 335 с.
- 3 Постников Н.Н. Термическая фосфорная кислота. Химия и технология. – М.: Химия, 1970. – 304 с.
- 4 Баешов А., Ибишев К.С., Журинов М.Ж. Анодное поведение фосфида меди в кислых растворах // Новое в получении фосфидов и фосфорсодержащих сплавов. – Алма-Ата, 1988. – Т. 1. – С. 38.
- 5 А.с. 1358323 СССР. Способы извлечения фосфора из фосфорного шлама / Журинов М.С., Баешов А., Ибишев К.С., Жагуфаров А.Ж. и др.(1986).
- 6 Патент. ФРГ 37297565 Способы извлечения фосфора из водной суспензии фосфорного шлама / Журинов М.С., Баешов А., Ибишев К.С. и др.
- 7 Патент США 4822584. Способы извлечения фосфора из водной суспензии фосфорного шлама / Журинов М.С., Баешов А., Ибишев К.С. и др.
- 8 Ибишев К.С., Баешов А. Электрохимическое получение фосфатов из шлама // Практический вклад НТО в решение вопросов химии и металлургии. – Караганда, 1984. – С. 57.
- 9 Ибишев К.С., Баешов А., Букетов Е.А. Электрохимическое окисление фосфора в растворе хлорида натрия // КИМС. – 1984. – № 8. – С. 38.
- 10 Краткий справочник по химии / Под ред. О. Д. Куртленко. – Киев, 1965. – 835 с.
- 11 Ауешов А.П., Ескибаева Ш.З. и др.. Исследования продуктов электролиза анодного окисления желтого фосфора на графите в кислых растворах // Тр. Межд. научно-технич. и учебно-методич. конф. «Қазақстан–2030 стратегиясын жүзеге асырудағы тиімді жолдары-ғылым мен білім». – Шымкент, 1998. – С. 84-86.

REFERENCES

- 1 Bernadiner M.N., Shurygin A.P., Ognevaya pererabotka i obezvrezhivanie promyshlennykh otkhodov. Moskwa: Himia, 1990, 304 (in Rus).
- 2 Termicheskaya fosfornaya kislota i udobrnia na eie osnove/pod.red. N.N.Postnikov, V.I.Andronov i dr. Moskwa: Himya, 1976, 335 (in Rus).
- 3 Postnikov N.N. Termicheskaya fosfornaya kislota. Himya I technologia. Moskwa, Himya,1970, 304 (in Rus).
- 4 Baeshov A., Ibishev K.S., Zhurinov M.Zh. В knige Novoe v poluchenii fosfodiv i fosforsoderzhachih splavov. Almaty, 1988, 1, 38 (in Rus).

- 5 A.s. 1358323 SSSR. Sposoby izvlechenia fosfora iz fosornogo shlama. Zhurinov M., Bayeshov A., Ibishev K.S., Zhagufarov A.Zh i dr. (1986)
- 6 Patent FRG 37297565. Sposoby izvlechenia fosfora iz vodnoi suspenzii fosornogo shlama. Zhurinov M., Bayeshov A., Ibishev K.S. i dr.
- 7 Patent SSHA 4822584. Sposoby izvlechenia fosfora iz vodnoi suspenzii fosornogo shlama. Zhurinov M., Bayeshov A., Ibishev K.S. i dr.
- 8 Ibishev K.S., Baeshov A. Electrohimicheskoe poluchenie fosfatov iz shlama. /V knige Prakticheski vklad NTO v reshenii voprosov himii i metallurgii. Karaganda, **1984**, 57 (in Rus)
- 9 Ibishev K.S., Baeshov A., Buketov E.A. Kompleksnoe ispolzovanie mineralnogo cyria, **1984**, 8, 38 (in Rus)
- 10 Kratkii spravochnik himii / Pod red. O.D.Kurtlenko, Kiev, **1965**, 835 (in Rus)
- 11 Aueshov A.P., Eskibaeva Sh.Z. i dr. Trudy Mezhdunarognoi nauchno-technicheskoi konferencii «Effectivnie puti realizacii strategii Kazakhstan–2030 – nauka i obrazovanie». Shymkent, **1998**, 84-86 (in Rus)

Резюме

А. С. Тукибаева¹, А. Баешов², А. Н. Жылысбаева³, Н. У. Камалова³

¹Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан,
²Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан,
³Регионально-социальный инновационный университет, Шымкент, Казахстан)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФОСФОРА В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

В статье рассматриваются результаты исследования анодного окисления элементарного фосфора в серно-кислых растворах. Изучены влияние различных электрохимических параметров на выход по току окисления фосфора и определены оптимальные условия анодного окисления фосфора. Показаны, что окисление элементарного фосфора идет с образованием гипофосфит-, фосфит- и фосфат-ионов.

Ключевые слова: элементарный фосфор, фосфор-графитовый анод, раствор серной кислоты, фосфат-ионы.

Summary

A. S. Tukibayeva¹, A. B. Bayeshov², A. N. Zhylysbayeva³, N. U. Kamalova³

¹M. Auezov South Kazakhstan state university, Shymkent, Kazakhstan,
²Institute of Organic catalysis and electrochemistry named after D. V. Sokolsky, Almaty, Kazakhstan,
³Regional – social innovation university, Shymkent, Kazakhstan)

ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF PHOSPHORUS IN SULPHURIC ACID SOLUTIONS

The results of the study of anode oxidation of elemental phosphorus in acid solutions are considered in article. It were studied the influence of different electrochemical parameter on current efficiency of the oxidation of phosphorus and the optimal conditions of anodic oxidation of phosphorus were determined. It was shown that the oxidation of elemental phosphorus proceeds with the formation of hypophosphite-, phosphite- and phosphate-ions.

Keywords: elemental phosphorus, phosphorus-graphite anode, solution of sulphuric acid, phosphate-ions.

Поступила 01.04.2014г.

Н. Н. ЧОПАБАЕВА, К. Н. МУКАНОВ, Л. КАМАТ

(Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан)

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА И ПРОДУКТОВ ЕГО МОДИФИКАЦИИ

Аннотация. Исследована структура гидролизного лигнина хлопковой шелухи и ионитов на его основе методами рентгенодифрактометрии, порозиметрии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Данные рентгенографического анализа свидетельствуют об аморфной структуре лигнина с включениями кристаллической и аморфной целлюлозы. Обработка лигнина эпоксидной смолой и аминами приводит к аморфизации продуктов модификации. Иониты обладают макропористой текстурой, в которой прослеживаются изолированные сферические, щелевидные, трубчатые поры и их комбинации.

Ключевые слова: лигнин, ионит, кристалличность, текстура, морфология.

Тірек сөздер: лигнин, ион алмастырғыш, кристалдық, текстура, морфология.

Key words: lignin, ion-exchanger, crystallinity, texture, morphology.

Лигнины – высокомолекулярные полифункциональные соединения ароматической природы – являются одним из основных компонентов растительной ткани [1-3]. Несмотря на то, что по экологическим свойствам и мировым запасам лигнины занимают второе место, уступая только целлюлозе, они почти не используются. Одним из сдерживающих факторов на пути решения проблемы утилизации миллионов тонн лигнинсодержащих отходов, образующихся при химической и биохимической переработке растительного сырья, является дефицит знаний о строении лигнина как изолированного, так и в системе растительной ткани. Это обусловлено сложностью строения и неоднородностью химической структуры макромолекул лигнинов различных растительных тканей, клеток и даже слоев клеточной стенки в пределах одного вида растений, а также чрезвычайной изменчивостью свойств этого весьма лабильного в химическом отношении полимера [2-4]. Отсутствие единообразия структурных элементов его составляющих ставит вопрос не только о строении самого лигнина, но и относительно структурной организации всего лигноуглеводного комплекса и природе связей лигнина с углеводными компонентами, соединяющих их в единое целое.

В отличие от лигнинов *in situ* и лабораторных препаратов лигнинов, выделенных в мягких условиях, сведения о технических лигнинах – смеси продуктов гидролитического распада древесных и других растительных остатков, весьма малочисленны [2, 3]. Отсутствие строго научных подходов и единой концепции строения лигнинов не позволяет на основании отдельных фрагментов их структуры сконструировать строение целой макромолекулы, что затрудняет интерпретацию и прогнозирование результатов той или иной обработки и разработку наиболее эффективных схем переработки лигнинов.

В данной работе исследованы состав, структура гидролизного лигнина хлопковой шелухи (ГЛХШ) и ионитов на его основе на всех стадиях их генезиса при обработке эпоксидной смолой и аминами.

Экспериментальная часть

Лигнин хлопковой шелухи получен на Шымкентском гидролизном заводе (ШГЗ) перколяцией 0,5-1% раствора серной кислоты через слой шелухи семян хлопчатника при температуре 180-185°C и давлении 1,2-1,5 МПа. Гидролизный лигнин фракции ситового отсева 45-125 мкм экстрагировали спирто-бензольной смесью (1:2), спиртом и водой согласно методике [5]. После высушивания твердый остаток имел следующий химический состав: основные компоненты, % (лигнин – 72, целлюлоза – 14,5, смолы – 4,15, лигногуминовые вещества – 7,35, зола – 3,43); функциональные группы, % (ОСН₃ – 8,7; ОН – 8,5; СООН – 1,27; СО – 5,18).

Прозэкстрагированный лигнин алкилировали эпоксидно-диановой смолой ЭД-20 в присутствии катализатора триэтиламина (ТЭА). Полученное α-оксидное производное аминировали полиэтиленимином (ПЭИ), полиэтиленполиамином (ПЭПА) и 2-винилпиридином (2ВП).

Рентгенограммы образцов лигнинов регистрировали на дифрактометре X'Pert MPD PRO (Philips, Нидерланды) (излучение $\text{CuK}\alpha=1,54\text{\AA}$) в диапазоне углов $2\theta=5-120^\circ$ и времени сканирования 10,1335с. Обработку профилей дифракционных максимумов и расчет индексов кристалличности (ИК) проводили с использованием программы XRD measurement (*.XRDML).

Адсорбционно-структурные характеристики исходных и модифицированных лигнинов регистрировали на приборе «Accu Sorb» (Micromeritics, USA).

Результаты и их обсуждение

Результаты рентгенодифракционного анализа свидетельствуют о наличии в ГЛХШ аморфной и кристаллической фаз с преобладанием аморфной составляющей лигнина (80%) (рисунки 1, 2). Дифракционная картина лигнина как рентгеноаморфного вещества мало контрастна и содержит большое количество отражений, образующих диффузный фон. Кристаллическая фаза представлена остатками целлюлозы. Как трудногидролизуемый полисахарид целлюлоза остается в растительной ткани и не вымывается в процессе кислотного гидролиза в производстве. На рентгенодифрактограмме проэкстрагированного ГЛХШ отражения от целлюлозы регистрируются в виде серии рефлексов, размытых и ретушированных рассеянием от аморфной составляющей.

На рассчитанных рентгенограммах отчетливо видны максимумы, расположенные при углах рассеяния $2\theta=14-23^\circ$ (рисунок 2). Остальные отражения наименее интенсивны и регистрируются в виде слабых рефлексов в области углов $2\theta=34-51^\circ$. Интенсивные пики в малом диапазоне углов могут быть отнесены к рефлексам атомов, находящихся в плоскости (002), и наложенных друг на друга рефлексам атомов в плоскостях (101) и (10-1) кристаллической решетки целлюлозы [6-8]. Разложение наиболее узкого и интенсивного пика (002) при $22,53^\circ$ функциями Лоренца на три составляющие позволило идентифицировать три типа структур целлюлозы: кристаллическую линейную, кристаллическую деформированную (изогнутую) и аморфную [7].

Следовательно, целлюлозу в лигноуглеводном комплексе ГЛХШ следует рассматривать как аморфно-кристаллическую трехфазную систему.

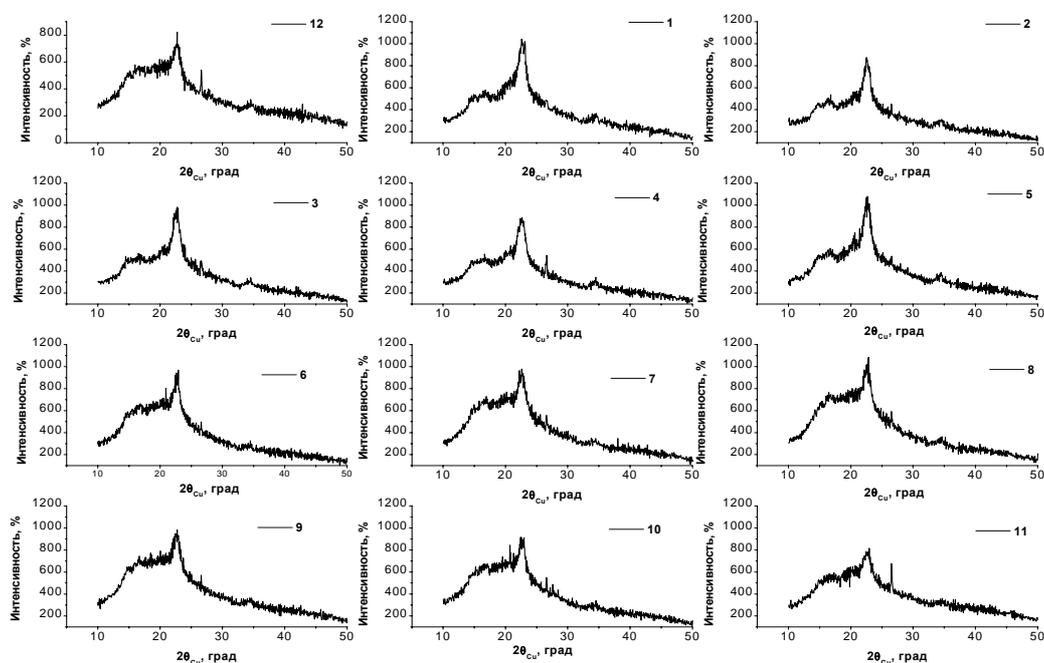


Рисунок 1 – Дифрактограммы исходных и модифицированных лигнинов:
 1 – проэкстрагированный; 2 – после отжига при 135°C в течение 1ч; 3 – 3ч; 4 – 5ч; 5 – 7ч;
 6 – после обработки ЭД-20 и отжига при 135°C в течение 1ч; 7 – 3ч; 8 – 5ч; 9 – 7ч;
 10 – после обработки ЭД-20 и ПЭИ; 11 – ПЭПА; 12 – 2ВП

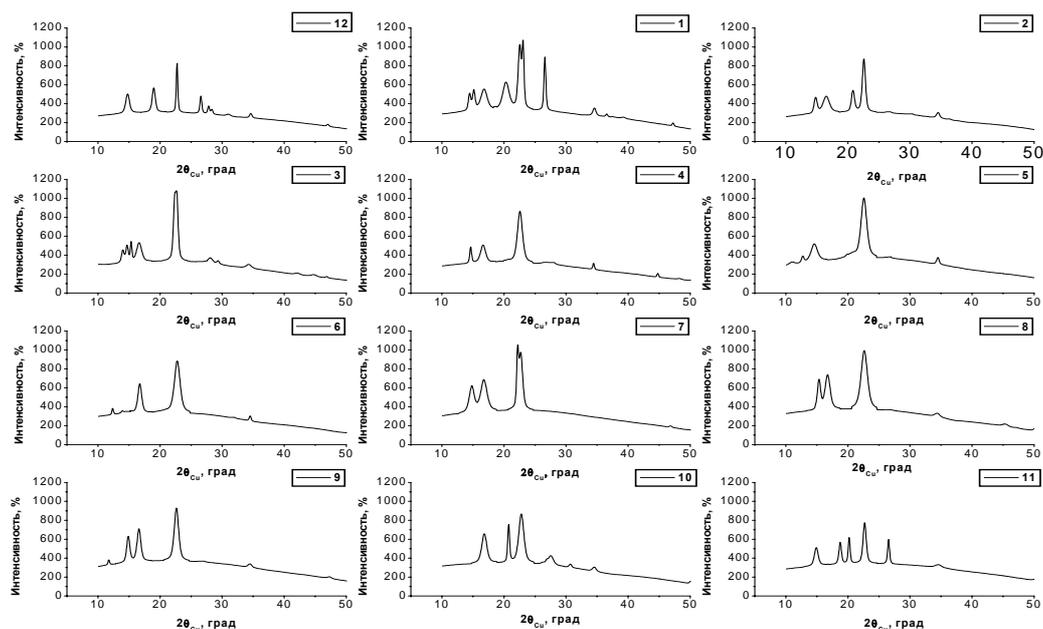


Рисунок 2 – Рассчитанные дифрактограммы образцов исходных и модифицированных лигнинов. То же, что для рисунка 1

Тип обработки и степень кристалличности образцов ГЛХШ

Характеристика ГЛХШ	ИК, %	S _{БЭТ} , м ² /г	ΣV _{адс} , мл/г
Исходный	20	14,5	0,076
ГЛХШ, t=135°C, τ=1ч	23	14,5	0,076
ГЛХШ, t=135°C, τ=3ч	25	14,6	0,078
ГЛХШ, t=135°C, τ=5ч	27	14,6	0,078
ГЛХШ, t=135°C, τ=7ч	28	14,7	0,078
ГЛХШ-ЭД-20, t=135°C, τ=1ч	20	10,2	0,09
ГЛХШ-ЭД-20, t=135°C, τ=3ч	22	10,2	0,09
ГЛХШ-ЭД-20, t=135°C, τ=5ч	23	10,3	0,09
ГЛХШ-ЭД-20, t=135°C, τ=7ч	24	10,3	0,09
ГЛХШ-ЭД-20- 2ВП	17	6,5	0,08
ГЛХШ-ЭД-20- ПЭПА	15	9,2	0,12
ГЛХШ-ЭД-20- ПЭИ	14	5,2	0,13

Известно, что тепло может способствовать кристаллизации полимера. При достижении определенной температуры макромолекулы набирают достаточно энергии, чтобы переместиться в упорядоченные структуры – кристаллы. Найденные из рентгенодифрактограмм ИК характеризуют долю упакованных молекул, совокупность которых обуславливает появление на дифракционной картине брегговских отражений. Установлено, что изотермический отжиг образцов при температуре 135°C от 1 до 7 часов приводит к постепенному повышению ИК от 23 до 28%. Увеличение массовой доли кристаллической фазы при нагревании, очевидно, обусловлено ростом доли ориентированных макромолекул целлюлозы в лигнине.

Обработка ГЛХШ эпоксидно-диановой смолой ЭД-20 и аминами приводит к уменьшению ширины и увеличению интенсивности дифракционных максимумов. Картина рассеяния аналогична таковой для исходного ГЛХШ и соответствует аморфному материалу с наличием размытых рефлексов и диффузного фона. Расшифровка кристаллических фаз показало наличие целлюлозы, а для аминопроизводных – также звеньев полиэтиленгликоля, появление которых, по-видимому, обусловлено раскрытием эпоксидного кольца аминами в привитом звене ГЛХШ. Понижение

степени кристалличности ГЛХШ-ЭД-20 и продуктов его аминирования (20-14%) по сравнению со значением для исходного лигнина (23%), очевидно, связано с уменьшением содержания кристаллической составляющей целлюлозы и возрастанием доли аморфных компонентов смолы и аминов. Отмечено, что с увеличением молекулярной массы амина степень кристалличности аминопроизводных лигнина понижается. Аморфизация конечных продуктов модификации ГЛХШ, по-видимому, обусловлена увеличением доли макромолекул, дезориентированных по отношению к аморфной составляющей. Увеличение ИК до 24% при нагревании образцов ГЛХШ-ЭД-20 при 135°C в течение 1-7 ч, вероятно, связано с упорядочиванием хаотично ориентированных макромолекул целлюлозы.

Анализ морфологии частиц лигнинов дает основание считать, что их размеры и форма наследуются продуктами модификации. На снимках сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии (рисунок 3) сорбенты зафиксированы в форме пористых тел, в которых прослеживаются изолированные сферические, щелевидные, трубчатые поры и их комбинации размером от нескольких нанометров до десятков микрон. Модификация приводит к перестройке морфологии пористых тел таким образом, что между слоями перегородок слоистой текстуры лигнина увеличивается количество аморфной фазы – эпоксидной и аминной составляющей.

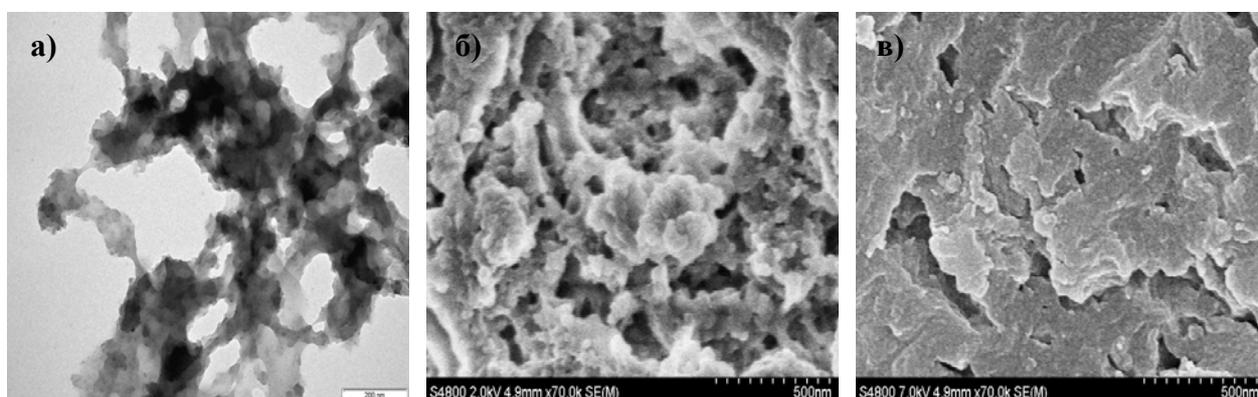
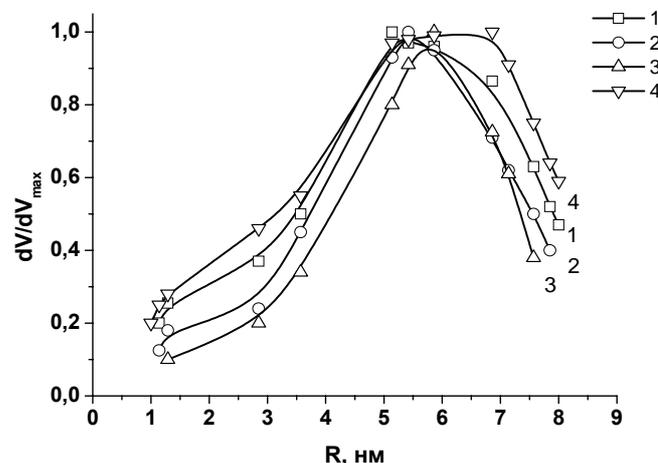


Рисунок 3 – Микрофотографии ТЭМ (а) и СЭМ (б, в) лигнина (а, б) и продуктов его модификации (в)

Исследование адсорбционно-структурных характеристик лигниновых сорбентов, проведенное методом адсорбции паров азота с использованием модели БЭТ, показало, что сорбенты имеют макропористую текстуру. На это указывают низкие величины $S_{БЭТ}$ и суммарного объема пор (таблица). Уменьшение $S_{уд}$ сорбентов от 9,2 до 5,2 м²/г по сравнению с исходным лигнином (14,5 м²/г), вероятно, обусловлено заполнением пор и каналов модифицирующими агентами, прочным связыванием их с клеточной стенкой и блокированием части внутренней и внешней поверхности ГЛХШ. Иониты обладают одинаковой мезопористой структурой. Кривые распределения объемов пор по эффективным радиусам свидетельствуют о наибольшем содержании фракции мезопор диаметром 10-16 нм (рисунок 4).

Рисунок 4 – Распределение объемов пор по радиусам в ГЛХШ (1) и ионитах на его основе с группами ПЭИ (2), ПЭПА (3), 2-ВП (4)



Таким образом, комплексное структурное исследование лигнина и продуктов его модификации приводит к представлениям о пористом теле отдельных частиц с возможностью целенаправленной реконструкции их пористой структуры. Химическая модификация ГЛХШ эпоксидной смолой и аминами приводит к аморфизации промежуточных и конечных продуктов реакции. При этом наименее структурно упорядоченными являются аминопроизводные лигнина, имеющие наименьшие значения ИК по сравнению с исходным ГЛХШ и его α -оксидным производным. Полученные результаты имеют важное значение в научно-прикладных исследованиях, связанных с совершенствованием технологий химической переработки растительного сырья и могут найти применение при разработке теоретических основ структурной организации лигнинов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Сарканен К.В., Людвиг К.Х. Лигнины: структура, свойства и реакции. – М.: Лесн. пром., 1975. – 632 с.
- 2 Карманов А.П., Монаков Ю.Б. Лигнины. Структурная организация и фрактальные свойства // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, № 8. – С. 797-819.
- 3 Демин В.А., Шерешовец В.В., Монаков Ю.Б. Реакционная способность лигнина и проблемы его окислительной деструкции перокси-реагентами // Успехи химии. – 1999. – Т. 68, № 11. – С. 1029-1050.
- 4 Каницкая Л.В., Рохин А.В., Кушнарев Д.Ф., Калабин Г.А. Неоднородность химического строения макромолекул лигнина различных растительных тканей. Исследование методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C // Высокомолек. соед. – 2000. – Т. 42А, № 6. – С. 1042-1047.
- 5 Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
- 6 Барышников С.В., Шарыпов В.И., Жижаяев А.М., Береговцова Н.Г. Изменения структурной упорядоченности древесины в процессе ее механохимической активации и гидролиза // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2010. – Vol. 2, N 3. – P. 120-127.
- 7 Секушин Н.А., Кочева Л.С., Демин В.А. Изучение модифицированной целлюлозы рентгенографическим методом // Тр. Коми научного центра УрО РАН «Проблемы химии древесины и лесохимии». – 1997. – Т. 156. – С. 37-45.
- 8 Алешина Л.А., Мелех Н.В., Фофанов А.Д. Исследования структуры целлюлоз и лигнинов различного происхождения // Химия растит. сырья. – 2005. – № 3. – С. 31-59.

REFERENCES

- 1 Sarkanen K.V., Ludwig C.H. *Lignins: occurrence, formation, structure and reactions*. New York: Wiley Int., 1975. 632 p.
- 2 Karmanov A.P., Monakov Ju.B. *Uspehi himii*, 2003, 72, 8, 797 – 819 (in Russ.).
- 3 Demin V.A., Shereshevec V.V., Monakov Ju.B. *Uspehi himii*, 1999, 68, 11, 1029 – 1050 (in Russ.).
- 4 Kanickaja L.V., Rohin A.V., Kushnarev D.F., Kalabin G.A. *Vysokomolek. Soed.*, 2000, 42A, 6, 1042 – 1047 (in Russ.).
- 5 Obolenskaja A.V., El'nickaja Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornye raboty po himii drevesiny i cellulozy*. M.: Jekologija, 1991, 320.
- 6 Baryshnikov S.V., Sharypov V.I., Zhizhaev A.M., Beregovcova N.G. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2010, 2, 3, 120-127 (in Russ.).
- 7 Sekushin N.A., Kocheva L.S., Demin V.A. *Tr. Komi nauchnogo centra UrO RAN*, 1997, 156, 37-45 (in Russ.).
- 8 Aleshina L.A., Meleh N.V., Fofanov A.D. *Himija rastit. syr'ja*, 2005, 3, 31-59 (in Russ.)

Резюме

Н. Н. Чопабаева, Қ. Н. Мұқанов, Л. Қамат

(Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті, Алматы, Қазақстан)

ГИДРОЛИЗДІК ЛИГНИН ЖӘНЕ ОНЫҢ ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН ҚОСЫЛЫСТАРЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫСЫН ЗЕРТТЕУ

Рентгенодифрактометрия, порозиметрия, скандық және трансмиссиондық электрондық микроскопия әдістері арқылы мақта қауызының гидролиздік лигнинының және оның негізіндегі ион алмастырғыштардың құрылымы зерттелінді. Рентгенография талдауымен лигниннің аморфты құрылымы және оның құрамында кристалды және аморфты целлюлоза бар екендігі анықталды. Лигнинды эпоксидты шайыр және аминдермен химиялық түрлендіру алынған заттардың аморфтандығына әкеледі. Алынған ион алмастырғыштардың текстурасы макрокеуекті және олардың құрылымында жеке сфералық, қуыстық және құбырлық кеуектер анықталды.

Кілт сөздер: лигнин, ион алмастырғыш, кристалдық, текстура, морфология.

Summary

N. N. Chopabayeva, K. N. Mukanov, L. Khamat

(K. I. Satpaev Kazakh national technical university, Almaty, Kazakhstan)

INVESTIGATION OF STRUCTURE OF HYDROLYSIS LIGNIN
AND PRODUCTS OF ITS MODIFICATION

The structure of hydrolysis lignin of cotton husk and lignin based ion-exchangers has been investigated by XRD, porosimetry, SEM and TEM methods. The XRD data testify to amorphous structure of lignin with presence of crystal and amorphous cellulose. Chemical modification of lignin with epoxy resin and amines leads to increase of amorphicity of intermediate and final products. Ion-exchangers possess macroporous structure and contain isolated spherical, crack, tubular pores and their combination.

Keywords: lignin, ion-exchanger, crystallinity, texture, morphology.

Поступила 25.02.2014 г.

УДК 539.26+544.451+546.442:654:733:771

M. O. ТУРТУБАЕВА¹, Б. К. КАСЕНОВ², Ш. К. АМЕРХАНОВА¹,
Р. Н. НИКОЛОВ³, Ш. Б. КАСЕНОВА², Ж. И. САГИНТАЕВА¹

¹Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова, Караганда, Казахстан,

²Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан,

³Химико-технологический и металлургический университет, София, Болгария)

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОБАЛЬТО-МАНГАНИТОВ $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$ И $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$

Аннотация. Методом керамической технологии из оксидов лантана, кобальта (II), марганца (III) и карбонатов стронция и бария синтезированы кобальто-манганиты $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$ и $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$. Методом РФА были установлены, что они все кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$ $a = 16,761 \pm 0,062 \text{ \AA}$, $V^0 = 4708,69 \pm 0,019 \text{ \AA}^3$, $Z = 6$, $V^0_{\text{эл.яч.}} = 787,78 \pm 0,03 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}} = 5,78 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{пикн.}} = 5,84 \pm 0,10 \text{ г/см}^3$; $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$ $a = 16,650 \pm 0,026 \text{ \AA}$, $V^0 = 4609,11 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$, $Z = 6$, $V^0_{\text{эл.яч.}} = 768,19 \pm 0,0 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}} = 5,63 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{пикн.}} = 5,56 \pm 0,10 \text{ г/см}^3$. Приведены данные ИК-спектроскопического исследования кобальто-манганитов.

Ключевые слова: синтез, кобальто-манганиты, рентгенографическое исследование, параметры решеток, ИК-спектроскопия.

Тірек сөздер: синтез, кобальто-манганиттер, рентгенографиялық зерттеу, тор көрсеткіштері, ИК-спектроскопия.

Keywords: synthesis, cobalt-manganites, X-Ray, lattice parameters, IR-spectroscopy.

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости в купратах и вскоре после этого колоссального магнето-сопротивления в манганитах вызвало необычайный интерес к слоистым оксидам переходных металлов. Среди слоистых оксидов кобальтаты выделяются особым разнообразием свойств и сложностью фазовых диаграмм, включающих области с различными структурным, зарядовым, орбитальным и спиновым порядками.

Редкоземельные кобальтиты отличаются наличием нестехиометрии по кислороду, приводящее к тому, что ион кобальта может иметь не только различные спиновые состояния при фиксированной валентности, но и различную валентность, что еще более усложняет изучение данных соединений. В настоящее время уже надежно установлено, что в LaCoO_3 при нулевой температуре реализуется низкоспиновое немагнитное основное состояние ионов кобальта [1].

Целью данной работы является синтез и исследование рентгенографических характеристик кобальто-манганитов состава $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}}\text{-Mg, Ca}$).

Керамические образцы конечного состава $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}}\text{-Mg, Ca}$) были изготовлены по стандартной твердофазной технологии. Исходные вещества: порошки La_2O_3 (марки «ос.ч»), CoO («х.ч.»), карбонаты щелочноземельных металлов – MgCO_3 и CaCO_3 («х.ч.») смешивали в стехиометрическом соотношении. Подготовленные образцы перетирались в агатовой ступке, помещались в алундовые тигли и выдерживались в печи «SNOL» при температурах 400 °С ($\tau \approx 12$ часов), при температуре 600 °С ($\tau \approx 10$ часов), 800 °С ($\tau \approx 14$ часов), 1000 °С ($\tau \approx 8$ часов), 1200 °С ($\tau \approx 10$ часов) с перемешиваниями и перетираниями. Для получения устойчивых при низкой температуре равновесных фаз проводили отжиг при 400 °С в течение 20 часов.

Образование равновесного состава синтезируемого соединения контролировалось методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-2.0. Пикнометрическую плотность кобальто-манганитов определяли по методике [3]. В качестве индифферентной жидкости использовали толуол.

Рентгенограммы синтезированных кобальто-манганитов индицировали аналитическим методом [2]. Результаты индицирования представлены в таблице 1. Параметры решеток синтезированных соединений представлены в таблице 2.

Таблица 1 – Индицирование рентгенограмм кобальто-манганитов $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}}\text{-Mg, Ca}$)

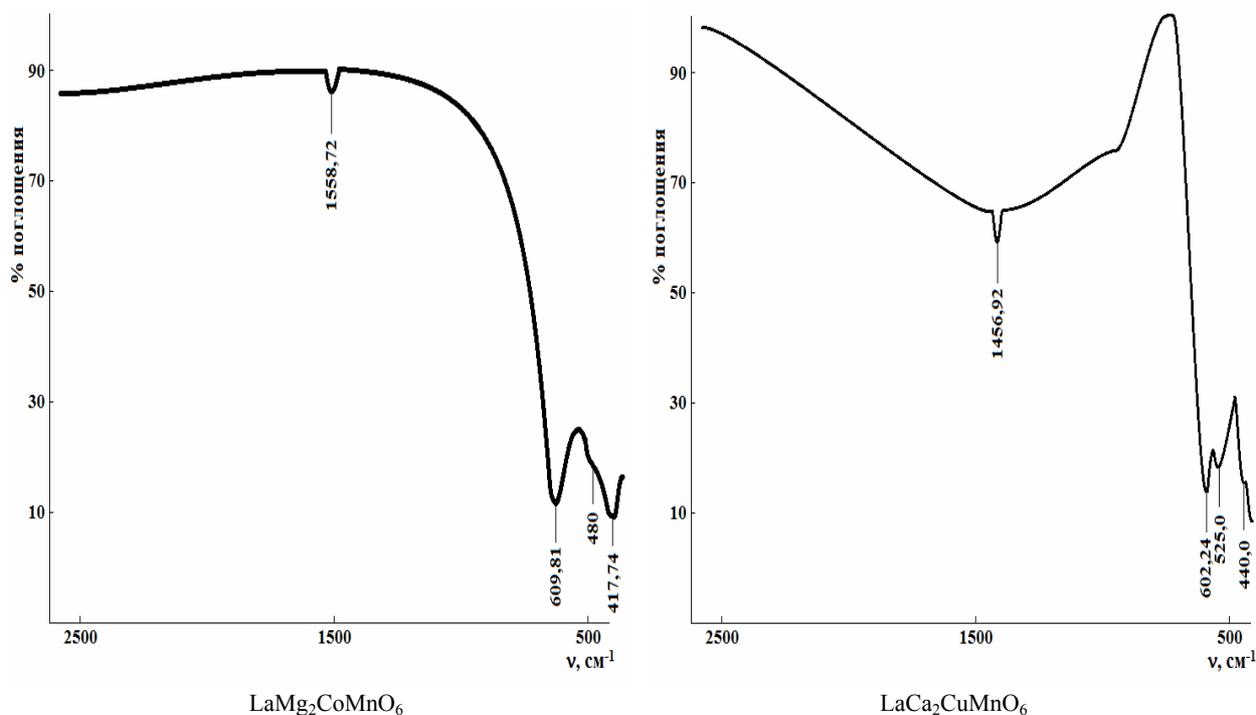
J/J_0	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{эсп.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{выч.}}$
$\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$				
17	3,848	675,3	331	675,3
100	2,729	1343	611	1351
8	2,486	1618	631	1635
7	2,421	1706	444	1706
20	2,231	2009	544	2026
25	2,098	2272	800	2275
35	1,932	2679	555	2666
7	1,727	3353	763	3341
25	1,580	4006	870	4016
14	1,487	4523	880	4549
13	1,370	5328	10.5.5.	5331
14	1,228	6631	995	6646
$\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$				
6	3,820	685,3	331	685,3
7	2,770	1303	442	1298
100	2,702	1370	611	1371
9	2,623	1454	620	1443
6	2,384	1760	700	1767
17	2,201	2064	722	2056
36	1,910	2741	662	2741
30	1,559	4114	774	4112
14	1,351	5479	10.6.4.	5482

Удовлетворительное согласие опытных и расчетных значений $10^4/d^2$, рентгеновских и пикнометрических плотностей [3] показывают корректность результатов индицирования. Установлено, что соединения кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$: $a=16,761\pm 0,062\text{Å}$, $V^0=4708,69\pm 0,019\text{Å}^3$, $Z=6$, $V^0_{\text{эл.яч.}}=787,78\pm 0,03\text{Å}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,78\text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{пикн.}}=5,84\pm 0,10\text{ г/см}^3$; $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$: $a=16,650\pm 0,026\text{Å}$, $V^0=4609,11\pm 0,06\text{Å}^3$, $Z=6$, $V^0_{\text{эл.яч.}}=768,19\pm 0,01\text{Å}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,63\text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{пикн.}}=5,56\pm 0,10\text{ г/см}^3$.

Таблица 2 – Рентгенографические характеристики кобальто-манганитов $\text{LaM}^{\text{II}}_2\text{CoMnO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}}-\text{Mg, Ca}$)

Соединения	Параметры решетки, Å	Z	$V^0, \text{Å}^3$	$V^0_{\text{э.яч.}}, \text{Å}^3$	Плотность, г/см^3	
					$\rho_{\text{рент.}}$	$\rho_{\text{пикн.}}$
$\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$	$16,761 \pm 0,062$	6	$4708,69 \pm 0,19$	$784,78 \pm 0,03$	5,78	$5,84 \pm 0,10$
$\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$	$16,650 \pm 0,026$	6	$4609,11 \pm 0,06$	$768,19 \pm 0,01$	5,63	$5,56 \pm 0,10$

На ИК-спектрометре «AVATAR – 360» были сняты инфракрасные спектры для синтезированных кобальто-манганитов. В процессе расшифровки руководствовались монографией [4]. У $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$ полосы поглощения при $417,74$ и 480 см^{-1} можно отнести к деформационным колебаниям $\delta(\text{Mg}-\text{O})$, $\delta(\text{La}-\text{O})$, $\delta(\text{Co}-\text{O})$, $\delta(\text{Mn}-\text{O})$, полосу поглощения при $609,81 \text{ см}^{-1}$ вероятно относится к колебанию $\nu_i(\text{MnO}_6)$ гармонической частоте $W_e \text{ CoO}$, а $1558,72 \text{ см}^{-1}$ – к изменению симметрии группы MnO_3 . Полосы поглощения у $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$ при $440,0$ и 525 см^{-1} можно отнести к деформационным колебаниям $\delta(\text{Ca}-\text{O})$, $\delta(\text{La}-\text{O})$, $\delta(\text{Co}-\text{O})$, $\delta(\text{Mn}-\text{O})$, полосу поглощения при $602,24 \text{ см}^{-1}$ к колебанию $\nu_i(\text{MnO}_6)$, гармонической частоте $W_e \text{ CoO}$, а $1456,92 \text{ см}^{-1}$ – к изменению симметрии группы MnO_3 . Ниже на рисунке приведены спектроскопические линии исследуемого соединения.



ИК-спектры кобальто-манганитов

Таким образом, впервые методом керамической технологии из оксидов La (III), Co (II), Mn (III), карбонатов магния и кальция синтезированы новые кобальто-манганиты состава $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CoMnO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}}-\text{Mg, Ca}$). Определены тип сингонии, параметры элементарных ячеек, рентгеновские, пикнометрические плотности: $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$ $a=16,761 \pm 0,062 \text{ Å}$, $V^0=4708,69 \pm 0,019 \text{ Å}^3$, $Z=6$, $V^0_{\text{э.яч.}} = 787,78 \pm 0,03 \text{ Å}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,78$, $\rho_{\text{пикн.}}=5,84 \pm 0,10 \text{ г/см}^3$; $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$ $a=16,650 \pm 0,026 \text{ Å}$, $V^0=4609,11 \pm 0,06 \text{ Å}^3$, $Z=6$, $V^0_{\text{э.яч.}}=768,19 \pm 0,01 \text{ Å}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,63$, $\rho_{\text{пикн.}}=5,56 \pm 0,10 \text{ г/см}^3$. Методом ИК-спектроскопии изучены валентные и деформационные колебания связей и групп.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ishida K., Ihara Y., Maeno Y., Takada K et al. Unconventional superconductivity a La nearly ferromagnetic spin fluctuations in $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ // Journal of the physical society of Japan. – 2003. – Vol. 72. – P. 3041-3044.
- 2 Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазный анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1969. – 232 с.

- 3 Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. – М.: Стандартгиз, 1959. – 191 с.
4 Накамото К. ИК-спектры и КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

REFERENCES

- 1 Ishida K., Ihara Y., Maeno Y., Takada K et al. Unconventional superconductivity and La nearly ferromagnetic spin fluctuations in $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Journal of the physical society of Japan. 2003. Vol. 72. P. 3041-3044.
2 Kovba L.M., Trunov V.K. Rentgenofaznyj analiz. M.: Izd-vo MGU, 1969. 232 s.
3 Kivilis S.S. Tehnika izmerenij plotnosti zhidkostej i tverdyh tel. M.: Standartgiz, 1959. 191 s.
4 Nakamoto K. IK-spektry i KR neorganicheskih i koordinacionnyh soedinenij. M.: Mir, 1991. 536 s.

Резюме

*М. О. Туртубаева¹, Б. Қ. Қасенов², Ш. К. Әмірханова¹, Р. Н. Николов³,
Ш. Б. Қасенова², Ж. И. Сағынтаева¹*

- ¹Е. А. Букетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды, Қазақстан,
²Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды, Қазақстан,
³Химиялық технологиялық және металлургиялық университеті, София, Болгария)

LaMg₂CoMnO₆ ЖӘНЕ LaCa₂CoMnO₆ КОБАЛЬТ-МАНГАНИТТЕРДІҢ РЕНТГЕНОГРАФИЯЛЫҚ ЖӘНЕ СПЕКТРОСКОПИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Керамикалық технология әдісімен лантан, кобальт (II), марганец (III) тотықтары және магний мен кальцийдің карбонаттарынан $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$ және $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$ құрамды жаңа кобальт-манганиттер синтезделініп алынды. РФА әдісі арқылы олар келесі тор көрсеткіштерімен кубтық сингонияда кристалданатындығы белгілі болды: $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$ - $a=16,761\pm 0,062 \text{ \AA}$, $V^0=4708,69\pm 0,019 \text{ \AA}^3$, $Z=6$, $V_{\text{эл.үя}}^0=787,78\pm 0,03 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,78 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{пикн.}}=5,84\pm 0,10 \text{ г/см}^3$; $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$ - $a=16,650\pm 0,026 \text{ \AA}$, $V^0=4609,11\pm 0,06 \text{ \AA}^3$, $Z=6$, $V_{\text{эл.үя}}^0=768,19\pm 0,0 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,63 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{пикн.}}=5,56\pm 0,10 \text{ г/см}^3$. Кобальт-манганиттердің ИК-спектроскопиялық зерттеулер мәліметтері келтірілген.

Тірек сөздер: синтез, кобальт-манганиттер, рентгенографиялық зерттеу, тор көрсеткіштері, ИК-спектроскопия.

Summary

*M. O. Turtubaeva¹, B. K. Kasenov², Sh. K. Amerkhanova¹, R. N. Nicolov³,
Sh. B. Kasenova², Zh. I. Sagintaeva¹*

- ¹Karaganda state university of E. A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan,
²Chemical-metallurgical institute. J. Abisheva, Karaganda, Kazakhstan,
³Chemistry-technological and metallurgical university, Sofia, Bulgaria)

X-RAY AND SPECTROSCOPIC CHARACTERISTICS OF COBALT-MANGANITES $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$ AND $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$

New compounds $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$ and $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$ of cobalt-manganites are synthesized by the methods of ceramic technology from oxides of lanthanum (III), cobalt (II), manganese (III) and carbonates of alkaline-earth metals Mg and Ca. By XRD were established that they are crystallized in the cubic system with following lattice parameters: $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$ - $a=16,761\pm 0,062 \text{ \AA}$, $V^0=4708,69\pm 0,019 \text{ \AA}^3$, $Z=6$, $V_{\text{el.cell}}^0=787,78\pm 0,03 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{rent.}}=5,78 \text{ g/sm}^3$, $\rho_{\text{pikn.}}=5,84\pm 0,10 \text{ g/sm}^3$; $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$ - $a=16,650\pm 0,026 \text{ \AA}$, $V^0=4609,11\pm 0,06 \text{ \AA}^3$, $Z=6$, $V_{\text{el.cell}}^0=768,19\pm 0,0 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{rent.}}=5,63 \text{ g/sm}^3$, $\rho_{\text{pikn.}}=5,56\pm 0,10 \text{ g/sm}^3$. There are senses of IR – spectroscopy research of cobalt-manganites.

Keywords: synthesis, cobalt-manganites, X-Ray, lattice parameters, IR-spectroscopy.

Поступила 01.04.2014г.

Б. К. КАСЕНОВ¹, Д. О. ТОКСАНБАЕВ², Ш. Б. КАСЕНОВА¹,
Е. Е. КУАНЫШБЕКОВ¹, М. А. ИСАБАЕВА²

¹Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан,

²Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова, Павлодар, Казахстан)

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХРОМИТО-МАНГАНИТОВ $\text{NdNa}_3\text{Me}_3^{\text{II}}\text{CrMnO}_9$ ($\text{Me}_3^{\text{II}} - \text{Sr}, \text{Ba}$)

Аннотация. Методом керамической технологии из оксидов неодима, хрома (III), марганца (III) и карбонатов щелочноземельных металлов синтезированы хромито-манганиты состава $\text{NdNa}_3\text{Me}_3^{\text{II}}\text{CrMnO}_9$ ($\text{Me}_3^{\text{II}} - \text{Sr}, \text{Ba}$). Индексированием их рентгенограмм установлено, что они кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: $\text{NdNa}_3\text{Sr}_3\text{CrMnO}_9$ - $a=17,086\pm 0,045\text{Å}$, $V^0=4987,9\pm 0,14\text{Å}^3$, $Z=4$, $V_{\text{эл.яч.}}^0=1247\pm 0,04\text{Å}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=4,35\text{ г/см}^3$; $\text{NdNa}_3\text{Ba}_3\text{CrMnO}_9$ - $a=17,531\pm 0,046\text{Å}$, $V^0=5387,91\pm 0,14\text{Å}^3$, $Z=4$, $V_{\text{эл.яч.}}^0=1347,0\pm 0,04\text{Å}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,05\text{ г/см}^3$.

Ключевые слова: синтез, хромито-манганиты, рентгенографическое исследование, индексирование, сингония.

Тірек сөздер: синтез, хромит-манганиттер, рентгенографиялық зерттеу, индексирлеу, сингония.

Keywords: synthesis, chromito-manganites, radiographic research, inditsirovaniye, singoniya.

Введение. Соединения на основе хромитов и манганитов редкоземельных элементов, легированные оксидами щелочноземельных металлов обладают уникальными свойствами, как сверхпроводимостью и колоссальным магнитным сопротивлением [1-3]. Перспективными также на наш взгляд является получение соединений, в состав которых входят как хромиты, так и манганиты редкоземельных и щелочноземельных металлов.

На основании выше изложенного целью данной работы является синтез и рентгенографическое исследование хромито-манганитов неодима и щелочноземельных металлов состава $\text{NdNa}_3\text{Me}_3^{\text{II}}\text{CrMnO}_9$ ($\text{Me}_3^{\text{II}} - \text{Sr}, \text{Ba}$).

Методы анализа. Исходными веществами для синтеза хромито-манганитов состава $\text{NdNa}_3\text{Me}_3^{\text{II}}\text{CrMnO}_9$ ($\text{Me}_3^{\text{II}} - \text{Sr}, \text{Ba}$) служили оксиды неодима (III) квалификации «ос.ч.», марганца (III), хрома (III) 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 перенесены в алундовые тигли, которые отжигались в печи «SNOL» сначала при 800°C , затем при 1000 и 1200°C в течение 20 часов. Перед каждым повышением температуры при 800 , 1000 и 1200°C смеси охлаждались, перемешивались и тщательно перетирались. Низкотемпературный отжиг составов проводили при температуре 400°C также в течение 20 часов.

Рентгенографическое исследование соединений проводили на дифрактометре ДРОН-2,0. Условия съемки: CuK_α – излучение, Ni – фильтр, $U = 30\text{кВ}$, $I = 10\text{ мА}$, скорость вращения счетчика – 2 оборота в минуту, диапазон шкалы 1000 имп/с , постоянная времени $\tau = 5\text{ с}$, интервал углов от 10 до 90° , интенсивность дифракционных максимумов 100 баллов. На рентгенограммах новых хромито-манганитов отсутствовали линии дифракционных максимумов исходных фаз.

Индексирование рентгенограмм порошка исследуемых соединений проводили аналитическим методом [4]. Ниже в таблице представлены результаты индексирования рентгенограмм хромито-манганитов.

На основании индексирования рентгенограмм хромито-манганитов установлено, что они кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: $\text{NdNa}_3\text{Sr}_3\text{CrMnO}_9$ - $a=17,086\pm 0,045\text{Å}$, $V^0 = 4987,9\pm 0,14\text{Å}^3$, $Z=4$, $V_{\text{эл.яч.}}^0=1247\pm 0,04\text{Å}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=4,35\text{ г/см}^3$; $\text{NdNa}_3\text{Ba}_3\text{CrMnO}_9$ - $a=17,531\pm 0,046\text{Å}$, $V^0=5387,91\pm 0,14\text{Å}^3$, $Z=4$, $V_{\text{эл.яч.}}^0 = 1347,0\pm 0,04\text{Å}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=5,05\text{ г/см}^3$. Следует отметить, что с увеличением ионных радиусов от стронция к барию увеличивается параметры решеток хромито-манганитов.

Индексирование рентгенограмм хромито-манганитов $\text{NdNa}_3\text{Me}_3^{\text{II}}\text{CrMnO}_9$ ($\text{Me}_3^{\text{II}} - \text{Sr, Ba}$)

J/J_0	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{эксп.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{т.}}$
$\text{NdNa}_3\text{Ba}_3\text{CrMnO}_9$				
18	3,9217	650,2	420	650,2
18	3,3946	867,8	393;511	877,8
58	3,0849	1051	440	1040
33	2,9904	1118	530	1105
100	2,8610	1222	611	1235
18	2,3387	1831	642	1821
21	2,1484	2167	811	2146
27	2,0999	2268	653	2276
15	1,9142	2729	842	2731
12	1,7367	3316	10.1.1	3316
36	1,7102	3419	10.2.1	3414
15	1,6701	3585	10.3.1	3576
12	1,4476	4772	11.5.1	4779
15	1,2767	6135	12.6.3	6144
$\text{NdNa}_3\text{Sr}_3\text{CrMnO}_9$				
7	14,6100	684,5	420	684,5
8	12,9744	770,7	332	753,0
21	12,2899	814	422	821
11	11,6322	860	500;430	856
11	10,7912	927	511	924
12	8,8524	1030	441	1129
32	8,2731	1209	531	1198
100	7,7367	1293	611	1300
67	7,1765	1393	621	1403
14	6,0462	1654	444	1643
7	4,7128	2122	651	2122
19	4,2572	2349	821	2361
33	3,6039	2775	900	2772
9	3,3226	3010	664	3012
19	2,6709	3744	10.3.0	3730
18	2,5680	3894	855	3902
26	2,4765	4038	10.3.3	4039
19	1,9550	5115	10.5.5	5134
9	1,8287	5468	12.4.0	5476
12	1,8028	5547	12.3.3	5544
9	1,5934	6276	12.6.2	6297
14	1,5109	6619	13.5.0;13.4.3	6640
12	1,4465	6913	11.9.0	6913

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Итоги науки и техники. Химия твердого тела. – Т. 6. – М.: ВИНТИ, 1988. – 144 с.
- 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 Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазный анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1969. – 232 с.

REFERENCES

- 1 Itogi nauki i tehniki. Himija tverdogo tela. T. 6. M.: VINITI, 1988. 144 s.
 2 Tret'jakov Ju.D., Gudilin E.A. Uspehi himii. 2000. T. 69, № 1. S. 1.
 3 Mukovskij Ja.M. Zhurn. Ros. him. obshhestva im. D. I. Mendeleeva. 2001. T. 45, № 5-6. S. 32.
 4 Kovba L.M., Trunov V.K. Rentgenofaznyj analiz. M.: Izd-vo MGU, 1969. 232 s.

Резюме

Б. К. Қасенов¹, Д. О. Тоқсанбаев², Ш. Б. Қасенова¹, Е. Е. Қуанышбеков¹, М. А. Исабаева²

¹ Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты, Қарағанды, Қазақстан,
² С. Торайғыров атындағы Павлодар мемлекеттік университеті, Павлодар, Қазақстан)

NdNa₃Me₃^{II}CrMnO₉ (Me₃^{II} – Sr, Ba) ХРОМИТ-МАНГАНИТТЕРДІҢ СИНТЕЗИ
 ЖӘНЕ РЕНТГЕНОГРАФИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУЛЕРІ

Керамикалық технология әдісімен неодим, хром(III), марганец(III) тотықтары және сілтілік жер металдар карбонаттарынан NdNa₃Me₃^{II}CrMnO₉ (Me₃^{II} – Sr, Ba) құрамды хромит-манганиттер синтезделініп алынды. Рентгенограммаларын индицирлегенде олар төмендегідей тор көрсеткіштерімен кубтық сингонияда кристалданады: NdNa₃Sr₃CrMnO₉ – a=17,086±0,045 Å, V⁰ = 4987,9±0,14 Å³, Z=4, V⁰_{эл.яч.} = 1247±0,04 Å³, ρ_{рент.} = 4,35 г/см³; NdNa₃Ba₃CrMnO₉ – a=17,531±0,046 Å, V⁰ = 5387,91±0,14 Å³, Z=4, V⁰_{эл.яч.} = 1347,0 ± 0,04 Å³, ρ_{рент.} = 5,05 г/см³.

Тірек сөздер: синтез, хромит-манганиттер, рентгенографиялық зерттеу, индицирлеу, сингония.

Summary

B. K. Kasenov¹, D. O. Toksanbaev², Sh. B. Kasenova¹, E. E. Kuanyshbekov¹, M. A. Isabaeva²

¹ Chemical-metallurgical institute. J. Abisheva, Karaganda, Kazakhstan,
² Pavlodar state university named S. Toraiyrov, Pavlodar, Kazakhstan)

SYNTHESIS AND THE RADIOGRAPHIC RESEARCH CHROMITO-MANGANITOV
 OF NdNa₃Me₃^{II}CrMnO₉ (Me₃^{II} – Sr, Ba)

The methods of ceramic technology from oxides of neodymium, chrome (III), manganese (III) and carbonates the shchelochno zemelnykh of metals chromito-manganites of structure of NdNa₃Me₃^{II}CrMnO₉ (Me₃^{II} – Sr, Ba) are synthesized. Inditsirovaniy their roentgenograms it is established that they crystallize in a cubic singoniya with the following parameters of a lattice: NdNa₃Sr₃CrMnO₉ – a=17,086±0,045 Å, V⁰ = 4987,9±0,14 Å³, Z=4, V⁰_{эл.яч.} = 1247±0,04 Å³, ρ_{рент.} = 4,35 г/см³; NdNa₃Ba₃CrMnO₉ – a=17,531±0,046 Å, V⁰ = 5387,91±0,14 Å³, Z=4, V⁰_{эл.яч.} = 1347 ± 0,04 Å³, ρ_{рент.} = 5,05 г/см³.

Keywords: synthesis, chromito-manganites, radiographic research, inditsirovaniye, singoniya.

Поступила 01.04.2014г.

R. A. ABDEL-HAMID^{1,2}, ZH. A. ABILOV¹, N. A. SULTANOVA¹, A. K. UMBETOVA¹,
K. T. ABDIKULOVA³, A. SH. IKLASOVA¹

¹ Al-Farabi Kazakh national university, faculty of Chemistry and chemical technology, Almaty, Kazakhstan,

² Al-Azhar university, faculty of Pharmacy, Assiut, Egypt,

³ Al-Farabi Kazakh national university, faculty of Biology and biotechnology, Almaty, Kazakhstan)

INVESTIGATION OF THE ESSENTIAL OIL CONSTITUENTS OF *CAMPHOROSMA LESSINGII*

Annotation. Volatile oil of *Camphorosma lessingii* which grown in Almaty – Kazakhstan was extracted from the aerial parts of the plant by hydro-distillation method, the extracted oil was analyzed using gas chromatography-mass spectrometry (GC) where 70 components were identified, with high percentage of Hexanedioic acid, bis (2-ethylhexyl) ester (38.26%), 2,6-Difluoro-3-methylbenzoic acid, tridecyl ester (15.87%), *n*-Hexadecanoic acid (3.74%), and of monoterpenes identified Verbenol (1.3%) and α -pinene (1.13%) and sesquiterpene spathulenol (0.54%).

Keywords: volatile oil, gas chromatography, *Camphorosma lessingii*, *Chenopodiaceae*, hydrodistillation

Тірек сөздер: эфир майлары, газды хроматография, *Camphorosma lessingii*, *Chenopodiaceae*, гидродистилляция.

Ключевые слова: эфирные масла, газовая хроматография, *Camphorosma lessingii*, *Chenopodiaceae*, гидродистилляция.

Essential oils are odorous and volatile compounds found only in 10% of the plant kingdom. Essential oils and their components can be very promising biological agents, because of their relative safety, wide acceptance by consumers and exploitation for potential multi-purpose use. They are stored in plants in special brittle secretory structures, such as glands, secretory hairs, secretory ducts, secretory cavities or resin ducts.

The total essential oil content of plants is generally very low and rarely exceeds 1% by mass. Essential oils are hydrophobic and thus only slightly soluble in water. They are soluble in alcohol, non-polar or weakly polar solvents, waxes and oils. Most essential oils are colorless or pale yellow, liquid and have lower density than water. Essential oils are complex mixtures comprising many various compounds. Chemically they are derived from terpenes and their oxygenated compounds [1].

Several essential oils have been used as therapeutic agents since ancient times, and some of them have been scientifically proven to possess medicinal properties, including anti-inflammatory, antiviral, antitumor, cytotoxic, and antimicrobial activities [2].

Essential oil compounds may be classified into three main categories: terpenes (monoterpene hydrocarbons and sesquiterpene hydrocarbons), terpenoids (oxygenated monoterpenes and oxygenated sesquiterpenes) and phenylpropanoids, but into hydrocarbons and oxygenated compounds. Terpenes form structurally and functionally different classes.

Terpenes have a hydrocarbon backbone, which can be rearranged into cyclic structures by cyclases, thus forming monocyclic or bicyclic structures. The main terpenes are monoterpenes (C₁₀H₁₆) and sesquiterpene (C₁₅H₂₄), but longer chains also exist. Terpenoids are terpenes that undergo biochemical modifications via enzymes that add oxygen molecules and move or remove methyl groups. Terpenoids can be sub-divided into alcohols, esters, aldehydes, ketones, ethers, phenols and epoxides [1].

The genus *Camphorosma* (*Chenopodiaceae*) is represented by 4 species (*C. lessingii*, *C. monspeliacum*, *C. annuum* and *C. soongoricum*) in salt marshes and rocky slopes of central and south Asia. Three species are indigenous to the flora of Kazakhstan (*C. lessingii*, *C. monspeliacum*, and *C. soongoricum*) [3, 4]. The genus *Camphorosma* (*Chenopodiaceae*) is known to be a source of essential oil [5] and have a value in medicine as stimulant, aphrodisiac, diuretic, diaphoretic and to treat lung diseases and used in Central Asia externally in fungal skin diseases [3, 6]. We studied previously the chemical composition of *C. monspeliacum* L., (*Chenopodiaceae*) [7, 8] and the lipophilic components of *C. lessingii* [9]. On continuation of the study of the genus *Camphorosma* we proceed now for the isolation and identification of different classes of biologically active compounds from *C. lessingii* which is not studied before.

Materials and methods

Plant materials. The aerial parts of *Camphorosma lessingii* collected in August 2013 from Almaty city (Kazakhstan). The identification of the plant materials was confirmed by Botanist, Biodiversity and Bioresource Department, faculty of Biology and Biotechnology, Al-Farabi Kazakh National University. The green leaves were air-dried for one week, stored at room temperature. The dried samples were ground using a mill to obtain coarse powder.

Extraction procedures. According to the standard methods for essential oils preparation, it is needed air-dried plant materials such as leaves, flowers, fruit, berries and branches. The oils contained within plant cells are liberated through heat and pressure from these parts of the plant matter, and the color may vary from a pale to deep yellow depending of the plant part used. The extraction of essential oils from plant material can be achieved by various methods, of which the most commonly used methods include hydro-distillation (with a collecting solvent which is then removed under vacuum), steam and steam/water distillation.

The plant material was pulverized, passed through 24-mesh sieve, and then placed in a steam distillation vessel. The sample was soaked for 4 h and subjected to hydro-distillation using Ginsberg's apparatus for 8 h. NaCl was added until saturation was reached. Chloroform was then used as the solvent to extract the oil for three times. The extraction was enriched to 2 ml. The sample was dried by anhydrous Na₂SO₄, filtered by a microporous membrane, stored in a sealed container, and refrigerated prior to analysis.

Analysis of volatile compounds on gas chromatography: Extracted volatile compounds were analyzed using gas chromatography (GC) equipped with mass spectroscopic detector 7890A/5975C (Agilent, USA) and auto sampler Combi-PAL (CTC Analytics, Switzerland).

For sample preparation, we used the solid-phase micro-extraction SPME, which allows to efficiently concentrating the volatile organic compounds contained in the sample from micro-polymer coating.

For analysis, the samples were placed in pre-conditioned 20 ml vials (Agilent, USA) and sealed with lids conditioned silicone gaskets / Teflon (PTFE). Samples were extracted with an auto-sampler at temperature 30 °C for 30 seconds.

Extracted volatile compounds were desorbed by inserting the SPME fiber into the injector port (splitless mode, 240 °C) of a GC. The desorption time was 1 min.

The desorbed volatile compounds were separated on a capillary column, DB-5MS (60-m length, internal diameter 0.32-mm, film thickness 0.2- μ m). Helium was used as the carrier gas at a flow rate of 1 ml/min.

The oven temperature was initially set at 40 °C for 10 min, increased to 240 °C at a rate of 10 °C /min, and held at 240 °C for 20 min. MSD interface temperature was 280 °C.

Data is collected in the selected-ion-monitoring (SIM) mode; in the range of mass numbers 35-350. Response factor of the detector is adjusted to 1.0 and delay of solvent was 5.00 minutes.

Identification of volatile compounds: Volatile compounds were identified using gas chromatography-mass spectrometry [Agilent MSD ChemStation (Ver. E.02.02 SP1)]; Separated compounds were tentatively identified by comparing the mass spectral data with the reference spectra in a mass spectral library (Natl. Inst. for Standard Technology, Manchester, U.K.) Wiley 8th edition, containing 782 thousand spectra as well as the retention indices with the reported values [10].

Result and discussion: Many of the aromatic components are widely used as flavors in food and cosmetics [11]. The chemical composition of the volatile oil of *Camphorosma lessingii* is presented in Table I. A total of seventy compounds were identified, which constitute about 87.79% of the volatile oil. Table 1 showed the main component of volatile oil from the aerial parts of *Camphorosma lessingii* were terpenoids (mono, sesqui and diterpenes), hydrocarbons, hydroxy compounds, esters, acids, nitrogenous and other miscellaneous compounds.

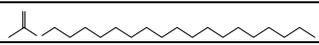
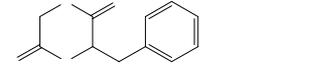
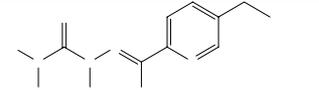
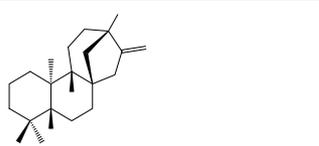
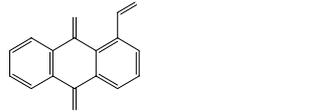
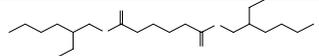
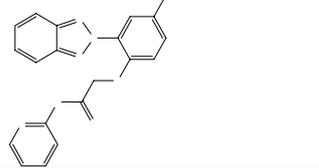
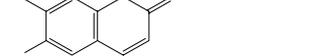
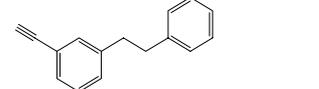
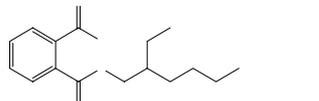
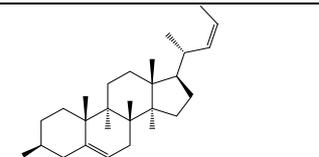
From which the main components found Hexanedioic acid, bis (2-ethylhexyl) ester (38.26%), 2,6-Difluoro-3-methylbenzoic acid, tridecyl ester (15.87%), *n*-Hexadecanoic acid (3.74%), Octadecanoic acid (3.61%), Benzenamine, N,N-diethyl (1.85%) while the main components of monoterpenes were Verbenol (1.3%) and α -pinene (1.13%) and of sesquiterpene spathulenol (0.54%) and for diterpenes found Kaur-16-ene, (8 β ,13 β) (0.32%)

Percent composition of *Camphorosma lessingii* essential oils

Name	R _t	%	Molecular formula	Structure
1,1-diethoxy ethane	10.592	0.45	C ₆ H ₁₄ O ₂	
1-Butanol, 3-methyl-	11.013	0.19	C ₅ H ₁₂ O	
Carbonic acid, diethyl ester	13.372	0.27	C ₅ H ₁₀ O ₃	
α-Pinene	18.386	1.13	C ₁₀ H ₁₆	
Camphene	18.847	0.08	C ₁₀ H ₁₆	
2,4-Hexadien-1-ol	19.818	0.25	C ₆ H ₁₀ O	
D-Limonene	20.627	0.33	C ₁₀ H ₁₆	
Nitro-benzene	21.834	0.14	C ₆ H ₅ NO ₂	
Campholenic aldehyde	22.536	0.11	C ₁₀ H ₁₆ O	
2-Pinen-4-ol (Verbenol)	22.879	1.30	C ₁₀ H ₁₆ O	
Benzoic acid, ethyl ester	23.232	0.14	C ₉ H ₁₀ O ₂	
7-Octenoic acid, ethyl ester	23.333	0.37	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	
Borneol	23.395	0.17	C ₁₀ H ₁₈ O	
Myrtenal	23.783	0.13	C ₁₀ H ₁₄ O	
2-Pinen-4-one (1S,5S)	23.968	0.52	C ₁₀ H ₁₄ O	
Benzenamine, N,N-diethyl	24.052	1.85	C ₁₀ H ₁₅ N	
Pyridine-D5-	24.266	0.14	C ₅ D ₅ N	

Name	R _t	%	Molecular formula	Structure
d-Carvone (+)	24.485	0.16	C ₁₀ H ₁₄ O	
Bornyl acetate	25.080	0.20	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	
Acetamide, N-phenyl-	26.265	1.19	C ₈ H ₉ NO	
2,8-Dimethylquinoline	26.506	0.32	C ₁₁ H ₁₁ N	
Ethyl N-(2-methylphenyl) carbamate	27.590	0.16	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	
Butylated Hydroxytoluene	28.011	0.11	C ₁₅ H ₂₄ O	
β-Bisabolene	28.090	0.22	C ₁₅ H ₂₄	
Methanone, (4-methoxyphenyl)phenyl-	28.544	0.19	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	
(+) Spathulenol	29.185	0.54	C ₁₅ H ₂₄ O	
2,2,5-Trimethyl-piperidin-3-ol	29.533	0.62	C ₈ H ₁₇ NO	
2,6-Difluoro-3-methylbenzoic acid, tridecyl ester	29.746	15.87	C ₂₁ H ₃₂ F ₂ O ₂	
1-[p-nitrophenyl]-3-[2-morpholinoethyl]urea	30.061	0.39	C ₁₃ H ₁₈ N ₄ O ₄	
3,5-Heptanedione, 2,2,6,6-tetramethyl-	30.257	0.62	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	
Caryophyllene oxide	30.616	0.13	C ₁₅ H ₂₄ O	
Tetradecanoic acid	30.824	0.11	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	
Methylphosphonic acid, 2,2-dimethylcyclohexyl [(dimethyl)(tert-butyl)silyl] ester	30.998	0.74	C ₁₅ H ₃₃ O ₃ PSi	
2,3,5,6-Detetrahydrocyclohexanone, 2,6-di-t-butyl-4-hydroxymethylene	31.122	0.14	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	

Name	R _t	%	Molecular formula	Structure
Tetradecanoic acid, ethyl ester	31.240	0.14	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	
5,6-Epoxy-7-megastigmen-9-one	31.346	0.26	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	
<i>p</i> -Hydroxycinnamic acid, ethyl ester	31.706	0.14	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	
Phenanthrene	31.762	0.09	C ₁₄ H ₁₀	
2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl	31.801	0.09	C ₁₈ H ₃₆ O	
2,3-2H-Benzofuran-5-ol-2-one, 3,3-dimethyl-	31.841	0.20	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	
Pentadecanoic acid	31.914	0.11	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	
Cyclodecene, 1-methyl-	31.953	0.19	C ₁₁ H ₂₀	
1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis (2-methylpropyl) ester	32.082	0.62	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	
Morpholine, 4-octadecyl-	32.363	1.33	C ₂₂ H ₄₅ NO	
1-Hexadecanamine, N,N-dimethyl-	32.447	0.12	C ₁₈ H ₃₉ N	
trans-2-Hexadecenoic acid	32.773	0.37	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	
<i>n</i> -Hexadecanoic acid	32.958	3.74	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	
cis-3-Methyl-endo-tricyclo[5.2.1.0(2.6)]decane	33.132	0.28	C ₁₁ H ₁₈	
Hexadecanoic acid, ethyl ester	33.301	1.13	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	
5-Phenyl-2,4-pyrimidinediamine	34.075	0.14	C ₁₀ H ₁₀ N ₄	
2,4-Imidazolidinedione, 5-(2-methylpropyl)-, (S)-	34.418	0.16	C ₇ H ₁₂ N ₂ O ₂	
Octadecanoic acid, methyl ester	34.581	0.14	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	
Oleic Acid	34.699	1.34	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	
2-Propenoic acid, 3-[(phenylmethyl)thio]-, methyl ester, (Z)-	34.800	0.21	C ₁₁ H ₁₂ O ₂ S	
Octadecanoic acid	34.895	3.61	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	
Linoleic acid ethyl ester	34.935	1.34	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	
7,10,13-Hexadecatrienoic acid, methyl ester	34.985	1.30	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	
Hexadecanoic acid, butyl ester	35.126	0.70	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	
Octadecanoic acid, ethyl ester	35.182	0.33	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	

Name	R _t	%	Molecular formula	Structure
Acetic acid, octadecyl ester	35.311	0.17	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	
2,5-Piperazinedione, 3-(phenylmethyl)-	35.384	0.15	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	
5-Ethyl-2-formylpyridine thiosemicarbazone	36.063	0.27	C ₉ H ₁₂ N ₄ S	
Kaur-16-ene, (8β,13β)-	36.249	0.32	C ₂₀ H ₃₂	
1-Formylanthraquinone	36.608	0.38	C ₁₅ H ₈ O ₃	
Hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl)ester	36.934	38.2 6	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	
Acetamide, 2-[2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-yl)-4-methylphenoxy]-N-(2-pyridinyl)-	37.074	0.13	C ₂₀ H ₁₇ N ₅ O ₂	
Esculetin	37.742	0.27	C ₉ H ₆ O ₄	
Benzonitrile, <i>m</i> -phenethyl-	37.855	0.27	C ₁₅ H ₁₃ N	
1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono (2-ethylhexyl) ester	38.366	0.26	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	
Chola-5,22-dien-3-ol, (3β,22Z)-	41.729	0.14	C ₂₄ H ₃₈ O	

Conclusion. In this study, it proved that hydrodistillation with solvent-extraction could be a successfully developed method to identify and determine the volatile oils in the aerial parts of *Camphorosma lessingi*. A total of 70 constituents have been identified and this is the first report about identification of oil from this genus.

REFERENCES

- 1 Aleksic V. and Knezevic P., *Antimicrobial and antioxidative activity of extracts and essential oils of Myrtus communis L.* // Microbiological Research. **2013**. (DOI.10.003).
- 2 Rivas da Silva A.C., Lopes P.M., Barros de Azevedo M.M., Costa D.C., Alviano C.S. and Alviano D.S., *Biological activities of alpha-pinene and beta-pinene enantiomers* // Molecules. **2012**. № 17(6). p. 6305-16.
- 3 Sokolov P.D., *Plant Resources*. № 6. **1985**. Leningrad: Nauka. p. 460 (*In Russ.*).
- 4 Pavlov N.V., *Flora of Kazakhstan*. № 3. **1960**. Alma-Ata. p. 224-226 (*In Russ.*).
- 5 Goryaev M.I., *Essential Oils of USSR Flora*. **1986**. Alma-Ata: Academy of Sciences. p.18 (*In Russ.*).
- 6 Komarov V.P., *Flora of the USSR*, № 6. **1936**. Moscow: USSR Academy of Sciences. p.117-119 (*In Russ.*).
- 7 Dik E.P., Umbetova A.K., Urazalin A.K., Burasheva G.Sh., Sultanova N.A., and Abilov Zh.A., *Phytochemical investigation of Camphorosma monspeliacum* // Bulletin of KazNU. Series Chem. **2006**. № 1. p. 26-33 (*In Russ.*).

8 Umbetova A., Choudhary M., Burasheva G., Sultanova N. and Abilov Z., *Biologically Active Substances from Camphorosma monspeliacum* // Chemistry of Natural Compounds. **2005**. № 41(6). p. 726-727.

9 Abdel-Hamid R.A., Abilov Z.A., Sultanova N.A. and Umbetova A.K., *Investigation of the lipophilic constituents of Camphorosma lessingii* // Chemistry of Natural Compounds. **2013**. № 49(4). p. 732-733.

10 Jennings W. and Shibamoto T., *Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography*. **1980**. New York: Academic Press.

11 Li J., Tian Y.-z., Sun B.-y., Yang D., Chen J.-p. and Men Q.-m., *Analysis on Volatile Constituents in Leaves and Fruits of Ficus carica by GC-MS* // Chinese Herbal Medicines. **2012**. № 4(1). p. 63-69.

Резюме

Р. А. Абдул-Хамид^{1,2}, Ж. Ә. Әбілов¹, Н. А. Сұлтанова¹, А. К. Үмбетова¹,
К. Т. Әбдіқұлова³, А. Ш. Бқласова¹

(¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Химия және химиялық технология факультеті,
Алматы, Қазақстан,

(²Аль-Азхар университеті, Фармацевтика факультеті, Асьют, Египет,

(³Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Биология және биотехнология факультеті,
Алматы, Қазақстан)

CAMPHOROSMA LESSINGII ЭФИР МАЙЛАРЫНЫҢ ҚҰРАМДАСТАРЫН ЗЕРТТЕУ

Алматы аймағында жиналған *Camphorosma lessingii* өсімдігінің жерүсті бөлігінен гидродистилляция арқылы эфир майлары бөлініп алынды. Газды хроматография әдісі көмегімен 70 қосылыс анықталды, олардың ішінде ең көп мөлшерді гексадио қышқылының бис-2-этилгексил эфирі (38.26%); бензой қышқылының тридецил эфир-2,6-дифтор-3-метилі (15.87%); н-гексадекан қышқылы (3.74%); монотерпеноидтар – вербенол (1.3%) и α -пинен (1.13%); сесквитерпеноид – спатуленол (0.54%) құрайды.

Тірек сөздер: эфир майлары, газды хроматография, *Camphorosma lessingii*, *Chenopodiaceae*, гидродистилляция.

Резюме

Р. А. Абдул-Хамид^{1,2}, Ж. А. Абилов¹, Н. А. Султанова¹, А. К. Умбетова¹,
К. Т. Абдикулова³, А. Ш. Икласова¹

(¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, факультет химии и химической технологии,
Алматы, Казахстан,

(²Университет Аль-Азхар, факультет фармации, Асьют, Египет,

(³Казахский национальный университет им. аль-Фараби, факультет биологии и биотехнологии,
Алматы, Казахстан)

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТОВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ CAMPHOROSMA LESSINGII

Из надземной массы *Camphorosma lessingii* заготовленной в Алматинском регионе гидродистилляцией выделены эфирные масла. Методом газовой хроматографии идентифицировали 70 соединений, из которых наибольшее количество составили бис-2-этилгексильный эфир гексадиовая кислота (38.26%); тридециловый эфир-2,6-дифтор-3-метил бензойная кислота (15.87%); н-гексадекановая кислота (3.74%); монотерпеноиды – вербенол (1.3%) и α -пинен (1.13%); сесквитерпеноид – спатуленол (0.54%).

Ключевые слова: эфирные масла, газовая хроматография, *Camphorosma lessingii*, *Chenopodiaceae*, гидродистилляция.

Поступила 01.04.2014г.

Д. К. МЕНДАЛИЕВА, Д. Б. ЯКУПОВА, З. Х. КУНАШЕВА, И. В. МИЗАНОВА

(Западно-Казахстанский государственный университет им. М. Утемисова, Уральск, Казахстан)

ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО И КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА РЕЗЕРВУАРНОГО НЕФТЯНОГО ШЛАМА НА СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ

Аннотация. Установлен групповой углеводородный состав нефтешлама (резервуарного типа), фракционный состав продукта термолитиза. Фракционный состав идентифицирован методом ИК-спектроскопии. Показана линейность фракционного состава от температуры, определен материальный баланс процесса термолитиза нефтешлама.

Ключевые слова: углеводородный состав, фракционный состав, нефтяные отходы резервуарного типа, физико-механические свойства, термолитиз, материальный баланс.

Тірек сөздер: көмірсутекті құрамы, фракционды құрамы, резервуарлы типтің мұнай қалдықтары, физика-механикалық қасиеттер, термолитиз, материалдық теңгерімі.

Keywords: hydrocarbonic composition, fractional structure, oil slime of reservoir type, physic-mechanical characteristics, termolize, material balance.

Введение. Необходимость утилизации нефтяных отходов определяется экологическими проблемами, которые возникают в результате производственной деятельности при добыче, хранении, транспортировке и переработке нефти. Наряду с этим нефтяные отходы могут быть использованы в качестве вторичного сырья для получения ценных продуктов или вновь использоваться в тех или иных технологических процессах [1, 2].

В работах [3, 4] рассмотрены эффективные пути утилизации отходов и области применения нефтяных отходов различной природы. Донные отложения нефтяных резервуаров характеризуются низким содержанием механических примесей (1-2%), металлов и высоким содержанием нефтепродуктов (72-95%). Перечисленные особенности позволяют найти способ высококвалифицированной переработки нефтяных шламов в смежных отраслях промышленности. Большая часть компонентов донных отложений при невысоких температурах является водостойкой и малоактивной, что позволяет использовать нефтешлам в составах гидроизоляционных материалов, устойчивых к воздействию растворов слабых кислот и щелочей. Значительное содержание парафинов в нефтяных шламах свидетельствует о хороших антикоррозионных свойствах нефтешлама, которые могут проявляться в составе материалов длительное время [5]. В работе [3] отмечается, что в зависимости от состава и свойств нефтешлама могут утилизироваться деструктивными, недеструктивными методами.

Результаты исследования ОАО «Когалымнефтегаз» показали, что содержание нефтепродуктов в шламе колеблется в пределах от 2 до 13,870 г/кг. Нефтяная часть шлама представлена в основном парафино-нафтеновыми углеводородами - 41,8%, из них 20% - твердые парафины. Асфальтены составляют 5,6%, смолы - 19,2%, полициклические ароматические углеводороды - 20,1% [4].

Качественный и количественный состав резервуарного нефтешлама определен в работе [5]: влажность, % - 16,8; механические примеси, % - 1,4; зола механических примесей, % - 58,6; нефтепродукты, г/кг - 725; содержание металлов, мг/кг, свинец - 8,5; марганец - 62; хром - 7,06; железо - 4489; алюминий - 1532; медь - 12.

Утилизация нефтешламов методом термической обработки для получения готовой продукции предложена в работах [5, 6].

В работе [7] предложен процесс жидкофазного термолитиза, направленный на переработку донных отходов и высокостойких нефтеэмульсионных шламов. Для изучения факторов процесса проведено моделирование процесса жидкофазного термолитиза нефтешламов. Процесс проводился на лабораторной установке при атмосферном давлении и постепенном нагреве до 550 °С. Показано, что на выход продукта влияет не только углеводородный и компонентный состав сырья, но и фракционный состав нефтепродуктовой части.

В работе [8] показано, что углеводородная фаза, получаемая в ходе термической переработки нефтеотходов, обладает повышенным содержанием асфальто-смолистых компонентов. Авторами предложено использование нефтяных отходов в качестве сырья для получения ценных продуктов или вновь использовать их в тех или иных технологических процессах.

Возможность использования нефтешламов в качестве техногенного сырья определяется компонентным составом, свойствами. В связи с этим целью данной работы явилось изучение группового, фракционного состава нефтяного шлама.

Материал и методика

В качестве объекта исследования использован нефтяной шлам из резервуара месторождений Западно-Казахстанской области.

Термогравиметрический анализ объекта производился на дериватографе, обеспечивающем точную регистрацию всех фазовых переходов первого рода, кинетических констант процессов. Скорости нагрева образцов варьировались от 2,5 до 20°С/мин. ИК-спектры получены на приборе ИК-Фурье-спектрометр.

Содержание парафинов было определено согласно ГОСТ 11851-85. Определение содержания нафтеновых углеводородов было проведено в соответствии с ГОСТ Р 52063-2003. Содержание ароматических углеводородов было определено по ГОСТ 12329-77. Содержание смол было определено согласно ГОСТ 15886-70. Содержание асфальтенов было определено согласно стандарту ASTM D6560-00(2005). Содержание воды было определено в соответствии с ГОСТ 2477.

Результаты и обсуждения

В соответствии с регламентирующими методиками испытаний проведен анализ на групповой углеводородный состав изучаемого нефтяного шлама. Показано, что в составе шлама преобладают арены и парафины. Нафтены и смолы составляют 12,4 и 17,8 % масс, соответственно. Самым меньшим содержанием характеризуется группа асфальтенов - 8,9 % масс.

Для расширения области использования нефтешлама в качестве сырья проведены исследования методом дифференциального термического анализа (ДТА). Результаты представлены на рисунке 1. На кривой ДТА образца нефтешлама (рисунок 1) при температуре 60°С наблюдается небольшой эндотермический эффект, которому соответствует перегиб на кривой при убыли массы 2-3%. При дальнейшем повышении температуры на кривой термогравиметрии (ТГ) наблюдается убыль массы, не сопровождающаяся какими-либо тепловыми эффектами. По-видимому, происходит испарение летучей фракции. Выше температуры 270°С наблюдается значительный экзотермический скелет с максимумом по ДТА при 340°С. На кривой ТГ этому процессу соответствует перегиб при убыли массы 50%. Данный процесс заканчивается при 450°С и убыль массы при этой температуре составляет 90%. Выше этой температуры происходит окисление свободного углерода с максимумом экзотермического эффекта при 500°С. Процесс заканчивается с достижением температуры 600°С.

Результаты термолитиза нефтешлама показали, что в интервале температур 20-150°С не наблюдалось выхода продуктов, что позволяет сделать вывод об отсутствии в составе данного образца нефтешлама легколетучих соединений. С момента начала термолитиза и до полного завершения процесса не зафиксировано выделение газообразных продуктов, то есть термообработка не сопровождается крекингом более тяжелых углеводородов. Потери составили 18,9 % масс. В составе жидких продуктов преобладает средняя фракция углеводородов (150-350°С) до 29 % масс. Тяжелые и остаточные углеводороды представлены в меньшем количестве – 10,8 и 7,9 % масс. Соответственно. Материальный баланс процесса термолитиза приведен в таблице 1.

Термолитиз изучаемого нефтяного шлама свидетельствует о возможности использования его с учетом углеводородного состава в качестве вторичного сырья для получения готовой продукции. Состав продуктов термической переработки резервуарного шлама в широком фракционном составе указывает на богатый нативный потенциал его фракций.

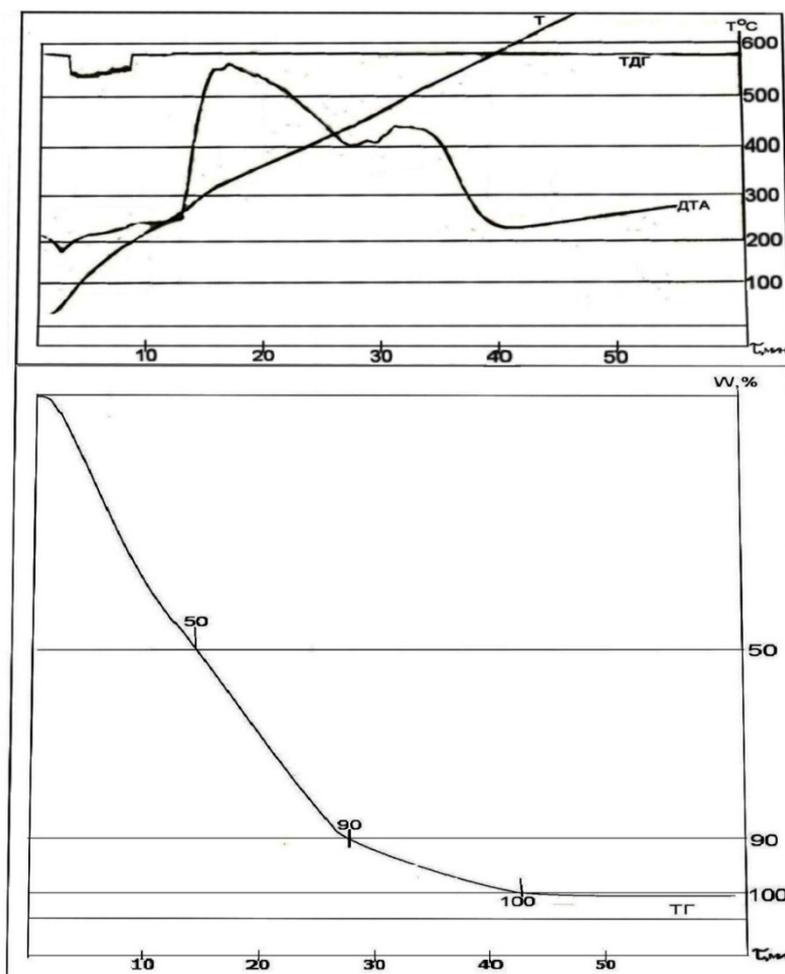


Рисунок 1 – Результаты термогравиметрических исследований нефтяного шлама резервуарного типа месторождений Западно-Казахстанской области

Таблица 2 – Материальный баланс процесса термолитза нефтешлама резервуарного типа

Фракция	150-250°C	250-350°C	350-450°C	450-550°C	Зольный остаток
Масса, г	5,53	8,94	5,42	3,94	15,38
% масс	11,0	17,9	10,8	7,9	32,1
Объем газа, мл	<10				–

Зависимость фракционного состава продуктов термолитза от температуры процесса носит линейный характер (рисунок 2), что делает его пригодными для фракционного разделения в зависимости от дальнейшего использования или переработки.

Полученные экспериментальные данные позволяют моделировать способ переработки нефтяного шлама с целью получения продуктов в широком фракционном составе. Анализ данных таблицы 2 показывает, что из образца при температуре 90-120 °С удаляются легкие фракции. Дальнейшая термическая обработка промежуточного продукта при температурах от 120 до 220-250°C позволит выделить средние фракции (смесь керосина, лигроина, соляровых фракций, мазута, масел и т.д.).

Остаток с температурой кипения выше 250°C, подвергаясь термообработке, способствует получению смеси продуктов (вазелина, церезина, парафина). При достижении температуры 450°C наблюдается выход тяжелых фракций и их частичная деструкция.

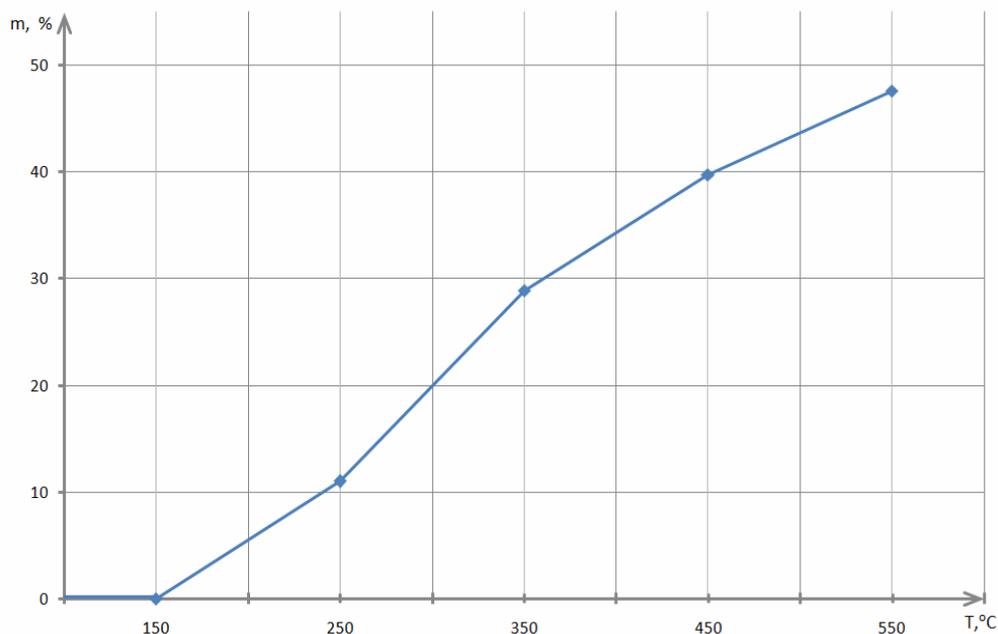


Рисунок 2 – Влияние температуры на образование жидких продуктов термоллиза

Установлено, что в ИК-спектре образца фракции 150-250 °C наблюдаются полосы при 2956–2854 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям CH_3 группы алканов, полосы 1457–1378 см^{-1} отнесенные к деформационным колебаниям алканов. Помимо вышеуказанных в спектре зафиксированы деформационные колебания (1768 см^{-1}), характерные для ароматических соединений (рисунок 3).

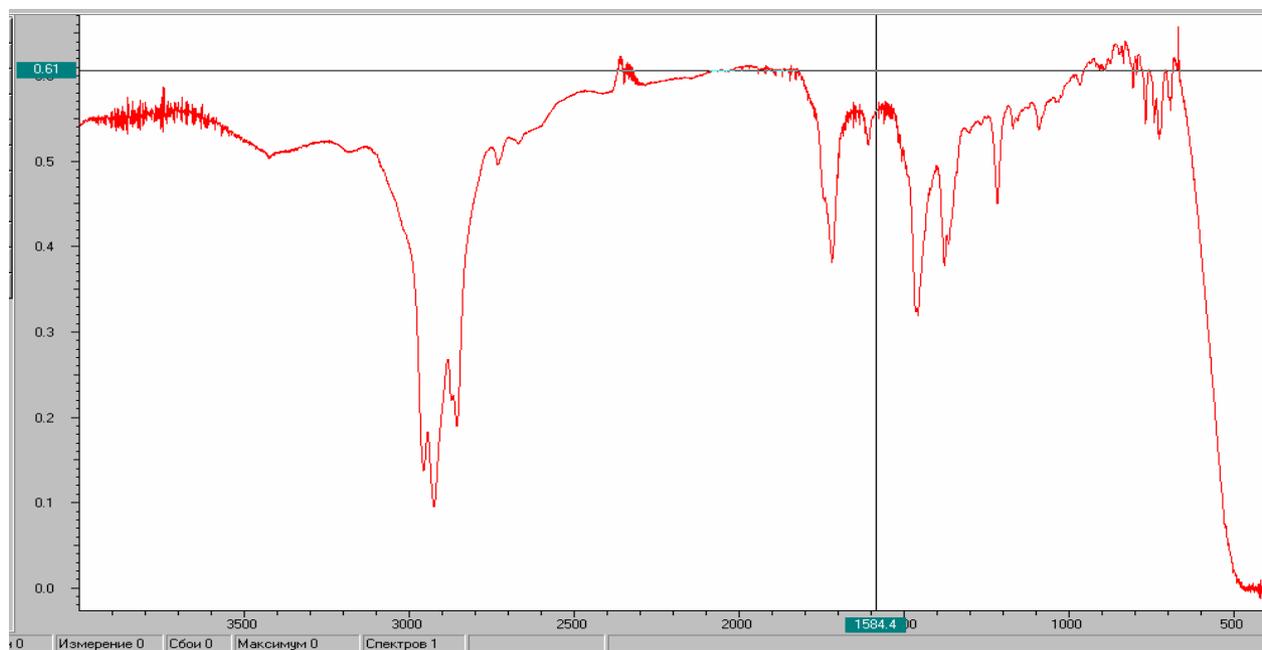


Рисунок 3 – ИК-спектр углеводородной фракции 150-250°C

ИК-спектры образцов фракционного состава 350-450 °C и выкипающие выше 450 °C имеют одинаковый набор полос поглощения, а именно:

2954–2849 см^{-1} валентные колебания CH_3 группы алканов; 1399–1340 см^{-1} деформационные колебания алканов и отличаются лишь интенсивностью полосы поглощения в области 750 см^{-1} .

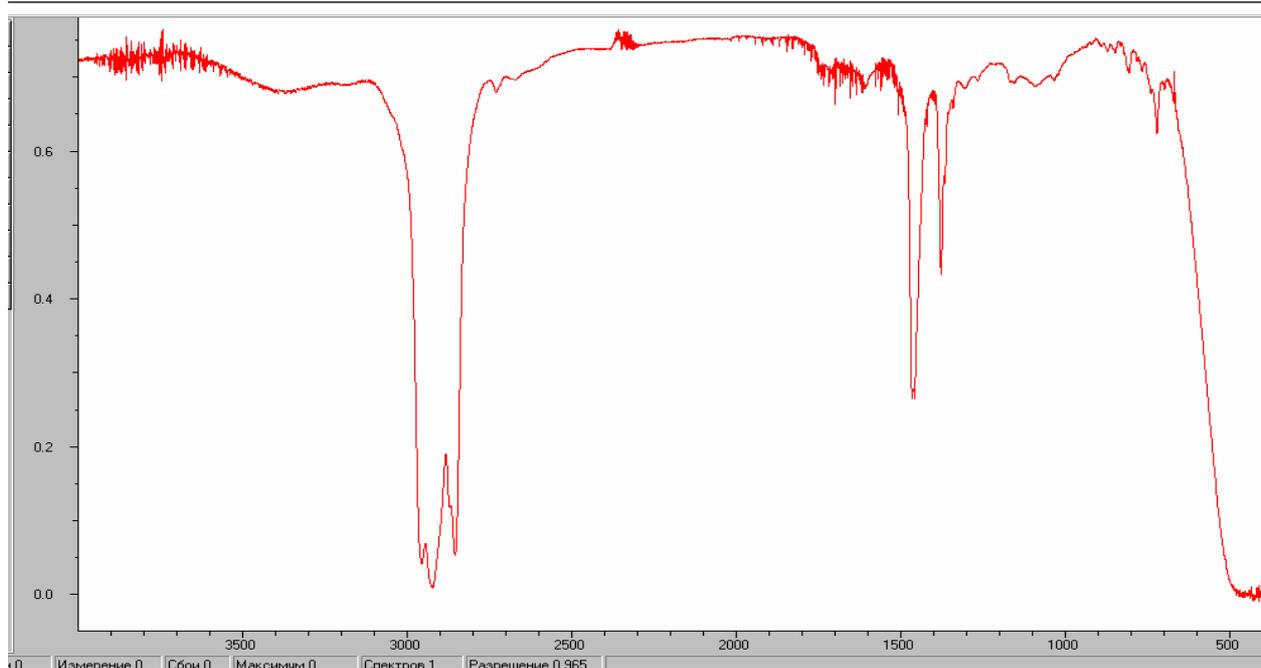


Рисунок 4 – ИК-спектр углеводородной фракции 350-450°С

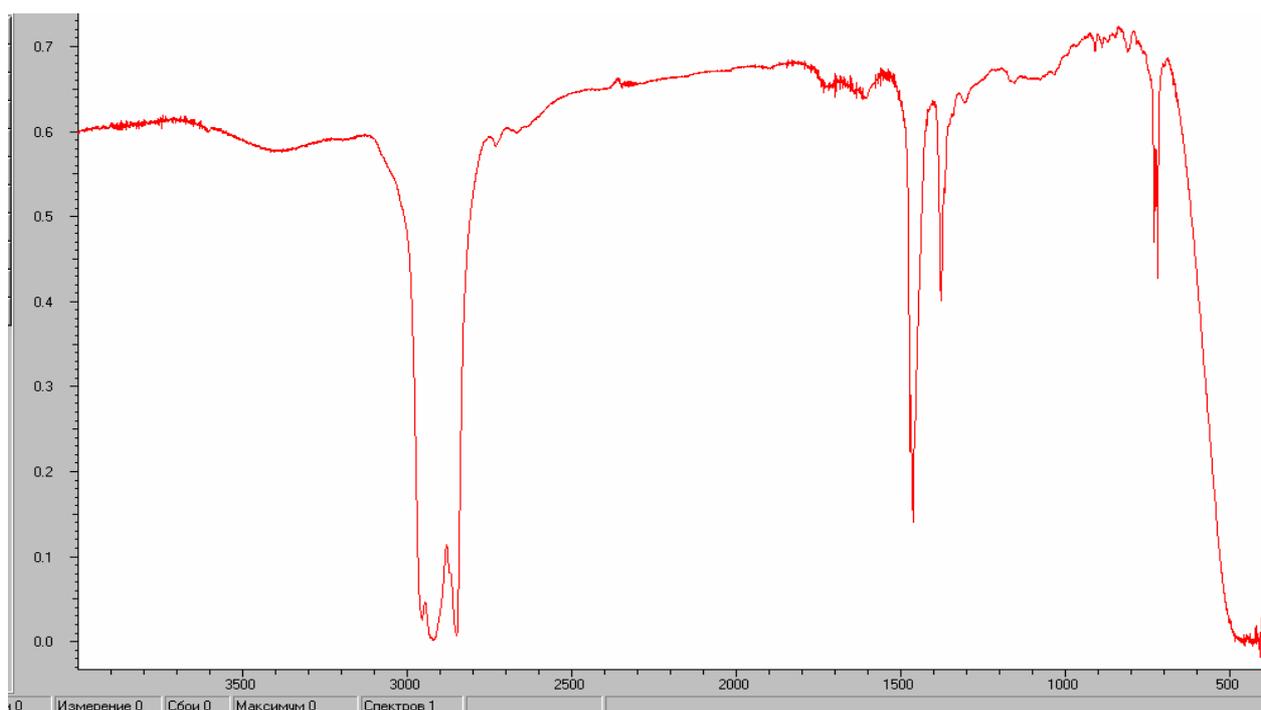


Рисунок 5 – ИК-спектр углеводородной смеси, выкипающей при температуре выше 450°С

Установленный качественный и количественный состав фракций нефтешлама показал наличие до 30% парафиновых углеводородов.

Присутствие парафинов, особенно твердых, усложняет перекачку и переработку продукта, ухудшает эксплуатационные качества получаемых нефтепродуктов, и в первую очередь температуру застывания.

Содержание парафинов в нефтешламе может изменяться в зависимости от их происхождения в весьма широких пределах. Большая часть парафина выкипает в том же температурном интервале, что и масляные дистилляты. Поэтому разделить парафины и масла в процессе переработки

нефтешлама невозможно. Это очень сложный и длительный процесс, так как в масляных фракциях содержатся главным образом парафины нормального строения, а в высококипящих фракциях и остаточных продуктах преобладают парафиновые углеводороды изостроения.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что в результате термообработки образца нефтяного шлама могут быть получены различные фракции продуктов и на их основе можно получить широкий ассортимент продуктов, способных применяться в качестве различных видов топлива или создания на их основе композиционных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Бадикова А.Д., Кудашева Ф.Х., Мусина А.М., Гимаев Р.Н. и др. Использование отходов нефтехимии в нефтедобыче // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – № 12. – С. 53-55.
- 2 Егоров А.Н., Шантарин В.Д. Эффективные пути утилизации отходов нефтеперерабатывающей отрасли // Нефть и газ. – 2012. – № 1. – С. 95-100.
- 3 Барахнина В.Б. Использование нефтешлама в качестве вторичного материально-сырьевого ресурса // Экологический вестник России. – 2011. – № 9. – С. 16-21.
- 4 Егоров А.Н., Шантарин В.Д. Эффективные пути утилизации отходов нефтегазоперерабатывающей отрасли // Нефть и газ. – 2012. – № 1. – С. 95-99.
- 5 Шпербер Е.Р., Боковикова Т.Н., Шпербер Д.Р. Применение донных отложений нефтяных резервуаров в производстве кровельного материала // Химия и технология топлив и масел. – 2011. – № 6. – С. 3-6.
- 6 Обоснование инвестиций в строительство полигона утилизации и переработки отходов бурения и нефтедобычи АО «Лукойл-Когалымнефтегаз». – Т. 1. Общая пояснительная. – Сургут, 1996.
- 7 Ахметов А.Ф., Десяткин А.А., Соловьев А.С. Жидкофазный термолит-эффективный способ переработки нефтяных отходов с большим содержанием механических примесей // «Экологические технологии в нефтепереработке и нефтехимии» Тез. докл. науч.-практ. конф. – Уфа: ИПНХП, 2003. – С. 111-112.
- 8 Онгарбаев Е.К. Физико-химические превращения в нефтяных отходах и разработка способов их утилизации: Дис. ... канд. хим. наук. – Алматы, 2001. – 117 с.

REFERENCES

- 1 Badikova A.D. Kudasheva F.Kh. Mussina A.M. Gimayev R. N., etc. *Neftepererabotka i neftechimiya*. **2011**, 12, 53-55 (in Russ.).
- 2 Egorov A.N. Shantarin V.D. *Neft i gas*, **2012**, 1, 95-100 (in Russ.).
- 3 Barakhina V. B. *Ecologicheskii vestnik Rossii*, **2011**, 16-21 (in Russ.).
- 4 Egorov A.N. Shantarin V.D. *Neft i gas*, 1, **2012**, 95-99 (in Russ.).
- 5 Shperber E.R. Bokovikova T.N., Shperber D. R. *Chimiya i tehnologiya topliv i masel*, **2011**, 6, 3-6 (in Russ.).
- 6 Justification of investments into construction of the range of utilization and processing of waste of drilling and JSC Lukoil-Kogalymneftegaz oil production. *T.1. The general explanatory*. Surgut. **1996** (in Russ.).
- 7 Akhmetov A.F. Desyatkin A.A. Solovyov A.S. *Tezis. Ufa*, 2003, 111-112 (in Russ.).
- 8 Ongarbayev E.K. - Diss. Almaty, **2001**, 117 (in Russ.).

Резюме

Д. К. Меңдалиева, Д. Б. Якупова, З. Х. Қунашева, И. В. Мизанова

(М. Өтемісов атындағы Батыс Қазақстан мемлекеттік университеті, Орал, Қазақстан)

РЕЗЕРВУАРЛЫ МҰНАЙ ҚАЛДЫҚТАРЫН ӨНДЕУ ТӘСІЛДЕРІНЕ БАЙЛАНЫСТЫ САПАЛЫҚ ЖӘНЕ САНДЫҚ ҚҰРАМДАРЫНЫҢ ӘСЕРІ

Резервуарлы типтің мұнай қалдықтарының топтық көмірсутекті құрамы, термолит өнімінің фракционды құрамы анықталды. Фракционды құрамы ИҚ-спектроскопия әдісі арқылы идентифицирленген. Температураға байланысты фракционды құрамының желілігі көрсетілген. Мұнай қалдықтарының термолит үдерісінің материалдық теңгерімі көрсетілген.

Тірек сөздер: көмірсутекті құрамы, фракционды құрамы, резервуарлы типтің мұнай қалдықтары, физика-механикалық қасиеттер, термолит, материалдық теңгерімі.

Summary

D. K. Mendaljeva, D. B. Yakupova, Z. Kh. Kunasheva, I. V. Mızanova

(West Kazakhstan state university. M. Utemisov, Uralsk, Kazakhstan)

INFLUENCE OF QUALITATIVE AND QUANTITATIVE COMPOSITION
OF RESERVOIR OIL SLIME ON WAYS OF PROCESSING

The group hydrocarbonic composition of oil slime (reservoir type), fractional structure of product termolize is carried out. The fractional structure is identified by IR-spectroscopy method. Linearity of fractional structure from temperature is shown, the material balance of process termolize oil slime is defined.

Keywords: hydrocarbonic composition, fractional structure, oil slime of reservoir type, physic-mechanical characteristics, termolize, material balance.

Поступила 01.04.2014г.

UDC 547.54.057+541.1+661.1

K. S. RAFIKOVA¹, A. G. ZAZYBIN¹, V. K. YU²

⁽¹⁾Kazakh-British technical university, Almaty, Kazakhstan,

⁽²⁾JSC «Institute of Chemical Sciences named after A. B. Bekturov», Almaty, Kazakhstan)

**SYNTHESIS OF BIDENTATE PHOSPHORUS-CONTAINING
LIGAND BASED ON IMIDAZOLIUM IONIC LIQUID**

Annotation. The synthesis on a base of imidazolium ionic liquid of novel ligand (1-(3-diphenylphosphanyl-2-(diphenylphosphanyloxy)propyl)-3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium chloride), containing both diphenylphosphine and diphenylphosphinite groups is reported. Phosphine group plays an important role for binding the transition metal in ionic liquid structure. Metal-containing ionic liquids are used both as catalysts and reaction media for the variety of organic synthesis reactions. Phosphinite, known as weakly coordinating group assists the transition metal in performing catalytic activity.

Keywords: ionic liquid, bidentate ligand, imidazolium, phosphinite.

Тірек сөздер: иондық сұйықтық, бидентантты лиганд, имидазолий, фосфинит.

Ключевые слова: ионная жидкость, бидентантный лиганд, имидазолий, фосфинит.

1. Introduction. Ionic liquids (ILs), which are organic salts with a melting point below 100 °C, have attracted much attention in recent years [1]. Because of their unique properties, such as negligible vapor pressure, non-flammability, good thermal stability, high ionic conductivity and excellent designable properties, ILs are favorable in a range of applications like organic synthesis, sample extractions, catalysis, spectroscopy, separations and electrochemistry [2]. Also ILs also have been used as plasticizers [3], lubricants [4], nucleating and antistatic agents [5] in various kinds of polymers and shown promising results.

ILs have received great attention as potential solvents and catalysts in a wide variety of chemical reactions, separation, and manufacturing processes to provide excellent protocols for ecological clean chemistry and green ideology [6].

ILs have profound effect on the reactivity and selectivity of chemical reactions, can be readily recycled and in some cases, facilitate the isolation of products [7]. The tunability of chemical and physical properties by selection of appropriate anion-cation combinations is a useful feature of ILs [8].

Over the last 60 years, the increasing knowledge of transition metal chemistry has resulted in an enormous advance of homogeneous catalysis as an essential tool in both academic and industrial fields. The positive effects of phosphine ligands in transition metal homogeneous catalysis have contributed largely to the organic synthesis and the industrial production of chemicals [9].

In comparison with monodentate phosphorus ligands, bidentate ones lead to increase stability of organometallic complexes due to the chelate effect, which has strong impact on the chemistry at the metal centre. Despite of their importance in transition – metal-catalyzed reactions there is still a lack of new bidentate phosphorus ligands.

Therefore, the synthesis of imidazolium ionic liquid for novel ligands with phosphine and phosphinite functionality, that can be used in transition metal homogeneous catalysis.

2. Experimental

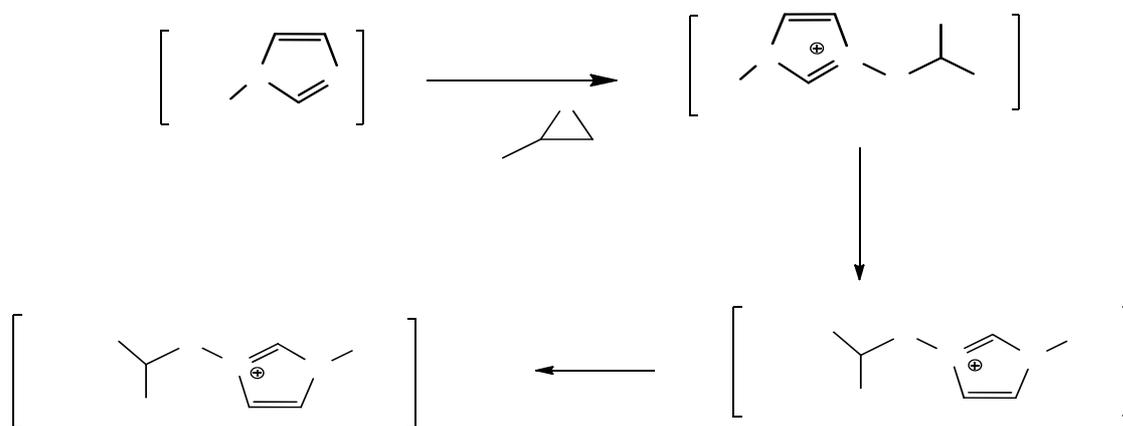
2.1. Materials and methods. Dichloromethane (CH_2Cl_2), tetrahydrofuran (THF) and benzene were purified by standard procedures [10]. Reactions were carried out under an atmosphere of argon using conventional Schlenk glass-ware, solvents were dried using established procedures and distilled under argon immediately prior to use. Analytical grade, PPh_2Cl and KPh_2Cl , epichlorohydrin and 1-methylimidazole cation, deuterated solvents were purchased from Sigma Aldrich.

FTIR spectra were recorded using the KBr pellet on a Nicolet 5700 Fourier transform spectrophotometer ^{13}C NMR and ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 400 spectrometer. Elemental analysis was carried out on a Fisons EA 1108 CHNS-O instrument.

2.2. Synthesis of 1-(3-Diphenylphosphanyl-2-(diphenylphosphanyloxy) propyl)-3-methyl-1H-imidazol-3-ium chloride (3). To a stirred solution of 5.2 g of (2) and 55 ml of THF, 10 ml of KPPH_2 were added dropwise. The process was carried out under stirring with periodic formation of yellow-orange solution. After completion of the addition, the resulting reaction mixture was placed in the refrigerator for 2-3 days. At the end of this time, THF was evaporated to a volume of 15 ml. Then 25 ml of hot benzene was added to this solution and the resulting solution was filtered through Celite and then evaporated to a viscous mass (3). Yield, 11 g (89%). IR (KBr) cm^{-1} : 1437,1 (PPh); 1166,5 (CH_2Cl); 1128,5(C-O). ^{31}P NMR, δ , ppm: 33.32, 22.23; ^{13}C NMR, δ , ppm: 137.71 (imidazolium N-C-N), 132.69 & 132.72 (P-C1 phenyl) 131.22, 131.12, 130.86, 130.75, 130.42, 129.09, 128.96, 128.44 (other phenyl C's), 122.11 & 123.84 (imidazolium N-C-C-N), 68.61 (PO-CH), 61.47 (P- CH_2), 60.18 (N- CH_2), 34,28 (N- CH_3). Anal. Calc. for $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{ON}_2\text{Cl}_2\text{P}_2$, %: C, 67.9; H, 6.21. Found., %: C, 67.99; H 6.24.

3. Results and discussion

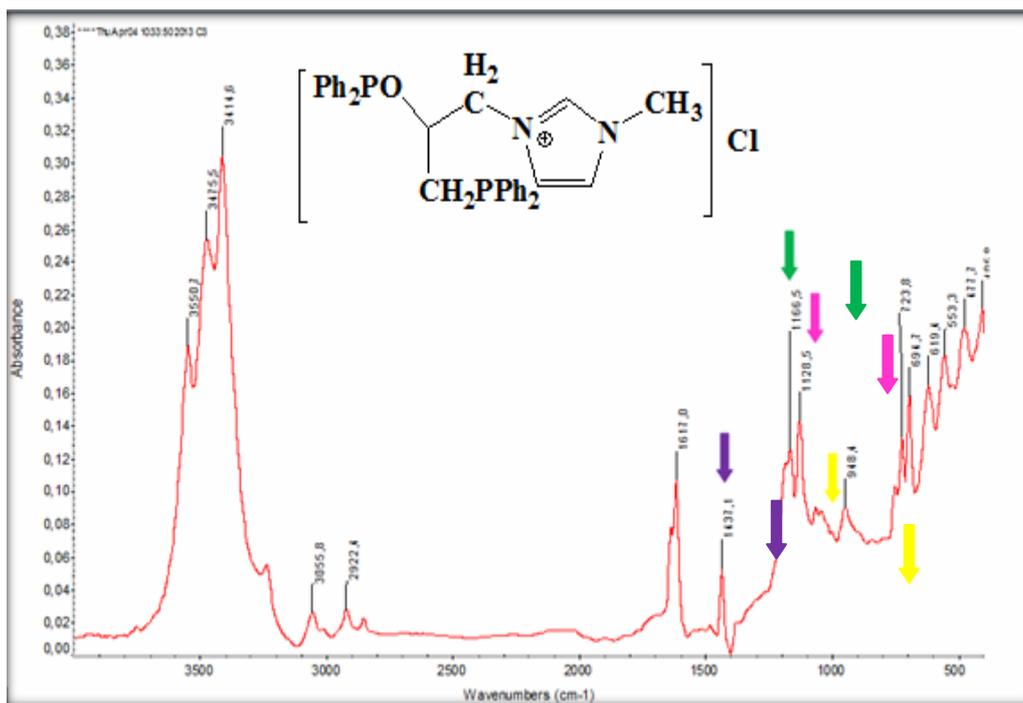
At first we have synthesized novel ionic liquid - 1-chloro-3-(3-methylimidazolidin-1-yl)propan-2-ol chloride (1) [11], m.p. $^{\circ}\text{C}$:



Then by adding 1 equiv. Ph_2PCl , 1 equiv. $n\text{-BuLi}$ in CH_2Cl_2 at -78°C to (1), 1-(3-chloro-2-(diphenylphosphanyloxy)propyl)-3-methyl-1H-imidazol-3-ium chloride (2) [11] had been obtained.

1-(3-Diphenylphosphanyl-2-(diphenylphosphanyloxy)propyl)-3-methyl-1H-imidazol-3-ium chloride (3) was easily synthesized by the reaction of 1-(3-chloro-2-(diphenylphosphanyloxy)-propyl)-3-methyl-1H-imidazol-3-ium chloride (2) with KPPH_2 in THF.

Infrared spectrums of 1-(3-diphenylphosphanyl-2-(diphenylphosphanyloxy)propyl)-3-methyl-1H-imidazol-3-ium chloride (3) can be seen below:



Absorption bands of the following groups remain in the spectrum of **3**: PPh, CH₂Cl, CO, (1437,1 cm⁻¹, 1166.5 cm⁻¹, 1128.5 cm⁻¹), respectively. Group P-O-alkyl appears as absorption bands at about the same range as was the spectrum of **2** (995,7 cm⁻¹).

Conclusions. Thus, new compound capable to play the role of bidentate ligand - 1-(3-diphenylphosphanyl-2-(diphenylphosphanyloxy)propyl)-3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium chloride-containing both diphenylphosphine and diphenylphosphinite groups, were synthesized by means of consecutive functionalization of ionic liquid 1-chloro-3-(3-methylimidazolidin-1-yl)propan-2-ol chloride (**1**).

The reported ionic liquid is a starting for phosphorus-containing ligand of catalysts have proved promising in both Kharasch addition reaction and Williamson synthesis.

REFERENCES

- Zhang Z. F., Xie Y., Li W. J., Hu S. Q., Song J. L., Jiang T., Han B. X. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 1127–1129.
- Cao J., Li P., Yi L. *Chromatogr. A*, **2011**, 1218, 9428–9434.
- Rahman M., Brazel C. S. *Polym. Degrad. Stab.*, **2006**, 91, 3371–3382.
- Sanes J., Carrion F. J., Bermudez M. D., Martinez-Nicolas G. *Tribol Lett.*, **2006**, 21, 121–133.
- Ding Y. S., Tang H. O., Zhang X. M., Wu S. Y., Xiong R. Y. *Eur. Polym. J.*, **2008**, 44, 1247–1251.
- Welton, T. *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2071–2084.
- Xiao Y., Malhotra S. V. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2005**, 690, 3609–3613.
- Nockemann P., Pellens M., Hecke K.V., Meervelt L.V., Wouters J., Thijs B., Vanecht E., Parac-Vogt T.N., Mehdi H., Schaltin S., Fransae J., Zahn S., Kirchner B., Binnemans K. *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 1849–1858.
- Goudriaan P. E., Piet W. N. M. van L., Birkholz M. N., Reek J. N. H. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2939–2958.
- Gordon A.J., Ford R.A. *New York*: Wiley, **1972**.
- Rafikova K., Paşa S., Meric M., Aydemir M., Zazybin A., Temel H. *1. Ulusal Kataliz Yaz Okulu, 3. Anadolu Kataliz Okulu*, Malatya, Turkey, 24-28 August, **2013**. - Abstract Nr: P20.

Резюме

Х. С. Рафикова¹, А. Г. Зазыбин¹, В.К. Ю²

¹Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан,
²АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», Алматы, Казахстан)

СИНТЕЗ БИДЕНТАНТНОГО ФОСФОРНОГО ЛИГАНДА НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛЬНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

В работе представлен синтез новой ионной жидкости-хлорида 1 - (3-дифенилфосфанил-2-(дифенилфосфанилокси)пропил)-3-метил-1*H*-имидазол-3-ия, содержащую как дифенилфосфиновую, так и дифенилфос-

финитную группы. Фосфиновая группа играет важную роль для связывания переходных металлов в структуре ионной жидкости. Металлсодержащие ионные жидкости используются в качестве катализаторов и реакционных сред для различных реакций органического синтеза. Фосфинит, представляет собой слабо координирующую группу, способствующую каталитически активировать переходной метал. Синтезированная ионная жидкость является перспективным катализатором в реакциях присоединения Хараша и синтеза Вильямсона.

Ключевые слова: ионная жидкость, бидентантный лиганд, имидазолий, фосфинит.

Резюме

Х. С. Рафикова¹, А. Г. Зазыбин¹, В. К. Ю²

¹«Казақстан-Британ техникалық университеті», Алматы, Қазақстан,

²«Ө. Б. Бектұров атындағы химия ғылымдарының институты», АҚ, Алматы, Қазақстан)

ИМИДАЗОЛИЙ НЕГІЗІНДЕГІ ИОНДЫҚ СҰЙЫҚТЫҚТЫҢ БИДЕНТАНТЫҚ ФОСФОР ЛИГАНДЫНЫҢ СИНТЕЗІ

Жұмыста жаңа дифенилфосфин және дифенилфосфинит қамтитын иондық сұйықтық: 1-(3-дифенилфосфанил-2-(дифенилфосфанилокси)пропил)-3-метил-1*H*-имидазол-3-ий хлориды синтезделген. Фосфин тобы ауыспалы металдың иондық сұйықтықтың құрылымында байланыстырушы ретінде маңызды рөл атқарады. Металл қамтитын иондық сұйықтықтар органикалық синтездің түрлі реакцияларында катализатор және реакциялық орта негізінде пайдаланылады. Фосфинит, ауыспалы металдың каталитикалық белсенділігін жоғарылататын байланыстырушы топ болып табылады. Синтезделген иондық сұйықтық, Хараштың қосылу және Вильямсонның синтез реакцияларында перспективалы катализатор ретінде ұсынылады.

Тірек сөздер: иондық сұйықтық, бидентантты лиганд, имидазолий, фосфинит.

Поступила 01.04.2014г.

УДК 542.941.5:547.546

*А. Т. МАСЕНОВА, Л. Р. САСЫКОВА, Ж. Т. БАШЕВА,
Ш. А. ГИЛЬМУНДИНОВ, К. С. РАХМЕТОВА*

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

ДЕГИДРАТАЦИЯ БИОЭТАНОЛА НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ С СОТОВОЙ СТРУКТУРОЙ КАНАЛОВ

Аннотация. Разработаны блочные никель-молибденовые катализаторы с сотовой структурой каналов на основе жаростойкой стали, покрытой вторичным носителем – оксид алюминия с добавлением цеолитов (NaY и NaX). В интервале температур 300-600°C при атмосферном давлении и объемной скорости 1-1,5 ч⁻¹ конверсия этанола составляет до 45%, а выход бутанола – 38-40%.

Ключевые слова: дегидратация, биоэтанол, блочный катализатор, биобутанол.

Тірек сөздер: дегидратация, биоэтанол, блокты катализатор, биобутанол.

Keywords: dehydration, bioethanol, block catalyst, biobutanol.

Согласно мировым прогнозам, через 15 лет объем топлива, вырабатываемого из возобновляемого сырья, сравняется с объемом добываемой нефти. Поэтому крен в сторону таких исследований находится в согласии с общемировой тенденцией. Эта тематика направлена на решение жизненно важных и особенно актуальных на сегодняшний день проблем – комплексной и глубокой переработки растительного сырья с получением ценного химического сырья и продуктов топливного назначения. Использование возобновляемого растительного сырья в энергетических целях позволит не только снизить рост потребления традиционных ископаемых энергоносителей, но и уменьшить техногенную нагрузку на окружающую среду, в том числе и по выбросам углекислого газа. Кроме того, активно привлекались ученые ЕС.

Основное внимание исследователей уделяется фундаментальным основам каталитических превращений продуктов переработки биомассы и разнообразного возобновляемого растительного сырья, изучению процессов пиролиза и газификации: получение биодизеля в присутствии гетерогенных катализаторов; получение высокоцетанового дизеля из растительных масел через их гидрокрекинг; каталитическое облагораживание продуктов пиролиза биомассы; получение микро- и мезопористых углеродных материалов из биомассы; сжигание низкокалорийного твердого топлива в кипящем слое катализатора [1-4].

	Мировые запасы	Мировое извлечение в год	Потенциал, годы
Нефть	130	4	30–35
Уголь	720	2	350
Природный газ	104	2,1	50
Природный газ в газогидратах:			
– подземный	22 000	–	?
– в океане	$5 \cdot 10^6$	–	?
Ежегодный рост растительной биомассы	80		Неограниченно

Схема 1 – Извлекаемые запасы ископаемых первичных энергоносителей и ежегодный прирост биомассы (в млрд. т нефтяного эквивалента) Chemistry & Business, 2004, А. Danilov; Из: Worldwatch Institute, 2005 г.

Растительная биомасса является возобновляемым сырьем, его ежегодный прирост превышает добываемое ископаемое минеральное сырье. Сейчас в мире стоит важная и актуальная проблема – комплексная и глубокая переработка растительного сырья с получением ценного химического сырья и продуктов топливного назначения. Основным процессом переработки растительного сырья в настоящее время является производство биоэтанола, применяемого в качестве моторных топлив. Однако использование биоэтанола в качестве топлива затруднено в связи с необходимостью изменения конструкции двигателей и ограниченностью использования в холодных регионах, в частности в Казахстане.

Работа посвящена каталитической дегидратации биоэтанола в биобутанол, который также является моторным топливом. Преимуществом биобутанола перед биоэтанолом является отсутствие гигроскопичности, что позволяет использовать его в любое время года как добавка к бензинам и дизельному топливам.

Получение биобутанола биологическим путем сопряжено с некоторыми технологическими трудностями. Наиболее эффективным путем синтеза биобутанола является каталитическая переработка.

Разработаны блочные никель-молибденовые катализаторы с сотовой структурой каналов (размеры ячеек 40-60 ячеек/см²) на основе гофрированной жаростойкой стали, покрытой вторичным носителем – оксид алюминия с добавлением цеолитов (NaY и NaX). Препаратами металлов были хлориды, нитраты и ацетаты никеля и молибдена. Катализаторы были исследованы методом электронной микроскопии. Анализ исходных и конечных продуктов проводился на хроматографе «Кристал-2000» и ИК-спектроскопическим методом.

Эксперимент проводился в проточной установке в интервале температур 300-600°C при атмосферном давлении, объемная скорость подачи этанола 1-1,5 ч⁻¹.

Исследовано влияние температуры на конверсию этанола и выход бутанола (таблица 1). В исследуемом интервале температур 300-600°C конверсия этанола увеличивается от 38 до 45%, а выход бутанола растет от 34 до 40%.

Таблица 1 – Влияние температуры на процесс дегидратации этанола на блочных катализаторах при атмосферном давлении

T, °C	Конверсия этанола, %	Выход бутанола, %
300	38	34
400	41	36
500	42	38
600	45	40

Выявлено влияние природы прекурсора металлов на конверсию этанола и выход бутанола. В таблице 2 на примере никеля представлены данные по превращению этанола в бутанол на катализаторах, приготовленных из различных солей никеля – хлорида, нитрата и ацетата. При сравнении солей никеля самым лучшим оказался ацетат, поскольку именно на катализаторе из ацетата никеля наблюдались максимальные показатели процесса: конверсия этанола 45%, выход бутанола 40% (таблица 2).

Таблица 2 – Влияние природы прекурсора никеля на процесс дегидратации этанола на блочных катализаторах при атмосферном давлении

Соль никеля	Конверсия этанола, %	Выход бутанола, %
Хлорид	35	30
Нитрат	39	34
Ацетат	45	40

Исследовалось влияние природы цеолита, вводимого в носитель – оксид алюминия. Показано, что в присутствии цеолитов NaY и NaX как конверсия этанола, так и выход бутанола превышают значения этих показателей на катализаторе без цеолита (таблица 3). Максимальные конверсия этанола 45% и выход бутанола 40% выявлены в случае цеолита NaY.

Таблица 3. Влияние природы цеолита на процесс дегидратации этанола на блочных катализаторах при атмосферном давлении

Цеолит	Конверсия этанола, %	Выход бутанола, %
Без цеолита	32	28
NaX	39	34
NaY	45	40

На электронномикроскопическом снимке (рисунок) показано равномерное распределение частиц катализатора по всей поверхности блочного гофрированного носителя. Частица катализатора состоит из активных компонентов – никеля и молибдена, которые вероятно образуют сплав двух металлов. Размер частиц катализаторов, полученных из ацетатных растворов, составляет 50-60 нм, в то время, как из хлоридных растворов получают частицы размером 200-300 нм.



Электронномикроскопический снимок никель-молибденового катализатора (увеличение x 160 000)

Таким образом, на блочных никель-молибденовых катализаторах исследовался процесс дегидратации этанола в бутанол. Исследовано влияние температуры, природы прекурсора металлов, природы цеолита на конверсию этанола и выход бутанола. Максимальные конверсия этанола 45% и выход бутанола 40% достигнуты на катализаторах, приготовленных из ацетатов металлов, с добавлением цеолита NaY при температуре 600°C.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Vandermeulen V., Prins W., Nolte S., Van Huylbroeck G. How to measure the size of a bio-based economy: Evidence from Flanders // Biomass and Bioenergy. – 2011. – Vol. 35, N 10. – P. 4368-4375.
- 2 Eta V., Mäki-Arvela P., Salminen E., Salmi T., Murzin D.Yu., Mikkola J-P., High yield synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol using alkoxide ionic liquids as additives // Catalysis Letters. – 2011. – Vol. 1416 N 9. – P. 1254-1261.
- 3 Kusema, B.T., Campo, B.C., Simakova, O.A., Leino, A-R., Kordás, K., Mäki-Arvela, P., Salmi, T., Murzin, D.Yu., Selective oxidation of galactose over gold catalysts // ChemCatChem. – 2011. – Vol. 11. – P. 1789-1798.
- 4 Serrano-Ruiz J.C., Braden D.J., West R.M., Dumesic J. A. Conversion of cellulose to hydrocarbon fuels by progressive removal of oxygen // Applied Catalysis B: Environmental. – 2010. – Vol. 100, N 1-2. – P. 184-189.

Резюме

A. T. Мәсенова, Л. Р. Сасықова, Ж. Т. Башева, Ш. А. Гилмундинов, К. С. Рахметова

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

КАНАЛДЫҢ КӨРЕЗДІ ҚҰРЫЛЫМДЫ МЕТАЛДЫ БЛОКТЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДАҒЫ БИОЭТАНОЛ ДЕГИДРАТАЦИЯСЫ

Ыстыққа төзімді болат негізіндегі каналдың көрезді құрылымды (NaY и NaX) цеолиттері қосылған екіншілік тасымалдағыш – алюминий тотығымен қапталған, блокты никель-молибден катализаторлары жасалынды. 300-600°C температура аралығында 1-1,5 с⁻¹ атмосфералық қысым мен көлемдік жылдамдықта этанол конверсиясы 45% құрайды, бутанол шығымы – 38-40%.

Тірек сөздер: дегидратация, биоэтанол, блокты катализатор, биобутанол.

Summary

A. T. Massenova, L. R. Sassykova, Zh. T. Basheva, Sh. A. Gilmundinov, K. S. Rakhmetova

(Institute of Organic catalysis and electrochemistry named after D. V. Sokolsky, Almaty, Kazakhstan)

DEHYDRATION OF BIOETHANOL OVER METALLIC BLOCK CATALYSTS WITH HONEYCOMB CHANNELS

Block nickel-molybdenum catalysts with honeycomb channels based on the heat-resistant steel, coated with a secondary carrier with the addition of alumina zeolites (NaY and NaX) have been developed. In the temperature range 300-600°C at atmospheric pressure and a flow rate of 1-1.5 h⁻¹ the conversion of ethanol is 45% and the yield of butanol – 38-40%.

Keywords: dehydration, bioethanol, block catalyst, biobutanol.

Поступила 01.04.2014г.

УДК 54.057:547-326:54-732

Н. О. АППАЗОВ, Н. И. АКЫЛБЕКОВ

(Кызылординский государственный университет им. Коркыт Ата, Кызылорда, Казахстан)

СИНТЕЗ ЭТИЛАЦЕТАТА В УСЛОВИЯХ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Аннотация. Предлагается синтез этилацетата реакцией прямой этерификации уксусной кислоты этанол в условиях сверхвысокочастотного облучения в присутствии кислотного катализатора. Найдены оптимальные условия проведения процесса: соотношение реагирующих веществ, продолжительность, соотношение катализатора от общей массы реагирующих веществ, мощность сверхвысокочастотного облучения. Найдено, что оптимальным при проведении процесса является молярное соотношение уксусная кислота:этанол 1:1,5, продолжительность 2 мин, соотношение катализатора от общей массы реагирующих веществ

1%, мощность облучения 480 Вт. Результаты могут найти применение для получения сложных эфиров карбоновых кислот.

Ключевые слова: этилацетат, уксусная кислота, абсолютированный этанол, сверхвысокочастотное облучение, серная кислота, хромато-масс спектрометрия, ИК-спектрометрия, сложные эфиры карбоновых кислот, мощность облучения.

Тірек сөздер: этилацетат, сірке қышқылы, абсолюттелген этанол, аса жоғары жиілікті сәулелендіру, күкірт қышқылы, хромат-масс спектрометрия, ИҚ-спектрометрия, карбон қышқылдарының күрделі эфирлері, сәулелендіру қуаты.

Keywords: ethyl acetate, acetic acid, absolute ethanol, microwaved, sulfuric acid, chromatography-mass spectrometry, IR-spectrometry, esters of carboxylic acids, exposure rate.

Этилацетат содержится в эфирных маслах японской мяты, во многих фруктах и ягодах, обладает сильным эфирно-фруктовым запахом. В больших количествах применяется в кондитерском производстве (для получения пищевых ароматических эссенций) [1, 2]. Этилацетат является идеентичным натуральному пищевым ароматизатором и зарегистрирован в Министерстве здравоохранения РФ под номером Ru09.001 как вкусоароматическое химическое вещество для производства пищевых ароматизаторов, имеет индекс E1504 [3]. Применяется в качестве растворителя в производстве лаков, искусственной кожи, шелка, используется для растворения жиров, искусственных смол, находит применение как экстрагент при извлечении уксусной кислоты из растворов, в фотохимической промышленности и др. [4]. ПДК этилацетата 200 мг/м³ [5]. Мировое производство этилацетата в 2006 году составляло приблизительно 1,2 млн тонн [6].

Этилацетат в промышленности получают нагреванием осушенного этилового спирта с уксусной кислотой в присутствии серной кислоты (2-3% от уксусной кислоты) при температуре 110-115°C в течении 2 ч [4]. Известны способы получения этилацетата нагреванием уксуснокальциевой соли и серной кислоты с этиловым спиртом, действием ацетальдегида на этилат алюминия в присутствии хлоридов или незначительного количества воды (метод Тищенко) [2], дегидрированием этанола в присутствии медь-цинковых катализаторов при температуре 200-300°C и давлении 0,1-2,0 МПа [7]. Все перечисленные способы получения этилацетата являются длительными, требуют нагрева или высокого давления.

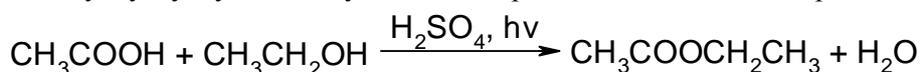
Известно, что синтез в условиях сверхвысокочастотного облучения является динамично развивающимся методом в органическом синтезе, в отличие от классического конвекционного нагревания (масляная, водяная бани или сплав Вуда) микроволновое облучение проводится в значительно короткое время [8]. Известны методы синтеза сложных эфиров карбоновых кислот реакцией прямой этерификации в условиях сверхвысокочастотного облучения [9-11].

Для работы бытовых микроволновых печей, а также для промышленных микроволновых реакторов определена частота 2,45 ГГц. Фактически, для реакторов в синтетической химии используется частота 2,45 ГГц (длина волны 12,24 см). В числе опубликованных в литературе примеров проведения органического синтеза крайне редко встречаются упоминания другой частоты, кроме вышеупомянутой [12, 13].

Предлагаемый нами способ получения этилацетата сокращает продолжительность реакции в десятки раз, это экономит затраты на электро- или тепловую энергию и соответственно включает производство этилацетата в область «зеленой» химии.

Экспериментальная часть

Синтез этилацетата осуществляли прямой этерификацией уксусной кислоты этиловым спиртом при сверхвысокочастотном облучении на бытовой СВЧ-печи. При проведении опытов в качестве катализатора использовали концентрированную серную кислоту. В качестве исходных реагентов использовали ледяную уксусную кислоту и абсолютированный этиловый спирт.



Нами были проведены серия опытов для определения оптимальных условий проведения процесса, т.е. влияние на выход продукта соотношений реагирующих веществ, продолжительности, мощности облучения и соотношения катализатора от общей массы реагирующих веществ.

Найдено, что оптимальным соотношением реагирующих веществ является молярное соотношение уксусная кислота:этанол – 1:1,5, продолжительность 2 мин, соотношение катализатора от общей массы реагирующих веществ 1%, мощность облучения 480 Вт, при этих условиях выход целевого продукта составляет 96,98 % (таблица).

Нахождение оптимальных условий проведения процесса

№	Молярное соотношение реагирующих веществ		Продолжительность, мин	Мощность облучения	Катализатор, % от общ. массы реагирующих веществ	Выход продукта, %
	Уксусная кислота	Этанол				
1	1	1	1	480	1	72,09
2	1	1,2	1	480	1	76,48
3	1	1,3	1	480	1	76,63
4	1	1,4	1	480	1	82,16
5	1	1,5	1	480	1	83,85
6	1	1,6	1	480	1	68,61
7	1	1,5	1	480	0,5	73,94
8	1	1,5	1	480	1,5	82,44
9	1	1,5	0,5	480	1	82,45
10	1	1,5	1,5	480	1	94,86
11	1	1,5	2	480	1	96,98
12	1	1,5	2,5	480	1	92,90
13	1	1,5	3	480	1	90,44
14	1	1,5	2	420	1	78,36
15	1	1,5	2	450	1	90,05
16	1	1,5	2	560	1	87,49

После проведения реакции продукты анализировали на хромато-масс спектрометре Agilent 7890A/5975C (США) и ИК-спектрометре IR-Prestige 21 фирмы Shimadzu (Япония).

Условия хроматографирования: газовый хроматограф 7890А с масс-селективным детектором 5975С фирмы Agilent; подвижная фаза (газ носитель) – гелий; температура испарителя 100°C, сброс потока (Split) 500:1; температура термостата колонки, начало 40°C (1 мин), подъем температуры 5°C в минуту, конец 100°C, при этой температуре удерживается 1 мин, общее время анализа 14 мин; режим ионизации масс-детектора методом электронного удара. Капиллярная хроматографическая колонка HP-5MS, длина колонки 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, неподвижная фаза диметилполисилоксан. Время удержания этилацетата составляет 2,5 мин.

Хроматограмма полученного продукта приведена на рисунке 1.

В ИК-спектрах полученного продукта наблюдается характеристичная полоса поглощения карбонильных групп при 1735 см⁻¹, также в области 1043, 1232 см⁻¹ проявляются интенсивные эфирные полосы, вызванная колебаниями С-О-С (рисунок 2).

Таким образом, нами был синтезирован этилацетат прямой этерификацией уксусной кислоты этанолом в условиях сверхвысокочастотного облучения в присутствии серной кислоты (1% от общей массы серной кислоты). Найдены оптимальные условия проведения процесса, максимальный выход продукта составляет 96,98%. Полученный продукт был идентифицирован с помощью газового хроматографа с масс селективным детектором и инфракрасной спектрометрии. Предлагаемый нами способ получения этилацетата по сравнению с промышленным способом позволяет сократить продолжительность процесса в 60 раз.

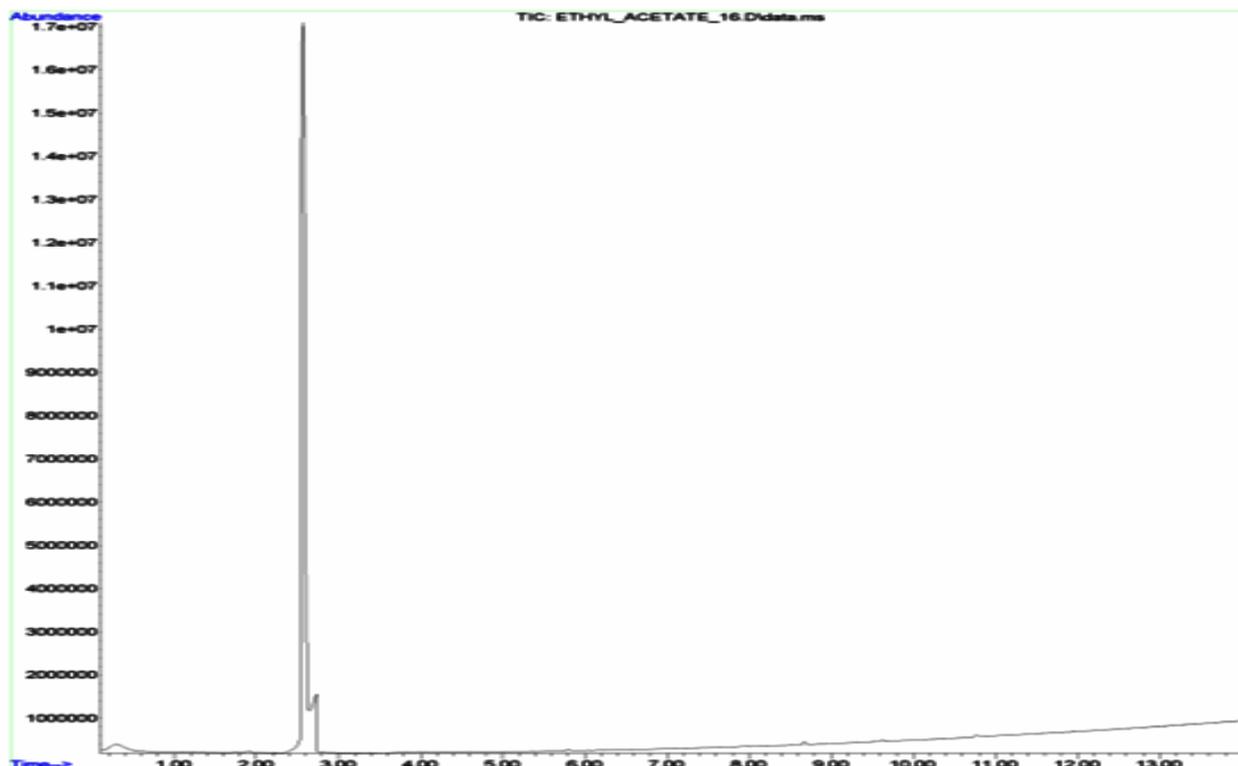


Рисунок 1 – Хроматограмма этилацетата, полученного сверхвысокочастотным облучением

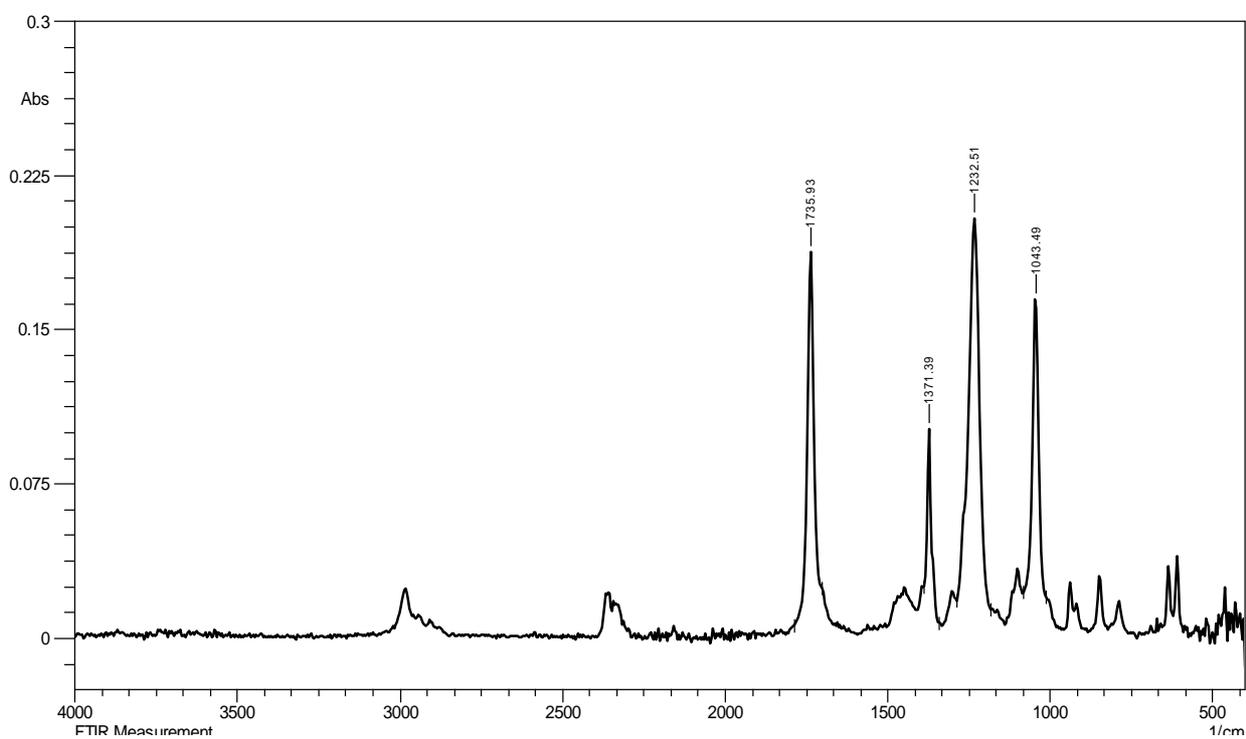


Рисунок 2 – ИК-спектр этилацетата, полученного сверхвысокочастотным облучением

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Войткевич С.А. 865 душистых веществ для парфюмерии и бытовой химии. – М.: Пищевая промышленность, 1994. – 594 с.
- 2 Исагулянц В.И. Синтетические душистые вещества. – Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1946. – 831 с.

- 3 Гигиенические требования по применению пищевых добавок. – Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПИН 2.3.2.1293-03 от 18.04.2003.
- 4 Гордон Л.В., Скворцов С.О., Лисов В.И. Технология и оборудование лесохимических производств. – М.: Лесн. пром-сть, 1988. – 360 с.
- 5 Химический энциклопедический словарь. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – С. 716.
- 6 Этилацетат (ЕТАС): Обзор рынка 2011 и прогноз на 2012–2016 гг. – Merchant Research and Consulting Ltd.
- 7 Семенов И.П., Писаренко Ю.А., Меньщиков В.А. Получение этилацетата дегидрированием этанола. Исследование процесса. Технологические аспекты // Вестник МИТХТ. – 2012. – Т. 7, № 5. – С. 52-56.
- 8 Бердоносков С.С. Микроволновая химия // Сорский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7, № 1. – С. 32-38.
- 9 Pelle Lidström, Jason Tierney, Bernard Wathey, Jacob Westman. Microwave assisted organic synthesis – a review // Tetrahedron. – 2001. – № 57. – P. 9225-9283.
- 10 Antonio de la Hoz, Angel Díaz-Ortiz, Andres Moreno. Review on non-thermal effects of microwave irradiation in organic synthesis // Journal of microwave power & electromagnetic energy. – 2007. – Vol. 41, N 1. – P. 41-1-45–41-1-66.
- 11 Madhvi A. Surati, Smita Jauhari, K.R. Desai. A brief review: Microwave assisted organic reaction // Archives of Applied Science Research. – 2012. – № 4(1). – P.645-661.
- 12 Хрусталева Д.П. Синтез и модификация промышленно востребованных азотсодержащих гетероциклических соединений в условиях микроволнового облучения: Дис. ... д.х.н. – Караганда, 2010. – 299 с.
- 13 Nüchter M., Ondruschka B., Bonrath W., Gum A. Microwave assisted synthesis – a critical technology overview // Green Chem. – 2004. – № 6. – P. 128-141.

REFERENCES

- 1 Voitkevich S.A. 865 dushistykh veshchestv dlia parfumerii i bytvoi khimii. M.: Pishchevaia promyshlennost', 1994. 594 s.
- 2 Isagulians V.I. Sinteticheskie dushistykh veshchestva. Erevan: Izd-vo AN ArmSSR, 1946. 831 s.
- 3 Gigenicheskie trebovaniia po primeneniiu pishchevykh dobavok. Sanitarно-epidemiologicheskie pravila i normativy SanPIN 2.3.2.1293-03 ot 18.04.2003
- 4 L.V.Gordon, S.O.Skvortsov, V.I.Lisov. Tekhnologiia i oborudovanie lesokhimicheskikh proizvodstv. M.: Lesn.prom-st', 1988. 360 s.
- 5 Khimicheskii entsiklopedicheskii slovar'. M.: Sovetskaia entsiklopediia, 1983. C.716
- 6 Etilatsetat (ETAC): Obzor rynka 2011 i prognoz na 2012-2016 gg. Merchant Research and Consulting Ltd.
- 7 I.P.Semenov, Iu.A.Pisarenko, V.A.Men'shchikov. Vestnik MITKhT. 2012. T.7. №5. S. 52-56
- 8 Berdonosov S.S. Sorovskii obrazovatel'nyi zhurnal. 2001. T.7. №1. S.32-38
- 9 Pelle Lidström, Jason Tierney, Bernard Wathey, Jacob Westman. Tetrahedron. 2001. №57. R.9225-9283
- 10 Antonio de la Hoz, Angel Díaz-Ortiz, Andres Moreno. Journal of microwave power & electromagnetic energy. 2007. Vol.41. №1. P.41-1-45–41-1-66
- 11 Madhvi A. Surati, Smita Jauhari, K.R. Desai. 2012. №4 (1). P.645-661
- 12 Khrustaleva D.P. Sintez i modifikatsiia promyshlenno vostrebovannykh azotsoderzhashchikh geterotsiklicheskh soedinenii v usloviakh mikrovolnovogo oblucheniia. Dis. na soisk. uchen. step. d.kh.n. Karaganda. 2010. 299 s.
- 13 Nüchter M., Ondruschka B., Bonrath W., Gum A. Green Chem. 2004. №6. P.128-141.

Резюме

Н. О. Аппазов, Н. И. Ақылбеков

(Қорқыт Ата атындағы Қызылорда мемлекеттік университеті, Қызылорда, Қазақстан)

АСА ЖОҒАРЫ ЖІЛІКТІ СӘУЛЕЛЕНДІРУ ЖАҒДАЙЫНДА
ЭТИЛАЦЕТАТТЫ СИНТЕЗДЕУ

Этилацетатты сірке қышқылын этанолмен тура этерификация реакциясымен аса жоғары жиілікті сәулендіру жағдайында қышқылдық катализатор қатысында синтездеу ұсынылады. Үдерісті жүргізудің оңтайлы жағдайлары табылды: әрекеттесуші заттардың қатынасы, ұзақтығы, әрекеттесуші заттардың жалпы массасына катализатордың қатынасы, аса жоғары жиілікті сәулендірудің қуаты. Үдеріс жүргізудің оңтайлы жағдайлары сірке қышқылы:этанол мольдік қатынасы 1:1,5, ұзақтығы 2 мин, әрекеттесуші заттардың жалпы массасына катализатордың қатынасы 1%, сәулендіру қуаты 480 Вт болатындығы табылды. Нәтижелер карбон қышқылдарының күрделі эфирлерін алуда қолданыс табуы мүмкін.

Тірек сөздер: этилацетат, сірке қышқылы, абсолюттелген этанол, аса жоғары жиілікті сәулендіру, күкірт қышқылы, хромат-масс спектрометрия, ИҚ-спектрометрия, карбон қышқылдарының күрделі эфирлері, сәулендіру қуаты.

Summary

N.O. Appazov, N.I. Akylbekov

(Korkyt Ata Kyzylorda state university, Kyzylorda, Kazakhstan)

SYNTHESIS OF ETHYL ACETATE IN CONDITIONS OF MICROWAVED

Proposed the synthesis of ethyl acetate by direct esterification reaction of acetic acid with ethanol in microwaved in the presence of an acid catalyst. Were optimized conditions of the process: ratio of reacting substances, the duration, the ratio of the catalyst to the total weight of reacting substances, output of microwaved. It was found that during the process the optimum molar ratio is acetic acid: ethanol 1:1.5, duration 2 min, the ratio of the catalyst to the total weight of reactants - 1%, the microwaved power - 480 W. The results can be used for the preparation of esters of carboxylic acids.

Keywords: ethyl acetate, acetic acid, absolute ethanol, microwaved, sulfuric acid, chromatography-mass spectrometry, IR-spectrometry, esters of carboxylic acids, exposure rate.

Поступила 01.04.2014г.

УДК 546.87:544.013:548.734

М. М. МАТАЕВ, О. КӘДІРХАН

(Қазақ мемлекеттік қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан)

ВИСМУТТЫҢ КҮРДЕЛІ МАНГАНИТТЕРІНІҢ РЕНТГЕНОГРАФИЯСЫ

Аннотация. Сілтілі жер металл және марганец (III) тотықтарының негізінде жаңа қосылыстарды алу мақсатында жоғары температурада қатты фазалы синтез жұмыстары жүргізілді. Жоғары температуралы қатты фазалар реакция негізінде висмут, марганец тотықтарымен варий, стронсий, кальций карбонаттарынан $\text{BiSrMn}_2\text{O}_{5,5}$, $\text{BiCaMn}_2\text{O}_{5,5}$, $\text{BiBaMn}_2\text{O}_{5,5}$ -құрамды қосылыс алғаш рет синтезделіп, олардың кристалдық химиялық сипаттамалары рентгенография тәсілімен және электрондық микроскоппен дәлелденді.

Тірек сөздер: электрофизикалық, мультиферроктар, рентгенография, лантаноид, иондық өткізгіштік, электрлік поляризация, сигнетоэлектрлік, ферромагниттік, антиферромагниттік, стехиометриялық, индицирлеу, пикнометрлік тығыздық, изоқұрылысты, сингония, ұяшықтардың параметрлері, индифферентті сұйықтық, қатты фазалар реакциясы.

Ключевые слова: элетрофизические, мультиферройки, рентгенография, стехиометрия, сегнетоэлектрики, твердофазный синтез, ферромагнетик, манганит, индицирование, пикнометрическая плотность, рентгеновская плотность, изоструктурность, параметры ячеек, индифферентный жидкость, твердофазные реакции.

Keywords: eletrofizicheskie, multiferroyki, radiography, stoichiometry, ferroelectrics, solid-phase synthesis, ferromagnetic, manganite, indexing, pycnometric density, X-ray density, isostructural, cell parameters, indifferent fluid, solid-state reactions.

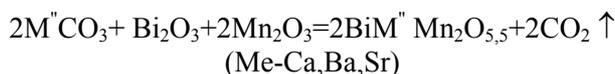
Қазіргі кезеңдегі электрондық техниканың дамуы болашақ электрофизикалық қасиеттері бар жаңа бейорганикалық материалдарды іздеуді талап етеді. Осы қосылыстардың ішіндегі басты назар висмут тотықтары негізіндегі күрделі тотықтар қосылысына аударылған. XX ғасыр соңында химия мен физикадағы ашылулар (керамикалық материалдардың аса жоғары өткізгіштігі, манганиттердегі үлкен теріс кедергісі, мультиферроктардағы электрлі қасиеттер және т.б.) висмут, сирек металдар мен сілтілік жер, ауыспалы металдар тотықтары, күрделі тотықтарының қасиеттері негізінде алынған. $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Ln}=\text{La}^{3+}$, Pr^{3+} , Nd^{3+} и.т.д., $\text{A}=\text{La}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+}) манганиттердегі ғажайып магниттік-кедергі әсерінің ашылуы, олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеуге мүмкіндік береді. Біздің жағдайымызда лантаноид иондарын жартылай үш валенттік висмут иондарына ауыстыру оларды сыртқы магниттік өріске апарғанда аралас манганиттің электр кедергісі оқыс өзгеретіндігін көрсетеді [1, 2].

Бұл оттеkte бос орынның болуына байланысты иондық өткізгіштігін лезде жоғарылатады, мұның газ сенсорларында техникалық қолданылуының маңызы үлкен. Мультиферроилық материалдарына деген қызығушылықтың артуы бұлардың бір жағынан, электрлік поляризациясына, екінші жағынан, магниттік реттелу қасиеттеріне байланысты. Бұл қасиеттер ақпаратты анықтау және өңдеу қондырғыларында жұмысшы орта болып пайдалануға ыңғайлы. Ең әйгілі мультиферроилық, висмут ферриті BiFeO_3 негізінде сигнетоэлектрлік және арнайы электрондық, магниттік құрылымы бар жаңа материалдарды іздестіру басталды. Авторлар сілтілік жер және марганецтің араласқан күрделі тотығы висмут тотығы негізіндегі перовскитті құрылысты құрайды, өйткені бұл иондардың араласуы антиферромагниттік реттелудің басымдық қасиеті негізіндегі сегнето-электрлік және әлсіз ферромагниттік қасиеттерінің пайда болуына, оттектің жоғарғы қозғалғыштығы негізінде стехиометриялық емес күрделі аралас ферриттерде оттектің бос орнының концентрациясының жоғары болуына байланысты электро-фонондық әрекеттесу негізінде мысалы, перовскиттерде $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+}|\text{Mn}^{4+}$, $\text{Bi}^{3+}|\text{Bi}^{4+}$ сегнетоэлектрлік және әлсіз ферромагниттік қасиеттер көрінеді. Мультиферрооиктағы үлкен оттектік қозғалыстық болу себебін анықтау ғылыми және жанама тұрғыдан қызығушылық туғызады. Қазіргі таңда тотықтық қосылыстар, соның ішінде күрделі аралас висмутиттер өндірістің көптеген салаларында қолданылатын қазіргі полифункциональдық материалдар алуда қолданылады. Бұл олардың маңызды физикалық қасиеттерінің иондық өткізгіштік, селективті каталитикалық белсенділік, сызықты емес-оптикалық, анизотропты электрлік және магниттік қасиеттерінің көп жақтылығына байланысты. Авторлар ұсынған күрделі манганиттер фазалары, қазіргі таңда өзекті болып табылады, себебі аралас марганец-висмуттық материалдар түзілуінің заңдылығы мен оның жағдайын қарастыру жаңа материалдар алуда, бағытталған синтездеу бағытына арналған [2–4].

Сондықтан да $\text{BiM}^m\text{Mn}_x\text{O}_y$ ($\text{M}^m\text{Ca, Ba, Sr}$) жүйесінде пайда болатын, бұрын зерттелмеген қосылыстарды синтездеу және олардың кристалдықимиялық сипаттамалары рентгенография тәсілдерімен дәлелдеу мақаланың мақсаты болмақ.

Тәжірибелік бөлім

Аралас висмут және сілтілі-жер элементтерінің манганиттерін синтездеу келесі реакция теңдеулері бойынша жүргізілді:

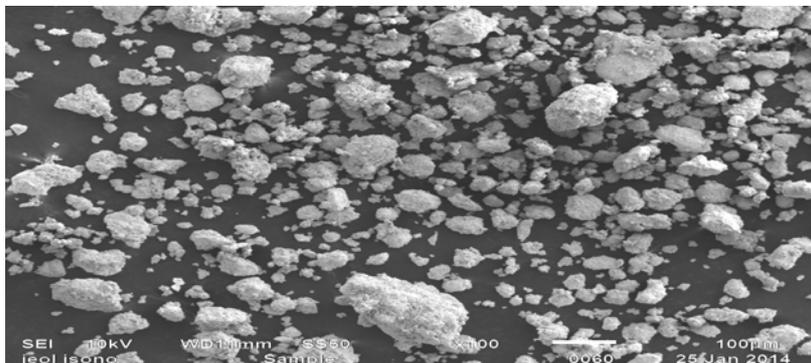


Қатты фазалық әрекеттесудің сұйық немесе газды ортадағы реакциялардан айырмашылығы фундаменталды екі үдерістерден тұруында: химиялық реакциядан және заттың реакциялық зонаға өтуінен. Заттың тасымалдануы диффузия арқылы жүзеге асады, ал қатты дене бөлшектерінің диффузиялық қозғалғыштығы оның құрылыстық ақаулығына тәуелді. Синтез жоғары температурада қатты фазалық әдіс арқылы стехиометрлік қатынаста алынған Bi_2O_3 , Mn_2O_3 , және сілтілі-жер металл тотықтарының байланысуы арқылы іске асырылды. Бастапқы заттардың қоспасы ағат ступкада жақсылап араластырылды және ұнтақталынып, алунд тигельге салынды. Осылай дайындалған қоспаны ауада, муфель пешінде 600°C температурада 10 сағат, 800°C температурада 24 сағат ұстау арқылы термиялық өңдеу жүргізілді. Түзілген қоспаны тағы бір рет араластырып 600°C -та 3 сағаттай, толық химиялық тепе-теңдік түзілгенше қыздырылды. Синтезделініп алынған үлгілер пештің суу мерзімімен салқындалды.

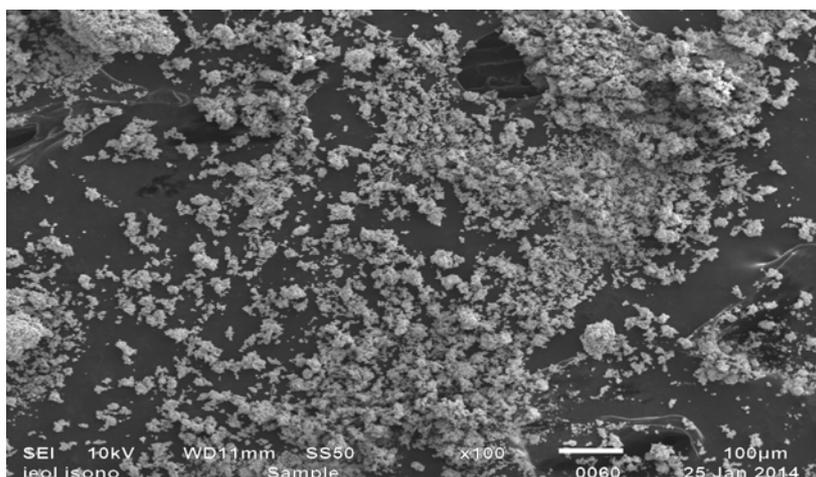
Манганиттердің құрылысын анықтау үшін рентгенографиялық талдау жасалынды. Синтезделген фазаны рентгендік суретке түсіру үшін XIPert MPD PRO (PANalytical) рентгендік дифрактометр қолданылды. Электрлік дифракцияның суретін жарықтаушы Philips CM300 (жылдамдаушы қысым 300 кВ) JEOL 6510EX электрондық микроскопында алынды. Электрондық микроскопта зерттеу жүргізу үшін үлгілер ағат ұнтақтағышында буталон астында үгіліп, аморфтық тесікті қабықпен жабылған мыс торына жағылды. Бұл тәжірибелер Қазақ ұлттық аграрлық университетінде Жапон микроскопиялық зерттеулер орталығында жүргізілді. Контакті жағайда фирмасының JEOL JED-2300 маркадағы электронды микроскоп қолданылды. Синтезделініп алынған құрамдары біртекті қосылыстар X'Pert MPD PRO (PANalytical) аппаратында: $U=30\text{kV}$, $I=10\text{ mA}$, айналу жылдамдығы секундына 1000 жиілік, уақыт тұрақтылығы $\tau = 50\text{ сек.}$, бұрыш аралығы 2 θ ,

10^0 -тан 90^0 -қа дейін болатын, CuK_α - сәулесі арқылы рентгенофазалық талдау әдісімен зерттелінді [5–7]. Индицирлеу нәтижелерінің дұрыстылығы тәжірибелік және есептеу жұмыстары арқылы алынған $10^4/d^2$ шамаларының бір-біріне сәйкес келуі арқылы, сонымен қоса рентгендік және пикнометрлік тығыздықтарының сай келулері арқылы тексерілді. Пикнометрлік тығыздықтары жұмыста келтірілген әдіс арқылы өлшенді.

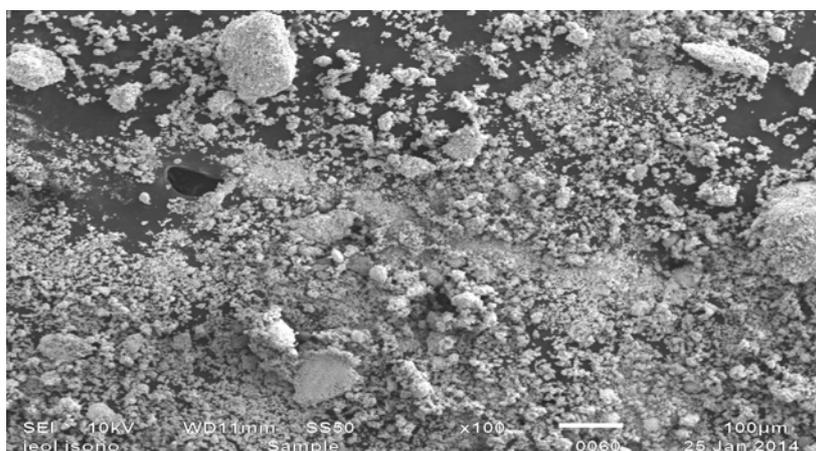
Алынған нәтижелерді талқылау



1.1-сурет – $\text{BiBaMn}_2\text{O}_{5.5}$ қосылысының 100 есе үлкейтілген көрінісі

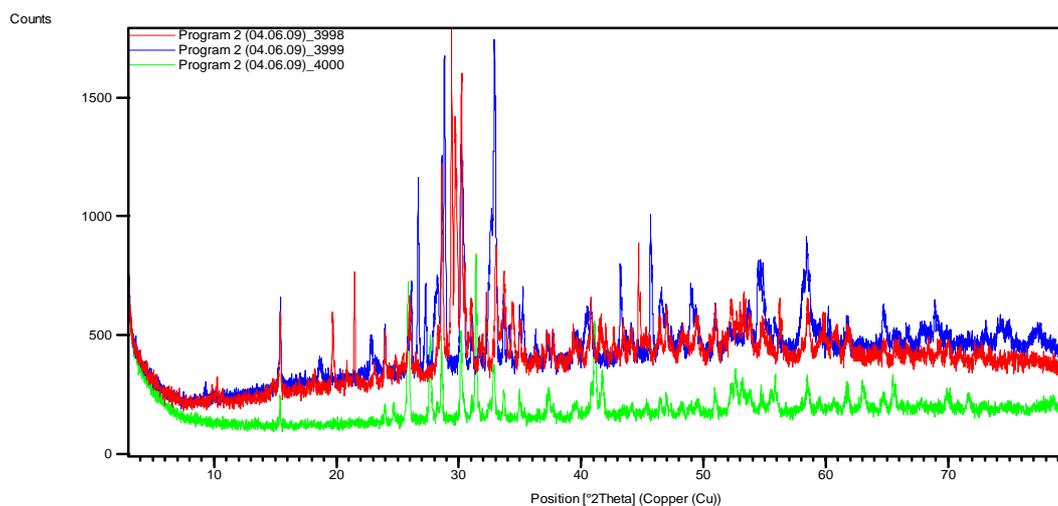


1.2-сурет – $\text{BiCaMn}_2\text{O}_{5.5}$ қосылысының 100 есе үлкейтілген көрінісі



1.3-сурет – $\text{BiSrMn}_2\text{O}_{5.5}$ қосылысының 100 есе үлкейтілген көрінісі

1,2,3-суреттерден байқағанымыздай поликристалды түзілімдердің түзілуін, олардың жалпы көрінісі пластинкалы жалпақ түрдегі шашыранды ақ-қара дақтар байқалады.



2-сурет – $\text{BiCaMn}_2\text{O}_{5,5}(\text{a})$, $\text{BiSrMn}_2\text{O}_{5,5}(\text{э})$, $\text{BiBaMn}_2\text{O}_{5,5}(\text{б})$ қосылыстарының рентнограммасы.
3998 – $\text{BiCaMn}_2\text{O}_{5,5}$, 3999 – $\text{BiSrMn}_2\text{O}_{5,5}$, 4000 – $\text{BiBaMn}_2\text{O}_{5,5}$

Рентнограммдан қосылыстардың изокұрылысты екендігін байқауға болады, $\text{BiCaMn}_2\text{O}_{5,5}(\text{a})$, $\text{BiSrMn}_2\text{O}_{5,5}(\text{э})$ қосылыстары кристалдану шегіне жетпегендігі байқалады.

$\text{BiBaMn}_2\text{O}_{5,5}$ қосылысының рентнограммасын индицирлеу

I/I_0	$d_{\text{тәжір.}}, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{тәжір}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{есеп}}$
29	5,808	296,4	004	296,0
18	3,74	714,9	101	716,5
38	3,602	770,7	014	777,0
26	3,472	870,2	103	864,0
99	3,204	974,1	016	977,0
53	3,135	1017	110	1009
74	2,975	1156	105	1160
24	2,902	1187	008	1184
100	2,846	1235	020	1245
44	2,740	1322	022	1319
21	2,679	1393	023	1403
21	2,564	1532	024	1541
26	2,424	1702	025	1707
18	2,254	1968	121	1962
50	2,226	2018	122	2017
38	2,126	2206	109	2198
21	1,961	2600	126	2609
21	1,937	2665	001	2664
24	1,892	2794	020	2794
21	1,849	2965	033	2967
32	1,798	3093	203	3090
26	1,755	3247	205	3256
24	1,680	3573	132	3573
32	1,580	4036	220	4039
18	1,523	4311	224	4335
29	1,507	4403	137	4405

Жоғарыда келтірілген кестеден тәжірибе жүзінде және есептеу жұмыстары арқылы алынған $10^4/d^2$ шамаларының өзара сәйкес келетінін көруге болады. Бұл индицирлеу нәтижелерінің зерттеліп манганиттердің сингония түрлері және элементарлы ұяшықтардың параметрлері анықталды. Манганиттердің рентгенограммасының индицирлену нәтижесінде ромбты сингонияда кристалданатыны және олардың кристалдықимиялық мәндерінің төмендегідей мәндер екені дәлелденді: $\text{BiBaMn}_2\text{O}_{5,5}$ – $a=3,79$, $b=5,67$, $c=23,2$ Å, $V_{\text{эл.ұяш.}} = 498,6$ Å³, $Z=4$, $\rho_{\text{рент.}} = 7,24$, $\rho_{\text{пикн.}} = 7,23$ г/см³:

Синтезделініп алынған қоспалардың тәжірибелік тығыздықтары пикнометр әдісі бойынша анықталды. Индифферентті сұйықтық ретінде толуол таңдалып алынды. Себебі ол зерттеліп отырған қосылыстарға химиялық инертті және оның тығыздығы температураға байланысты мүлдем аз өзгереді [7]. Тығыздықтардың жуық шамада тендігі тәжірибе нәтижелерінің дұрыстығын дәлелдейді.

Осылайша алынған нәтижелер қатты денелер химиясы бағытындағы ақпараттық мәлімдемелер мен анықтамаларды кеңейтеді. Манганиттердің термодинамикалық, бағытталған синтез, электрофизикалық қасиеттерін зерттеуге қызығушылық тудыра отырып, рентгенографиялық сипаттамалары бойынша ақпарат банкінде қолдануға мүмкіндік береді.

ӘДЕБИЕТ

- 1 Coey J.M.D., Viret M., von Molnar S. Mixed-valence manganites // Adv. Phys. – 1999. – Vol. 48. – P. 167.
- 2 Tokura Y., Seki S. Multiferroics with Spiral Spin Orders // Adv. Mater. 22, 1554 (2010).
- 3 Abdelmoula N., Guidara K., Cheikh-Rouhou A., Dhahri E., Joubert J.C. Effects of the oxygen nonstoichiometry on the physical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_{3-\delta}$ manganites ($0 \leq \delta \leq 0.15$) // Journal of Solid State Chemistry. – 2000. – Vol. 151, N 1. P. 139-144.
- 4 Труханов С.В. Особенности магнитного состояния в системе $\text{La}[0.70]\text{Sr}[0.30]\text{MnO}[3\text{-гамма}]$ (0 больше или = гамма меньше или = 0.25) / С. В ... – 2005. – Т. 127, № 1. – С. 107-119.
- 5 Алдабергенов М.К., Матаев М.М., Байбосынова А.Т. Расчет энтальпий образования и энергии Гиббса манганатов // Вестник Евразийского ун-та. – 2000. – № 1. – С. 136-140.
- 6 Касенов Б.К., Оралова А.Т., Нургалиев Б.З., Матаев М.М. Термодинамические функции $\text{LnBaMn}_2\text{O}_{5,5}$ (Ln-La, Nd, Gd, Ho, Er, Lu) в интервале 298,15 – 673 К // Журнал физической химии. – М., 1996. – Т. 70, № 5. – С. 944-947.
- 7 Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 256 с.

REFERENCES

- 1 Coey J.M.D., Viret M., von Molnar S. Mixed-valence manganites. Adv. Phys. 1999. Vol. 48. P. 167.
- 2 Tokura Y., Seki S. Multiferroics with Spiral Spin Orders. Adv. Mater. 22, 1554 (2010).
- 3 Abdelmoula N., Guidara K., Cheikh-Rouhou A., Dhahri E., Joubert J.C. Effects of the oxygen nonstoichiometry on the physical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_{3-\delta}$ manganites ($0 \leq \delta \leq 0.15$). Journal of Solid State Chemistry. Vol. 151, N 1. P. 139–144, 2000.
- 4 Truhaniv, SV Features magnetic state in the $\text{La} [0.70] \text{Sr} [0.30] \text{MnO} [3\text{-gamma}]$ ($= 0$ or greater than or gamma = 0.25) / C. ... 2005. 127 m, N 1. With. 107-119.
- 5 Aldabergenov M.K., Mataev M.M., Baibosynova A.T. Calculation of formation enthalpies and Gibbs energies of manganites. Bulletin of the Eurasian university. 2000. № 1. P. 136-140.
- 6 Kassenov B.K., Oralova A.T., Nurgaliyev B.Z., Mataev M.M. Thermodynamic functions $\text{LnBaMn}_2\text{O}_{5,5}$ (Ln-La, Nd, Gd, Ho, Er, Lu) in the range of 298.15 - 673 K. Journal of Physical Chemistry. M., 1996. T. 70, № 5. S. 944-947.
- 7 Cowboy L.M., Trunov V.K. X-ray analysis. M.: Izd MGU, 1976. 256 s.

Резюме

М. М. Матаев, О. Кадирхан

(Казахский государственный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан)

РЕНТГЕНОГРАФИЯ СЛОЖНЫХ МАНГАНИТОВ ВИСМУТА.

В статье рассмотрен синтез сложных манганитов. Рентгенографическим методом определены кристаллохимические характеристики.

Ключевые слова: элетрофизические, мультиферройки, рентгенография, стехиометрия, сегнетоэлектрики, твердофазный синтез, ферромагнетик, манганит, индицирование, пикнометрическая плотность, рентгеновская плотность, изоструктурность, параметры ячеек, индифферентный жидкость, твердофазные реакции.

Summary

M. M. Mataev, O. Kadyrhan

(Kazakh state women's pedagogical university, Almaty, Kazakhstan)

RADIOGRAPHY COMPLEX BISMUTH MANGANITE

The article describes the synthesis of complex manganites. Determined by x-ray crystal-chemical characteristics.

Keywords: eletrofizicheskie, multiferroyki, radiography, stoichiometry, ferroelectrics, solid-phase synthesis, ferromagnetic, manganite, indexing, pycnometric density, X-ray density, isostructural, cell parameters, indifferent fluid, solid-state reactions.

Поступила 01.04.2014г.

ӘОЖ 547.834.3+541.69

Қ. Ж. ПИРӘЛИЕВ, Т. Қ. ЫСҚАҚОВА, А. Е. МАЛМАКОВА

(«А. Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан)

**3-(3-ИЗОПРОПОКСИПРОПИЛ)-7-ГЕТЕРОЦИКЛИЛАЛКИЛ-3,7-
ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАН-9-ОНДАРОКСИМДЕРІНІҢ
ҚАСИЕТТЕРІ**

Аннотация. 3-(3-Изопропоксипропил)-7-гетероциклилалкил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ондарды оксимилдеуші агент әсерімен (гидроксиламиннің гидрохлориді спиртті ортада пиридин қатысында) оксимдеу жүргізілді. Ерітіндіде биспидин оксимдері конформациясы «кресло-кресло» түрінде анықталынды. 3,7-Диазабицикло[3.3.1]нонандардың оксимдерін хлорлы бензоилмен ацилдеу нәтижесінде сәйкес О-бензоилтуындылары алынды.

Тірек сөздер: 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он, оксимдер, О-бензоилтуындылары, фармакологиялық белсенділік.

Ключевые слова: 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он, бициклические оксимы, О-бензоилпроизводные, фармакологическая активность.

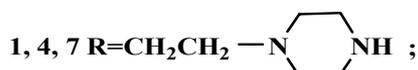
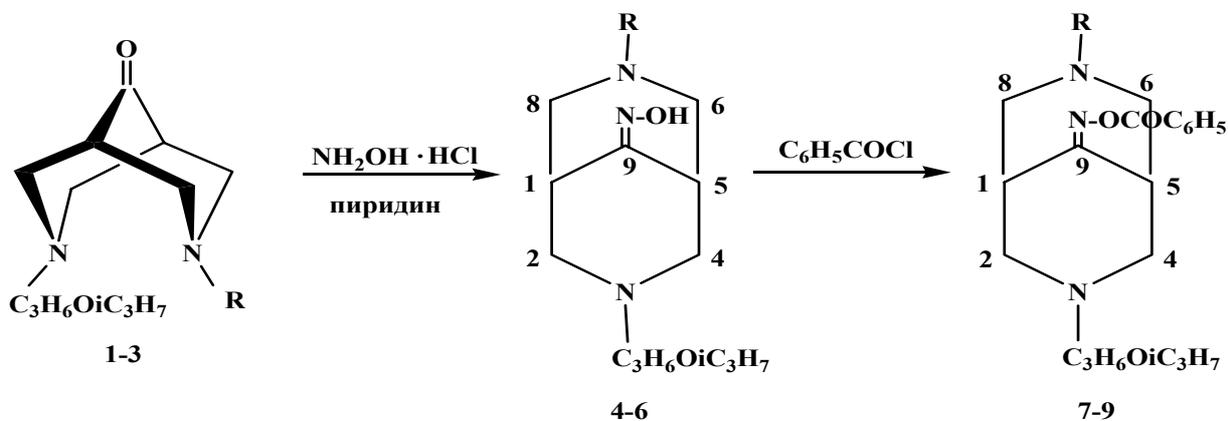
Keywords: 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one, bicyclic oximes, O-benzoyl derivatives, pharmacological activity.

Пиперидиннің бициклдік туындылары – әртүрлі құрылысты органикалық заттар синтездеуде бағалы қосылыстар. Берілген гетероциклдік қосылыстар класының табиғи және синтетикалық өкілдері кең ауқымды жоғары әсерлі физиологиялық белсенділіктер көрсетіп, жансыздандырғыш, антиаритмикалық, ісікке қарсы және басқа да медициналық препараттар есебінде медициналық практикада қолданылады. Азагетероциклдер комплекс түзгіштер мен конформациялық сараптама жүргізу үшін алынған үлгілер ретінде практикалық қызығушылық туғызады. Азагетероциклдердің қолданылуының көп қырлылығы берілген класс қосылыстарының бағытты технологиялық және таңдамалы әдістерінің жаңа методологиялық принциптері мен негіздерін зерттеуге себепші болады [1-3].

Қазіргі кезде дүние жүзінде, соның ішінде Қазақстанда нашақорлықтың кең таралуы денсаулық сақтаудың үлкен мәселесі болғандықтан, отандық жоғары әсерлі наркотик емес жансыздандырғыштар синтездеу маңызды.

А. Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институтының синтетикалық және табиғи дәрілік заттар химиясы зертханасында синтезделген жаңа 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонандар туындыларының химиялық құрылысы, олардың реакциялық қабілеттілігі, спектрлік көрсеткіштерімен биологиялық белсенділіктері арасындағы байланыс туралы жан-жақты тұжырым жасауға болатын жаңа ғылыми мәліметтер алынған [4, 5].

Наркотик емес жансыздандырғыш немесе антиопиатты әсер беретін биспидиндердің жаңа туындыларын синтездеу мақсатымен 7-(3-изопропоксипропил)-7-гетероциклалкил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ондардың (1-3) гидроксилламинмен әрекеттесуі зерттелді.



Реакция күшті оксимилдеуші агент (пиридин-гидроксилламиннің гидрохлориді) әсерімен спиртті ортада 20-25 сағатжүргізілді. Реакция барысы жұқа қабатты хроматография көмегімен, белсенділігі III дәрежелі алюминий оксидінде, элюент – бензол:изопропанол 7:1, йодтың буында көрінген дақтар бойынша анықталды. 3-(2-пиперазиноэтил)-(4), 3-(3-имидозолопропил)- (5) және 3-(2-пиридиноэтил)- (6) 7-(3-изопропоксипропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ондар оксимдері-май түрінде 62,1 % және 83,4 % шығыммен синтезделді.

Жаңа 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он оксимдерінің кейбір аналитикалық көрсеткіштері, элементтік сараптама нәтижелері және шығымы 1-кестеде көрсетілген.

1-кесте – 3-(3-Изопропоксипропил)-7-гетероциклалкил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ондар оксимдерінің (4-6) мен физика-химиялық сипаттамалары

Қосылыс	Шығым, %	R _f	Есептелген, % Табылған, %		Брутто формула	ИК-спектр, см ⁻¹	
			C	H		ОН	C=N
4	83	0,12	$\frac{62,13}{62,09}$	$\frac{10,08}{10,01}$	C ₁₉ H ₃₇ N ₅ O ₂	3287	1668
5	97	0,18	$\frac{62,81}{62,72}$	$\frac{9,09}{8,91}$	C ₁₉ H ₃₃ N ₅ O ₂	3369	1672
6	70	0,16	$\frac{65,22}{65,01}$	$\frac{8,70}{8,55}$	C ₂₀ H ₃₂ N ₄ O ₂	3250	1663

Ескерту: Al₂O₃, элюентбензол: изопропанол 20:1.

Бициклді оксимдердің (4-6) түзілуі ИК спектрінде карбонил тобының жұтылу жолақтарының жоғалуымен және C=N байланысының 1663-1672 см⁻¹, OH тобының 3250-3369 см⁻¹ аймағында жұтылу жолақтарының түзілуімен айғақталды. Қосылыстардың ЯМР ¹³C спектрінде карбонил

тобының көміртек атомы сигналы болмайды және 160,1-160,3 м.ү. аймағында C=N тобына тән сигнал байқалды. C₁ және C₅ көміртек атомдары сигналдарының бастапқы кетондағы C_{1,5} сигналдарынан айырмашылығы олар әлсіз өріске ығысып, 29,7-30,7 м.ү., 37,3-37,2 м.ү. аймағында байқалды. Бұл оксим тобына 9-шы жағдайға енгізгенде молекула симметриясының өзгергендігімен түсіндіріледі. 3,7-Диорынбасқан 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он оксимдерінің (4-6) молекулаларында пиперидин сақиналарының конформациясы «кресло-кресло» түрде анықталды.

3,7-Диорынбасқан 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ондароксимдерін (4-6) абсолютті бензол ортада хлорлы бензоилмен әрекеттестіріп, 48-94 % шығыммен олардың О-бензоилоксимдері (7-9) синтезделді.

2-кесте – 3-(3-Изопропоксипропил)-7-гетероциклилалкил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ондар О-бензоилтуындыларының (7-9) шығымы және физика-химиялық сипаттамалары

Қосылыс	Шығым, %	R _f	Есептелген,% Табылған,%		Брутто формула	ИК-спектр, см ⁻¹	
			С	Н		C=O	C=N
7	93	0,50	$\frac{66,24}{66,06}$	$\frac{8,70}{8,48}$	C ₂₆ H ₄₁ N ₅ O ₃	1725	1632
8	94	0,42	$\frac{66,81}{66,58}$	$\frac{7,92}{7,65}$	C ₂₆ H ₃₇ N ₅ O ₃	1740	1719
9	48	0,49	$\frac{68,64}{68,43}$	$\frac{7,63}{7,37}$	C ₂₇ H ₃₆ N ₄ O ₃	1741	1633

Ескерту: Al₂O₃, элюентбензол: изопропанол 7:1.

Олардың құрылысы ИҚ мен ЯМР спектроскопиялар көмегімен анықталды. ИҚ спектрлерде 1740 мен 1741 см⁻¹ (C=O), 1273 мен 1264 см⁻¹ (C-O) аймақтарында күрделі эфирлік топтың жұтылу жолақтары анықталды. Бензоил туындылардың спектрлерінің сипаттамалық ерекшелігі карбонил тобы (170,8 м.ү.) мен фенил сақинасы (128,5, 129,7 мен 130,5 м.ү.) сигналдарының болуында. Күрделі эфирлік байланыстың түзілуі C=N байланыстағы көміртегіні дезэкрандап, бициклдің негізгі атомдарының бірін әлсіз аймаққа қарай аталған сигналдармен ығыстырады. Биспидин сақинасындағы N-орынбасушыларының сигналдарының орналасуына бензоил тобы елеулі ықпал етпейді.

Синтезделген қосылыстар май тәрізі болғандықтан, оларды сақтау мен қолдану қиындық туғызды. Олардың агрегаттық күйін өзгерту мәселесі потенциалды биологиялық белсенді қосылыстың кристалдық өнімі тәріздес β-циклодекстринмен комплексінің көмегімен шешілді. Дәрілік заттардың молекуласын циклодекстрин молекуласына қосу белсенді агенттің физика-химиялық және биологиялық құрамын жетерліктей өзгерістерге әкелді. Жарықтың әсеріне, температураға, тотықтырғыштарға тұрақтылығы өсті, ұшқыштығы төмендеп, ерігіштігі жақсарды. Кейбір жағымсыз әсерлері, мысалы, уытылығы төмендеді және бұл соңында оның терапевтік әсерлерінің жоғарылауына алып келетін нағыз молекулалық капсуляция болды [6, 7].

Эксперименттік бөлім

Реакцияның жүруі мен заттардың жекелігі жұқа қабатты хроматография әдісімен бақыланды. Синтезделінген қосылыстардың ИҚ спектрі «Nicolet 5700 FT-IR», ал ЯМР спектрі «JNM-ECA 400» спектрометрінде жазылды.

3-(3-Изопропоксипропил)-7-(2-пиперазиноэтил)-3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонан-9-он оксимі (4). 2 г (5,6 ммоль) 3-(3-изопропоксипропил)-7-(2-пиперазиноэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-онға (1) 36 мл этил спирті ортасында 0,66 г (8,4 ммоль) пиридин қосып, араластырғышпен араластырып, 1 г (14 ммоль) тұз қышқылды гидроксилламин қосылды, 110-120⁰С-де 20 сағат қыздырылды. Еріткіш буландырылып, қалдық 10 мл суда ерітілді, рН~12 болғанша NaOH-мен сілтілендіріп, хлороформмен экстракциялап, MgSO₄-мен кептірілді. Еріткішті буландырылды. 1,74 г (83% теориялықтан) ашық сары май күйінде 3-(3-изопропоксипропил)-7-(2-пиперазиноэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он оксимі (4) алынды.

3-(3-Изопропоксипропил)-7-(3-имидозолопропил)-3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонан-9-оноксими (5). Жоғарыда көрсетілген реакция жолымен 2 г (5,7 ммоль) 3-(3-изопропоксипропил)-7-(3-имидозолопропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-онға(2) 36,5 мл этил спирті ортасында 0,68 г (8,5 ммоль) пиридин мен 1 г (13 ммоль) тұз қышқылды гидроксилламин қосып, 2,08 г (97% теориялықтан) 3-(3-изопропоксипропил)-7-(3-имидозолопропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-оноксими (5) алынды.

3-(3-Изопропоксипропил)-7-(2-пиридиноэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-оноксими (6). Жоғарыда көрсетілген реакция жолымен 6 г (17,4 ммоль) 3-(3-изопропоксипропил)-7-(2-пиридиноэтил)-3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонан-9-онға (3) 111 мл этил спирті ортасында 2,06 г (9,5 ммоль) пиридин мен 3 г (45 ммоль) тұз қышқылды гидроксилламин қосып, 6,26 г (70% теориялықтан) 3-(3-изопропоксипропил)-7-(2-пиридиноэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он оксими (6) алынды.

3-(3-Изопропоксипропил)-7-(2-пиперазиноэтил)-3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонан-9-он О-бензоилоксими (7). 0,5 г (1,4 ммоль) 3-(3-изопропоксипропил)-7-(2-пиперазиноэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он оксими (4) 10 мл абсолютті бензолда ерітілді. Оксим толық ерігеннен кейін 0,17 мл хлорлы бензоилдің 2 мл абсолютті бензолдағы ерітіндісі тамшылатып қосылды. Реакция бөлме температурасында жүргізілді. 5 мл су мен поташпен өңделді. Сулы-сілтілі ерітіндіні хлороформмен экстракциялап, MgSO₄ қатысында кептірілді. Еріткішті буландыра отырып, 0,6 г (93 % теориялықтан) май тәрізді 3-(3-изопропоксипропил)-7-(2-пиперазиноэтил)-3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонан-9-он О-бензоилоксими(7) алынды.

3-(3-Изопропоксипропил)-7-(3-имидозолопропил)-3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонан-9-он О-бензоил оксими (8). Жоғарыда көрсетілген реакция жолымен 1 г (3 ммоль) 3-(3-изопропоксипропил)-7-(3-имидозолопропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он оксими (5) 20 мл абсолютті бензолда ерітіп, 0,35 мл хлорлы бензоилдің 5 мл абсолютті бензолдағы ерітіндісімен әрекеттестіргенде, 1,21 г (94 % теориялықтан) 3-(3-изопропоксипропил)-7-(3-имидозолопропил)-3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонан-9-он О-бензоил оксими (8) алынды.

3-(3-Изопропоксипропил)-7-(2-пиридиноэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он О-бензоил оксими (9). Жоғарыда көрсетілген реакция жолымен 2 г (0,0056 моль) 3-(3-изопропоксипропил)-7-(2-пиридиноэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он оксими (6) 30 мл абсолютті бензолда ерітіп, 0,66 мл хлорлы бензоилдің 14,8 мл абсолютті бензолдағы ерітіндісімен әрекеттестіргенде, 1,25 г (48 % теориялықтан) 3-(3-изопропоксипропил)-7-(2-пиридиноэтил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-он О-бензоил оксими (9) алынды.

ӘДЕБИЕТ

1 Исакова Т.К., Пралиев К.Д., Ю В.К., Клепикова С.Г. Синтез, структура и фармакологическая активность некоторых 3-(2-этоксипропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов // В сб. «Химия природных и синтетических биологически активных соединений (строение, превращения и свойства)». – 2001. – Т. 76. – С. 157-164.

2 Моисеева Л.М., Лукьянова М.С., Колтунова А.А., Воронина Е.И. Антагонист опиатов в ряду производных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана // «Химия и применение природных и синтетических биологически активных соединений». Тр. межд. науч. конф. – 2004. – С. 430-433.

3 Sergey Z. Vatsadze, Dmitry P. Krut'ko, Nikolai V. Zyk, Nikolai S. Zefirov, Andrei V. Churakov, Judith A. Howard. First 1H NMR observation of chair-boat conformers in bispidinone system. Molecular structure of 3,7-diisopropyl-1,5-diphenyl-3,7-diazabicyclo-[3.3.1]nonane-9-one // Mendeleev Commun. – 1999. – № 9. – С. 103-105.

4 Малмакова А.Е., Толисбаев Е.Б., Молдалиев Н.М. Молекулярная инженерия: дизайн и синтез новых производных 3,7-диазабицикло-[3.3.1]нонана с потенциальным обезболивающим действием // XIV всероссийская научно-практическая конференция имени профессора Л. П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». – 2013. – С. 159-161.

5 Малмакова А.Е., Исакова Т.К., Пралиев К.Д., Молдалиев Н.М. Синтез структурных аналогов природного антиаритмика спартеина // Всероссийская конференция «Химия и медицина». – 2013.

6 Астахова А.В., Демина Н.Б. Современные технологии лекарственных форм: получение, исследование и применение комплексов включения лекарственных веществ с циклодекстринами // Хим.-фармац. журн. – 2004. – Т. 38, № 2. – С. 46-49.

7 Hladon T., Pawlaczyk J., Szafran B. Stability of ibuprofen in its inclusion complex with cyclodextrin // J. Inclusion Phenomena and Macrocyclic chemistry. – 2000. – № 36. – P. 1-8.

REFERENCES

1.Iskakova T.K., Praliev K.D., Ju V.K., Klepikova S.G. V sb. «Himija prirodnih i sinteticheskikh biologicheskii aktivnykh soedinenij (stroenie, prevrashhenija i svoystva)», 2001, T.76, 157-164 (in Russ.).

2. Moiseeva L.M., Luk'janova M.S., Koltunova A.A., Voronina E.I. *Himija i primeneniye prirodnyh i sinteticheskikh biologicheskikh aktivnykh soedinenij. Tr. mezhd. nauch. konf.*, **2004**, 430-433 (in Russ.).
3. Sergey Z. Vatsadze, Dmitry P. Krut'ko, Nikolai V. Zyk, Nikolai S. Zefirov, Andrei V. Churakov, Judith A. Howard. *Mendeleev Commun*, **1999**, 9, 103-105.
4. Malmakova A.E., Tolisbaev E.B., Moldaliev N.M. *XIV vserossijskaja nauchno-prakticheskaja konferencija imeni professora L.P. Kuljova studentov i molodyh uchenyh s mezhdunarodnym uchastiem «Himija i himicheskaja tehnologija v XXI veke»*, **2013**, 159-161 (in Russ.).
5. Malmakova A.E., Iskakova T.K., Praliev K.D., Moldaliev N.M. *Vserossijskaja konferencija «Himija i medicina»*, **2013** (in Russ.).
6. Astahova A.V., Demina N.B. *Him.-farmac. zhurn.*, **2004**, 2, 46-49 (in Russ.).
7. Hladon T., Pawlaczyk J., Szafran B. *Inclusion Phenomena and Macrocyclic chemistry*, **2000**, 36, 1-8.

Резюме

К. Д. Пралиев, Т. К. Искакова, А. Е. Малмакова

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

СВОЙСТВА ОКСИМОВ (3-ИЗОПРОПОКСИПРОПИЛ)-7-ГЕТЕРОЦИКЛИЛАЛКИЛ-3,7- ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАН-9-ОНОВ

Взаимодействием 3-(3-изопропоксипропил)-7-гетероциклилалкил-3,7-дизабидицикло[3.3.1]нонан-9-он с гидроксиламином синтезированы их оксимы. Установлено, что биспидиновые оксимы в растворе существуют в конформации кресло-кресло. Ацилированием оксимов с хлористым бензоилом получены соответствующие О-бензоилпроизводные.

Ключевые слова: 3,7-дизабидицикло[3.3.1]нонан-9-он, бициклические оксимы, О-бензоилпроизводные, фармакологическая активность.

Summary

K. D. Praliev, T. K. Iskakova, A. Ye. Malmakova

(JSC «A. B. Bekturov institute of chemical sciences», Almaty, Kazakhstan)

PROPERTIES OF OXIMES OF 3-(3-IZOPROPOXIPROPYL)-7-HETEROCYCLILALKYL-3,7- DIAZABICYCLO[3.3.1]NONANE-9-ONES

By the interaction of 3-(3-izopropoxipropyl)-7-heterocyclilalkyl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane-9-one with hydroxylamine relative oximes were synthesized. It was shown that bispidineoximes exist in «chair-chair» conformation. Acylation of oximes with benzoylchloride its O- benzoyl derivatives were obtained.

Keywords: 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one, bicyclic oximes, O-benzoyl derivatives, pharmacological activity.

Поступила 01.04.2014г.

Г. С. ШАЙМЕРДЕНОВА, А. Д. БАЙСАЛОВА, Д. Д. ЗЕЙДУЛЛАЕВА

(Южный Казахстанский государственный педагогический университет, Шымкент, Казахстан)

РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИЙ АДСОРБЕРОВ С НЕПОДВИЖНЫМ И ПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ АДСОРБЕНТА

Аннотация. Разработаны конструкции адсорберов с подвижным и неподвижным слоем адсорбента, сочетающие высокую интенсивность массопередачи и большую производительность. Предлагаемые массообменные аппараты по сравнению с известными обеспечивают эффективное многократное использование адсорбента. Повышение степени очистки жидкой фазы в 1,5–2 раза, позволяют проводить процесс регенерации в замкнутом цикле, не прерывая поток движения адсорбента. Высокого использования полезного объема аппарата, увеличения степени обработки адсорбционной емкости адсорбента в слое, равномерного распределения сточной воды в слое адсорбента, а также компактность аппарата. Сокращение капитальных и эксплуатационных затрат в несколько раз, при этом достигается экономия металлоконструкций, электроэнергии и производственных площадей.

Ключевые слова: адсорбент, адсорбция, жидкая фаза, аппарат, очистка, нефть, сточная вода.

Тірек сөздер: адсорбент, адсорбция, сұйық фаза, қондырғы, тазалау, мұнай, ағынды су.

Keywords: adsorbent, adsorptive, adsorptive, liquid phase, device, cleaning, running water.

Предприятия нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности являются одним из основных источников загрязнения окружающей среды. Добыча, транспортировка и хранение нефти, а также производство из нее нефтепродуктов связано с накоплением нефтешламов в специальных отстойных прудах [1]. Нефть и нефтепродукты, попавшие в окружающую среду в результате аварийных ситуаций при добыче, транспортировке, хранении и переработке, являются причиной многочисленных экологических проблем. Кроме того, мы ежедневно потребляем большое количество нефтепродуктов для транспорта, работы оборудования и других целей. Неблагоприятное воздействие нефтешламов на окружающую природную среду и невозобновляемость углеводородного сырья делают вопрос переработки отходов весьма актуальным. Сточные воды предприятий, непосредственно работающих с нефтепродуктами (таких как нефтеперерабатывающие и нефтехимические заводы, нефтебазы, наливные пункты, перекачивающие станции магистральных нефтепродуктопроводов и автозаправочные станции) содержат в качестве загрязнителей нефтепродукты, аммиак, фенолы и другие вредные вещества. Их состав и концентрация отличается большой сложностью и разнообразием, что зависит от вида производства, его назначения и технологии. Поэтому, возможность осуществления высокопроизводительных непрерывных адсорбционных процессов очистки сточных вод и газов, разделения веществ с сильно различающимися размерами молекул, очистки высокомолекулярных или коллоидных растворенных веществ из растворов, которые содержат низкомолекулярные примеси, чрезвычайно важна для химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности [2]. В связи с чем наши исследования направлены на разработку высокоэффективных адсорбционных аппаратов, используемых в процессе очистки нефтесодержащих сточных вод и разделения смесей на основе нефтепродуктов.

Для повышения эффективности процессов адсорбции и разделения смесей в системе твердая фаза – жидкость, для очистки и подготовки к повторному использованию сточных вод в химической, нефтеперерабатывающей и других отраслях промышленности нами разработана конструкция массообменного аппарата – адсорбера с подвижным слоем адсорбента [1] (рисунок 1).

В массообменном аппарате, содержащем две камеры контакта зернового адсорбента с жидкой фазой, два шнека, установленные на расстоянии от внутренней стенки камеры, не превышающем диаметра зерна адсорбента, штуцеры для ввода и вывода жидкой фазы и адсорбента, согласно изобретению, камеры контакта зернового адсорбента с жидкой фазой расположены друг к другу под углом 23°.

Разработанный адсорбер с подвижным слоем позволяет с наибольшей эффективностью производить процесс адсорбции, полностью использовать емкость адсорбента, равномерно распределить жидкую фазу в слое адсорбента, повысить степень очистки вещества, снизить трудозатраты.

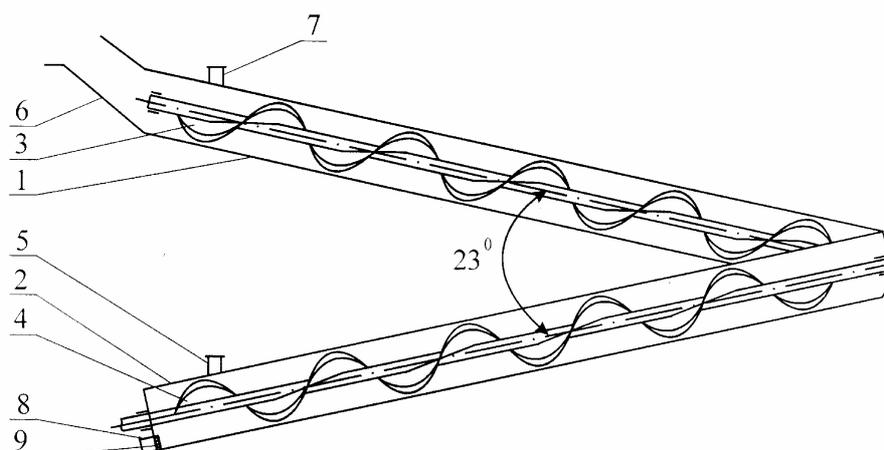


Рисунок 1– Адсорбер с подвижным слоем адсорбента:

1 и 2 – цилиндрические камеры контакта адсорбента с жидкой фазой; 3 и 4 – шнеки; 5 – штуцер для загрузки адсорбента; 6 – для выгрузки адсорбента; 7 – штуцер для ввода жидкой фазы; 8 – штуцер для ввода жидкой фазы; 9 – сетка

Одной из конструкций, позволяющая исключить недостатки большинства аппаратов и отвечающая изложенным в главе 1 требованиям является массообменный аппарат с подвижным слоем адсорбента [3]. Общий вид массообменного аппарата показан на рисунке 2. Массообменный аппарат содержит корпус 1, цилиндрические камеры контакта адсорбента с жидкой фазой 2 и 3, стенки которых выполнены в виде перфорированной решетки, шнеки 4 и 5, переточную трубу 6, штуцер 7 для ввода жидкой фазы и штуцер 8 для вывода жидкой фазы, штуцер 9 для загрузки адсорбента и штуцер 10 для его выгрузки.

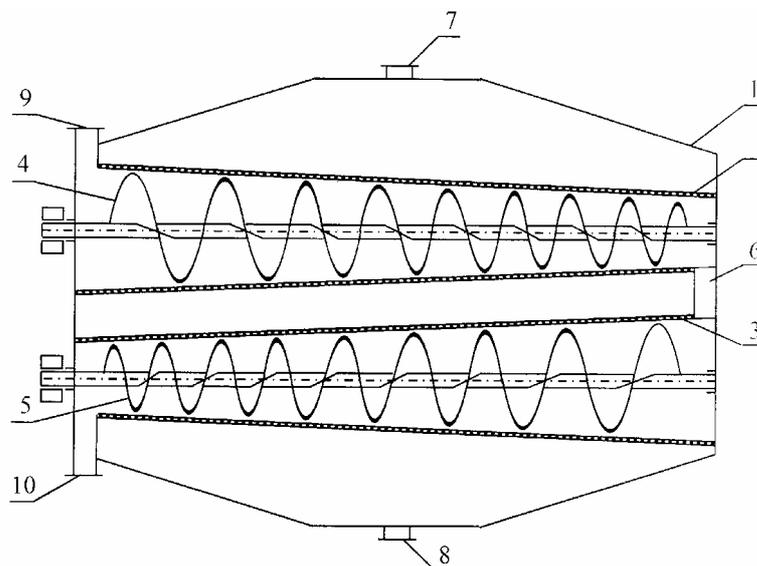


Рисунок 2 – Массообменный аппарат:

1 – корпус, 2 и 3 – цилиндрические камеры контакта адсорбента с жидкой фазой, 4 и 5 – шнеки, 6 – переточная труба, 7 – штуцер для ввода жидкой фазы, 8 – штуцер для вывода жидкой фазы, 9 – штуцер для загрузки адсорбента, 10 – штуцер для выгрузки

Массообменный аппарат работает следующим образом. Адсорбент непрерывно подается через штуцер 9 в верхнюю камеру контакта 2, где шнек 4 при своем вращении продвигает адсорбент к переточной трубе 6. Затем адсорбент переходит в камеру контакта 3 и под воздействием шнека 5 продвигается с определенной скоростью и выгружается через штуцер 10. Жидкая фаза подается через штуцер 7, который расположен в верхней части корпуса 1, проходит через перфорированные стенки камер контакта 2 и 3, контактирует с адсорбентом, очищается от примесей и выводится

через штуцер 8 в днище корпуса. Шнек, выполненный с уменьшающимся шагом винтовой поверхности спирали, при своем вращении создает непрерывный и равномерный поток адсорбента, а также максимальное уплотнение слоя адсорбента. Достигается точность дозирования и простота регулировки производительности по адсорбенту изменением числа оборотов шнека.

За счет выполнения стенок камер контакта фаз в виде перфорированной решетки под углом 4° к оси шнека, при котором шнек установлен на расстоянии от внутренней стенки камеры, не превышающем диаметра зерна адсорбента, удается увеличить эффективность аппарата, избежать забивания зазора зернами адсорбента и их разрушения.

Конструктивная оптимизация массообменных аппаратов, способствующая повышению диффузии молекул внутри зерна адсорбента определяет интенсивность массопереноса.

Эффективность массообменного аппарата увеличивается за счет высокого использования полезного объема аппарата, увеличения степени обработки адсорбционной емкости адсорбента, равномерного распределения жидкой исходной фазы в слое адсорбента, стабильности качества очищенного раствора, а также компактности аппарата.

Предлагаемый массообменный аппарат по сравнению с известными обеспечивает эффективное многоразовое использование адсорбента, повышение степени очистки жидкой фазы в 1,5–2 раза, позволяет проводить процесс регенерации в замкнутом цикле, не прерывая поток движения адсорбента, сокращение капитальных и эксплуатационных затрат в несколько раз, при этом достигается экономия металлоконструкций, электроэнергии и производственных площадей.

Для разработки наиболее экономичного решения задачи глубокой очистки сточных вод содержащих высоковязкие вещества, приводящего к получению из сточных вод воды, пригодной для технического использования в производстве и энергетике, а также для разделения различных вязких растворов в химической промышленности нами разработана конструкция массообменного аппарата с неподвижным слоем адсорбента, сочетающая высокую интенсивность массо- и теплопередачи, и большую производительность.

Разработанный [2, 3] массообменный аппарат с неподвижным слоем адсорбента позволяет с наибольшей эффективностью производить процесс адсорбции в условиях когда требуется поддержание определенной температуры, повысить степень очистки вещества, снизить до минимума затраты на регенерацию адсорбента и равномерно распределить термостатирование слоя адсорбента. На рисунке 2 показан общий вид массообменного аппарата, на рисунке 3 – вид камер контакта адсорбента в жидкой фазой в сечении.

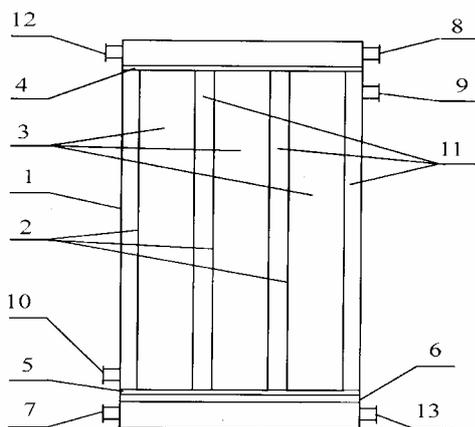


Рисунок 3 – Адсорбер с неподвижным слоем:
 1 – корпус; 2 – камеры контакта; 3 – слоем адсорбента;
 4 – перфорированная перегородка; 5 – нижняя сетка;
 6 – распределительное устройство; 7 – штуцер для ввода жидкой фазы;
 8 – штуцер для вывода очищенной жидкой фазы;
 9 – штуцер для ввода теплоносителя;
 10 – штуцер для вывода теплоносителя; 11 – камера для теплоносителя;
 12 и 13 – штуцеры для ввода и вывода регенерирующего агента

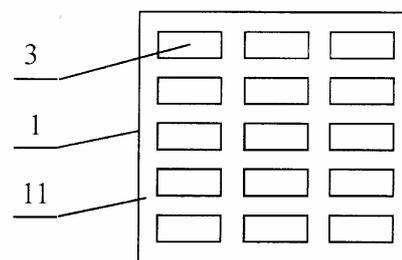


Рисунок 4 – Камеры контакта адсорбента в жидкой фазе

Массообменный аппарат работает следующим образом. Жидкая фаза через штуцер 8 подаётся в верхнее сечение аппарата, пройдя распределительное устройство 4, жидкая фаза фильтруется через слой адсорбента 3 в камерах 2 и выводится из аппарата через штуцер 7. При прохождении раствора из верхнего сечения аппарата в камеры контакта выравнивается объёмная плотность потока по сечению аппарата и равномерно распределяется.

При фильтровании вязкой жидкой фазы протекание массообменного процесса зависит от температуры, гидродинамических условий. Для разогрева жидкой фазы с целью снижения его вязкости и повышения текучести, что позволяет эффективно использовать весь объём слоя адсорбента, через штуцер 9 вводится теплоноситель в камеру 11 для теплоносителя с определенной температурой в зависимости от свойств жидкой фазы и поглощаемого вещества, что позволяет систематически контролировать температуру в камерах контакта адсорбента с жидкой фазой в процессе фильтрации.

При понижении степени очистки жидкой фазы адсорбентом, о чем свидетельствует повышение концентрации поглощаемого вещества в очищенной жидкой фазе, фильтрующую загрузку (слой адсорбента) подвергают регенерации. Для этого при помощи кранов штуцера 7, 8 отключается подача исходной жидкой фазы, через штуцер 12 вводится регенерирующий агент и подается в камеры контакта 2, при этом температура в камере 11 для теплоносителя повышается. Отделенное от адсорбента поглощаемое вещество в смеси с регенерирующим агентом выводится через штуцер 13.

В современной химической, нефтеперерабатывающей и других отраслях пользуются сейчас адсорбционными процессами как основными методами разделения и очистки самых разных веществ. Адсорбция является процессом, позволяющим практически полностью извлечь примесь из жидкой среды. В зависимости от назначения меняются масштабы установок от миниатюрных патронов до комплексов, вмещающих десятки тонн адсорбентов. Адсорбционный процесс приобретает особое значение для решения проблемы защиты окружающей среды от вредных продуктов, образующихся при эксплуатации промышленных предприятий.

подавляющее большинство процессов очистки из жидких сред осуществляется в слое адсорбента. Однако насыщение адсорбатом каждой частицы адсорбента, находящегося в адсорбере, зависит от скорости диффузии поглощаемых молекул внутри гранулы, которая в конечном итоге при определенном гидродинамическом режиме определяет интенсивность массообмена. При фильтровании жидкой фазы протекание массообменного процесса зависит от температуры, гидродинамических условий, высоты и формы слоя, т.е. размеров и конструкции аппарата.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Сатаев М.И., Алтынбеков Ф.Е., Оспанов М.Ш., Наурызбаев К.К. Интенсификация процесса массообмена в адсорбционной установке с подвижным зернистым слоем // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2002. – Т. 45, вып. 1. – С. 150-151.
- 2 Сатаев М.И., Алтынбеков Р.Ф., Наурызбаев К.К., Шертаев Е.Т. Разработка конструкции массообменного аппарата с неподвижным слоем адсорбента, используемого в процессах очистки сточных вод // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2002. – Т. 45, вып. 1. – С. 148-149.
- 3 Предпат. РК 10182. Массообменный аппарат / Сатаев М.И., Алтынбеков Р.Ф., Алтынбеков Ф., Балабеков О.С., Мамитова А.; опуб. 15.05.2001, бюл. № 5.

REFERENCES

1. Sataev M.I., Altynbekov F.E., Ospanov M.Sh., Naurizbaev K.K. Intensification of mass transfer in adsorption to installation with moving granular bed. News university, chemistry and chemical technology. 2002. T. 45, out. 1. P. 150-151.
- 2 Sataev M.I., Altynbekov F.E., Naurizbaev K.K., Sertaev E.T. Intensification of adsorbers mass-exchanged devices of passive layer of the adsorbent, used in waste water treatment processes. News university, chemistry and chemical technology. 2002. T. 45, out. 1. P. 148-149.
- 3 Sert. of server RK 10182. Mass-exchanged devices. Sataev M.I., Altynbekov R.F., Altynbekov F., Balabekov O.S., Mamitova A. pub. 15.05.2001, №5.

Резюме

Г. С. Шаймерденова, А. Д. Байсалова, Д. Д. Зейдуллаева

(Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік педагогикалық институты, Шымкент, Қазақстан)

ҚОЗҒАЛМАЛЫ ЖӘНЕ ҚОЗҒАЛМАЙТЫН АДСОРБЕНТТЕРДІҢ ҚАБАТЫНДАҒЫ ТҮЙІРШІКТЕРДІ ҮЗДІКСІЗ САЛМАҚТЫ ӨТКІЗУ

Қозғалмалы және қозғалмайтын адсорбенттердің қабатындағы түйіршіктерді үздіксіз салмақты өткізу, оның жоғары жұмыс өнімін арттыруды байланыстыру үшін адсорбердің конструкциясы жасалынды. Танымал қондырғыларға қарағанда, ұсынылып отырған қондырғының айырмашылығы – адсорбенттердің пайдалану тиімділігі бірнеше рет жоғарлады. 1,5–2 рет сұйық фазаны жоғары дәрежеде тазарту, бұл жабық циклдегі регенерациялық процесті жүргізуді және адсорбенттің үздіксіз ағысын қарастырады. Қондырғының көлемі және оны жағары деңгейде пайдалану: адсорбенттердің қабатындағы адсорбциялық сыйымдылықты қайта өңдеу, адсорбенттің қабатындағы ағын суларды біркелкі тарату, қондырғының көлемінің ықшамдылығы. Металлоконструкцияны, электроэнергияны және өндіріс аймағын кішірейту, азайту, күрделі жөнделу және пайдалану шығындарын үнемдеуге бірнеше рет септігін тигізеді.

Тірек сөздер: адсорбент, адсорбция, сұйық фаза, қондырғы, тазалау, ағынды су.

Summary

G. S. Shaimerdenova, A. D. Baisalova, D. D. Zeidullaeva

(South Kazakhstan state pedagogical institute, Shymkent, Kazakhstan)

DEVELOPMENT OF CONSTRUCTIONS OF ADSORBERS WITH THE IMMOBILE AND MOVABLE LAYER OF ADSORBENT

Instructions of adsorbent are developed with active and passive layer of the adsorbent combining high intensity of a mass transfer and big productivity. Offered mass-exchanged devices provide effective reusable use of adsorbent in comparison with the known devices. Increase of extent cleaning liquid phase by 1,5–2 times, its allow to carry out regeneration process in closed cycle without interrupting a stream of movement adsorbent. High use net volume device, increase in extent of processing the adsorptive adsorbent capacities in a layer, uniform distribution of sewage in an adsorbent layer and also compactness of the device. Cancellation of capital and operational expenses is reached economy of a metal construction, the electric power and industrial areas in several times.

Keywords: adsorbent, adsorptive, adsorptive, liquid phase, device, cleaning, running water.

Поступила 01.04.2014г.

УДК 67.074

А. ДӘУЛЕТБАЙ, М. Қ. НАУРЫЗБАЕВ, Л. Қ. ҚҮДРЕЕВА

(Әл-Фараби Қазақ ұлттық университет химия факультеті, Алматы, Қазақстан)

СУСЫЗ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД ЕРІТІНДІЛЕРІНДЕ МОЛИБДЕННІҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТОТЫҚСЫЗДАНУ ҮРДІСТЕРІ

Аннотация. Қиын балқитын металдар аса жоғары температураға төзімді, берік қасиетке ие, сонымен қатар құрамындағы көміртек, оттегі және азоттың төмен мөлшерінде жоғары серпімділікке ие. Олар осы заманғы ғылым мен техникада өте маңызды. Гальваникалық қаптамаларда молибденнің қолданылуы материалдардың бетін коррозиядан қорғаудың тамаша әдістемесі болып табылады.

Тірек сөздер: металл, температура, қасиет, құрам, қолдану.

Ключевые слова: металл, температура, свойства, состав, использование.

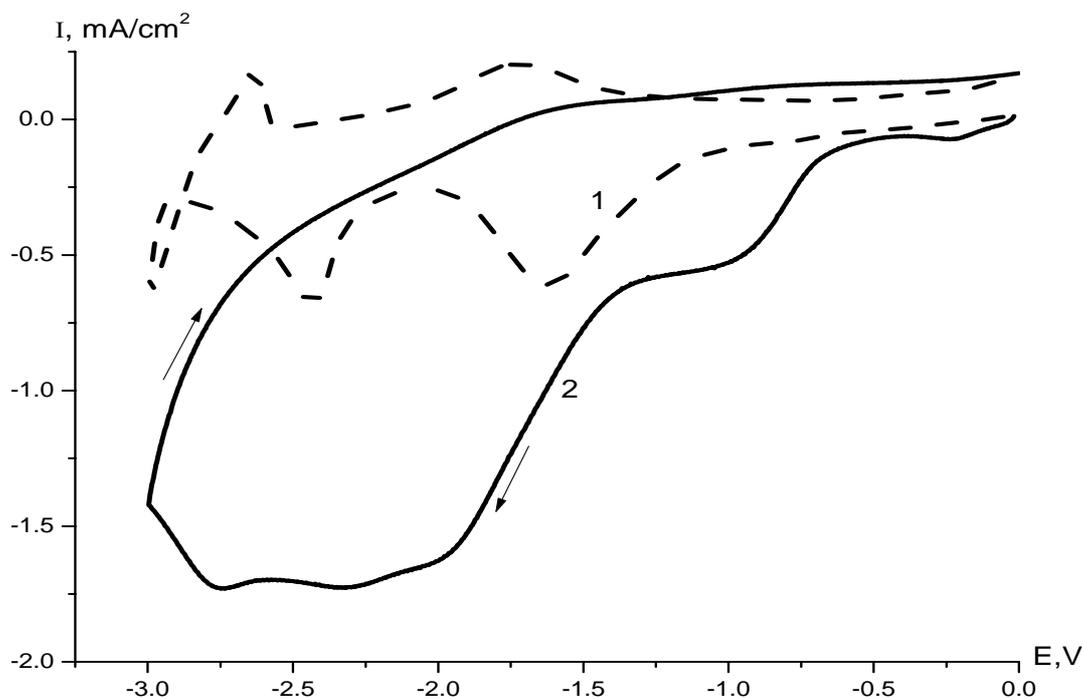
Keywords: metal, temperature, properties, composition, use.

Қиын балқитын металдардың электрототықсыздануы туралы көптеген пікірлер бар. Әдебиетте кейбір зерттеушілердің пікірі бойынша [1], катодта оксидті қатты (тотықтар және құрыш) қосылыстардың қалыптасуы (түзілуі) қиын балқитын металдардың (молибденді камтиды) электрохимиялық сипаттамаларының негізгі белгісі болып табылады. Басқа бір әдебиеттерде [2], бұндай қаптамалардың түзілуі қиын балқитын металл ион полимерленуінің алғашқы электрохимиялық нәтижесі деп айтылған. Тотықсыздандыруға мұндай немесе басқаша қалыптасуларды алдын ала қабылдау туралы шешім жасау қиын. Дегенменен, алғашқы электрон қосылғаннан немесе полимерлену басталғаннан кейін алғашқы көп зарядты белсенді күй қалыптасуы сөзсіз. Бұл жағдай сулы ерітінділердегі зерттеулермен ұқсас. Авторлардың көзқарасы бойынша, металл балқымалары мен сусыз ерітінділерде сілтілік металдар тотықсызданған күйдің тұрақтандырғыштық ролін атқарады. Ал сулы ерітінділерде бұл сутекке байланысты. Катодта құрамы оттекті қатты қосылыс түзіледі, бірақ мұндай ұсынылған механизм күмәнді болып көрінеді.

Көп жылдар бұрын көптеген зерттеушілер молибденді электротұндыру үрдістерін жүргізді, бірақ олар қанағаттандырылғы нәтижеге қол жеткізе алмады. Сусыз электролиттен (молибден тұздарының балқымаларына) металдық молибденді электротұндыру [3, 4] әдебиеттерде зерттелінген.

Соңғы жылдардан бері, әр түрлі салаларға қолдану үшін сусыз ерітінділер кең көлемде зерттелуде. Кейбір сусыз ерітінділер химиялық синтез [5, 6], металдарды электротұндыру [7-9], химиялық тұрақты тоқ көздерінің электролиті [8], күшті конденсатор [10, 11] ретінде қолданылады. Көптеген зерттеушілердің молибденді темір тобындағы металдармен бірлікте тұндыру жұмыстары жетістікке жеткен [12–15]. Сулы жүйелерден молибденнің өзін электрохимиялық тұндыру мүмкін емес, себебі сулы жүйелерде молибден ионы OH^- ионымен бірден кешенді қосылыс түзеді [16–19]. Су – диметилсульфоксид жүйесінің қасиеттері көптеген зерттеушілердің еңбектеріне арқау болды [20–23]. Бірақ ДМСО ерітіндісі қиын балқитын металдарды электрохимиялық тұндыру үшін орта

Никель электродын қолданып $1\text{M LiCl} + 0,01\text{M}$ аммоний молибдаты ДМСО ерітіндісінен поляризациялық қисықтар түсірілді (1-сурет). Бұл циклдік поляризациялық қисықта үлкенді – кішілі бес (шамамен $-0,25\text{V}$; -1V ; $-1,95\text{V}$; $-2,3\text{V}$; $-2,75\text{V}$) тотықсыздану шыңдары 0 -ден -3V -қа дейінгі циклдік аралықта тіркеледі. Тек фондық электролиттің ($\text{LiCl}/\text{ДМСО}$) поляризациялық қисығымен фондық электролит қатысындағы аммоний молибдаты ($\text{LiCl}/\text{ДМСО}/(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) ерітіндісінен алынған поляризациялық қисықты салыстырғанда тотықсыздану шыңдары потенциалдың оң шамаларына қарай жылжитындығын байқауға болады (1-сурет).



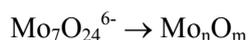
1-сурет – 1M LiCl ДМСО ерітіндісі (1) мен $1\text{M LiCl} + 0,01\text{M}$ аммоний молибдаты ДМСО ерітіндісінің (2) поляризациялық қисықтары, потенциал берілу жылдамдығы 50 мВ/с

Бірақ, потенциалдың электртерістілігі жоғары аймағында тым биік шың пайда болады. ДМСО-ның тотықсыздануы үшін 1-суреттегі 1-қисықта алғашқы тотықсыздану (1,65 В) шыңымен 2-суреттегі 2-қисықта үшінші тотықсыздану (-1,95В) шыңы сәйкес келеді. Дегенмен, 1-суреттегі 2-қисықта тотықсыздану шынның шамасы жоғары, себебі ерітінді құрамы әр түрлі болуына байланысты. Мысалы, ерітіндідегі аммоний молибдат иондарының тотықсыздану үрдісі жүруі мүмкін. Соған байланысты бұл аймақта молибденнің жоғары валентті оксидтері түзілуі мүмкін, әрі соңғы басқыштарда (2,3В, -2,75В) жаңа фаза немесе дендриттердің өсу үрдісі жүруі де мүмкін. Бұл болжамды 1-кестедегі шағын рентгенфлуоресцентті талдау (Portable XRF Innovex Alpha 200S) құрылғысы көмегімен алынған сандық мәліметтер нақтылай түседі. Себебі, потенциалдың терістілігі жоғарылаған сайын алынған қаптаманың құрамындағы молибденнің % үлесі жоғарлайды.

1-кесте – 1М LiCl + 0,01М (NH₄)₆Mo₇O₂₄ ДМСО ерітіндісіндегі молибдаттың никель төсемесінде тотықсызданған молибденнің % үлесі

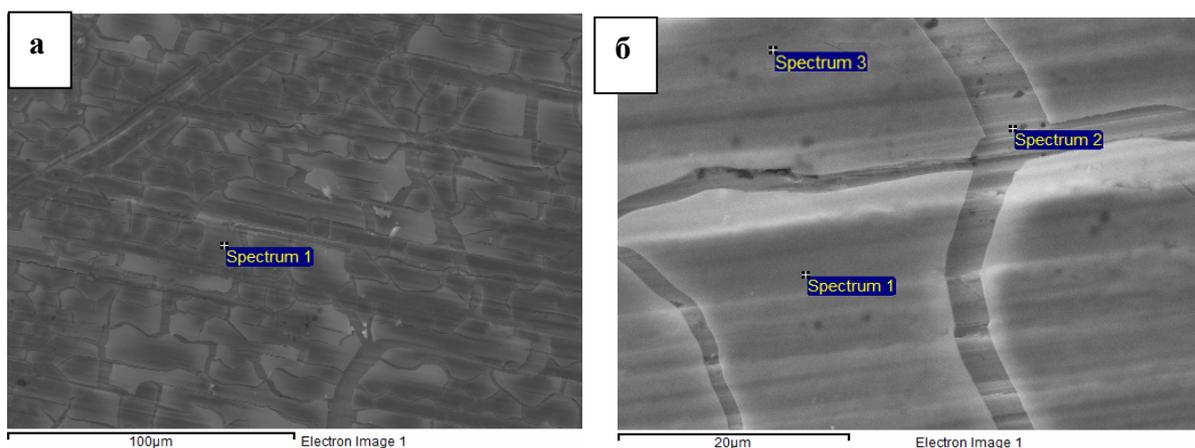
-E [В]	0,50	0,75	1,00	1,30	1,50	2,00	2,50
0.01M	0,00	0,10	0,15	0,19	0,25	0,35	0,50

Бұл жағдай қайтымсыз, себебі, поляризациялық қисықтың тотығу аймағында ешқандай шың тіркелмеген. Дегенмен, өте кішкене тотығу шыңдары -2,6В және -1,65В тіркеледі, бірақ бұл тотықсызданған ДМСО өнімдерінің тотығу үрдістері болуы мүмкін, себебі, бұл тотығу шыңдары ДМСО-ның тотығу (1-сурет 1-қисық) өнімдеріне сәйкес келеді. Электродит ерітіндісінде төмендегі үрдістер жүруі мүмкін.

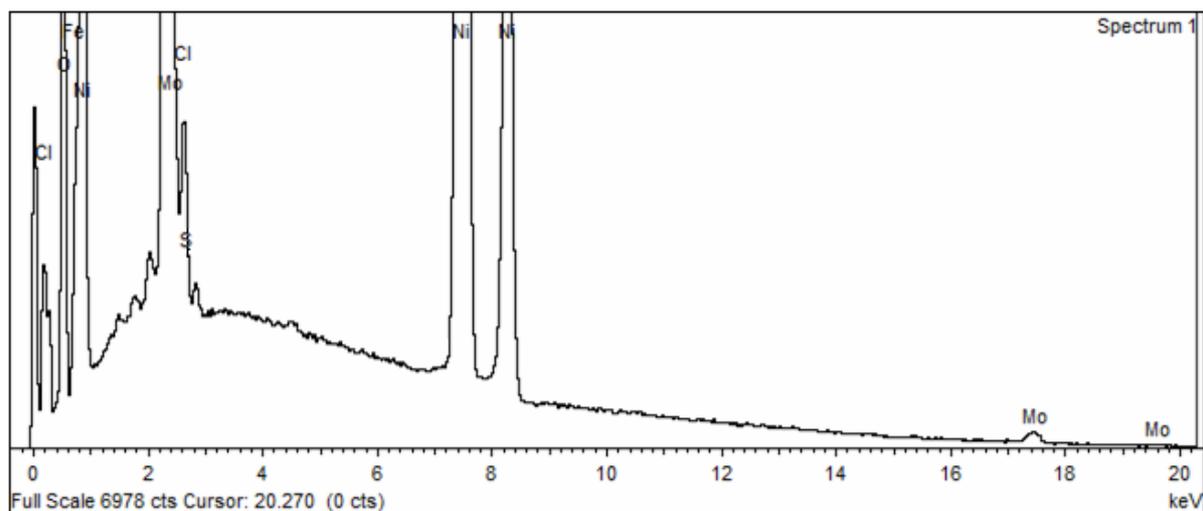


Алынған қаптамалардың сипаттамасы

1М LiCl + 0,01М аммоний молибдаты ДМСО ерітіндісінен үлгі дайындалып алынды. Алынған үлгілердің СЭМ микрофото суреттері мен рентген талдау спектрлері алынып, талдау жасалды. Темір тобындағы элементтер сулы ерітінділерде бірге болған жағдайда молибденнің тотықсыздану потенциал аумағы -0,913В болып келеді. -1,2В-та 20 минут бойы үздіксіз потенциостатикалық электрототықсыздандыру арқылы сары-жасыл түсті никель электродында алынған үлгінің микросуреті мен рентген спектрі 2а, б және 3-суретте көрсетілгендей. Түзілген кластерлер біртекті болғанмен, қабыршақтанып, жарғышақтанып түзілетіндігін байқауға болады.



2-сурет – Тұрақты -1,2В потенциалда никель төсемесінде тұнған кластерлердің СЭМ микро суреттері а, б, 1М LiCl + 0,01М молибдат ерітіндісі



3-сурет – сусыз 1М LiCl + 0,01М аммоний молибдаты ДМСО ерітіндісінен алынған кластерлердің никель төсемесіндегі рентген спектрі

2-кесте – Сусыз 1М LiCl + 0,01М аммоний молибдаты ДМСО ерітіндісінен алынған кластерлердің EDS нәтижелері

Элементтер(%)	C	O	Cl	Mo	Ni	Жалпы
Спектр 1	6,08	6,57	0,18	8,78	78,39	100,00
Спектр 2	7,13	0,96	0,10	0,65	91,16	100,00
Спектр 3	5,98	6,30	0,21	9,08	78,43	100,00
Орташасы	6,61	3,76	0,14	4,71	84,78	100,00

Атап айтар болсақ, 2б-суретте электрод бетіне қапталған қаптама бетінің 3 (спектр 1, 2, 3) нүктесі түсірілді. Бұл нүктелердегі молибденнің мөлшері шамамен 8,78; 0,65; 9,08% массалық үлесті құрайды (2-кесте). Мұнда да оттегінің мәлім мөлшердегі үлесі, алынған кластерлердің молибден және молибден оксидті кластер екенінен дәлелдейді. Ондағы хлор мен күкірттің аз мөлшерде болуы фондық электролит пен ДМСО-ның ыдырау өнімдері болса керек. Қорыта айтқанда, алынған рентген спектрі мен EDS нәтижелері алынған қаптаманың құрамында молибден бар екендігін дәлелдейді.

Қорытындылай келсек, никель электродын қолдана отырып ДМСО ерітіндісінен молибден немесе молибден оксидті қосылысын алу жақсы нәтиже берді. ДМСО ерітіндісінің өзіне тән электрохимиялық ерекшеліктерінен басқа арзандығы мен улылығының төмендігімен ерекшеленетін реагент. Алынған қабыршақты кластерлердің түсіне негізделгенде құрамында оттегі бар кластер екендігін де болжауға болады. Кластердің электрохимиялық қалыптасу барысында ерітіндінің құрамындағы иондар қаптама құрамына енеді (протондар, литий және аммоний иондары). ДМСО ерітіндісінде молибден немесе молибден оксидінің электрохимиялық тұнуы электртерістілігі неғұрлым жоғары потенциалда жүреді және ол ең алғаш рет алынып отыр. Электрод бетінде тым аз мөлшерде сутектің бөлінуі жүрі мүмкін және соған байланысты сутек протондарының әсерінен сары жасыл түсті молибден оксидті қаптама болуы мүмкін. Молибденің электрохимиялық тұнуы кезінде молибден оксидің бірге түзілетіндігін аппараттық деректер (спектроскопиялық) мен электрохимиялық зерттеулер сипаттайды. Яғни СЭМ микрофото суреттері мен EDS нәтижелері ДМСО ерітінділерінен молибден немесе молибден оксидті қосылыстардың түзілетінін дәлелдейді.

ӘДЕБИЕТ

1 Campbell T. T. Electrodeposition of Molybdenum, J. Electrochem. Soc., U.S. Bureau of Mines, Albany: Orgon, 1959, Feb. Vol. 106, issue 2. P. 119-122.

2 Meredith R.E., Campbell T.T. Electrodeposition studies of molybdenum, tungsten, and vanadium in organic solvents. Technical Report. 1962, Nov 01. P. 35.

- 3 Holbrey J. Seddon K. Ionic liqui. Clean Prod. Proc. 1999, July. Vol. 1. P. 223-236.
- 4 Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. Chem Rev. 1999. Vol. 99. P. 2071-2083.
- 5 Endres F. Ionic Liquids: Solvents for the Electrodeposition of Metals and Semiconductors. Chemphyschem. Germany, 2002, Feb. Vol. 3. P. 144-154.
- 6 Lin Y., Wen Sun I. Electrodeposition zinc from a Lewis acidic 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride molten salt. Electrochim Acta. 1999, Apr. Vol. 44. P. 2771-2777.
- 7 Takahashi S., Koura N., Kohara S., Saboungi M., Curtiss L. Technological and scientific issues of room-temperature molten salts. Plasmas Ions. 1999. Vol. 2. P. 91-105.
- 8 Brennecke J., Magin E. Ionic liquids: Innovative fluids for chemical processing. AIChE. 2001. Vol. 47. P. 2384-2389.
- 9 Ue M., Takeda M., Toriumi A., Kominato A., Hagiwara R., Ito Y. Application of low viscosity ionic liquid to the electrolyte of double-layer capacitors. Electrochem Soc. 2003. Vol. 150. P. 499.
- 10 Balducci A., Bardi U., Caporali S., Mastragostino M., Soavi F. Ionic liquids for hybrid supercapacitors. Electrochem Commun. 2004. Vol. 6. P. 566-570.
- 11 Bernede J.C., Pouzet J., Alaoui Z.K. Preparation and characterization of molybdenum diselenide thin films. Appl. Phys. 1990, Apr. Vol. 51. P. 155-159.
- 12 Castro R.J., Cabrera C.R. Silver Photoelectrodeposition at p-MoSe₂. Langmuir, 1995. Vol. 11. P. 1375.
- 13 Haruo N., Naboru W., Yoshimiro H., Yoshinori S. Non-stoichiometry and structure of molybdenum diselenide // Mater. Res. Bull. 1996, June. Vol. 31. P. 647-655.
- 14 Chandra S., Singh D.P., Srivastava P.C., Sahu S.N. Electrodeposited semiconducting molybdenum selenide film (optical, electrical and photoelectrochemical solar cells studies. Phys. D: Appl. Phys. (U.K.). 1984. Vol. 17. P. 2125.
- 15 Booth H., Merlub-Sobel M. Electrodeposition of metals from anhydrous ammonia. Phys Chem Lett. 1931. Vol. 35. P. 3303.
- 16 Kenttamaa J., Lindberg J.J., Volunres and hears of mixing of Dimethyl Sulfoxide. Suomen Kem. 1960. Vol. 33. P. 32.
- 17 Cowie J.M.G., Toporowski P. M. Association in the binary liquid system dimethyl sulphoxide – water. Can. J. Chem. 1961, Nov. Vol. 39. P. 2240-2243.
- 18 Lebel R.G., Goring Density D.A.I., Viscosity, Refractive Index, and hygroscopicity of Mixtures of Water and Dimethyl Sulfoxide. J. Chem. Eng. Data. 1962, Jan. Vol. 7. P. 100-101.
- 19 Roshkovskii G.V., Ovchinnikova R.A., Penkina N.V., Viscosity and density of the water dimethylsulfoxide. Zh. Prikl. Khim. 1982. Vol. 55, N 8. P. 1858-1860.
- 20 Markarian S.A., Asatryan A.M., Zatikyan A.L. Volumetric properties of aqueous solutions of diethylsulfoxide at temperatures 195.15K to 343K15. J. Chem. Thermodyn. 2005, Aug. Vol. 37. P. 768-777.
- 21 Kuvancheva A.M. The electrochemical processes of separation of magnesium from dimethylsulfoxide solutions: Dis. ... chemical candidate science: 02.00.05. Almaty, 2003. P. 41-45.
- 22 Kozlova N.B. Electrochemical dissolution of molybdenum, tungsten and their alloys in aqueous and aqueous-organic solutions of electrolytes: Dis. ... chemical candidate science. Almaty, 2003. P. 15.
- 23 Vas'ko A.T., Kovach S.K. Electrochemistry of Refractory Metals (Tekhnika, Kiev, 1983) [in Russian].

Резюме

А. Даулетбай, М. К. Наурызбаев, Л. К. Кудреева

(Казахский национальный университет им. аль-Фараби, факультет химии, Алматы, Казахстан)

ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МОЛИБДЕНА РАСТВОРОВ БЕЗВОДНОГО ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

Металлы, тяжело поддающиеся плавке при очень высокой температуре, имеющие при изгибе крепкое качество, в состав которых входит углерод, азот в настоящее время науке и технике очень актуальны.

Ключевые слова: металл, температура, свойства, состав, использование.

Summary

A. Dauletbai, M. K. Nauryzbayev, L. K. Kudreeva

(Al-Farabi Kazakh national university, faculty of chemistry, Almaty, Kazakhstan)

PROCESSES OF OXIDIZATION OF ELECTROCHEMICAL MOLYBDENUM OF SOLUTIONS OF WATERLESS DIMETILSULFIDOKSID

Metals heavily yielding to melting at a very high temperature having strong quality at a bend, a carbon enters in the complement of that, nitrogen presently very actual science and technique.

Keywords: metal, temperature, properties, composition, use.

Поступила 01.04.2014г.

Н. Д. УМРАЛИЕВА, А. А. МАТКАСЫМОВА, С. К. СУЛАЙМАНКУЛОВА

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

НАНОЧАСТИЦЫ ОЛОВА ИЗ ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМЫ

Аннотация. Исследовали метод получения наночастиц олова с использованием импульсной плазмы, создаваемой между двумя электродами, при энергии единичного импульса 0,05 Дж, силе тока 6 А, напряжении 220 В в ксилоле.

Ключевые слова: наночастицы, олово, ксилол, импульсная плазма.

Тирек сөздөр: нанобөлшектер, калай, ксилол, импульсты плазма.

Keywords: nanoparticles, tin, xylene, pulsed plasma.

Вопросы сохранения окружающей среды и забота о здоровье человека влияют на состав применяемых материалов и технологий в современной промышленности, исключающих применение свинца, что в свою очередь, увеличило спрос на олово [1]. Олово используется, в основном, как нетоксичное, коррозионно стойкое покрытие в чистом виде или в сплавах с другими металлами.

Олово существует в виде трех аллотропных модификаций – белого олова (β -Sn), серого олова (α -Sn) и γ -Sn. Обычное белое олово – серебристо-белый, блестящий, ковкий металл плотностью $7,3 \cdot 10^3$ кг/м³, специфической тетрагональной структурой и электронным s^2p^2 -состоянием – β -фазой. Ниже 18°C белое олово оказывается неустойчивым и может превращаться в серое олово, которое имеет кубическую решетку, электронное sp^3 -состояние – α -фазу и плотность $5,85 \cdot 10^3$ кг/м³. Фазовые переходы олова из белого в серое и обратно сопровождаются перестройкой электронной структуры и сильным (26,6%) объемным эффектом. При температуре 161°C олово переходит в третью (γ -Sn) ромбическую модификацию и становится очень хрупким [2].

Поскольку физические свойства тесно связаны с кристаллической решеткой, то структурное изменение наночастиц является ключевым фактором в модификации новых свойств материалов. Поэтому с ростом производства портативной бытовой электроники и развитием индустрии электромобилей большое внимание было обращено на использование литий-ионных батарей, имеющих большой потенциал, благодаря легкому весу и гибкости в проектировании. Олово оказалось в центре этих разработок [1].

Так, ученые [3] смогли получить новый тип наноматериалов, помогающий сохранить в литиевом аккумуляторе значительно больше энергии. Наноматериал состоит из крошечных нанокристаллов олова, встроенных в углеродную матрицу, для получения пористого токопроводящего материала электрода. Подобно губке, этот материал захватывает и удерживает ионы лития во время зарядки и выпускает их во время работы аккумулятора. Анод, сделанный из цельного куска олова, подобным эффектом не обладает. Японские ученые [4] также создали новый анодный материал для литиевых батарей на основе оксида олова SnO₂ и нанолитов графена (наноолово). «Изюминкой» этого материала является его нанопористая подвижная 3-D структура, которая значительно повышает его эффективность и препятствует разрушению электрода. Как видим, свойства наноматериалов обусловлены свойствами наночастиц, из которых они состоят.

В исследованиях [5] сообщается о быстром и легком получении наночастиц из массивного олова методом ультразвуковой дисперсии. Полученные наночастицы олова имеют сферическую форму (10,15) и размер в диапазоне 11,2-300 нм (рисунок 1). По данным рентгенограммы продукта, параметры пространственной ячейки наночастиц олова совпадают с таковыми для массивного олова ($a=5,8316$ Å и $c=0,5455$ Å), что указывает на схожесть кристаллической структуры.

Изучение сверхпроводящих свойств нанокристаллического олова, внедренного в пористые стекла со средним диаметром канала 7 нм, показало, что они в два раза выше таковых для массивного олова [6]. Полученные при $T=300^\circ\text{K}$ параметры тетрагональной решетки ($a=5,834 \pm 0,003$ Å, $c=3,182 \pm 0,002$ Å) хорошо согласуются с литературными данными [7] для массивного белого олова.

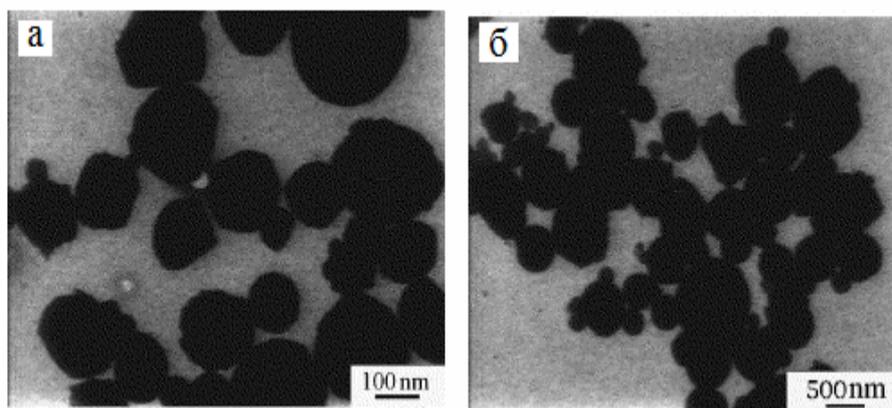


Рисунок 1 – Микроснимки наночастиц олова, синтезированных из массивного олова методом ультразвукового диспергирования [5]

В других исследованиях [8] сферические наночастицы олова со средним размером 19 нм получали при термическом окислении нанокompозита, состоящего из ядра β -олова, равного 11 нм и окруженного тонким 4 нм слоем аморфного диоксида олова, в анизоле, содержащем контролируемое количество воды. В работах [9] синтезированные нанокристаллы олова с полый и пористой структурой имели диаметр 24 нм и сохраняли тетрагональную сингонию. По мнению авторов, сочетание полый и пористой структур нанокристаллов олова повышает его электрохимическую активность.

Авторы [10] синтезировали большое количество наночастиц олова с узким распределением по размерам восстановлением солей олова модифицированными углеводородами. Средний размер наночастиц олова – 29,1 нм. Исследования показали, что наночастицы олова плавятся при более низкой температуре, чем объемное олово. Массивное олово плавится при 232°C, а наночастицы олова с диаметром 11,3 нм – при 177 °C. Расход энергии при этой температуре снижается, благодаря меньшему тепловому стрессу. Наночастицы олова могут быть использованы в чернилах для принтерной печати, что повышает проводимость чернил в 20 раз.

Надежным и доступным способом получения наноматериалов является наноструктурирование твердого тела с использованием энергии импульсной плазмы, создаваемой между двумя электродами, помещенными в жидкую среду [11]. Энергии единичного импульса (0,05 Дж) достаточно для того, чтобы превратить в пар и расплав любой тугоплавкий металл с формированием наночастиц, взаимодействующих с окружающим диэлектриком с образованием или без образования химических соединений в зависимости от сродства диспергируемого металла к компонентам окружения.

В результате диспергирования электродов из олова ($d = 6$ мм) чистотой 99,8 % с использованием энергии импульсной плазмы в ксилоле образовался черный осадок, который отделялся фильтрованием. Просушенный на воздухе осадок в виде дисперсного порошка подвергался рентгенофазовому анализу на рентгеновском аппарате Rigaku RINT-2500 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением ($\lambda=1,54187$ Å). Электронно-микроскопические исследования были проведены на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ПЭМ) марки JEOL-200FX.

Анализ дифрактограммы продукта диспергирования белого олова с использованием импульсной плазмы в ксилоле показал (рисунок 2) образование чистого металлического олова в тетрагональной модификации (β -Sn) (пространственная группа $14_1/\text{amd}$ (141)) с параметрами решетки: $a = 5,831$ Å, $c = 3,181$ Å (JCPDF файл № 86-2265, $a = 5,842$ Å, $c = 3,185$ Å). На ПЭМ снимке видны наночастицы олова с размерами 7-10 нм (рисунок 3а).

Наночастицы олова, полученные авторами [10], имеют такую же кристаллическую структуру (рисунок 3б), как и наночастицы олова из импульсной плазмы.

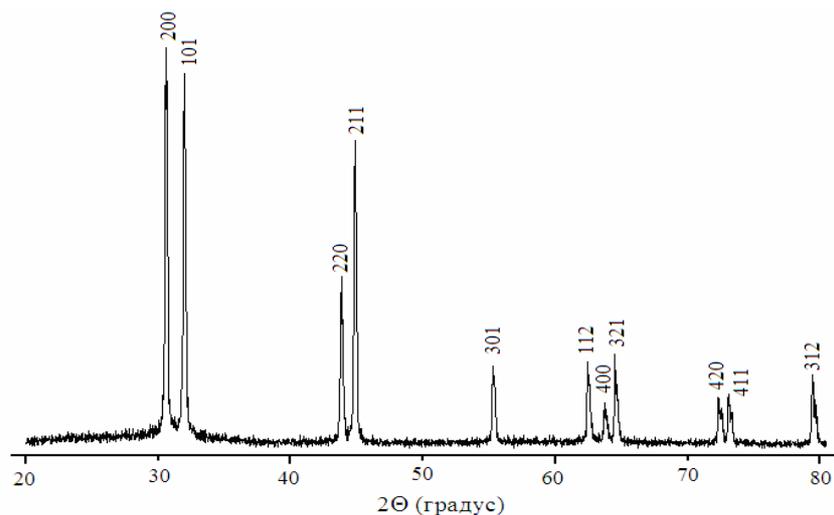


Рисунок 2 – Дифрактограмма продукта диспергирования олова в среде ксилола.

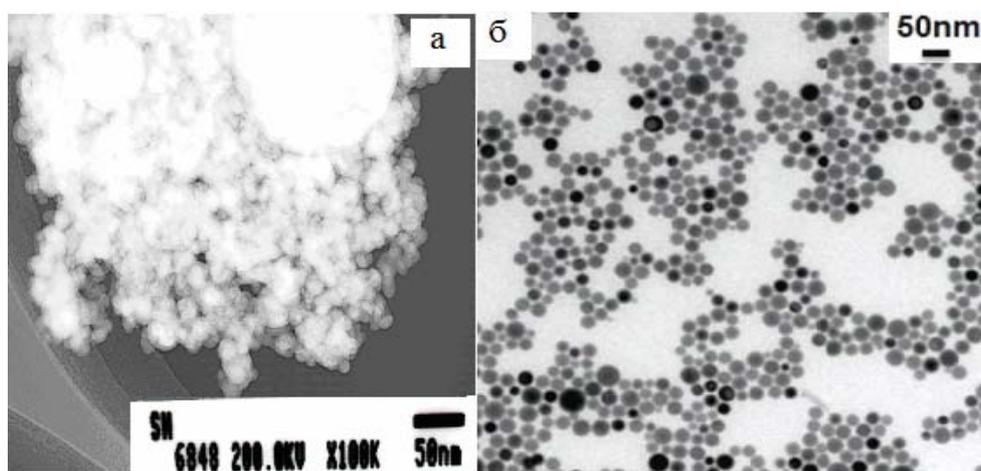


Рисунок 3 – ПЭМ снимки наночастиц олова: (а) – из импульсной плазмы, (б) – из литературных источников [10]

Таким образом, анализ дифрактограммы продукта диспергирования олова в импульсной плазме в среде ксилола показал образование чистых наночастиц металлического олова, кристаллизующихся в тетрагональной сингонии. Отсутствие карбидных наночастиц олова при диспергировании в ксилоле объясняется тем, что олово не взаимодействует с углеродом с образованием карбидов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Марченко Н.В., Алексеева Т.В. Применение олова – традиции и перспективы (обзор) // Материалы конференции «Modern problems and ways of their solution in science, transport, production and education», 2013. Russia, Krasnoyarsk.
- 2 Большаков К.А., Федоров П.И. Химия и технология малых металлов. – М.: Химия, 1984. – 138 с.
- 3 Kravchuk K., Protesescu L., Bodnarchuk M.I. et.al. Monodisperse and Inorganically Capped Sn and Sn/SnO₂ Nanocrystals for High-Performance Li-Ion Battery Anodes // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – Vol. 135, N 11. – P. 4199-4202.
- 4 Paek Seung-Min, Eun Joo Yoo, Itaru Honma Enhanced Cyclic Performance and Lithium Storage Capacity of SnO₂ / Graphene Nanoporous Electrodes with Three-Dimensionally Delaminated Flexible Structure // Energy Technology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). – 2009. – P. 72-75.
- 5 Zhiwei Li, Xiaojun Tao, Yaming Cheng et al. A facile way for preparing tin nanoparticles from bulk tin via ultrasound dispersion // Ultrasonics Sonochemistry. – 2007. – Vol. 14. – P. 89-92.
- 6 Шиков А.А., Землянов М.Г., Паршин П.П. и др. Сверхпроводящие свойства олова, внедренного в нанометровые поры стекла // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, № 12. – С. 2218-2223.
- 7 Rayne J.A., Chandrasekhar B.S. Elastic Constants of β -Tin from 4,2°K to 300°K // Phys. Rev. – 1961. – Vol. 122. – P. 1961-1962.

8 Nayral C., Viala F., Fau P. et al. Synthesis of tin and tin oxide nanoparticles of low size dispersity for application in gas sensing // *Chemistry*. – 2000. – Vol. 6(22). – P. 4082-4090.

9 Guangxiu Cao, Yaogang Li, Qinghong Zhang et al. Fabrication of Hollow Tetrapod-Like Tin Nanostructures and its Electrochemical Property // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 95, N 8. – P. 2478-2480.

10 Yun Hwan Jo, Inyu Jung, Chung Seok Choi et al. Synthesis and characterization of low temperature Sn nanoparticles for the fabrication of highly conductive ink // *Nanotechnology*. – 2011. – Vol. 22, N 22. – P. 225701.

11 Сулайманкулова С.К., Асанов У.А. Энергонасыщенные среды в плазме искрового разряда. – Бишкек: Кыргызпатент, 2002. – 264 с.

REFERENCES

1 Marchenko N.V., Alekseeva T.V. Application tin - traditions and perspectives (review). Proceedings of the conference Modern problems and ways of their solution in science, transport, production and education in 2013. Russia, Krasnoyarsk (in Russ.).

2 Bolshakov K.A., Fedorov P.I. Chemistry and Technology of small metals. Moscow: Chemistry, 1984. 138 p. (in Russ.).

3 Kravchik K., Protesescu L., Bodnarchuk M.I. et al. Monodisperse and Inorganically Capped Sn and Sn/SnO₂ Nanocrystals for High-Performance Li-Ion Battery Anodes. *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135, N 11. P. 4199-4202.

4 Paek Seung-Min, Eun Joo Yoo, Itaru Honma Enhanced Cyclic Performance and Lithium Storage Capacity of SnO₂ / Graphene Nanoporous Electrodes with Three-Dimensionally Delaminated Flexible Structure. *Energy Technology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*. 2009. P. 72-75.

5 Zhiwei Li, Xiaojun Tao, Yaming Cheng et al. A facile way for preparing tin nanoparticles from bulk tin via ultrasound dispersion. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2007. Vol. 14. P. 89-92.

6 Shikov A.A., Zemlyanov M.G., Parshin P.P. et al. Superconducting properties of tin embedded in nanoscale pores of the glass. *Solid State Physics*. 2012. T. 54, № 12. P. 2218-2223 (in Russ.).

7 Rayne J.A., Chandrasekhar B.S. Elastic Constants of β -Tin from 4,2°K to 300°K. *Phys. Rev.* 1961. Vol. 122. P.196-1962.

8 Nayral C., Viala F., Fau P. et al. Synthesis of tin and tin oxide nanoparticles of low size dispersity for application in gas sensing. *Chemistry*. 2000. Vol. 6(22). P. 4082-4090.

9 Guangxiu Cao, Yaogang Li, Qinghong Zhang et al. Fabrication of Hollow Tetrapod-Like Tin Nanostructures and its Electrochemical Property. *Journal of the American Ceramic Society*. 2012. Vol. 95, N 8. P. 2478-2480.

10 Yun Hwan Jo, Inyu Jung, Chung Seok Choi et al. Synthesis and characterization of low temperature Sn nanoparticles for the fabrication of highly conductive ink. *Nanotechnology*. 2011. Vol. 22, N 22. P. 225701.

11 Sulaymankulova S.K., Asanov U.A. Powersaturated environment spark plasma of the spark category. Bishkek. *Kyrgyzpatent*, 2002. 264 p. (in Russ.).

Резюме

Н. Д. Умралиева, А. А. Маткасымова, С. К. Сулайманкулова

(Кыргыз Республикасы ұлттық ғылым академиясы, Химия және химиялық технология институты, Бишкек, Қырғызстан)

ИМПУЛЬСТЫ ПЛАЗМАДАҒЫ ҚАЛАЙЫНЫҢ НАНОЧАСТИЦАЛАРЫ

Зертте – қалайының нано бөлүктөр ал-әдісін мен игерушілік, ара екі электродтің арасында жасайтын импульсты плазманың, 0,05 дж-нің бірен -саран импульсының қайратында, 6А тогының күшіне, 220В ара ксилол.

Тірек сөздер: нанобөлшектер, қалай, ксилол, импульсты плазма.

Summary

N. D. Umralieva, A. A. Matkasymova, S. K. Sulaymankulova

(Institute of Chemistry and Chemical Technology, Bishkek, Kyrgyzstan)

TIN NANOPARTICLES FROM THE PULSED PLASMA

Investigated a method for producing nanoparticles of tin using the pulsed plasma created between two electrodes, the single pulse energy of - 0.05 J, amperage - 6A, voltage - 220V in xylene.

Keywords: nanoparticles, tin, xylene, pulsed plasma.

Поступила 01.04.2014г.

К. А. ДЖУСУПОВА

(Таласский государственный университет, Талас, Кыргызстан)

РЕАКЦИЯ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ЦИСТЕИНА АЛКИЛЬНЫМИ (C₆H₁₃– C₉H₁₉) СПИРТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА

Аннотация. Проведены реакции переэтерификацией низших хлоргидратов эфиров цистеина алкильными (C₆H₁₃– C₉H₁₉) спиртами в присутствии хлористого водорода, которые позволили значительно сократить время синтеза и увеличить выхода целевых продуктов.

Ключевые слова: реакция переэтерификации, сложные эфиры, синтез, продукты выхода.

Тирек сөздөр: переэтерификация реакциясы, күрдөлү эфирлер, синтез, шыгу өнүмү (соңгы өнүм).

Keywords: transesterification reaction, esters, synthesis, products exit.

Известно, что прямой метод синтеза эфиров аминокислот с высшими спиртами требует длительного времени реакции и выход конечных эфиров, как правило, низкий [1, 2].

Учитывая трудности синтеза высших эфиров цистеина, был разработан способ их получения в присутствии хлористого водорода в более мягких условиях, а именно: переэтерификацией низших хлоргидратов эфиров алкильными (C₆H₁₃– C₉H₁₉) спиртами в присутствии хлористого водорода при кипячении. Метод не требует больших затрат времени и приводит к увеличению выхода (87-80%) (таблица) соответствующего эфира по сравнению с общеизвестным способом (76-73%) [3, 4].

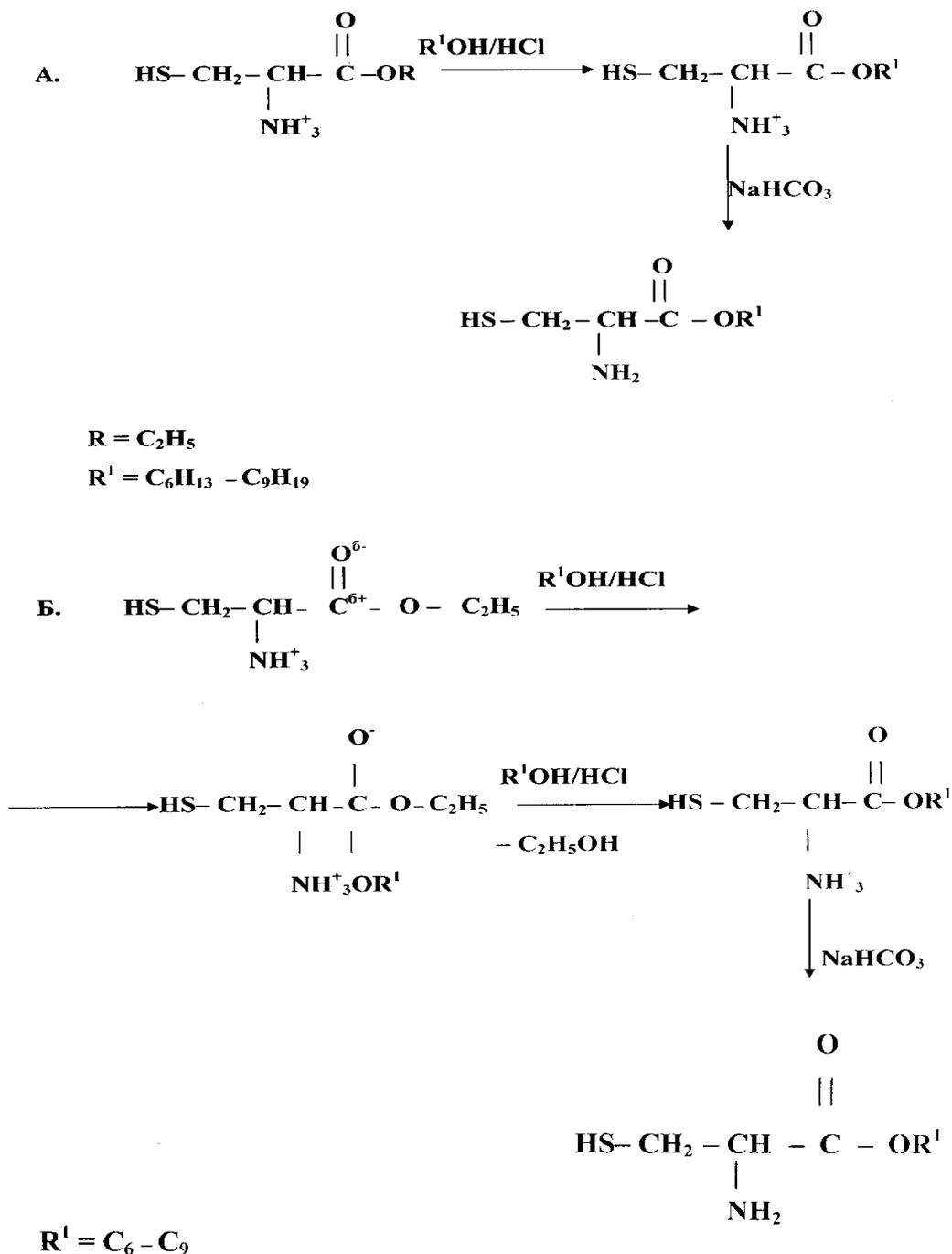
Условия синтеза и выход высших (C₆-C₉) эфиров алкильными спиртами (C₆H₁₃– C₉H₁₉)
в присутствии хлористого водорода $\text{HS-CH}_2\text{-CH-COOR}^1$
|
NH₂

R ¹	R	Температура реакции, °C	Время, ч	Выход, %	Соединение
C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	155	2,0	87	C ₉ H ₁₉ NO ₂ S
C ₇ H ₁₅	C ₂ H ₅	176	2,5	85	C ₁₀ H ₂₁ NO ₂ S
C ₈ H ₁₇	C ₂ H ₅	195	2,8	83	C ₁₁ H ₂₃ NO ₂ S
C ₉ H ₁₉	C ₂ H ₅	215	3,0	80	C ₁₂ H ₂₅ NO ₂ S

В реакции переэтерификации спирт выступает в роли нуклеофила. Как видно из экспериментальных работ при взаимодействии цистеина с гептиловым спиртом в присутствии хлористого водорода, при кипячении в течение 3,40 часов выход гептилового эфира цистеина составляет 75 %. Тогда как при переэтерификации гидрохлорида этилового эфира гептиловыми C₇H₁₅ спиртами в течение 2,5 ч выход продукта 85 % (таблица, схема).

Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что реакция переэтерификации из низших сложных эфиров алкильными спиртами (C₆H₁₃–C₉H₁₉) в присутствии хлористого водорода одних и тех же условиях синтеза приводит к сокращению продолжительности синтеза и увеличению выхода целевого продукта (80-87%) (таблица, схема).

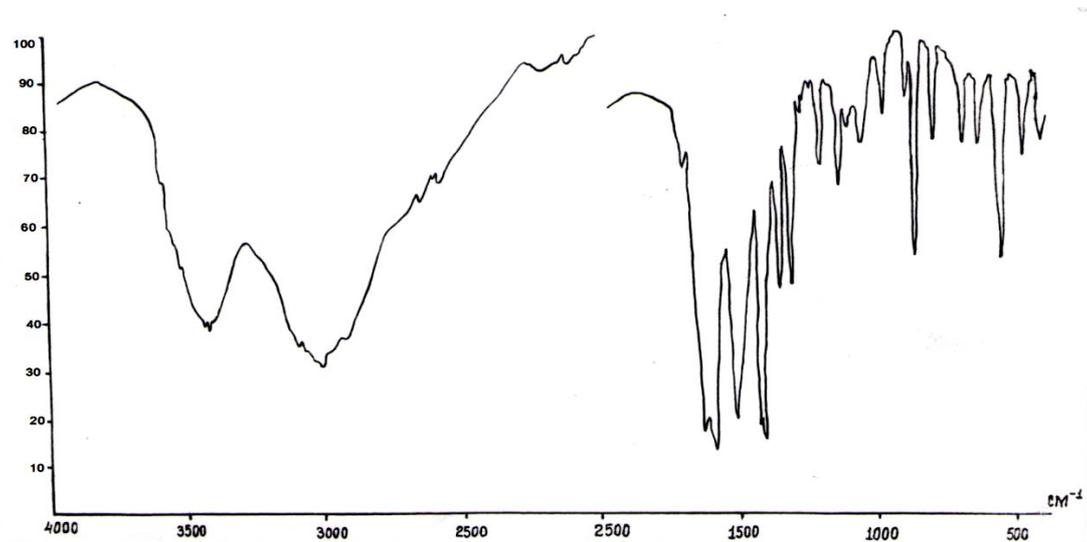
В результате из экспериментальных данных установлено, что при взаимодействии L-цистеина с гептиловым спиртом в присутствии хлористого водорода и при кипячении в течение 3, 40 час, выход гептилового эфира цистеина составляет 75 %. В то же время переэтерификация гидрохлорида этилового эфира цистеина идет всего 2,50 часа, а выход эфира повышается на 79-80% (таблица, схема, А и Б).



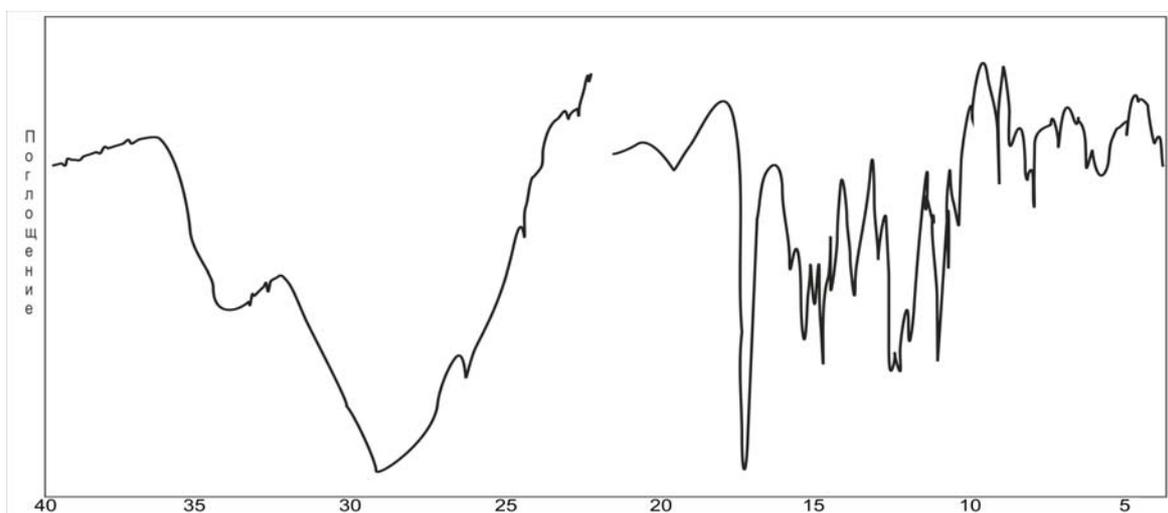
Схема

Механизм реакции переэтерификации включает присоединение алкильными спиртами ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{--C}_9\text{H}_{19}$) в присутствии хлористого водорода высшего спирта ($\text{C}_6\text{--C}_9$) по карбонильной группе сложного эфира (см. схему) путем образования промежуточного соединения (II) и элиминирования наиболее легко уходящей группы (в нашем эксперименте $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$).

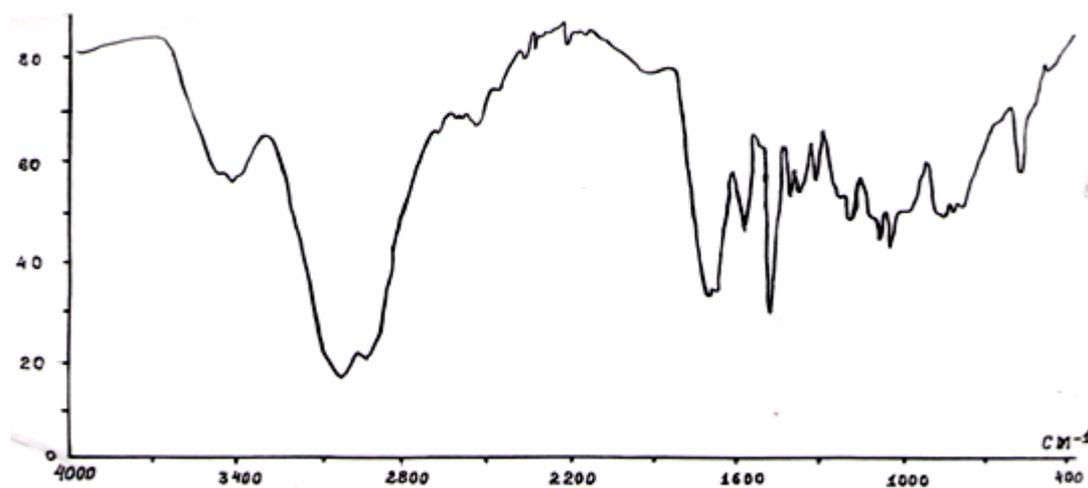
Исследуя реакции этерификации аминокислот алкильными спиртами ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{--C}_9\text{H}_{19}$) в присутствии хлористого водорода установили, что лимитирующей стадией процесса является образование хлоргидрата аминокислоты. Предложено поэтому получать хлоргидраты сложных эфиров аминокислот взаимодействием хлоргидраты этилового эфиров аминокислот ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{--C}_9\text{H}_{19}$) алкильными спиртами.



a



б



в

ИК-спектры соединений: *a* – L-цистеин, *б* – октилгидрохлорид цистеинат, *в* – октилцистеинат

Исследования для проведения реакции вместо аминокислот их хлоридов позволило значительно сократить время синтеза, уменьшить расход спирта, а главное увеличить выход целевых продуктов.

В ИК-спектре цистеина HS-группа дает слабая полоса в области 2590-2680 cm^{-1} . Спектры гидрохлоридов эфиров цистеина имеют аналогичный характер полос поглощения, но отличаются от спектра исходной кислоты.

Полоса в области 1640 cm^{-1} отвечает неионизированным COOH группам. В спектрах исследуемых эфиров цистеина исчезновение полосы в области 1640 cm^{-1} и появление сильной полосы в области 1730-1750 cm^{-1} отвечает сложно-эфирной группам.

С увеличением количества CH_2 групп в алифатическом радикале полоса поглощения отклоняется в сторону больших волновых чисел на 5-10 cm^{-1} . Аминогруппа в свободном виде проявляются в областях 2900 и 3000 cm^{-1} , а в виде гидрохлоридов появляется широкая неразрывная полоса в области 2800-3010 cm^{-1} . В спектрах всех анализируемых соединений – эфиров наблюдаются полосы поглощения C-O-, которые проявляются в двух областях 1170-1200 cm^{-1} относятся к связи C-O- у карбонильной группы, а вторую полосу при 1000-1050 cm^{-1} к связи C-O спиртового остатка (см. рисунок) [5].

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Gurtius T., Goebel F. Uber Glukoll?ther // J. Prakt. Chem. (2). – 1888. – Vol. 37. – S. 151-181.
- 2 Ингольд К. Теоретические основы органической химии [Текст]. – М.: Мир, 1973. – 340 с.
- 3 Джусупова К.А., Бакасова З.Б. Синтез эфиров метионина // Проблемы и перспективы развития химии и химической технологии в Кыргызстане. – Бишкек: Илим, 2001. – С. 125-129.
- 4 Лиманов В.Е., Свитова И.Р., Купченко Т.Б. Синтез и бактерицидная активность хлоридов высших сложных эфиров аминокислот // Хим. фарм. журн. 1984. № 10. С. 1214.
- 5 Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971. – С. 42.

REFERENCES

- 1 Gurtius T., Goebel F. Uber Glukoll?ther. J. Prakt. Chem. (2). 1888. Vol. 37. S. 151-181.
- 2 Ingold K. Theoretical foundations of organic chemistry. Moscow: Mir, 1973. 340 p. (in Russ.).
- 3 Dzhusupova K.A., Bakasova Z.B. Problems and prospects of Chemistry and Chemical Technologies in Kyrgyzstan. Bishkek: Ilim, 2001. P. 125-129. (in Russ).
- 4 Limanov V.E., Svitova I.R., Kupchenok T.B. Synthesis and bactericidal activity of hydrochlorides higher amino acid esters. Russian Pharmaceutical Chemistry Journal. 1984. № 10. P. 1214 (in Russ).
- 5 Kazitsina L.A., Kupletskaia N.B. Application of UV-, IR- and NMR-spectroscopy in organic chemistry. Moscow, 1971. P. 42.

Резюме

К. А. Жусупова

(Талас мемлекеттік университети, Талас, Қырғызстан)

ХЛОРЛЫ СУТЕК ҚОСЫЛЫСЫНДА ЦИСТЕИНТТІҢ АЛКИЛЬДІ СПИРТТЕРМЕН (C_6H_{13} – C_9H_{19}) ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯЛЫҚ РЕАКЦИЯСЫ

Бұл зерттеуде төменгі хлорлы сутек эфирін қолдану нәтижесінде цистеиннің алкильді спирттермен (C_6H_{13} – C_9H_{19}) переэтерификация реакциясы жүргізілуі мақсатты өнім синтезделу уақытын айтарлықтай қысқартып, өнім көлемін жоғарылатты.

Тірек сөздер: переэтерификация реакциясы, күрделі эфирлер, синтез, шығу өнімі (соңғы өнім).

Summary

K. A. Dzhusupova

(Talas state university, Talas, Kyrgyzstan)

CYSTEINE TRANSESTERIFICATION REACTION WITH OF ALKYL ALCOHOL IN THE PRESENCE OF HYDROGEN CHLORIDE

The reactions transesterifying lower esters hydrochlorides cysteine alkylmyi alcohols in the presence of hydrogen chloride, which greatly reduced the synthesis and increase the yield of the desired products.

Keywords: transesterification reaction, esters, synthesis, products exit.

Поступила 01.04.2014г.

Э. Т. МУРЗАБЕКОВА

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

ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ДЛЯ НАНОСТРУКТУР КАДМИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНЕРГИИ ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМЫ В ЖИДКОСТИ

Аннотация. В микроэмульсии (вода-толуол), на межфазной поверхности, с использованием энергии импульсной плазмы получены наноструктуры кадмия. Наноструктуры кадмия получены в среде чистого толуола и в дистиллированной воде. Для полученных образцов проведен рентгенофазовый анализ и рассчитан размер частиц по полуширине дифракционных линий.

Ключевые слова: наночастицы и наноструктуры, микроэмульсия, рентгенофазовый анализ.

Тирек сөздөр: нанобөлшектер және нанокұрылымдар, микроэмульсия, рентгенофазалык анализ.

Keywords: nanoparticles and nanostructures, microemulsion, X-ray analysis.

Введение. В последнее время в направлении нанотехнологии большой практический интерес представляют стабилизация изолированных наночастиц и самоорганизация их в более сложные наноструктуры. Известно, немало данных посвященных синтезу и исследованию органических и неорганических нанослоев, нанопроводов, нанодисков и т.д.

Области применения таких материалов огромны: твердые смазки, химические сенсоры, транспортировка лекарств, катализаторы и т.д.

Наноматериалы, полученные на основе металлического кадмия малоизучены, в основном работы посвящены получению и исследованию наностержней, нанотрубок халькогенидов кадмия. В работе [1] были синтезированы нанослои кадмия с гексагональной сингонией, термическим разложением порошка CdS.

По литературным данным различные одномерные наноструктуры CdO как нанопроволоки, наноиглы, наноленты и наностержни были синтезированы твердотельной трансформацией металл – органических рамакх, паро-фазовым транспортом, с помощью темплантного метода и методом термического расщепления [1].

Нанопроводы гидроксида кадмия как темплантные соединения были трансформированы в полупроводниковые наноматериалы [2] оксида кадмия прокаливанием при 350С на воздухе в течение 3 ч.

Все известные технологии получения наноструктур кадмия наряду со своими достоинствами имеют и ряд определенных недостатков, в связи с этим поиск перспективных методов получения является актуальным.

В последнее время очень интересным являются закономерности формирования наноразмерных объектов на границе двух фаз, которые открывают возможности создания принципиально нового поколения наноустройств, многоуровневая архитектура которых базируется именно на присущем наночастицам уникальном свойстве самопроизвольно объединяться в упорядоченные ансамбли, как в объеме дисперсии, так и на межфазных поверхностях [3].

Для получения наночастиц металлов и их соединений используют мицеллы, эмульсии и дендримеры, которые можно рассматривать как своеобразные нанореакторы, позволяющие синтезировать частицы определенных размеров.

Микроэмульсии типа «вода в масле» (или обратные мицеллы) в последнее время привлекают все большее внимание, как нанореакторы для получения наночастиц. Высокодисперсные капли воды представляют собой идеальные нанореакторы для получения микрочастиц, а размер капель является естественным ограничителем размеров выращиваемых наночастиц [4].

Свойства микроэмульсий во многом определяются размером и формой частиц дисперсной фазы, а также реологическими свойствами межфазных адсорбционных слоев, образованных поверхностно-активными веществами. Поскольку микроэмульсии обладают большой подвижностью

и большой поверхностью раздела между фазами, они могут служить универсальной средой для проведения многих химических синтезов, в том числе и для получения твердых наночастиц.

Экспериментальная часть

Для получения наноструктур нами предложена импульсная плазма в жидкости (ИПЖ) и микроэмульсия, которая создается с помощью высокоскоростной магнитной мешалки (рисунок 1). Наночастицы формируются из пара или расплава, возникающих в результате воздействия единичного импульса при давлениях 3-10 кбар и температурах) – 10^4 - 10^5 К. Далее протекает самосборка наночастиц на межфазной поверхности между двумя несмешивающимися жидкостями за счет энергии поверхностного натяжения. Получение самоорганизованных наноструктур, с использованием импульсной плазмы [5] имеет свои преимущества: возможность регулирования энергии единичного импульса позволяет увеличить долю частиц с наноразмерами, а применение в качестве реакционной среды - диэлектриков способствует стабилизации формирующихся наночастиц компонентами среды.

Для наноструктурирования на межфазных областях в качестве электродов был взят металлический кадмий 98,90 % чистоты. Наноструктурирование кадмия проводилось в водно-толуольной микроэмульсии, с использованием высокоскоростной магнитной мешалки, в результате чего были получены две фракции – тяжелая (осадок) и легкая (всплывшая на поверхность эмульсии). В полученных образцах легкая фракция аккуратно отделялась от поверхности эмульсии, а осадок отфильтровывали и хорошо просушивали.

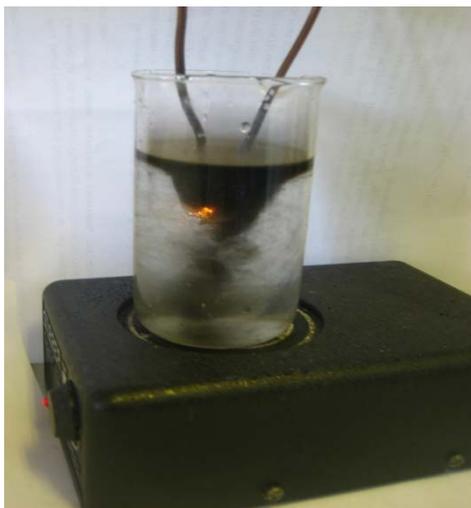


Рисунок 1 – Процесс диспергирования металла в микроэмульсии, с использованием энергии ИПЖ

Полученные в микроэмульсии дисперсные порошки подвергали анализу на рентгеновском аппарате Rigaku Geigerflex X-Ray Diffraktometer с Cu K_α -излучением. Дифрактограмма осадка, продукта диспергирования кадмия содержала рефлексы (002), (100), (101), (102), (103) и (112) (рисунок 2), относящиеся к металлическому кадмию. Кристаллическая решетка кадмия гексагональная, с параметрами $a_{\text{лит.}}=2,9793 \text{ \AA}$, $c_{\text{лит.}}=5,6181 \text{ \AA}$. Экспериментальные параметры кристаллической решетки частиц кадмия, выпавших в осадок эмульсии (вода-толуол): $a_{\text{эксп.}}=3,176757 \text{ \AA}$, $c_{\text{эксп.}}=5,46586 \text{ \AA}$. Были также обнаружены дифракционные линии оксида кадмия CdO с рефлексами (220) (311) кубической кристаллической решеткой с параметром $a_{\text{эксп.}}=4,73477 \text{ \AA}$, ($a_{\text{лит.}}=5,273 \text{ \AA}$). Определены дифракционные линии CdCO_3 с рефлексами (012), (104), (202), (024), (115), (102) имеющую тригональную кристаллическую решетку с параметрами $a_{\text{эксп.}}=4,76469 \text{ \AA}$ и $c_{\text{эксп.}}=13,84346 \text{ \AA}$, ($a_{\text{лит.}}=4,930 \text{ \AA}$, $c_{\text{лит.}}=16,27 \text{ \AA}$), а кристаллическая решетка Cd(OH)_2 гексагональная с рефлексами (001), (100), (102), и (110), где $a_{\text{эксп.}}=3,51904 \text{ \AA}$, $c_{\text{эксп.}}=5,18070 \text{ \AA}$ ($a_{\text{лит.}}=3,496 \text{ \AA}$, $c_{\text{лит.}}=4,702 \text{ \AA}$). По полуширине выявленных рефлексов, с использованием формулы Шеррера, для каждой фазы рассчитаны размеры частиц: $D(\text{Cd}) = 15.7 \text{ нм}$; $D(\text{CdO}) = 17 \text{ нм}$; $D(\text{CdCO}_3) = 17,64 \text{ нм}$; $D(\text{Cd(OH)}_2) = 16 \text{ нм}$.

Рисунок 2 – Дифрактограмма наночастиц кадмия, выпавших в осадок, в системе (вода-толуол)

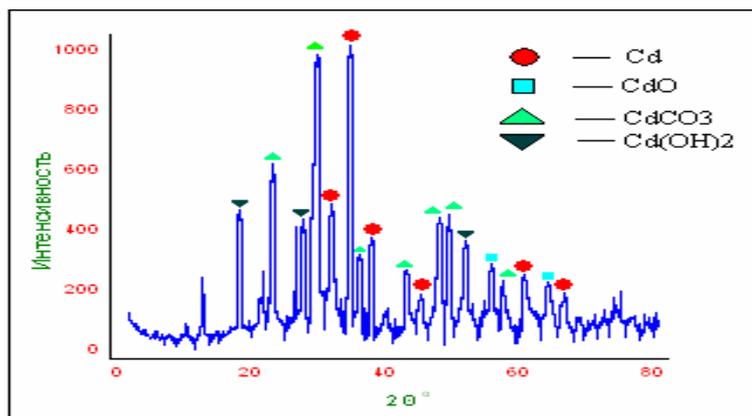


Рисунок 3 – Дифрактограмма наночастиц кадмия, всплывшего на поверхность эмульсии (вода-толуол)

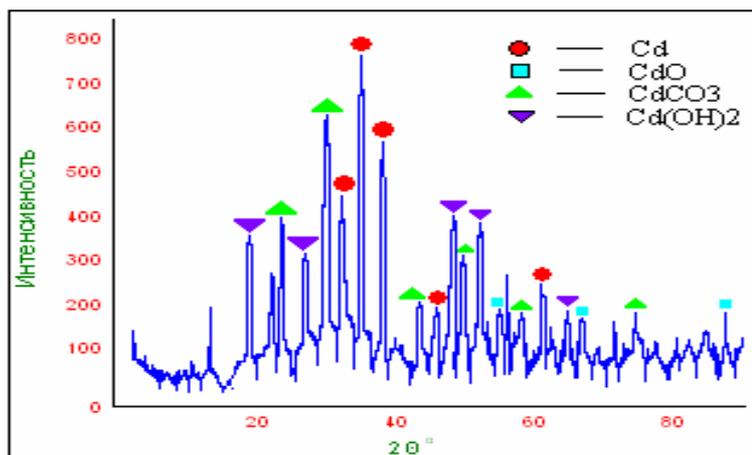


Рисунок 4 – Дифрактограмма наночастиц кадмия, полученного в воде

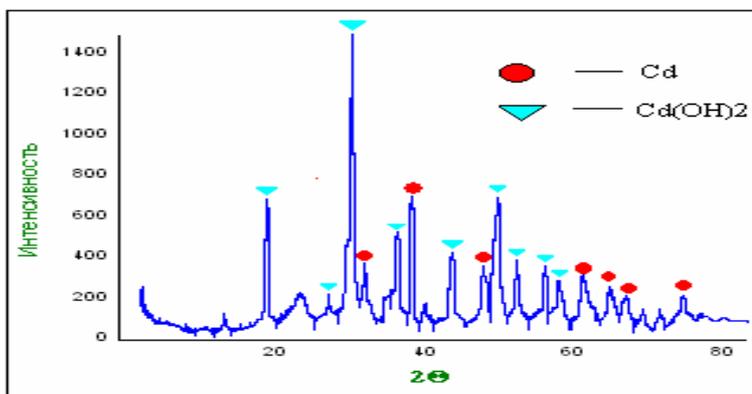
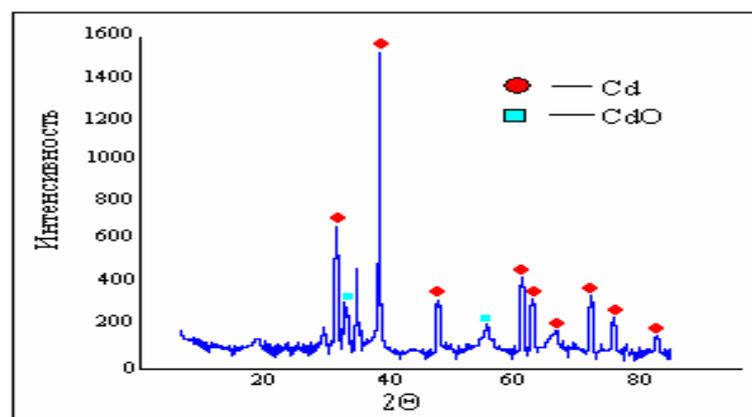


Рисунок 5 – Дифрактограмма образца наночастиц кадмия, полученных в чистом толуоле



Для легкой фракции образца кадмия выявлены такие же рефлексы что и для тяжелой фракции, но здесь дифракционные линии менее выражены.

Параметры кристаллической решетки легкой фракции, для металлического кадмия равна $a_{\text{эксп}}=2,89963 \text{ \AA}$, $c_{\text{эксп}}=5,65593 \text{ \AA}$. Кристаллическая решетка CdO кубическая с параметром $a_{\text{эксп}}=4,5786 \text{ \AA}$. Карбонат кадмия CdCO_3 имеет тригональную кристаллическую решетку с параметрами $a_{\text{эксп}}=4,08286 \text{ \AA}$, $c_{\text{эксп}}=16,7953 \text{ \AA}$. Параметры кристаллической решетки $\text{Cd}(\text{OH})_2$ $a_{\text{эксп}}=3,74282 \text{ \AA}$, $c_{\text{эксп}}=4,71737 \text{ \AA}$ ($a_{\text{лит.}}=3,496 \text{ \AA}$, $c_{\text{лит.}}=4,702 \text{ \AA}$) с гексагональной структурой. Размер частиц составил: $D(\text{Cd}) = 19,64 \text{ нм}$; $D(\text{CdO}) = 22,3 \text{ нм}$; $D(\text{CdCO}_3) = 21,5 \text{ нм}$; $D(\text{Cd}(\text{OH})_2) = 16,3 \text{ нм}$.

Обработка дифрактограмм наночастиц кадмия синтезированных в воде показывают, что частицы кадмия имеют гексагональную кристаллическую решетку с параметрами кристаллических решеток: $a_{\text{эксп}}=3,01199 \text{ \AA}$, $c_{\text{эксп}}=5,73735 \text{ \AA}$. Кристаллическая решетка наноструктур $\text{Cd}(\text{OH})_2$ моноклинная с параметрами $a_{\text{эксп}}=5,93525 \text{ \AA}$, $b_{\text{эксп}}=10,38348 \text{ \AA}$, $c_{\text{эксп}}=3,51046 \text{ \AA}$, а литературные данные $\gamma\text{Cd}(\text{OH})_2$ $a_{\text{лит.}}=5,63 \text{ \AA}$, $b_{\text{лит.}}=10,18 \text{ \AA}$, $c_{\text{лит.}}=3,40 \text{ \AA}$. Размер частиц которых составил: $D(\text{Cd}) = 15,14 \text{ нм}$; $D(\text{Cd}(\text{OH})_2) = 18,25 \text{ нм}$.

Обработка дифрактограмм наночастиц кадмия синтезированных в чистом толуоле показывают, что частицы кадмия имеют гексагональную кристаллическую решетку с параметрами $a_{\text{эксп}}=2,9927 \text{ \AA}$, $c_{\text{эксп}}=1,6352 \text{ \AA}$, где литературные данные $a_{\text{лит.}}=2,9793 \text{ \AA}$, $c_{\text{лит.}}=5,6181 \text{ \AA}$. Кристаллическая решетка CdO кубическая, параметр $a_{\text{эксп}}=4,7273 \text{ \AA}$. Размер частиц составляет: $D(\text{Cd}) = 20,8 \text{ нм}$; $D(\text{CdO}) = 12 \text{ нм}$.

Заключение. Впервые были проведены работы по диспергированию металлического кадмия, с использованием энергии ИПЖ в среде толуола, в воде и в микроэмульсии (вода-толуол), где использована суммарная энергия ИПЖ и энергия поверхностных натяжений на межфазной поверхности. Изучен фазовый состав полученных соединений и определен их размер. Из выше приведенных экспериментальных данных наблюдается изменения в параметрах кристаллических решеток синтезированных соединений. Для продуктов, полученных в микроэмульсии размер частиц металлического кадмия, оксида кадмия, карбоната кадмия и гидроксида кадмия намного меньше по сравнению с размерами частиц, полученных в чистом толуоле, с использованием энергии ИПЖ. Таким образом, при диспергировании кадмия в микроэмульсии под воздействием суммарной энергии импульсной плазмы и энергии поверхностных натяжений происходит существенное уменьшение размера частиц.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 J.Zhao, Ch.Ye et.al. Synthesis of single crystalline cadmium nanosheets by a thermal decomposition method // Journal of Crystal Growth 277 (2005) 445-449.
- 2 Mingfu Ye, Haizeng Zhong et al. // Ultralong Cadmium hydroxide nanowires: Synthesis, characterization, and transformation into CdO Nanostrands // Langmuir, 2007, 23 (17), pp 9064-9068.
- 3 Ролдугин В. И. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях. // Успехи химии 72 (2) 2004. – С. 129.
- 4 Сергеев Г.Б. Нанохимия / Учебное пособие. – М.: Книжный дом, 2009. – С. 28-34.
- 5 Сулайманкулова С.К., Асанов У.А. Энергонасыщенные среды в плазме искрового разряда. Кыргызпатент. – Бишкек, 2002. – 264 с.

REFERENCES

- 1 J.Zhao, Ch.Ye et.al \Synthesis of single crystalline cadmium nanosheets by a thermal decomposition method // Journal of Crystal Growth 277 (2005) 445-449.
- 2 Mingfu Ye, Haizeng Zhong et al. //Ultralong Cadmium hydroxide nanowires: Synthesis, characterization, and transformation into CdO Nanostrands // Langmuir, 2007, 23 (17), pp 9064-9068.
- 3 Roldugin V.I. Self-organization of nanoparticles at interfaces / Russian Chemical Reviews 72 (2) 2004. –p. 129. (in Russ.)
- 4 Sergeyev G.B. Nanochemistry / Textbook. –M.: Knizhnyy dom, 2009, p. 28-34. (in Russ.)
- 5 Sulaimankulova S.K., Asanov U.A. Power-intensive environments in the plasma spark. Kyrgyzpatent. Bishkek, 2002. 264 p. (in Russ.)

Резюме

Э. Т. Мурзабекова

(Кыргыз Республикасы ұлттық ғылым академиясы,
Химия және химиялық технология институты, Бішкек, Қырғызстан)

**ФАЗАЛЫҚ АНАЛИЗ ЖӘНЕ БӨЛШЕКТІҢ ӨЛШЕМІНІҢ ҰЙҒАРЫМІ ФАЗААРАЛЫҚ БЕТТЕ АЛҒАН
КАДМИНЫҢ НАНОҚҰРЫЛЫМДАРЫ ҮШІН, МЕН ИГЕРУШІЛІК ИМПУЛЬСТЫ
ПЛАЗМАНЫҢ ҚАЙРАТЫНЫҢ СҰЙЫҚТЫҚТА**

Ара микроэмульсии(су-толуол), фазааралық бетте, мен қолданыс импульсивті плазманың қайратының кадминнің нанокұрылымдары ал. Кадминнің нанокұрылымдары арада қоршаған дистирленген суда ортада таза толуол алады. Ал қалыптар үшін рентгенофазалық анализ еңсеріледі және бөлшектің өлшемі бас дифракция сызықтың күтеді.

Тірек сөздер: нанобөлшектер және нанокұрылымдар, микроэмульсия, рентгенофазалық анализ.

Summary

E. T. Murzabekova

(Institute of Chemistry and chemical technology,
National academy of sciences of Kyrgyz Republic, Bishkek, Kyrgyzstan)

**PHASE ANALYSIS AND DETERMINING SIZE OF PARTICLES
FOR THE NANOSTRUCTURES OF CADMIUM, GOT ON AT THE INTERFACE,
WITH THE USE OF ENERGY OF IMPULSIVE PLASMA IN A LIQUID**

In a microemulsion(water-toluene), on a interface, with the use of energy of impulsive plasma the nanostructures of cadmium are got. The Nanostructures of cadmium are got in the environment of clean toluene and in the distilled water. For the got standards a X-ray analysis is conducted and the size of particles is expected on the semiwidth of diffraction lines.

Keywords: nanoparticles and nanostructures, microemulsion, X-ray analysis.

Поступила 01.04.2014г.

МАЗМҰНЫ

<i>Нуркенов О.А., Фазылов С.Д., Сатпаева Ж.Б., Тұрдыбеков К.М., Молдахметов М.З., Шульгау З.Т., Салкеева Л.К., Талитов С.А.</i> N-морфолинилсірке қышқыл гидразидінің дикарбонильді қосылыстарымен конденсациясы.....	3
<i>Дергачева М.Б., Леонтьева К.А., Оразов К.А., Хусурова Г.М. Комашко Л.В.</i> CdS коллоидты ерітінділерінің түзілуі.....	9
<i>Стацюк В.Н., Султанбек У., Айт С., Фогель Л.А.</i> Мырыш фосфонаттары мен натрий лигносульфонатының болаттың коррозиялық процесстеріне өзара әсері.....	13
<i>Закарин Н.А., Барлықбеков Е. Д., Волкова Л.Д., Жумадуллаев Д. А.</i> ВГ крекингіндегі титанмен пилларирленген табиғи монмориллониттер.....	17
<i>Түкібаева А.С., Баешов Ә., Жылысбаева А.Н., Камалова Н.У.</i> Фосфордың күкірт қышқылды ерітінділерде электрохимиялық тотығуы.....	21
<i>Чопабаева Н.Н., Мұқанов Қ.Н., Қамат Л.</i> Гидролиздік лигнин және оның түрлендірілген қосылыстарының құрылысын зерттеу.....	26
<i>Туртубаева М.О., Қасенов Б.Қ., Әмірханова Ш.К., Николов Р.Н., Қасенова Ш.Б., Сағынтаева Ж.И.</i> LaMg ₂ CoMnO ₆ және LaCa ₂ CoMnO ₆ кобальт-манганиттердің рентгенографиялық және спектроскопиялық қасиеттері.....	31
<i>Қасенов Б.Қ., Тоқсанбаев Д.О., Қасенова Ш.Б., Қуанышбеков Е.Е., Исабаева М.А.</i> NdNa ₃ Me ₃ ^{II} CrMnO ₉ (Me ₃ ^{II} – Sr, Ba) хромит-манганиттердің синтезі және рентгенографиялық зерттеулері.....	35
<i>Абдул-Хамид Р.А., Әбілов Ж.Ә., Сұлтанова Н.А., Үмбетова А.К., Әбдіқұлова К.Т., Ықласова А.Ш.</i> <i>Catpborosma lessingii</i> эфир майларының құрамдастарын зерттеу.....	38
<i>Меңдалиева Д.К., Якупова Д.Б., Қунашева З.Х., Мизанова И.В.</i> Резервуарлы мұнай қалдықтарын өндеу тәсілдеріне байланысты сапалық және сандық құрамдарының әсері.....	45
<i>Рафикова Х.С., Зазыбин А.Г., Ю В.К.</i> Имидазолий негізіндегі иондық сұйықтықтың бидентантық фосфор лигандының синтезі.....	51
<i>Мәсенова А.Т., Сасықова Л.Р., Башева Ж.Т., Гилмундинов Ш.А., Рахметова К.С.</i> Каналдың көрезді құрылымды металды блокты катализаторлардағы биоэтанол дегидратациясы.....	54
<i>Аппазов Н.О., Ақылбеков Н.И.</i> Аса жоғары жиілікті сәулелендіру жағдайында этилацетатты синтездеу.....	57
<i>Матаев М.М., Кәдірхан О.</i> Висмуттың күрделі манганиттерінің рентгенографиясы.....	62
<i>Пірәлиев Қ.Ж., Ысқақова Т.Қ., Малмакова А.Е.</i> 3-(3-изопропоксипропил)-7-гетероциклалалкил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ондароксимдерінің қасиеттері.....	67
<i>Шаймерденова Г.С., Байсалова А.Д., Зейдуллаева Д.Д.</i> Қозғалмалы және қозғалмайтын адсорбенттердің қабатындағы түйіршіктерді үздіксіз салмақты өткізу.....	72
<i>Дәулетбай А., Наурызбаев М.Қ., Құдреева Л.Қ.</i> Сусыз диметилсульфоксид ерітінділерінде молибденнің электрохимиялық тотықсыздану үрдістері.....	76
<i>Умралиева Н.Д., Матқасымов А.А., Сулайманқұлова С.К.</i> Импульсты плазмадағы қалайының наночастицалары.....	81
<i>Джусупова К.А.</i> Хлорлы сутек қосылысында цистеинттің алкильді спирттермен (C ₆ H ₁₃ – C ₉ H ₁₉) перэтерификациялық реакциясы.....	85
<i>Мурзабекова Э.Т.</i> Фазалық анализ және бөлшектің өлшемінің ұйғарымы фазааралық бетте алған кадминнің нанокұрылымдары үшін, мен игерушілік импульсты плазманың қайратының сұйықтықта.....	89

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Нуркенов О.А., Фазылов С.Д., Сатпаева Ж.Б., Турдыбеков К.М., Мулдахметов М.З., Шульгау З.Т., Салькеева Л.К., Талипов С.А.</i> Конденсация гидразидов N-морфолинилуксусной кислоты с дикарбонильными соединениями.....	3
<i>Дергачева М.Б., Леонтьева К.А., Уразов К.А., Хусурова Г.М. Комашко Л.В.</i> Образование коллоидных растворов CdS.....	9
<i>Стацюк В.Н., Султанбек У., Айт С., Фогель Л.А.</i> Взаимное влияние фосфонатов цинка и лигносульфоната натрия на коррозионные процессы стали.....	13
<i>Закарина Н. А., Барлыкбеков Е. Д., Волкова Л. Д., Жумадуллаев Д.А.</i> Пилларированные титаном природные монтмориллониты в крекинге вакуумных газойлей.....	17
<i>Тукибаева А.С., Баешов А, Жылысбаева А.Н., Камалова Н.У.</i> Электрохимическое окисление фосфора в сернокислых растворах.....	21
<i>Чопабоева Н.Н., Муканов К.Н., Камат Л.</i> Изучение структуры гидролизного лигнина и продуктов его модификации.....	26
<i>Туртубаева М.О., Касенов Б.К., Амерханова Ш.К., Николов Р.Н., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И.</i> Рентгенографические и спектроскопические характеристики кобальто-манганитов $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$ и $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$	31
<i>Касенов Б.К., Токсанбаев Д.О., Касенова Ш.Б., Куанышбеков Е.Е., Исабаева М.А.</i> Синтез и рентгенографическое исследование хромито-манганитов $\text{NdNa}_3\text{Me}_3^{\text{II}}\text{CrMnO}_9$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Sr, Ba}$).....	35
<i>Абдул-Хамид Р.А., Абилов Ж.А., Султанова Н.А., Умбетова А.К., Абдикулова К.Т., Икласова А.Ш.</i> Исследование компонентов эфирных масел <i>camphorosma lessingii</i>	38
<i>Мендалиева Д.К., Якупова Д.Б., Кунашева З.Х., Мизанова И.В.</i> Влияние качественного и количественного состава резервуарного нефтяного шлама на способы переработки.....	45
<i>Рафикова Х.С., Зазыбин А.Г., Ю В.К.</i> Синтез бидентантного фосфорного лиганда на основе имидазольной ионной жидкости.....	51
<i>Масенова А.Т., Сасыкова Л.Р., Башева Ж.Т., Гильмундинов Ш.А., Рахметова К.С.</i> Дегидратация биоэтанола на металлических блочных катализаторах с сотовой структурой каналов.....	54
<i>Аптазов Н.О., Акылбеков Н.И.</i> Синтез этилацетата в условиях сверхвысокочастотного облучения.....	57
<i>Матаев М.М., Кадирхан О.</i> Рентгенография сложных манганитов висмута.....	62
<i>Пралиев К.Д., Искакова Т.К., Малмакова А.Е.</i> Свойства оксимов (3-изопропоксипропил)-7-гетероциклический-3,7-дизабцикло[3.3.1]нонан-9-онов.....	67
<i>Шаймерденова Г.С., Байсалова А.Д., Зейдуллаева Д.Д.</i> Разработка конструкций адсорберов с неподвижным и подвижным слоем адсорбента.....	72
<i>Даулетбай А., Наурызбаев М.К., Кудреева Л.К.</i> Процессы окисления электрохимического молибдена растворов безводного диметилсульфоксида.....	76
<i>Умралиева Н.Д., Маткасымова А.А., Сулайманкулова С.К.</i> Наночастицы олова из импульсной плазмы.....	81
<i>Джусупова К.А.</i> Реакция перэтерификации цистеина алкильными ($\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}_9\text{H}_{19}$) спиртами в присутствии хлористого водорода.....	85
<i>Мурзабекова Э.Т.</i> Фазовый анализ и определение размера частиц для наноструктур кадмия, полученных на межфазной поверхности, с использованием энергии импульсной плазмы в жидкости.....	89

CONTENTS

<i>Nurkenov O.A., Fazylov S.D., Satpaeva J.B., Turdybekov K.M., Muldakhmetov M.Z., Shulgan Z.T., Salkeeva L.K., Talipov S.A.</i> Condensation of hydrazide N-morpholino acetic acid dicarbonyl compounds.....	3
<i>Dergacheva M.B., Leontyeva K.A., Urazov K.A., Khussurova G.M., Komasko L.V.</i> The formation of CdS colloidal solutions.....	9
<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.....	13
<i>Zakarina N. A., Barlykbekov E. D., Volkova L. D., Zhumadullaev D.A.</i> Pillareted titan natural montmorillonites in cracking of vacuum gasoils.....	17
<i>Tukibayeva A.S., Bayeshov A.B., Zhylysbayeva A.N., Kamalova N.U.</i> Electrochemical oxidation of phosphorus in sulphuric acid solutions.....	21
<i>Chopabayeva N.N., Mukanov K.N., Khamat L.</i> Investigation of structure of hydrolysis lignin and products of its modification.....	26
<i>Turtubaeva M.O., Kasenov B.K., Amerkhanova Sh.K., Nicolov R.N., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I.</i> X-ray and spectroscopic characteristics of cobalt-manganites $\text{LaMg}_2\text{CoMnO}_6$ AND $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$	31
<i>Kasenov B.K., Toksanbaev D.O., Kasenov B.K., Kuanyshbekov E.E., Isabaeva M.A.</i> Synthesis and the radiographic research chromito-manganitov of $\text{NdNa}_3\text{Me}_3^{\text{II}}\text{CrMnO}_9$ ($\text{Me}_3^{\text{II}} - \text{Sr, Ba}$).....	35
<i>AbdeL-Hamid R.A., Abilov Zh.A., Sultanova N.A., Umbetova A.K., Abdikulova K.T., Iklasova A.Sh.</i> Investigation of the essential oil constituents of camphorosma lessingii.....	38
<i>Mendalieva D.K., Yakupova D.B., Kunasheva Z.Kh., Mizanova I.V.</i> Influence of qualitative and quantitative composition of reservoir oil slime on ways of processing.....	45
<i>Rafikova K.S., Zazybin A.G., Yu V.K.</i> Synthesis of bidentate phosphorus-containing ligand based on imidazolium ionic liquid.....	51
<i>Massenova A.T., Sassykova L.R., Basheva ZH.T., Gilmundinov SH.A., Rakhmetova K.S.</i> Dehydration of bioethanol over metallic block catalysts with honeycomb channels.....	54
<i>Appazov N.O., Akylbekov N.I.</i> Synthesis of ethyl acetate in conditions of microwaved.....	57
<i>Mataev M.M., Kadyrhan O.</i> Radiography complex bismuth manganite.....	62
<i>Praliev K.D., Iskakova T.K., Malmakova A.Ye.</i> Properties of oximes of 3-(3-izopropoxipropyl)-7-heterocyclilalkyl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane-9-ones.....	67
<i>Shaimerdenova G.S., Baisalova A.D., Zeidullaeva D.D.</i> Development of constructions of absorbers with the immobile and movable layer of adsorbent.....	72
<i>Dauletbai A., Nauryzbayev M.K., Kudreeva L.K.</i> Processes of oxidization of electrochemical molybdenum of solutions of waterless dimetilsulfidoksid.....	76
<i>Umralieva N.D., Matkasymova A.A., Sulaymankulova S.K.</i> Tin nanoparticles from the pulsed plasma.....	81
<i>Dzhusupova K.A.</i> Cysteine transesterification reaction with of alkyl alcohol in the presence of hydrogen chloride.....	85
<i>Murzabekova E.T.</i> Phase analysis and determining size of particles for the nanostructures of cadmium, got on at the interface, with the use of energy of impulsive plasma in a liquid.....	89

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

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

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

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

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

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

ВНИМАНИЕ!!!

С 1 июля 2011 года вводятся следующие дополнения к Правилам:

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

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

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

Пример ссылки на статью из российского переводного журнала:

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

На сайте <http://www.translit.ru/> можно бесплатно воспользоваться программой транслитерации русского текста в латиницу, используя различные системы. Программа очень простая, ее легко использовать для готовых ссылок. К примеру, выбрав вариант системы Библиотеки Конгресса США (LC), мы получаем

изображение всех буквенных соответствий. Вставляем в специальное поле весь текст библиографии на русском языке и нажимаем кнопку «в транслит».

Преобразуем транслитерированную ссылку:

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

Проьба 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 AVKZKZKX

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

Сайт НАН РК:<http://akademianauk.kz/>

Редакторы: *М. С. Ахметова, Ж. М. Нургожина*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 14.04.2014.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
6,2 п.л. Тираж 3000. Заказ 2.