

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

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**

4 (412)

ШІЛДЕ – ТАМЫЗ 2015 ж.

ИЮЛЬ – АВГУСТ 2015 г.

JULY – AUGUST 2015

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 :

хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Башов А.Б.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жүсіпбеков У.Ж.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ғ. докторы, проф. **Мансұров З.А.**; техн. ғ. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Р е д а к ц и я к е ң е с і :

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Манташян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Башов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

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

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

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,
<http://наука-nanrk.kz / chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2015

Адрес редакции: 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

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

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

S.M. Adekenov, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkibayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. Muldakhmetov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

V.Ye. Agabekov, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2224-5286

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2015

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,
e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 412 (2015), 5 – 11

**IMMOBILIZED ON SILICA-ALUMINA POLYMER-FERROCYANIDE
COMPLEXES OF COPPER AND MANGANESE
FOR ALKANES OXIDATION UNDER MILD CONDITIONS****A. K. Zharmagambetova¹, R. Z. Safarov²,
A. S. Auyezkhanova¹, K. S. Seitkaliyeva¹, A. S. Darmenbayeva³**¹D. Sokolsky Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan,²Innovative University of Eurasia, Pavlodar, Kazakhstan,³M. Kh. Dulaty Taraz State University, Taraz, Kazakhstan.

E-mail: a.assemgul@mail.ru

Key words: polymer-metallic complexes, polymer-ferrocyanide complexes, oxidation, alkanes, cyclohexane.

Abstract. Fixed on the surface of the silica-alumina polymer-ferrocyanide complexes of manganese (II) and copper (II) were synthesized. The surface of the silica-alumina was modified with water-soluble nitrogen-containing polymer – polyhexamethylene guanidine (PHMG). For comparison, catalyst systems without treating the support with polymer were prepared. The developed polymer-metal complexes were tested in partial oxidation processes with hydrogen peroxide of cyclohexane and linear hydrocarbons (hexane, heptane, octane, nonane and decane) under mild conditions. It is shown that the maximum cyclohexane conversion and selectivity is attained on PHMG ferrocyanide complex of manganese (II) and copper (II), supported on the silica-alumina. Systems prepared without polymer demonstrated low catalytic activity in the decomposition reaction of hydrogen peroxide and the oxidation of cyclohexane at 40 °C and atmospheric pressure. The polymer stabilizes the active phase and promotes to the catalytic activity and stability of the developed systems in the investigated processes. The stability of the optimum $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -PHMG/AlSi catalyst in the oxidation reactions of alkanes under mild conditions was studied. The influence of the nature of the substrate on the number of catalytic cycles was investigated. It was found that among of linear hydrocarbons from hexane to nonane number of catalytic cycles increases markedly.

542. 943.7:546.215

**ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ НА АЛЮМОСИЛИКАТ
ПОЛИМЕР-ФЕРРОЦИАНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ
МЕДИ И МАРГАНЦА ДЛЯ ОКСИГЕНИРОВАНИЯ АЛКАНОВ
В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ****А. К. Жармагамбетова¹, Р. З. Сафаров²,
А. С. Ауезханова¹, К. С. Сейткалиева¹, А. С. Дарменбаева³**¹АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан,²Инновационный Евразийский университет, Павлодар, Казахстан,³Таразский государственный университет им. М. Х. Дулати, Тараз, Казахстан**Ключевые слова:** полимер-металлические комплексы, полимер-ферроцианидные комплексы, окисление, алканы, циклогексан.

Аннотация. Синтезированы ферроцианидные комплексы марганца (II) и меди (II), закрепленные на поверхности алюмосиликата (AlSi). Поверхность алюмосиликата модифицировали водорастворимым азотсодержащим полимером – полигексаметиленгуанидином (ПГМГ). Для сравнения были приготовлены каталитические системы без обработки носителя полимером. Полученные нанесенные полимерметаллические

комплексы были исследованы в процессах парциального окисления пероксидом водорода циклогексана и линейных углеводородов (гексана, гептана, октана, нонана и декана) в мягких условиях. Показано, что наибольшая конверсия циклогексана и селективность достигается на ПГМГ-ферроцианидном комплексе марганца (II) и меди (II), закрепленном на неорганическом сорбенте. Системы, приготовленные без полимера, показали низкую каталитическую активность в реакциях разложения пероксида водорода и окислении циклогексана при температуре 40°C и атмосферном давлении. Полимер стабилизирует активную фазу и способствует повышению каталитической активности и стабильности разработанных систем в исследованных процессах. Изучена стабильность оптимального $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi катализатора в реакции окисления алканов в мягких условиях. Исследовано влияние природы субстрата на число каталитических циклов. Выявлено, что в ряду линейных углеводородов от гексана до нонана число каталитических циклов заметно увеличивается.

В природе в мягких условиях происходит высокоактивное и селективное окисление инертных углеводородов в присутствии ферментов. Наиболее известны ферменты метанмонооксигеназа и цитохром P-450. Их высокая активность и селективность обуславливают перспективу создания биомиметических ферментоподобных систем [1-5]. В биомиметическом окислении алканов и циклоалканов значительные успехи были достигнуты при изучении синтетических металлопорфириновых комплексов железа и марганца [6-10]. Перспективным в создании синтетических катализаторов является создание полимерметаллических комплексов, иммобилизованных на твердые неорганические носители. При этом сохраняются как технологические параметры гетерогенных катализаторов (легкость отделения продуктов реакции, возможность регенерации и многократного использования), так и, в значительной мере, активность, присущая гомогенным системам, за счет формирования на поверхности носителей металлокомплексов с полимерными лигандами, позволяющими сохранить относительную подвижность активных центров в реакционной среде [11-22].

В данной статье приводятся результаты исследования активности и стабильности иммобилизованных на алюмосиликат полимер-модифицированных марганцевых и медных ферроцианидных комплексов в пероксидажном окислении алканов в мягких условиях.

Экспериментальная часть

Для получения ферроцианидов $Mn_2[Fe(CN)_6]$ и $Cu_2[Fe(CN)_6]$ мы использовали соли $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$. Для синтеза полимер-ферроцианидных комплексов был взят водорастворимый азотсодержащий полимер – полигексаметиленгуанидина гидрохлорид (ПГМГ). Полученные комплексы были нанесены на алюмосиликат с содержанием 40% SiO_2 (AlSi) (CONDEA Chemie, Hamburg).

При комнатной температуре и постоянном перемешивании в водную суспензию твердого носителя добавляли водный раствор полимера. Полученную смесь перемешивали в течение 2 часов. Затем медленно добавляли сначала водный раствор ферроцианида калия, а затем водный раствор сульфата марганца (либо хлорида меди). Смесь перемешивали снова в течение 3-х часов. Катализатор оставляли в маточном растворе на 17 часов. Затем трехкратно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Количество полимера для приготовления катализатора брали из расчета 1 атом переходного металла (Cu (Mn), Fe) на одно макромолекулярное звено. В результате получали порошок светлого-зеленого (Mn-содержащий) или красно-бурого (Cu-содержащий) цвета с содержанием активной фазы 3% при соотношении Cu(или Mn):Fe 1:3.

Нанесенные $Cu_2[Fe(CN)_6]/AlSi$ и $Mn_2[Fe(CN)_6]/AlSi$ катализаторы готовили методом адсорбции из расчета содержания активной фазы 3% и соотношении металлов Cu (или Mn) и Fe 1:3. В водную суспензию носителя (1г в 5мл воды) при комнатной температуре и постоянном перемешивании по каплям одновременно добавляли водные растворы ферроцианида калия (0,174 в 5 мл воды) (или 0,033г $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ в 5 мл воды) и хлорида железа (0,024 г в 5 мл воды). Смесь перемешивалась с помощью магнитной мешалки в течение 3-х часов, а затем оставалась в маточном растворе на протяжении 17-и часов. Затем катализатор трехкратно промывали 10 мл дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Качественный и количественный анализ продуктов реакции окисления проводили на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме. Использовали универсальную капиллярную колонку для органических соединений из меди длиной 50 м и внутренним диаметром 0,20 мм. Температура термостата 90°C, испарительной камеры – 180°C, газ-носитель – гелий. Величина вводимой пробы – 0,2 мкл.

Для окисления использовали циклогексан и линейные алканы (гексан, гептан, октан, нонан и декан). Реакцию проводили в ацетонитриле. В качестве окислителя использовали 30%-й водный раствор пероксида водорода. Концентрацию пероксида водорода определяли по показателю преломления. Реакцию окисления проводили в стеклянном термостатированном реакторе, соединенном с бюреткой.

В реактор последовательно добавляли ацетонитрил (1,2 мл), катализатор (0,03 г), субстрат (1,8 mole/l), а затем пероксид водорода ($[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ mole/l). Температура реакции 40°C, давление атмосферное. Продолжительность реакции – 240 мин для циклогексана и 360 минут для линейных углеводородов. Продукты реакции анализировали хроматографически.

При изучении стабильности катализатора окисление алкана проводили последовательно на одной и той же навеске (0,03 г) катализатора до полной потери активности катализатора.

Результаты и их обсуждение

Приготовленные катализаторы исследовали в процессе разложения пероксида водорода для выяснения их пероксидазной активности и полноты разложения H_2O_2 и в реакции окисления циклогексана и октана пероксидом водорода. В присутствии полимерсодержащих катализаторов в процессе окисления циклогексана в сравнении с разложением H_2O_2 выделилось меньше кислорода, что свидетельствует об его участии в образовании кислородсодержащих соединений (рисунок 1). Чем больше разница объемов кислорода, выделившегося в обоих процессах, тем большее его количество приняло участие в процессе образования продуктов окисления циклогексана, т.е. по данной величине можно, в первом приближении, оценить оксидазную активность катализаторов, которая падает в ряду: $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi > $Cu_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi > $Cu_2[Fe(CN)_6]$ /AlSi > $Mn_2[Fe(CN)_6]$ /AlSi.

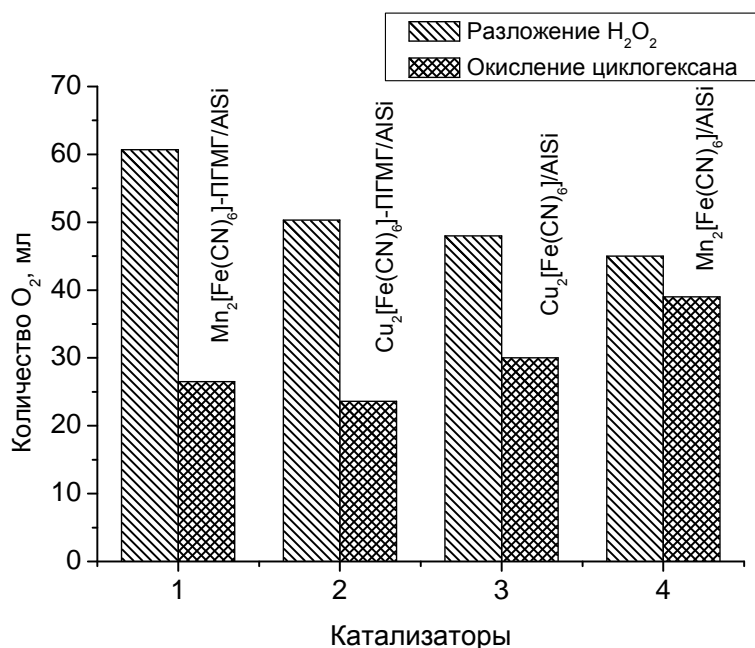


Рисунок 1 – Количество выделившегося кислорода при разложении H_2O_2 и окислении циклогексана на $Cu_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi и $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi катализаторах

Полученная закономерность согласуется с данными хроматографического анализа. Так, наибольшая конверсия циклогексана, селективность и стабильность достигается на $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi катализаторе (таблица 1). Следует отметить, что конверсия на модифицированных полимером биметаллических катализаторах намного выше, чем на обычных нанесенных каталитических системах. Модифицирование поверхности носителя азотсодержащим полимером ПГМГ приводит к значительному повышению эффективности катализатора. Полимер способствует стабилизации активной фазы, вследствие чего повышается активность катализаторов.

Таблица 1 – Окисление алканов на исследованных катализаторах.
Условия опыта: $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $m_{кат} = 0,03$ г, $CH_3CN - 5$ мл, $P = 1$ атм,
для циклогексана 240 мин, для октана 360 мин

Катализатор	Конверсия, %	Селективность, %	TON
Циклогексан			
$Cu_2[Fe(CN)_6] / AlSi$	19,0	$S_{кетон} - 13,2$	100
$Mn_2[Fe(CN)_6] / AlSi$	8,1	$S_{кетон} - 80,2$	–
$Cu_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi	37,0	$S_{кетон} - 10,0$	400
$Mn_2[Fe(CN)_6]$ - ПГМГ/AlSi	39,3	$S_{кетон} - 82,0$	408
Октан			
$Cu_2[Fe(CN)_6] / AlSi$	1,0	$S_{\Sigma кетон} - 26,0$	–
$Mn_2[Fe(CN)_6] / AlSi$	Следы	Следы	–
$Cu_2[Fe(CN)_6]$ - ПГМГ/AlSi	9,1	$S_{\Sigma кетон} - 68,9$	110
$Mn_2[Fe(CN)_6]$ - ПГМГ/AlSi	16,1	$S_{\Sigma кетон} - 41,0$	140

Октан как субстрат характеризуется значительно меньшей реакционной способностью по сравнению с циклогексаном. Конверсия октана на $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi составила $\sim 16\%$. Образцы, приготовленные без обработки носителя полимером, показали невысокую активность.

Для изучения стабильности систем на одной навеске катализатора (0,03г) проводилось окисление последовательных порций циклогексана и н-октана (таблица 1). Значение TON (число каталитических циклов на 1 атом металла) на биметаллических катализаторах, модифицированных ПГМГ, достигало 400–410.

На рисунке 2 представлены данные по исследованию стабильности наиболее активного $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi катализатора в реакции окисления циклогексана и н-октана. При окислении первых десяти порций циклогексана конверсия субстрата превышает 10% с сохранением селективности порядка 80% по циклогексанону (таблица 6). При окислении последующих порций степень превращения циклогексана постепенно снижается и падает до 2% на 19-й порции (рисунок 2). Рассчитанное количество каталитических циклов (TON) достигает 408.

В реакции окисления менее реакционноспособного октана стабильность вышеуказанного катализатора значительно ниже по сравнению с процессом окисления циклогексана. При окислении второй и последующих доз данного субстрата степень превращения значительно снижается (рисунок 2). Число каталитических циклов составляет 140.

На оптимальном $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi катализаторе, проявившем наиболее высокую каталитическую активность и стабильность в реакциях окисления циклогексана и октана, было проведено окисление линейных углеводородов (гексан, гептан, нонан, декан).

Показано, что окисление циклогексана, гексана, гептана и октана протекает с преимущественным образованием спиртов, при увеличении длины цепи н-алкана селективность по спирту снижается (таблица 2).

Была исследована стабильность системы $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -PHMG/Siral-40 в процессах окисления линейных алканов при ее многократном использовании (рисунок 3).

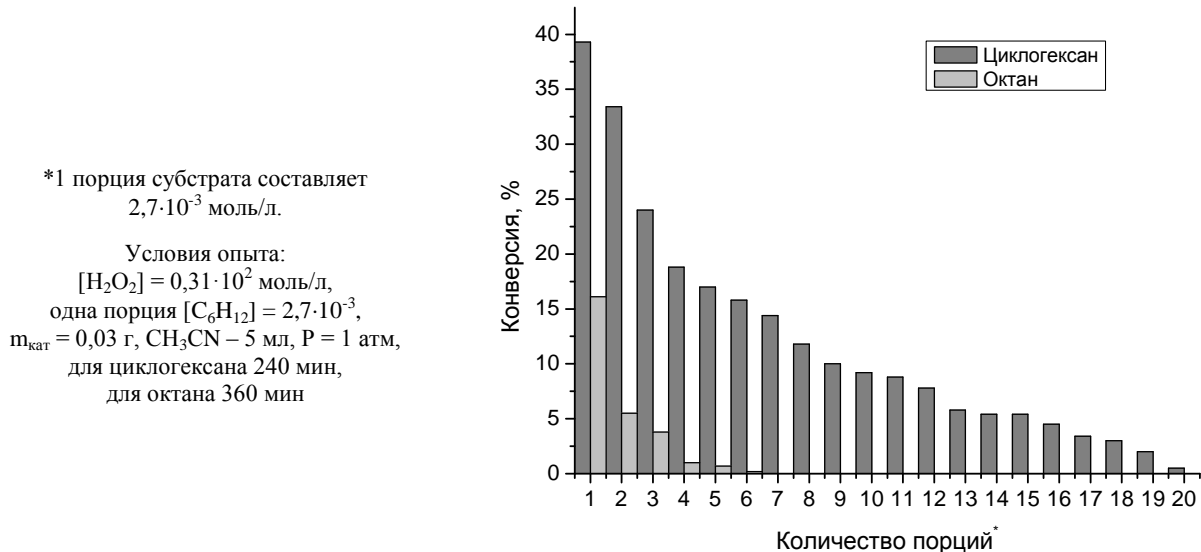


Рисунок 2 – Исследование стабильности $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi катализатора в реакции окисления циклогексана и октана

Таблица 2 – Окисление алканов на $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi

Условия опыта: $[H_2O_2] = 0,31 \cdot 10^2$ моль/л, $m_{кат} = 0,03$ г, $CH_3CN - 5$ мл, $P = 1$ атм, для циклогексана 240 мин, для алканов 360 мин

Субстрат	Продукты реакции, %		Конверсия, %	Селективность, %
	он	ол		
Циклогексан	7,1	32,2	39,3	$S_{\Sigma ол} - 82,0$
Гексан	–	2,1	2,1	$S_{C6-ол-1} - 99,9$
Гептан	1,2	8,9	10,1	$S_{\Sigma ол} - 88,1$
Октан	6,6	9,5	16,1	$S_{\Sigma ол} - 59,0$
Нонан	25,8	5,7	31,5	$S_{\Sigma он} - 82,0$
Декан	28,0	–	28,0	$S_{\Sigma он} - 99,9$

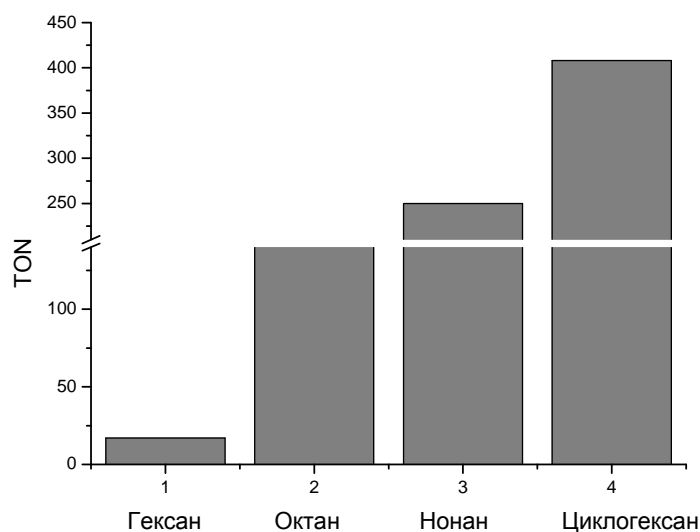


Рисунок 3 – Влияние природы субстрата на число каталитических циклов (активность катализатора)

В результате проведенных опытов было выявлено, что в ряду линейных углеводородов от гексана до нонана число каталитических циклов заметно увеличивается. Максимальное значение ТОН достигалось при окислении циклогексана и превысило 400 циклов.

Таким образом, на свойства катализатора значительное влияние оказывают наличие полимера, функции которого заключаются в стабилизации активной фазы, и природа субстрата, т.е. длина цепи линейного углеводорода. Выявлено, что ферроцианид марганца, нанесенный на алюмосиликат, модифицированный полигексаметиленгуанидином, проявляет активность в реакции окисления не только относительно легко вступающего в реакцию циклогексана, но и трудно-окисляемых n-алканов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Groves J.T. Enzymatic C-H bond activation: Using push to get pull // *Nature Chemistry*. – 2004. – Vol. 6. – P. 89-91.
- [2] Hermans I., Spier E.S., Neuenschwander U., Turrà N. Selective Oxidation Catalysis: Opportunities and Challenges // *Top. Catal.* – 2009. – Vol. 52. – P. 1162-1174.
- [3] Molinari A., Maldotti A., Bratovcic A., Magnacca G. Fe(III)-porphyrin heterogenized on MCM-41: Matrix effects on the oxidation of 1,4-pentanediol // *Catalysis Today*. – 2011. – Vol. 161, N 1. – P. 64-69.
- [4] Poltowicz J., Pamin K., Matachowski L., Serwicka E.M., Mokaya R., Xia Y., Olejniczak Z. Oxidation of cyclooctane over Mn(TMPyP) porphyrin-exchanged Al,Si-mesoporous molecular sieves of MCM-41 and SBA-15 type // *Catalysis Today*. – 2006. – Vol. 114, N 2-3. – P. 287-292.
- [5] Rutkowska-Zbik D., Witko M., Serwicka E.M. Allylic oxidation of cyclohexene catalyzed by manganese porphyrins: DFT studies // *Catalysis Today*. – 2011. – Vol. 169, N 1. – P. 10-15.
- [6] Karasevich E.I. Biomimetic oxidation of alkanes // *Oxidation Communications*. – 2010. – Vol. 33. – P. 741-781.
- [7] Moro-oka Y., Akita M. Bioinorganic Approach to Hydrocarbon Oxidation // *Catalysis Today*. – 1998. – Vol. 41. – P. 327-338.
- [8] G.B. Shul'pin C.R., Kirillova M.V., Kozlov Y.N., Shul'pina L.S., Kudinov A.R., Pombeiro A.J.L. Decamethyls-mocene-catalyzed efficient oxidation of saturated and aromatic hydrocarbons and alcohols with hydrogen peroxide in the presence of pyridine // *J. Catal.* – 2011. – Vol. 277. – P. 164-172.
- [9] Ведерников А.Н. Новые реакции алканов с участием комплексов переходных металлов // *Соровский образовательный журнал*. – 1998. – №8. – С. 42-49.
- [10] Карасевич Е.И., Карасевич Ю.К. Окисление циклоалкенов пероксидом водорода в биомиметической железопорфириновой системе // *Кинетика и катализ*. – 2002. – № 43. – С. 23-33.
- [11] Tachikawa Sh., Noguchi A., Tsuge T., Hara M., Odawara O., Wada H. Optical Properties of ZnO Nanoparticles Caped with Polymers // *Materials*. – 2011. – N 4. – P. 1132-1143.
- [12] In-Yup Jeon, Jong-Beom Baek. Nanocomposites Derived from Polymers and Inorganic Nanoparticles // *Materials*. – 2010. – N 3. – P. 3654-3674.
- [13] Gurta K.C., Sutar A.K. and Lin C.-C. Polymer-supported Schiff base complexes in oxidation reactions // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2009. – Vol. 253, N 13-4. – P. 1926-1946.
- [14] Kucherov A.V., Kramareva N.V., Finashina E.D., Koklin A.E., Kustov L.M., "Heterogenized Redox Catalysts on the Basis of the Chitosan Matrix I Copper Complexes" // *J. Mol. Catal.* – 2003. – Vol. 198. – P. 377-389.
- [15] Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е., Жармагамбетова А.К., Искаков, Р.М., Ибраева Ж.Е., Шмаков С.А. Полимерпротектированные наночастицы металлов. – Алматы: Print-S, 2010. – 242 с.
- [16] Saluzzo C., Lamouille T., Héroult D., Lemaire M. Polymer-supported catalysts: enantioselective hydrogenation and hydrogen transfer reduction // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2002. – Vol. 14, N 12. – P. 1841-4.
- [17] Kaur P., Hupp J.T., Nguyen S.T. Porous Organic Polymers in Catalysis: Opportunities and Challenges // *ACS Catalysis*. – 2011. – Vol. 7, N 1. – P. 819-835.
- [18] Bu F.X., Hu M., Xu L., Meng Q., Mao G.Y., Jiang D.M., Jiang J.S. Coordination polymers for catalysis: enhancement of catalytic activity through hierarchical structuring // *Chemical Communications*. – 2014. – Vol. 62, N 50. – P. 8543-6.
- [19] Clapham B., Reger T.S., Janda K.D. Polymer-supported catalysis in synthetic organic chemistry // *Tetrahedron*. – 2001. – Vol. 57. – P. 4637-4662.
- [20] Song H., Rioux R. M., Hoefelmeyer J. D., Komor R., Niesz K., Grass M., Yang P., Somorjai G.A. Hydrothermal Growth of Mesoporous SBA-15 Silica in the Presence of PVP-Stabilized Pt Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties // *American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128. – P. 3027-3037.
- [21] Somorjai G. A., Contreras A. M., Montano M., Rioux Robert M. Clusters, surfaces, and catalysis // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 2006. – Vol. 103, N 28. – P. 10577-10583.
- [22] Toshima N. Polymer-Assisted Composites of Trimetallic Nanoparticles with a Three-Layered Core-Shell Structure for Catalyses // *Nanohybridization of Organic-Inorganic Materials Advances in Material Research*. – 2009. – Vol. 317-318. – P. 55-79.

REFERENCES

- [1] Groves J.T. *Nature Chemistry*, **2014**, 6, 89 (in Eng.).
- [2] Karasevich E.I. *Oxidation Communications*, **2010**, 33, 741 (in Eng.).
- [2] Hermans I., Spier E.S., Neuenschwander U., Turrà N. *Top. Catal.*, **2009**, 52, 1162 (in Eng.).

- [3] Molinari A., Maldotti A., Bratovcic A., Magnacca G. *Catalysis Today*, **2011**, 161, 1, 64 (in Eng.).
- [4] Poltowicz J., Pamin K., Matachowski L., Serwicka E.M., Mokaya R., Xia Y., Olejniczak Z. *Catalysis Today*, **2006**, 114, 287 (in Eng.).
- [5] Rutkowska-Zbik D., Witko M., Serwicka E.M. *Catalysis Today*, **2011**, 169, 10 (in Eng.).
- [6] Karasevich E.I. *Oxidation Communications*, **2010**, 33, 741 (in Eng.).
- [7] Moro-oka Y., Akita M. *Catalysis Today*, **1998**, 41, 327 (in Eng.).
- [8] G.B. Shul'pin C.R., Kirillova M.V., Kozlov Y.N., Shul'pina L.S., Kudinov A.R., Pombeiro A.J.L. *J. Catal.*, **2011**, 277, 164 (in Eng.).
- [9] Vedernikov A. *Soros educational journal*, **1998**, 8, 42 (in Russ.).
- [10] Karasevich E.I., Karasevich Y.K. *Kinet. Katal.*, **2002**, 43, 23 (in Russ.).
- [11] Tachikawa Sh., Noguchi A., Tsuge T., Hara M., Odawara O., Wada H. *Materials*, **2011**, 4, 1132 (in Eng.).
- [12] Jeon I.Y., Baek J.B. *Materials*, **2010**, 3, 3654 (in Eng.).
- [13] Gurta K.C., Sutar A.K., Lin C. *Coordination Chemistry Reviews*, **2009**, 253, 13, 1926 (in Eng.).
- [14] Kucherov A.V., Kramareva N.V., Finashina E.D., Koklin A.E., Kustov L.M. *J Mol Catal.*, **2003**, 198, 377 (in Eng.).
- [15] Bekturov E.A., Kudaibergenov S.E., Zharmagambetova A.K., Iskakov R.M., Ibraeva Zh.E., Shmakov S.A. Polymer-protected nanoparticles of metals. Almaty:Print-S, 2010, 242 p. (in Russ.).
- [16] Saluzzo C., Lamouille T., Hérault D., Lemaire M. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2002**, 14, 1841 (in Eng.).
- [17] Kaur P., Hupp J.T., Nguyen S.T. *ACS Catalysis*, **2011**, 7, 835 (in Eng.).
- [18] Bu F.X., Hu M., Xu L., Meng Q., Mao G.Y., Jiang D.M., Jiang J.S. *Chemical Communications*, **2014**, 62, 50, 8543 (in Eng.).
- [19] Clapham B., Reger T.S., Janda K.D. *Tetrahedron*, **2001**, 57, 4637 (in Eng.).
- [20] Song H., Rioux R.M., Hoefelmeyer J.D., Komor R., Niesz K., Grass M., Yang P., Somorjai G.A. *American Chemical Society*, 2006, 128, 3027 (in Eng.).
- [21] Somorjai G.A., Contreras A.M., Montano M., Rioux Robert M. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **2006**, 103, 28, 10577 (in Eng.).
- [22] Toshima N. *Nanohybridization of Organic-Inorganic Materials Advances in Material Research*, 2009, 317, 55 (in Eng.).

ЖҰМСАҚ ЖАҒДАЙДА АЛКАНДАРДЫ ТОТЫҚТЫРУҒА АРНАЛҒАН АЛЮМОСИЛИКАТҚА БЕКІТІЛГЕН МЫС ПЕН МАРГАНЕЦТІҢ ПОЛИМЕР-ФЕРРОЦИАНИДТІ КОМПЛЕКСТЕРІ

А. К. Жармағамбетова¹, Р. З. Сафаров²,
А. С. Әуезханова¹, К. С. Сейтқалиева¹, А. С. Дәрменбаева³

¹«Д. В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институт» АҚ, Алматы, Қазақстан,

²Инновациялық Еуразия университеті, Павлодар, Қазақстан,

³М. Х. Дулати атындағы Тараз мемлекеттік университеті, Тараз, Қазақстан

Тірек сөздер: полимер-металдық комплекстер, полимер-ферроцианидті комплекстер, тотығу, алкандар, циклогексан.

Аннотация. Алюмосиликаттың бетінде бекітілген марганец (II) және мыстың (II) ферроцианидті комплекстері алынды. Алюмосиликаттың бетін суда еритін құрамында азот бар полимермен – полигексаметиленгуанидинмен (ПГМГ) - модифицирленген. Салыстыру үшін полимері жоқ каталитикалық жүйелер дайындалды. Алынған бекітілген полимер-металдық комплекстер жұмсақ жағдайда циклогексан және сызықты көмірсутектердің (гексан, гептан, октан, нонан және декан) сутек асқын тотығымен парциалды тотығу процестерінде зерттелген. Циклогексанның жоғары конверсиясы және селективтілігі бейорганикалық сорбенттің бетінде бекітілген марганец (II) және мыстың (II) ПГМГ-ферроцианидті комплекс қатысында жетеді. Полимерсіз дайындалған жүйелер 40°C температурада және атмосфералық қысымда сутек асқын тотығының ыдырау және циклогексанның тотықтыру реакцияларында төмен каталитикалық активтілік көрсетті. Полимер активті фазаны тұрақтандырады және зерттелген процестерінде дайындалған катализаторлардың активтілігін және тұрақтылығын жоғарлатады. Жұмсақ жағдайда алкандарды тотықтыру реакциясында оптималды $Mn_2[Fe(CN)_6]$ -ПГМГ/AlSi катализатордың тұрақтылығы анықталды. Субстрат табиғатының каталитикалық циклдерінің санына әсері зерттелді. Тізбекті көмірсутектер қатарында гексаннан нонанға дейін каталитикалық циклдерінің саны жоғарлайды екені табылды.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 412 (2015), 12 – 17

**CATALYTIC SYSTEM ON THE BASIS OF POLYACRYLIC ACID
AND COPPER (II) CHLORIDE IN REACTION
OF YELLOW PHOSPHORUS OXIDATION**

**D. N. Akbayeva¹, G. A. Seilkhanova¹, A. N. Bektigulova¹,
Zh. Zh. Kenzhalina¹, A. N. Imangalieva¹, A. M. Kopyshv¹, G. S. Polimbetova²,
Zh. U. Ibraimova², A. K. Borangaziyeva²**

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,

²D. V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: dnakbayeva@inbox.ru

Key words: catalysis, phosphorus, copper, polyelectrolyte, water.

Abstract. The synthesis of complexes on the basis of copper (II) chloride and polyacrylic acid (PAA) was carried out. The structure and durability of these complexes was established. Testing of the obtained complexes as catalysts was carried out in reaction of yellow phosphorus (P₄) liquid-phase oxidation to yield phosphoric acid by oxygen in soft conditions in a water-toluene solutions (50-70 °C, P_{O₂} = 1 atm). Catalytic activity of the obtained copper complexes on the oxidation rate of P₄ by oxygen in water solutions has been established. Yellow phosphorus effectively was oxidized by oxygen in water-toluene solutions of the complexes Cu (II)-PAA with formation of phosphorous and phosphoric acids. Using the potentiometry, conductometry, volumetry, redox-potentiometry, photocolourimetry the composition, structure CuCl₂-PAA system, and also the kinetics, the intermediate and final products were investigated. The optimum conditions of reaction were defined. It was established that oxidizing hydrolysis of yellow phosphorus proceeded on the oxidation-reduction mechanism and consisted of two key stages: Cu (II) reduction by yellow phosphorus and oxidation of reduced forms of copper. High P₄ conversion was observed at 50 °C, P_{O₂} = 1 atm and a molar ratio [[Cu(PAA)₂Cl₂]: [P₄] = (1:8,8). Results of research can be as a basis for development of effective catalytic systems for the «chlorine-free» ecologically safe catalytic ways of valuable inorganic phosphorus-containing compounds obtaining.

УДК 541.128.12:547.241

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ
ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ХЛОРИДА МЕДИ (II)
В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЖЕЛТОГО ФОСФОРА**

**Д. Н. Акбаева¹, Г. А. Сейлханова¹, А. Н. Бектигулова¹,
Ж. Ж. Кенжалина¹, А. Н. Имангалиева¹, А. М. Копышев¹, Г. С. Полимбетова²,
Ж. У. Ибраимова², А. К. Борангазиева²**

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,

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

Ключевые слова: катализ, фосфор, медь, полиэлектrolит, вода.

Аннотация. Проведён синтез комплексов на основе хлорида меди(II) и полиакриловой кислоты (ПАК), установлены их состав и прочность. Тестирование полученных комплексов в качестве катализаторов осуществляли в реакции жидкофазного окисления жёлтого фосфора (P₄) до фосфорной кислоты кислородом в мягких условиях в водно-толуольных средах (50–70 °C, P_{O₂} = 1 атм). Обнаружена каталитическая активность

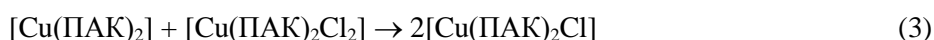
полученных комплексов меди на скорость окисления P_4 кислородом в водных растворах. Жёлтый фосфор эффективно окисляется кислородом в водно-толуольных растворах комплексов $Cu(II)$ -ПАК с образованием фосфористой и фосфорной кислот. Методами кинетики, потенциометрии, кондуктометрии, волюмометрии, редокс-потенциометрии, фотоколориметрии исследованы состав, структура $CuCl_2$ -ПАК системы, а также кинетика, промежуточные и конечные продукты, определены оптимальные условия реакции. Установлено, что окислительный гидролиз жёлтого фосфора протекает по окислительно-восстановительному механизму и состоит из двух ключевых стадий: восстановления $Cu(II)$ желтым фосфором и окисления восстановленных форм меди. Высокая конверсия P_4 наблюдается при 50 °С, P_{O_2} 1 атм и мольном соотношении $[Cu(II)Cl_2]:[P_4] = (1:8,8)$. Результаты исследования могут служить основой для разработки эффективных каталитических систем для «бесхлорных» экологически безопасных каталитических способов получения ценных неорганических фосфорсодержащих соединений.

Катализ на полимерметаллических комплексах получил интенсивное развитие благодаря успехам химии координационных и высокомолекулярных соединений, биохимии, появлению новых подходов к приготовлению катализаторов, разработке современных методов исследования катализаторов [1]. Полимеры, содержащие функциональные группы, являются подходящими носителями [2-6]. Разработка низкотемпературной переработки желтого фосфора с применением новых полимерных катализаторов является принципиально новым направлением в области получения ценных фосфорсодержащих соединений. Ранее авторами [7-10] было установлено, что медно-полимерные наноконпозиты проводят окислительный гидролиз фосфидов переходных металлов и желтого фосфора (P_4) в мягких условиях в спиртово-пиридиновых растворах тетрахлорметана в инертной атмосфере с образованием эфиров фосфористой или фосфорной кислот.

Нами разработаны эффективные гомогенные каталитические системы на основе хлорида меди(II) и полиакриловой кислоты (ПАК) для реакции жидкофазного окисления P_4 в водно-толуольных растворах кислородом в мягких условиях (50-70 °С, $P_{O_2} = 1$ атм) с образованием фосфорной кислоты (1).



Процессы окисления P_4 кислородом в водно-толуольных растворах каталитической системы $Cu(II)$ -ПАК протекают через ключевые реакции восстановления $[Cu(II)Cl_2]$ желтым фосфором с образованием фосфорной кислоты (2) и окисления восстановленных форм меди ($[Cu(I)Cl_2]$) хлоридом меди(II) $[Cu(II)Cl_2]$ (3).



Образующиеся комплексы $Cu(I)$ -ПАК быстро окисляются кислородом до комплексов $Cu(II)$ -ПАК (4).



В результате протекания стадии (4) компонент $[Cu(II)Cl_2]$ возвращается в каталитический цикл. Из стадий (2-4) следует, что молекула жёлтого фосфора непосредственно с кислородом не взаимодействует. Роль окислителя жёлтого фосфора в процессе выполняют комплексы $[Cu(II)Cl_2]$.

Экспериментальная часть

Процессы комплексообразования ионов меди(II) с полиакриловой кислотой исследованы потенциометрическим и кондуктометрическим методами при нескольких значениях ионной силы и температуры [11]. Потенциометрические исследования проводили в термостатированных условиях на иономере И-500 с использованием хлорсеребряного и стеклянного электродов. Точность измерения pH 0,02 единицы pH. Кондуктометрические исследования проводили на приборе ConductivityMeter 13701/93 (фирма «PHYSWE») в термостатированных условиях. Полимерные комплексы были получены методом смешения водных растворов хлорида меди (II) с полимерными объектами при определенном их соотношении, pH среды, температуре. Константы устойчивости медь-полимерных комплексов рассчитывали на основании модифицированного метода Бьеррума [12].

Процесс окисления P_4 кислородом в водно-толуольных средах проводили в замкнутой изотермической системе с интенсивно встряхиваемым реактором, снабженного потенциометрическим устройством и соединенного с газометрическими бюретками с кислородом. Потенциал каталитического раствора измеряли при помощи устройства, состоящего из платинового и каломельного электродов со шлифом в качестве электролитического ключа. Кислород перед употреблением осушали хлористым кальцием $CaCl_2$. Концентрацию P_4 в полученном толуольном растворе определяли иодометрическим титрованием по методике [13]. Количественный анализ фосфорной кислоты фотоколориметрическим методом по методике, описанной в работе [14].

В ходе опыта измеряли скорость поглощения O_2 реакционным раствором W_{O_2} (моль·л⁻¹·мин⁻¹), количество поглощенного кислорода Q (моль·л⁻¹) и редокс-потенциал каталитического раствора φ (В) в момент времени τ (мин).

Результаты и их обсуждение

Полимерметаллические комплексы, образующиеся в результате реакции между функциональными группами макромолекул и ионами металлов, можно охарактеризовать в качестве новых полимерных веществ, обладающих рядом полезных физико-химических свойств, в частности, проявляющих каталитическую активность [2-4]. Так, полиакриловая кислота (ПАК), благодаря наличию в ее цепи атома кислорода – донора электронов, способна образовывать комплексы с ионами переходных металлов, имеющими вакантные орбитали, в частности с ионами $Cu(II)$. Нами на основе анализа результатов потенциометрического, кондуктометрического исследования установлен состав полимерметаллического комплекса $[Cu(ПАК)_2Cl_2]$. Процесс комплексообразования сопровождается выделением протонов (понижением рН среды), что обуславливает повышение электропроводности системы. Из концентрационных констант устойчивости комплекса $[Cu(ПАК)_2Cl_2]$, полученных модифицированным методом Бьерумма, рассчитаны константы образования комплекса при разных температурах (таблица 1).

Таблица 1 – Значения термодинамических констант устойчивости комплекса $[Cu(ПАК)_2Cl_2]$

Система	T, °C	$lg\beta^0$
ПАК – Cu^{2+}	25	6,40±0,10
	35	6,68±0,07
	45	6,90±0,08

Комплекс $[Cu(ПАК)_2Cl_2]$ был синтезирован и протестирован в реакции окислительного гидроксирования желтого фосфора (P_4). Установлено, что P_4 , растворенный в толуоле, быстро окисляется O_2 при 50-70 °C в водных растворах комплекса $[Cu(ПАК)_2Cl_2]$. В проведенных кинетических экспериментах было использовано соотношение $[Cu(ПАК)_2Cl_2]:[P_4] = 1:(4,4-17,7)$. Изучено влияние температуры, концентрации катализатора, тетрафосфора на скорость реакции окисления P_4 кислородом и выход фосфорсодержащих неорганических продуктов.

Кинетические и конверсионные кривые процесса (1) в системе $[Cu(ПАК)_2Cl_2]-H_2O-P_4-C_7H_8-O_2$, представленные на рисунках 1, 2 проходят через максимум, количество поглощенного O_2 соответствует стехиометрии реакции. После внесения P_4/C_7H_8 в реакционный раствор редокс-потенциал резко смещается в катодную сторону от 0,66 до -0,15 В ($\Delta\varphi = 0,81$ В) и в течение 3-5 минут остается постоянным, затем возвращается в анодную область к исходному значению. Минимум на потенциометрических кривых совпадает по времени с максимумом кинетических кривых поглощения кислорода. Условия реакции и выходы продуктов жидкофазного окисления желтого фосфора кислородом в водно-толуольных растворах $[Cu(ПАК)_2Cl_2]$ представлены в таблице 2. Основными продуктами реакции являются фосфорная (37-47%) и фосфористая кислоты (53-63%). При повышении температуры скорость поглощения кислорода увеличивается почти в 3 раза, однако на выход фосфорсодержащих продуктов это не сказывается (таблица 2, рисунок 1). Оптимальные условия реакции достигаются при 50 °C и мольном соотношении реагентов $[Cu(ПАК)_2Cl_2]:[P_4] = (1:8,8)$ (рисунок 2).

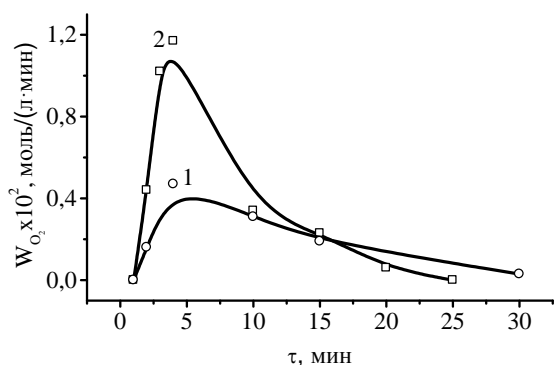


Рисунок 1 – Кинетические кривые окисления P_4 кислородом в водно-толуольном растворе $[Cu(PAC)_2Cl_2]$.

Условия реакции, моль/л: $[Cu(PAC)_2Cl_2]$ 0,12;
 $[P_4]$ 1,06; $[H_2O]$ 50; $[C_7H_8]$ 0,94; $[O_2]$ $(1,66-1,93) \cdot 10^{-1}$;
 $T, ^\circ C$: 1 – 40; 2 – 50.

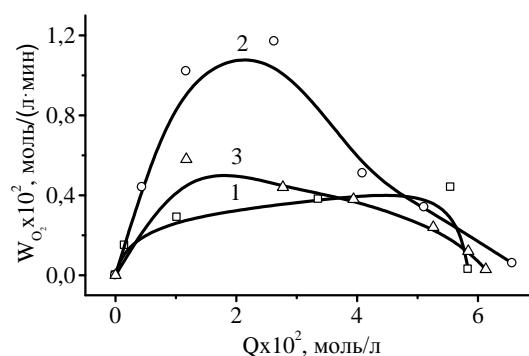


Рисунок 2 – Конверсионные кривые окисления P_4 кислородом водно-толуольном растворе $[Cu(PAC)_2Cl_2]$.

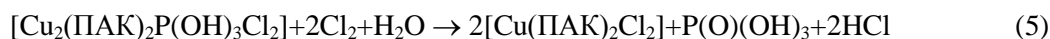
Условия реакции, моль/л:
 $[P_4]$ 1,06; $[H_2O]$ 50; $[C_7H_8]$ 0,94; $[O_2]$ $1,66 \cdot 10^{-1}$; $50^\circ C$;
 $[Cu(PAC)_2Cl_2]$: 1 – 0,06; 2 – 0,12; 3 – 0,24

Таблица 2 – Жидкофазное окисление P_4 кислородом в водно-толуольных растворах в присутствии катализатора $[Cu(PAC)_2Cl_2]$

№ опыта	Состав раствора, моль/л				T, $^\circ C$	Выход продуктов, %		TON, моль кислот/(моль Кт)	TOF, моль кислот/(моль Кт·ч)
	Кт	P_4	C_7H_8	H_2O		H_3PO_3	H_3PO_4		
1	0,12	1,06	0,94	50,0	40	37	21	80	300
2	0,12	1,06	0,94	50,0	50	62	38	154	467
3	0,12	1,06	0,94	50,0	60	62	38	154	308
4	0,12	1,06	0,94	50,0	70	54	46	154	308
5	0,06	1,06	0,94	50,0	50	63	37	310	737
6	0,24	1,06	0,94	50,0	50	53	47	77	184
7	0,12	0,53	0,47	2,8	50	58	42	77	455
8	0,12	2,12	1,88	44,4	50	63	37	310	265

Примечание: Кт $[Cu(PAC)_2Cl_2]$, $[O_2]$ $(1,18-1,66) \cdot 10^{-1}$ моль/л.

В реакционных растворах фосфористая кислота присутствует в виде мезеобразных комплексов меди (I) типа $[Cu(PAC)_2P(OH)_3Cl]$ и $[Cu_2(PAC)_2P(OH)_3Cl_2]$, которые легко подвергаются окислительному разложению хлором до $[Cu(PAC)_2Cl_2]$ и фосфорной кислоты (5).



Средняя продолжительность опытов составляла 30-40 минут. В зависимости от условий процесса число каталитических циклов TON (или продуктивность катализатора), осуществляемых одной молекулой катализатора, лежит в пределе 77-310, а число оборотов в единицу времени (1 час) TOF, осуществляемых одной молекулой катализатора, составило 184-737 (таблица 2).

Кинетические и потенциометрические данные, физико-химические исследования комплексов меди, промежуточных и конечных продуктов реакции, литературные данные [15-20] позволили нам установить, что окислительный гидролиз желтого фосфора (1) протекает по окислительно-восстановительному механизму и состоит из двух ключевых стадий: восстановления $Cu(II)$ жёлтым фосфором (2) и окисления восстановленных форм меди (3, 4).

Кинетические закономерности процесса хорошо описываются уравнением (6), полученным методом стационарных концентраций (где k_b , $k_{ок}$ – константы скорости ключевых стадий (2, 4), Кт – $[Cu(PAC)_2Cl_2]$):

$$W_{\max} = \frac{k_b \cdot [P_4] \cdot [H_2O] \cdot [K_T]_{\Sigma} \cdot k_{ок} \cdot [O_2]}{k_{ок} \cdot [O_2] + k_b \cdot [P_4] \cdot [H_2O]} \quad (6)$$

Для системы $[Cu(ПАК)_2Cl_2]-H_2O-P_4-C_7H_8-O_2$ при 50 °С рассчитаны k_b , $k_{ок}$ и определены значения энергии активации (E^\ddagger) и энтропии (ΔS^\ddagger): $k_b = 2 \cdot 10^4 \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{мин}$, $k_{ок} = 9,5 \cdot 10^{-1} \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{мин}$, $E^\ddagger = 45,6 \text{ кДж}/\text{моль}$, $\Delta S^\ddagger = -82,0 \text{ Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}$. Низкие значения энергии активации, отрицательные величины энтропии активации свидетельствует о координационном механизме окисления P_4 водно-толуольными растворами $[Cu(ПАК)_2Cl_2]$. Движущими силами внутрисферных реакций разрыва связи Р-Р, редокс-распада промежуточных комплексов являются более высокие энергии формирующихся связей Р-О, Р=О (335, 544 кДж/моль) по сравнению с энергией расщепляющихся связей Р-Р желтого фосфора (201 кДж/моль) и высокие значения редокс-потенциалов перехода $Cu(II)$ в $Cu(0)$ (0,337 В).

Таким образом, изучены состав и структура комплексов на основе хлорида меди (II) и полиакриловой кислоты (ПАК). Приготовленные комплексы протестированы в качестве катализаторов реакции жидкофазного окисления P_4 кислородом в водно-толуольных средах в мягких условиях. Установлены кинетические закономерности, ключевые стадии, найдены оптимальные условия каталитического процесса. Обнаружено промотирующее влияние полиакриловой кислоты, катализатора на скорость реакции и выход фосфорсодержащих продуктов. Высокая конверсия P_4 наблюдается при 50 °С, P_{O_2} 1 атм и мольном соотношении $[Cu(ПАК)_2Cl_2]:[P_4] = (1:8,8)$.

Работа выполнена по проекту МОН РК 3444/ГФ4 «Разработка научных основ получения фосфорсодержащих соединений на основе техногенного минерального сырья».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бектуров Е.А. Полимерные электролиты, гидрогели, комплексы и катализаторы. – Алматы: ТОО «Print-S», 2007. – 241 с.
- [2] Бектуров Е.А. Бимендина Л.А., Кудайбергенов С.Е. Полимерные комплексы и катализаторы. – Алматы: Наука, 1982. – 192 с.
- [3] Помогайло А.Д. Полимер-иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. – М.: Наука, 1988. – 303 с.
- [4] Бектуров Е.А., Кудайбергенов С.Е. Катализ полимерами. – Алма-Ата: Наука, 1988. – 181 с.
- [5] Бимендина Л.А., Яшкарова М.Г., Кудайбергенов С.Е., Бектуров Е.А. Полимерные комплексы. – Семипалатинск: СГУ, 2003. – 285 с.
- [6] Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. – Алма-Ата: Наука, 1977. – 264 с.
- [7] Абдреимова Р.Р., Фаизова Ф.Х., Ибраимова Ж.У., Борангазиева А.К., Каримова А.А., Комашко Л.В., Полимбетова Г.С. Окислительный алкоголиз фосфида цинка в присутствии нанокатализаторов на основе элементной меди. Сообщение 1 // Изв. НАН РК. Сер. хим. – 2008. – № 1. – С. 11-17.
- [8] Абдреимова Р.Р., Фаизова Ф.Х., Ибраимова Ж.У., Борангазиева А.К., Каримова А.А., Комашко Л.В., Полимбетова Г.С. Окислительное Р-О сочетание фосфида цинка со спиртом в присутствии нанокатализаторов на основе галидов меди(II). Сообщение 3 // Изв. НАН РК. Сер. хим. – 2008. – № 1. – С. 46-50.
- [9] Абдреимова Р.Р., Фаизова Ф.Х., Каримова А.А., Сулейменова Ж.Н., Комашко Л.В., Полимбетова Г.С. Окислительный алкоголиз белого фосфора в присутствии нанокатализаторов на основе медного порошка и галидов меди (II). Сообщение 1 // Изв. НАН РК. Сер. хим. – 2009. – № 3. – С. 46-51.
- [10] Абдреимова Р.Р., Фаизова Ф.Х., Каримова А.А., Сулейменова Ж.Н., Ибраимова Ж.У., Бугубаева Г.О., Борангазиева А.К., Комашко Л.В., Полимбетова Г.С. Окислительное Р-О сочетание белого фосфора со спиртом в присутствии нанокатализаторов на основе соединений меди (II). Сообщение 2 // Изв. НАН РК. Сер. хим. – 2009. – № 3. – С. 52-57.
- [11] Физико-химические методы анализа: Учебное пособие для вузов. – Л.: Химия, 1988. – 219 с.
- [12] Ергожин Е.Е., Уткелов Б.Б. Хелатные полимерные реагенты. – Алматы: Гылым, 1998. – 247 с.
- [13] Термическая фосфорная кислота, соли и удобрения на ее основе / Под ред. И. Н. Постникова. – М.: Химия, 1980. – 330 с.
- [14] Топалова О.В., Краева Н.В. Методические указания к лабораторным работам для студентов специальности ООС, БТП дневное отделение – 3 курс, 6 семестр. – Тюмень: ТюмГАСА, 2005 год. – 22 с.
- [15] Дорфман Я.А., Абдреимова Р.Р., Левина Л.В., Петрова Т.В. Окислительное алкоксилирование тетрафосфора в присутствии пиридиновых комплексов меди (II) // Кинетика и катализ. – 1989. – Т. 30, № 6. – С. 1484-1486.
- [16] Дорфман Я.А., Абдреимова Р.Р., Левина Л.В., Петрова Т.В. Окисление тетрафосфора купри- и купрохлоридами в спиртовых растворах // Ж. общ. химии. – 1989. – Т. 59, № 2. – С. 481-482.
- [17] Дорфман Я.А., Абдреимова Р.Р. Окислительное алкоксилирование тетрафосфора // Ж. общ. химии. – 1993. – Т. 63, № 2. – С. 289-303.
- [18] Дорфман Я.А., Абдреимова Р.Р., Акбаева Д.Н. Кинетика и механизм окислительного алкоксилирования тетрафосфора в присутствии сульфатов и карбоксилатов $Cu(II)$ // Кинетика и катализ. – 1995. – Т. 36, № 1. – С. 103-110.

[19] Abdreimova R.R., Akbayeva D.N., Polimbetova G.S., Caminade A.-M., Majoral J.-P. Chlorine free synthesis of organophosphorus compounds based on the functionalization of white phosphorous (P₄) // Phosph. Sulf. Silic. – 2000. – Vol. 156. – P. 239-254.

[20] Фаизова Ф.Х., Акбаева Д.Н., Алиев М.Б., Абдреимова Р.Р. Окисление белого фосфора кислородом в спиртовых растворах синергического FeCl₃/CuCl₂ катализатора // Изв. НАН РК. Сер. хим. – 2006. – Т. 355, № 1. – С. 27-32.

REFERENCES

- [1] Bekturov E.A. Polymeric electrolytes, hydrogels, complexes and catalysts. Almaty: *Print-S LLP*, **2007**, 241 p. (in Russ.).
- [2] Bekturov E.A., Bimendina L.A., Kudaybergenov S.E. Polymeric complexes and catalysts. Almaty: *Nauka*, **1982**, 192 p. (in Russ.).
- [3] Pomogaylo A.D. The polymer-immobilized metalcomplex catalysts. M.: *Nauka*, **1988**, 303 p. (in Russ.).
- [4] Bekturov E.A., Kudaybergenov S.E. Catalysis by polymers. Alma-Ata: *Nauka*, **1988**, 181 p. (in Russ.).
- [5] Bimendina L.A., Yashkarova M.G., Kudaybergenov S.E., Bekturov E.A. Polymeric complexes. Semipalatinsk: *SGU*, **2003**, 285 p. (in Russ.).
- [6] Bekturov E.A., Bimendina L.A. Interpolimeric complexes. Alma-Ata: *Nauka*, **1977**, 264 p. (in Russ.).
- [7] Abdreimova R.R., Faizova F.Kh., Ibraimova Zh.U., Borangaziyeva A.K., Karimova A.A., Komashko L.V., Polimbetova G.S. *Izvestiya NAN RK. Seriya himicheskaya*, **2008**, 1, 11-17 (in Russ.).
- [8] Abdreimova R.R., Faizova F.Kh., Ibraimova Zh.U., Borangaziyeva A.K., Karimova A.A., Komashko L.V., Polimbetova G.S. *Izvestiya NAN RK. Seriya himicheskaya*, **2008**, 1, 46-50 (in Russ.).
- [9] Abdreimova R.R., Faizova F.Kh., Karimova A.A., Suleymenova Zh.N., Komashko L.V., Polimbetova G.S. *Izvestiya NAN RK. Seriya himicheskaya*, **2009**, 3, 46-51 (in Russ.).
- [10] Abdreimova R.R., Faizova F.Kh., Karimova A.A., Suleymenova Zh.N., Ibraimova Zh.U., Bugubayeva G.O., Borangaziyeva A.K., Komashko L.V., Polimbetova G.S. *Izvestiya NAN RK. Seriya himicheskaya*, **2009**, 3, 52-57 (in Russ.).
- [11] Physical and chemical methods of the analysis. The manual for higher education institutions. L.: *Himiya*, **1988**, 219 p. (in Russ.).
- [12] Ergozhin E.E., Utkelov B.B. Chelate polymeric reagents. Almaty: *Gylm*, **1998**, 247 p. (in Russ.).
- [13] Thermal phosphoric acid, salts and fertilizers on its basis / Under the editorship of I.N. Postnikov. M.: *Himiya*, **1980**, 330 p. (in Russ.).
- [14] Topalova O.V., Krayeva N.V. Methodical instructions to laboratory works for students of specialty OOS, BTP a full-time department – the 3rd course, the 6th semester. Tyumen: *TyumGASA*, **2005**, 22 p. (in Russ.).
- [15] Dorfman Ya.A., Abdreimova R.R., Levina L.V., Petrova T.V. *Kinetika i katalyz*, **1989**, 30(6), 1484-1486 (in Russ.).
- [16] Dorfman Ya.A., Abdreimova R.R., Levina L.V., Petrova T.V. *Zhurnal obschei himii*, **1989**, 59(2), 481-482 (in Russ.).
- [17] Dorfman Ya.A., Abdreimova R.R. *Zhurnal obschei himii*, **1993**, 63(2), 289-303 (in Russ.).
- [18] Dorfman Ya.A., Abdreimova R.R., Akbaeva D.N. *Kinetika i katalyz*, **1995**, 36(1), 103-110 (in Russ.).
- [19] Abdreimova R.R., Akbayeva D.N., Polimbetova G.S., Caminade A.-M., Majoral J.-P. Phosphorus, Sulfur, and Silicon, **2000**, 156, 239-254 (in Eng.).
- [20] Faizova F.Kh., Akbayeva D.N., Aliev M.B., Abdreimova R.R. *Izvestiya NAN RK. Seriya himicheskaya*, **2006**, 355(1), 27-32 (in Russ.).

ПОЛИАКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫ ЖӘНЕ МЫС (II) ХЛОРИДІ НЕГІЗІНДЕ КАТАЛИТИКАЛЫҚ ЖҮЙЕ САРЫ ФОСФОРДЫҢ ТОТЫҒУ РЕАКЦИЯСЫНДА

Д. Н. Ақбаева¹, Г. А. Сейілханова¹, А. Н. Бектігүлова¹, Ж. Ж. Кенжалина¹, А. Н. Иманғалиева¹,
А. М. Копышев¹, Г. С. Полимбетова², Ж. У. Ыбрайымова², А. К. Боранғазиева²

¹Әль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,

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

Тірек сөздер: катализ, фосфор, мыс, полиэлектролит, су.

Аннотация. Мыс (II) хлориді және полиакрил қышқылы (ПАҚ) негізінде комплекстер синтезделді, олардың құрамы және беріктігі анықталды. Сулы-толуолды орталарда жұмсақ жағдайда (50–70 °С, P_{O2} = = 1 атм) сары фосфордың (P₄) фосфор қышқылына дейін оттегімен сұйық фазалық тотығу реакциясында жоғарыда алынған комплекстер катализаторлар ретінде сынақтан өткізілді. Сулы ерітінділердегі P₄-тің оттегімен тотығу жылдамдығына алынған мыс комплекстерінің каталитикалық белсенділік әсері табылды. Cu(II)-ПАҚ комплекстерінің сулы-толуолды ерітінділерінде сары фосфор оттегімен фосфорлы және фосфор қышқылдарын түзе тиімді тотығады. Кинетика, потенциометрия, кондуктометрия, волюмометрия, редокс-потенциометрия, фотоколориметрия әдістерімен CuCl₂-ПАҚ жүйелерінің құрамы мен құрылысы, сондай-ақ реакцияның аралық және ақтық өнімдері зерттелді, қолайлы жағдайлары анықталды. Сары фосфордың тотықтырғыш гидролиз реакциясы тотығу-тотықсыздану механизмі бойынша жүретіні және екі түйінді сатыдан тұратыны анықталды: Cu(II)-нің сары фосформен тотықсыздануы және мыстың тотықсызданған формаларының тотығуы. Сары фосфордың жоғары конверсиясы 50 °С, P_{O2} 1 атм және [[Cu(ПАҚ)₂Cl₂]:[P₄] = (1:8,8) молярлық қатынасы кезінде байқалады. Зерттеу нәтижелері бағалы бейорганикалық фосфорқұрамды қосылыстарды алудың «хлорсыз» экологиялық қауіпсіз каталитикалық тәсілдері үшін тиімді катализаторлар жасау негіздері бола алады.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 412 (2015), 18 – 23

REGULARITY OF ELECTROCHEMICAL DISSOLUTION OF COPPER AT POLARIZATION BY ASYMMETRICAL ALTERNATING CURRENT IN ACIDIC MEDIUM

A. B. Baeshov, B. E. Myrzabekov, N. S. Ivanov

D. V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: myrzabekbegzat@mail.ru

Keywords: copper, alternating current, oscilloscope, electrochemistry, electrolysis.

Abstract. In the paper the effect of the amplitude ratio of anodic and cathodic half-cycles in the regularity of electrochemical dissolution of copper at alternating current polarization in acidic medium (H_2SO_4 and HCl) is studied. Research works were carried out at the installation of special scheme that consisted of a diode and a resistance, and gave the opportunity to obtain symmetric and asymmetric alternating current with the desired ratio of the two half periods of the alternating current. In the course of research the oscillograms were recorded at the oscilloscope "LODESTAR MOS-640CH", on that it was the ability to fix the different amplitudes of asymmetric alternating current passing through electrochemical circuit. It is found that in the sulfuric acid solution the maximum yield by current efficiency (133,0%) is observed at polarization with a pulse anodic current, and at interaction of the ions passing to solution of copper (II) sulfate with the sulfate-ions of copper a sulfate of copper with a blue color is formed. It is shown that in studies in hydrochloric acid, maximum yield by current efficiency of dissolution of copper is reached to 99,2%.

УДК 541.13

АСИММЕТРИЯЛЫ АЙНЫМАЛЫ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН МЫС ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ ҚЫШҚЫЛ ЕРІТІНДІЛЕРІНДЕГІ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫ

А. Б. Баешов, Б. Э. Мырзабеков, Н. С. Иванов

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

Тірек сөздер: мыс, айнымалы ток, осциллограф, электрохимия, электролиз.

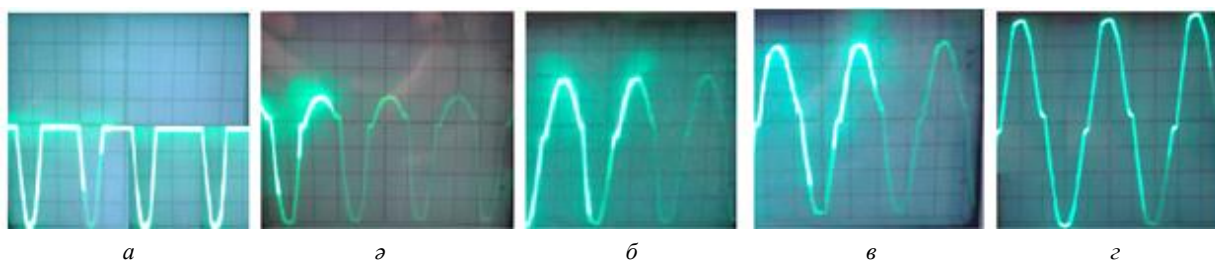
Аннотация. Мақалада, қышқылды ортада (H_2SO_4 және HCl) айнымалы токпен поляризацияланған мыс электродының еруіне асимметриялы айнымалы токтың катод және анод амплитудасы мәндерінің әртүрлі ара қатынасының әсерлері зерттелінді. Зерттеу жұмыстары айнымалы токтың симметриясын – екі жартылай периодтарының арақатынасын өзгертуге мүмкіндік беретін, диодтар мен кедергілерден тұратын, арнайы схемамен жасалынған қондырғыда жүргізілді. Зерттеу жұмыстарының барысында тізбектен өтіп жатқан асимметриялы айнымалы токтың әртүрлі амплитудаларын көрсетуге мүмкіндік беретін «LODESTAR MOS-640CH» - осциллограф қондырғысы арқылы, осциллограммалар түсірілді. Күкірт қышқылы ерітіндісінде мыстың еруінің ең жоғарғы ток бойынша шығымы, тізбектен импульсті анодты ток өткен кезде байқалып, оның мәні сәйкесінше – 133,0%-ды құрайтындығы және ерітіндіге өткен мыс (II) иондары сульфат-иондарымен әрекеттесіп көк түсті мыс сульфаты ерітіндісі түзілетіндігі анықталды. Тұз қышқылында жүргізілген зерттеулерде мыс электроды бір валентті иондар түзе еріп, оның максималды ток бойынша шығымы – 99,2%-ға жететіндігі анықталды.

Электродтық үрдістердің ерекшелігін зерттеу барысында стационарлы емес токтың әртүрлі формаларын қолдану арқылы ерітінділерде түрлі электрохимиялық реакцияларды жүзеге асыруға болады. Бұндай зерттеулер катодты және анодты поляризация кезінде жүріп жатқан бағытталған реакциялардың механизмін жете зерттеуге сонымен қатар жаңа, тиімді технологиялық әдістерді іске асыруға мүмкіндік береді. Қазіргі кезде стационарлы емес токтың көптеген түрлері белгілі. Бірақ, осы аталған ток түрлерімен көптеген металдардың сулы ерітінділердегі электрохимиялық қасиеттері, еру механизмдері толық зерттелінбеген, осыған орай бұл бағытта зерттеу жұмыстарын жүргізу үлкен қызығушылық тудырып отыр.

Мыстың химиялық, электрохимиялық және т.б. қасиеттері осы уақытқа дейін әртүрлі сулы және органикалық ерітінділерде жан-жақты жақсы зерттелінген [1-11].

Біздің зерттеу жұмысымызда алғаш рет қышқылды ерітінділерде мыс электродының электрохимиялық қасиеті асимметриялы айнымалы токпен поляризациялау арқылы зерттелді. Мыстың еру үрдісіне асимметриялы айнымалы токтың әр жартылай периоды амплитудасының әсерлері қарастырылды. Зерттеу жұмыстарының барысында тізбектен өтіп жатқан асимметриялы айнымалы токтың әртүрлі амплитудаларын «LODESTAR MOS-640CH» - осциллограф қондырғысы арқылы түсіріліп, осциллограммалары көрсетілді.

Зерттеу жұмыстары айнымалы токтың симметриясын – екі жартылай периодтарының арақатынасын өзгертуге мүмкіндік беретін, диодтар мен кедергілерден тұратын, арнайы қондырғыда жүргізілді. Электродтар ретінде – мыс пластинкасы мен көмекші электрод ретінде графит қолданылды. Анод және катод токтарының қатынасы осциллографтың (1, 4-сурет) көмегімен және амперметрмен анықталды. Айнымалы токтың бір жартылай периодындағы токтың амплитудасының мәні тұрақты ұстап ($i = 1000 \text{ A/m}^2$), екіншісінің мәнін $0-1000 \text{ A/m}^2$ аралығында өзгерте отырып, мыс электродының еруінің ток бойынша шығымы зерттелінді.

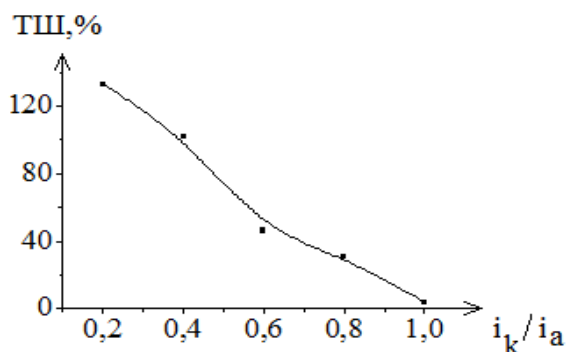


1-сурет – Мыс-графит электродтар жұбын айнымалы токпен поляризациялау кезінде анодты жартылай периодта токтың амплитудасы тұрақты болып ($i_a = 1000 \text{ A/m}^2$) катодты жартылай периодтың әртүрлі амплитудаларында түсірілген осциллограммалар

Күкірт қышқылы ерітіндісінде мыстың еруінің ток бойынша шығымына катодты жартылай периодтағы ток мәнінің әсері 2-суретте келтірілген. Әр зерттеулер сайын катодты ток амплитудасының шамасы жоғарылатылып отырылды, ал анодты ток амплитуда шамасының мәні тұрақты ұсталынды. 2-суретте келтірілген «1» дегеніміз, тізбектегі токтың симметриялы айнымалы ток екендігін білдіреді, (яғни, анод және катод жартылай период токтарының мәні бір-бірімен тең) бұл 1-суреттің г-осциллограммасында келтірілген.

$$i_a = 1000 \text{ A/m}^2, [\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ M}, \tau = 0,5 \text{ сф.}, t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

2-сурет – Күкірт қышқылы ерітіндісінде катодты және анодты жартылай периодтағы (i_k/i_a) токтар амплитудасы мәндерінің ара қатынасының мыс электродының еруінің ток бойынша шығымына әсері



Алынған мәліметтерден, катодты жартылай периодты анодты жартылай периодтағы процесстерге елеулі әсер ететінін көреміз. Анодты импульсті ток кезінде (1-суреттің а-осциллограммасы), мыстың еруінің ток бойынша шығымы 133,0%-ды құрады. Ары қарай катодты жартылай периодтағы ток мәнінің өсуі, мыс электродының еруінің ток бойынша шығымының төмендеуіне әкеледі (2-сурет). Анод және катод жартылай период амплитудаларының мәні бірге тең болғанда ТШ – 3,9% тең.

Төменгі (i_k/i_a) мәндерінде металл еруінің ТШ-ның 100% асуы, мыс электродының түзілген мыс (II) иондарымен химиялық әрекеттесуі нәтижесінде іске асады:



Айнымалы токтың анодты жартылай периодында болған мыс электроды төменгі реакциялар бойынша өзінің бір және екі валентті иондарын түзе ери алады:



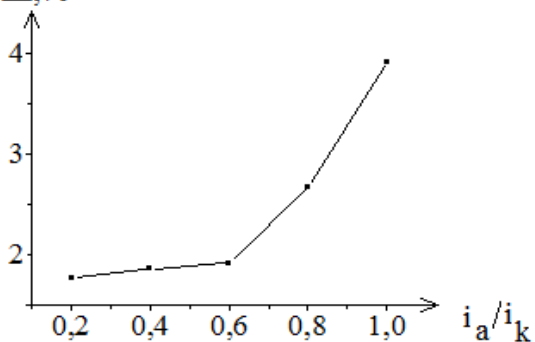
Бірақ айта кету керек, бір валентті мыс иондары күкірт қышқылы ерітіндісінде тұрақсыз. Ерітіндіге өткен мыс (II) иондары сульфат иондарымен әрекеттесіп көк түсті мыс сульфаты ерітіндісі түзіледі:



Анодты жартылай периодтағы ток амплитудасының, күкірт қышқылы ерітіндісіндегі мыс электродының еруінің ток бойынша шығымына әсері 3-суретте көрсетілген. Бұл кезде катодты жартылай периодтағы токтың мәні тұрақты болып (1000 A/m^2), анодты жартылай периодтағы токтың мәні $0-1000 \text{ A/m}^2$ аралығында өзгертіліп отырды. Алынған мәліметтердің нәтижесінде, тізбектен катодты импульсті ток өткен кезде (4-суреттің а'-осциллограммасы), яғни анодты жартылай периодтағы токтың мәні нөлге тең болған кезде, мыстың еруінің ТШ – 1,8%. Анодты жартылай периодтағы токтың мәнінің өсуі нәтижесінде, мыс электродының еруінің ток бойынша шығымы аздап өсіп, симметриялы айнымалы ток кезінде, демек, $i_a/i_k = 1$, (4-суреттің г'-осциллограммасы) мыстың еруінің ТШ 3,9%-ды ғана құрады.

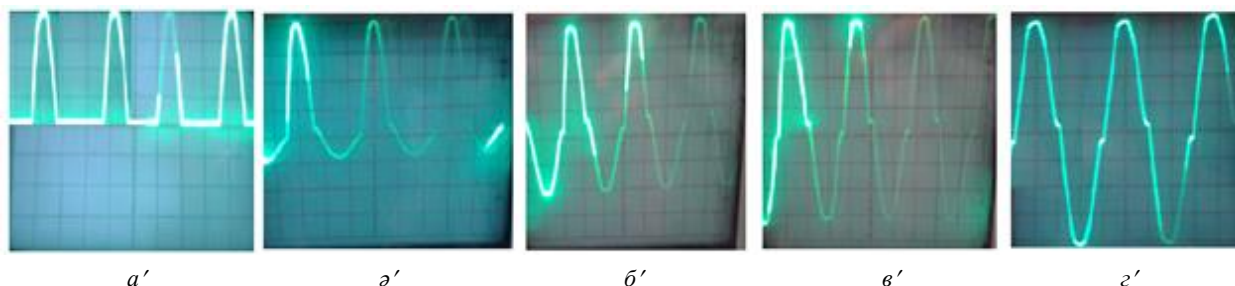
Мыстың еруінің ТШ, анодты жартылай периоды бойынша есептелгендіктен, оның ең үлкен мәндері – анодты жартылай периодтағы токтың мәндері жоғары болған кезде байқалады.

ТШ, %



$i_k = 1000 \text{ A/m}^2$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5\text{M}$, $\tau = 0,5 \text{ сфг.}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

3-сурет – Күкірт қышқылы ерітіндісінде анодты және катодты жартылай периодтағы (i_a/i_k) токтар амплитудасы мәндерінің ара қатынасының мыс электродының еруінің ток бойынша шығымына әсері



4-сурет – Мыс-графит электродтар жұбын айнымалы токпен поляризациялау кезінде анодты жартылай периодтың әртүрлі амплитудаларында түсірілген осциллограммалар

Келесі зерттеулерімізде, асимметриялы айнымалы токпен поляризациялау кезіндегі мыс электродының тұз қышқылы ерітіндісінде еруі зерттелінді. Айнымалы, тұрақты токтардың әсерімен аталған ортада және хлоридті ерітінділерде мыс электродында жүретін электрохимиялық реакциялардың механизмдерін түсіну үшін көптеген ғалымдар зерттеулер жүргізген [12-16]. [17-22] ғылыми еңбектерде, тұз қышқылды ортада мыс электродының электрохимиялық қасиетін потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру арқылы зерттеген. Зерттеу нәтижелерін қорытындылай келе мыс электродында екі анодтық ток максимумы тіркеліп, олар сәйкесінше төменгі реакциялар бойынша еритіндігін анықтаған. Бірінші анодтық максимум тогы, мыс (I) иондарының түзілуіне сәйкес келеді:



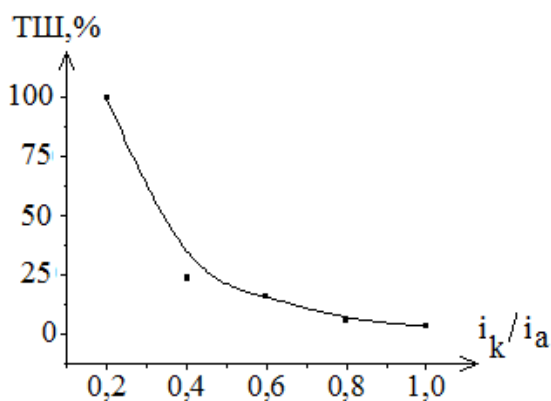
Екінші ток максимумында 5-реакция бойынша түзілген бір валентті мыс иондарының ары қарай төменгі реакция бойынша тотығу реакциясы орын алады:



Кейінгі зерттеулерімізде тұз қышқылы ерітіндісінде мыс электродының электрохимиялық қасиетіне асимметриялы айнымалы токтың әсері зерттеліп, металдың еру заңдылықтарына айнымалы токтың анодты және катодты жартылай периодтарындағы токтар амплитудасының арақатынастарының әсерлері қарастырылды.

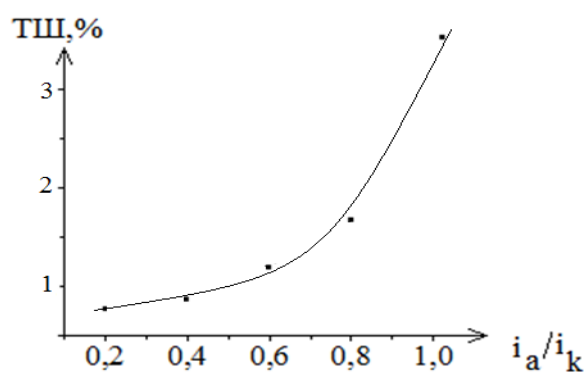
Алдын ала жүргізген зерттеулер, өндірістік айнымалы токпен поляризациялау кезінде мыстың тек бір валентті иондар түзе еритіндігін көрсетті.

Анодтық жартылай периодтағы токтың мәнін тұрақты ұстап ($i_a = 1000 \text{ A/m}^2$), катодты жартылай периодтағы токтың мәнін $0-1000 \text{ A/m}^2$ аралығында өзгерткенде, мыс электродының өзінің мыс (I) иондарын түзе 5 реакция бойынша еруі жүреді. 5-суретте көрсетілгендей мыстың еруінің ТШ максимал мәні $i_k/i_a = 0,2$ (1-суреттің а-осциллограммасы) болғанда байқалады және 99,2% тең. Біз металл еруінің ТШ бір электронды деп есептедік, эксперимент нәтижелері негізінен купри-иондардың түзілетіндігін көрсетеді, яғни тұз қышқылы ерітіндісінде анод жартылай периодында мыс тек бір валентті иондарын түзе ериді.



$i_a = 1000 \text{ A/m}^2$, $[\text{HCl}] = 0,5\text{M}$, $\tau = 0,5 \text{ сф.}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

5-сурет – Тұз қышқылы ерітіндісінде катодты және анодты жартылай периодтағы (i_k/i_a) токтар амплитудасы мәндерінің ара қатынасының мыс электродының еруінің ток бойынша шығымына әсері



$i_k = 1000 \text{ A/m}^2$, $[\text{HCl}] = 0,5\text{M}$, $\tau = 0,5 \text{ сф.}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

6-сурет – Тұз қышқылы ерітіндісінде анодты және катодты жартылай периодтағы (i_a/i_k) токтар амплитудасы мәндерінің ара қатынасының мыс электродының еруінің ток бойынша шығымына әсері

Ал, катодты жартылай периодтағы токтың мәнін тұрақты ұстап ($i_k = 1000 \text{ A/m}^2$), анодты жартылай периодтағы токтың мәнін $0-1000 \text{ A/m}^2$ аралығында өзгерткенде, мыс электродының әлсіз еритіндігі (ТШ 0,8%) анықталды. Тек катодты және анодты жартылай периодтарының қатынасы $i_k/i_a = 1,0$ -ге тең болған жағдайда, яғни тізбектен симметриялы айнымалы ток өткен кезде (4-суреттің г'-осциллограммасы), мыстың біршама еруі байқалып, оның ТШ мәні 3,6%-ды құрады (6-сурет).

Сонымен, қорыта айтқанда қышқылды ортада (H_2SO_4 және HCl) айнымалы токпен поляризацияланған мыс электродының еруіне асимметриялы айнымалы токтың әртүрлі амплитудасы мәндерінің ара қатынасының әсерлері зерттелінді. Аталған қышқылды ерітінділерде мыстың еруінің ең жоғарғы ток бойынша шығымы, тізбектен импульсті анодты ток өткен кезде күкірт қышқылында екі валенті иондарының түзілуі байқалып, оның мәні сәйкесінше күкірт қышқылында – 133,0%-ды, ал, тұз қышқылында бір валентті иондарын түзе еріп – ТШ 99,2%-ға жететіндігі анықталды.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Баешов А. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами // Известия НАН РК, 2011, № 2. – С. 3-23.
- [2] Маршаков И.К., Волкова Л.Е., Тутукина Н.М. Анодное растворение меди в щелочные растворы // Конденсированные среды и межфазные границы, 2005, Т-7, №5.- С.417-423.
- [3] Гришина Е.П., Анодное окисление меди в концентрированных растворах серной кислоты // Электрохимия, 2002, Т-38, №9.- С.1155-1158.
- [4] Удалова (Пименова) А.М. Электрохимическое поведение серебра и меди в концентрированных суспензиях кремнезема в водных растворах серной кислоты // Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах: тез. докл. IX междунар. конф. – Плес, 2004.- С. 413-414.
- [5] Кузнецов С.А. Электрохимическое поведение меди в хлоридных и хлоридно-фторидных растворах // Электрохимия, 1994, Т-27, №11.- С.256-262.
- [6] Milan M. Antonijevic, Snežana M. Milic, Marija B. Petrovic. Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles. // Corrosion Science, 2009, V51, P. 1228–1237.
- [7] Starosvetsky D., Khaselev O., Auinat M., Ein-Eli Y.. Initiation of copper dissolution in sodium chloride electrolytes // Electrochimica Acta, 2006 V51, P. 5660–5668.
- [8] Boyu Yuan, Chao Wang, Liang Li, Shenhao Chen. Real time observation of the anodic dissolution of copper in NaCl solution with the digital holography // Electrochemistry Communications, 2009, V11, P. 1373–1376.
- [9] Kear G., Barker B.D., Walsh F.C. Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media – a critical review // Corrosion Science, 2004, V46, P. 109–135.
- [10] Баешов А.Б., Кадирбаева А.С., Баешова А.К., Адайбекова А.А. Калий иодиді ерітіндісіндегі мыс электродының электрохимиялық қасиетін потенциодинамикалық поляризациялық қысықтар түсіру арқылы зерттеу // ҚР ҰҒА Баяндамалары, 2015, - 85-90 б.
- [11] Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Бердникова Г.Г., Машкова Т.П. Анодная ионизация меди в растворах $C_3H_7OH-H_2O-HCl$ // Электрохимия, 1998, Т-34, №8.- С.848-854.
- [12] Баешов А.Б., Кадирбаева А.С. Тұз қышқылы ерітіндісінде өндірістік айнымалы токпен поляризацияланған мыстың еруі / «Актуальные вопросы электрохимии и защиты от коррозии в решении экологических проблем» атты I Халықаралық ғылыми-практикалық конференция – Томбов, 2012, - 139-144 б.
- [13] Черная С.С., Мещеевский Е.В. Потенциометрическое исследование комплексообразование ионов меди (I) и меди (II) в хлоридных водных растворах // Изв. АнЛитСССР. Сер. Хим.-1963, - №3, - С. 336-340.
- [14] Бердникова Г.Г., Машкова Т.П., Ермолова Е.Е., Губанова Н.А., Шувалова С.И., Пашенцев А.В., Цыганкова Л.Е. Коррозия и электрохимическое поведение меди в системе HCl -пропанол-2- H_2O // Вестник ТГУ, 1997, Т-2, №1.- С.13-18.
- [15] Ларин В.И., Хоботова Э.Б. Физико-химические закономерности химического и электрохимического растворения меди и ее сплавов в различных растворах // Вестник ХНУ, 2004, Т-34, №626.- С.156-174.
- [16] Шефер В., Дубинин А.Г. Анодное поведение меди в различных растворителях в присутствии хлорид-ионов // Электрохимия, 1996, Т-32, №3.- С.333-338.
- [17] Баешов А.Б., Иванов Н.С., Мырзабеков Б.Э. Электрохимическое поведение медного электрода в солянокислой среде // Вестник НАН РК, 2012, № 5, С. 33 – 36.
- [18] Matosa J.B., D’Elia E., Barcia O.E., Mattos O.R., Pebere N. Tribollet. Rotating disc and hemispherical electrodes for copper dissolution study in hydrochloric solution in the presence of benzotriazole // Electrochimica Acta, 2001, Vol. 46, P. 1377–1383.
- [19] Bacarella A.L., Griess J.C.. Anodic dissolution of Cu in flowing NaCl solutions between 25 and 175 °C // J. Electrochem. Soc., 1973, V120, P. 459-465.
- [20] Lee H.P., Nobe K., Pearlstein A.J.. Film formation and current oscillations in the electro-dissolution of Cu in acidic chloride media // J. Electrochem. Soc., 1985, V132, P. 1031-1037.
- [21] Lee H.P., Nobe K.. Kinetics and mechanisms of Cu-electrodissolution in chloride Media // J. Electrochem. Soc., 1986, V133, P. 2035-2043.
- [22] Smyrl W.H. Electro-dissolution of Cu in HCl // J. Electrochem. Soc. 1985, V132, № 5, P. 1555 - 1562.

REFERENCES

- [1] Baeshov A. Electrochemical processes in non-stationary polarization currents. News of NAS RK, 2011, 2, 3-23. (in Russ.).
- [2] Marshakov I.K., Volkova L.E., Tutukina N.M. Anodic dissolution of copper in alkaline solutions. Condensed Matter and phase boundaries 2005, V-7, №5.- p.417-423. (in Russ.).
- [3] Grishina E.P. Anodic oxidation of copper in concentrated solutions of sulfuric acid. Electrochemistry, 2002, Vol. 38, №9.- p.1155-1158. (in Russ.).

- [4] Udalova (Pimenov) A.M. Electrochemical povidenie silver and copper in concentrated suspensions of silica in aqueous solutions of sulfuric acid. Problems solvatvtsii and complexation in solution: meas. rep. IX Intern. Conf. - Ples, 2004 - pp 413-414. (in Russ.).
- [5] Kuznetsov S.A. Electrochemical povidenie copper chloride and chloride-fluoride solutions. Electrochemistry, 1994, V-27, №11.- p.256-262. (in Russ.).
- [6] Milan M. Antonijevic, Snež'ana M. Milic, Marija B. Petrovic. Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles. // Corrosion Science, 2009, V51, P. 1228–1237.
- [7] Starosvetsky D., Khaselev O., Auinat M., Ein-Eli Y.. Initiation of copper dissolution in sodium chloride electrolytes. Electrochimica Acta, 2006 V51, P. 5660–5668.
- [8] Boyu Yuan, Chao Wang, Liang Li, Shenhao Chen. Real time observation of the anodic dissolution of copper in NaCl solution with the digital holography. Electrochemistry Communications, 2009, V11, P. 1373–1376.
- [9] Kear G., Barker B.D., Walsh F.C. Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media – a critical review. Corrosion Science, 2004, V46, P. 109–135.
- [10] Baeshov A.B., Kadirbaeva A.S., Baeshova A.K., Adaybekova A.A. Potassium iodidi eritindisindegi Cape elektrodynudn elektrohimiyaalyk kasetin potentsiodinamikaalyk polyarizatsiyaalyk kisyktar tysiru arkyly zertteu. Reports of NAS RK, 2015 - 85-90 p. (in Kaz.).
- [11] Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Berdnikova G.G., Mashkova T.P. Anode copper ionization in solutions of iso-S3N7ON-H2O-HCl. Electrochemistry, 1998, V-34, №8.- p.848-854. (in Russ.).
- [12] Baeshov A.B., Kadirbaeva A.S. Түз қышқылы eritindisinde өндiристiк айнмалы токпе polyarizatsiyalanған мұстун erui. "Actual issues of electrochemistry and corrosion protection in environmental issues," Atta Halyқаралық ғылыми of I-praktikaalyқ Conference - Tombov, 2012 - 139-144 p. (in Kaz.).
- [13] Chernaya S.S., Metseevsky E.V. Potentiometric research in complexing copper ions (I) and copper (II) chloride in aqueous solutions. News of AnLitSSR. Ser. Chem, 1963, - №3, - p. 336-340. (in Russ.).
- [14] Berdikova G.G., Mashkova T.P., Yermolova E.E., Gubanova N.A., Shuvalova S.I., Pashentsev A.V., Tsygaikova L.E. Corrosion and electrochemical behavior of copper in the system HCl-2-propanol-H2O. Vestnik TSU, 1997, V-2, №1.- p.13-18. (in Russ.).
- [15] Larin V.I., Khobotova E.B. Physical and chemical laws of chemical and electrochemical dissolution of copper and its alloys in various solutions. Bulletin of KNU, 2004, V-34, №626.- p.156-174. (in Russ.).
- [16] Schaefer V., Dubinin A.G. Anodic behavior of copper in various solvents in the presence of chloride ions. Electrochemistry, 1996, V-32, №3.- p.333-338. (in Russ.).
- [17] Baeshov A.B., Ivanov N.S., Myrzabekov B.E. The electrochemical behavior of copper electrode in hydrochloric acid. Bulletin of NAS RK, 2012, № 5, pp 33-36. (in Russ.).
- [18] Matosa J.B., D'Elia E., Barcia O.E., Mattos O.R., Pebere N. Tribollet. Rotating disc and hemispherical electrodes for copper dissolution study in hydrochloric solution in the presence of benzotriazole // Electrochimica Acta, 2001, V46, P. 1377–1383.
- [19] Bacarella A.L., Griess J.C.. Anodic dissolution of Cu in flowing NaCl solutions between 25 and 175 °C // J. Electrochem. Soc., 1973, V120, P. 459-465.
- [20] Lee H.P., Nobe K., Pearlstein A.J.. Film formation and current oscillations in the electrodisolution of Cu in acidic chloride media // J. Electrochem. Soc., 1985, V132, P. 1031-1037.
- [21] Lee H.P., Nobe K.. Kinetics and mechanisms of Cu-electrodisolution in chloride Media // J. Electrochem. Soc., 1986, V133, P. 2035-2043.
- [22] Smyrl W.H. Electrodisolution of Cu in HCl // J. Electrochem. Soc. 1985, V132, № 5, P. 1555 - 1562.

ЗАКОНОМЕРНОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ АСИММЕТРИЧНЫМ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

А. Б. Башов, Б. Э. Мырзабеков, Н. С. Иванов

АО “Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского”, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: медь, переменный ток, осциллограммы, электрохимия, электролиз.

Аннотация. В статье исследовано влияние соотношений амплитуды анодного и катодного полупериодов на закономерность электрохимического растворения меди при поляризации переменным током в кислой среде (H_2SO_4 и HCl). Исследовательские работы проводились на установке специальной схемы, которая состоит из диода и сопротивления и дает возможность получать симметричный и асимметричный переменный ток с необходимым соотношением двух полупериодов переменного тока. В процессе проведения исследовательских работ осциллограммы снимались на осциллографе «LODESTAR MOS-640CH», на котором возможно снимать различные амплитуды ассиметричного переменного тока, протекающего через электрохимическую цепь. Установлено, что в сернокислом растворе максимальный выход по току (133,0%) наблюдается при поляризации импульсным анодным током и при взаимодействии перешедших в раствор ионов меди (II) с сульфат-ионами образуется сульфат меди голубого цвета. Показано, что при исследованиях в соляной кислоте максимальный выход по току растворения меди достигает до 99,2 %.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 412 (2015), 24 – 30

**CARBOXYLATION OF PHENOL, p-CRESOL
AND p-CHLORINEPHENOL WITH SODIUMETHYLCARBONATE
UNDER MICROWAVE IRRADIATION**

A. M. Nabiev, B. Dzhanzakova, S. A. Zhumagazi, N. Zh. Kudaibergenov, Kh. A. Suerbaev

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: khsuerbaev@mail.ru

Keywords: phenol, p-cresol, p-chlorinephenol, sodiummethylcarbonate, carboxylation.

Abstract. Products of phenol carboxylation (hydroxybenzoic acids), cresols carboxylation (cresotinic acids) and chlorinesubstituted phenolcarboxylation (chlorinephenolcarbonic acids) have wide using as semiproducts for obtaining pesticides, drugs, photostabizers, dyes and polymeric materials. The most widespread industrial process for manufacturing of hydroxybenzoic acids, cresotinic aids and chlorinephenolcarbonic acids is the Kolbe-Scmitt-carboxylation of phenol, cresols and chlorinephenols with carbon dioxide. The serious drawback of this process is the need for preliminary preparation of dry alkali metal chlorinephenoxides, which is fraught with great technological difficulties: the removal of water by vacuum distillation and extreme hydroscopycity of dry alkali metal chlorinephenoxides. Chemical synthesis in conditions of microwave irradiation in the present time is dynamical developing method of organic synthesis. Using of microwave irradiation in chemical synthesis connect with its ability hasten many chemical reactions. Wide possibilities of using MW-irradiation in chemistry provoke big interest of investigation and applied using microwave irradiation. In this work in the first time the possibility of using of the microwave irradiation for carboxylation of phenol and its derivatives in conditions of microwave irradiation has been showed. Optimal conditions of the process have been found. In investigated conditions carboxylation of phenol, p-cresol and p-chlorinephenol with sodiummethylcarbonate are taking in o-position to hydroxyl group with forming salicylic acid (26,6%), 5-methyl-2-hydroxybenzoic acid (27,0%) and 5-chlorine-2-hydroxybenzoic acid (27,0%).

УДК 547.596+547.271

**КАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА, п-КРЕЗОЛА И
п-ХЛОРФЕНОЛА НАТРИЙЭТИЛКАРБОНАТОМ
В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ**

А. М. Набиев, Б. Джанзакова, С. А. Жумагазы, Н. Ж. Кудайбергенов, Х. А. Суербаев

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: фенол, п-крезол, п-хлорфенол, натрийэтилкарбонат, карбоксилирование

Аннотация. Продукты карбоксилирования фенола (гидроксibenзойные кислоты), крезолов (крезотиновые кислоты) и хлорзамещенных фенолов (хлоркарбоновые кислоты) находят широкое применение в качестве полупродуктов для получения пестицидов, лекарственных препаратов, фотостабилизаторов, красителей и полимерных материалов. Основным промышленным способом синтеза гидроксibenзойных кислот, крезотиновых кислот и хлоркарбоновых кислот является карбоксилирование фенолятов, крезолятов и хлорфенолятов щелочных металлов диоксидом углерода под давлением (реакция Кольбе-Шмидта), имеющий ряд серьезных недостатков, главным из которых является необходимость предварительного синтеза фенолятов, крезолятов и хлорфенолятов щелочных металлов ввиду технологической трудоемкости получения последних (отгонка воды в вакууме) и сильной гигроскопичности сухих фенолятов, крезолятов и хлорфенолятов

щелочных металлов. Химический синтез в условиях микроволнового облучения (сверхвысокочастотного облучения) в настоящее время является динамично развивающимся методом органического синтеза. Применение МВ-облучения в химическом синтезе связано на его способности в десятки и сотни раз ускорять многие химические реакции, вызывать быстрый объемный нагрев жидких и твердых образцов. Широкие возможности, которые открывает применение МВ-излучения в химии, вызвали большой интерес к изучению и прикладному использованию эффектов МВ-воздействия. В работе впервые показана возможность применения МВ-облучения для проведения реакции карбоксилирования фенола и его производных натрийэтилкарбонатом в условиях МВ-облучения. Найдены оптимальные условия проведения процесса. Установлено, что в изученных условиях проведения реакции карбоксилирования фенола, *p*-крезола и *p*-хлорфенола натрийэтилкарбонатом карбоксилирование протекает региоселективно в *o*-положение к гидроксильной группе с образованием салициловой кислоты, 5-метил-2-гидроксibenзойной кислоты и 5-хлор-2-гидроксibenзойной кислоты.

Введение. Использование диоксида углерода в качестве источника углерода для органического синтеза является одной из наиболее важных проблем современной органической химии [1-3]. Молекула диоксида углерода является достаточно инертной и подавляющее большинство реакции с его участием протекает лишь в определенных условиях (применение катализаторов, жесткие условия проведения процесса и др.), в то же время многие его простейшие производные являются высокоактивными соединениями, обладающими рядом интересных химических свойств. В частности, представляют интерес синтезы на основе щелочных солей алкилугольных кислот, которые легко синтезируются из диоксида углерода и алкоголятов щелочных металлов [4].

Карбоксилирование гидроксиаренов (фенолов, нафтолов) и их производных щелочными солями алкилугольных кислот представляет собой удобный метод синтеза гидроксиароматических кислот и их производных, находящихся широкое практическое применение. С момента первого сообщения [5] об использовании щелочных солей этилугольной кислоты в реакции карбоксилирования фенола до настоящего времени имеется относительно небольшое число публикации по данной тематике. Можно отметить ряд работ японских исследователей (Hirao I. и др.) [6-9] по применению щелочных солей алкилугольных кислот для карбоксилирования фенола и его производных, преимущественно в виде фенолятов натрия (калия).

Нами исследовано карбоксилирование фенолов и нафтолов натрий- и калийалкилкарбонатами [10-13]. Изучено влияние различных условий проведения процесса на ход протекания реакции и выход продуктов. Установлено, что наиболее сильное влияние оказывает температура и природа газовой среды. Найдены оптимальные условия региоселективного карбоксилирования фенола в положение 2 натрийэтилкарбонатом и в положение 4 калийэтилкарбонатом [10, 11]. В зависимости от условий проведения реакции карбоксилирование α -нафтола натрийэтилкарбонатом протекает в положение 2 или 4. В отличие от α -нафтола карбоксилирование β -нафтола натрийэтилкарбонатом в среде диоксида углерода, аргона и в воздушной среде в температурном интервале от 110 до 230°C протекает в положение 3 с образованием 2-окси-3-нафтойной кислоты [13].

Химический синтез в условиях микроволнового облучения (сверхвысокочастотного облучения) в настоящее время является динамично развивающимся методом органического синтеза [14-19]. Применение МВ-облучения в химическом синтезе связано на его способности в десятки и сотни раз ускорять многие химические реакции, вызывать быстрый объемный нагрев жидких и твердых образцов. Это свойство МВ-облучения соответствует принципам «зеленой химии» – научного направления в химии, к которому можно отнести любое усовершенствование химических процессов, которое положительно влияет на окружающую среду. Широкие возможности, которые открывает применение МВ-излучения в химии, вызвали большой интерес к изучению и прикладному использованию эффектов МВ-воздействия.

Продукты карбоксилирования фенола (гидроксibenзойные кислоты), крезолов (крезотиновые кислоты) и хлорзамещенных фенолов (хлоркарбоновые кислоты) находят широкое применение в качестве полупродуктов для получения пестицидов, лекарственных препаратов, фотостабилизаторов, красителей, полимерных материалов [20-23]. В настоящей работе целью определения возможности применения МВ-облучения для синтеза гидроксibenзойных кислот впервые исследовано карбоксилирование фенола, *p*-крезола и *p*-хлорфенола натрийэтилкарбонатом в условиях микроволнового облучения.

Экспериментальная часть

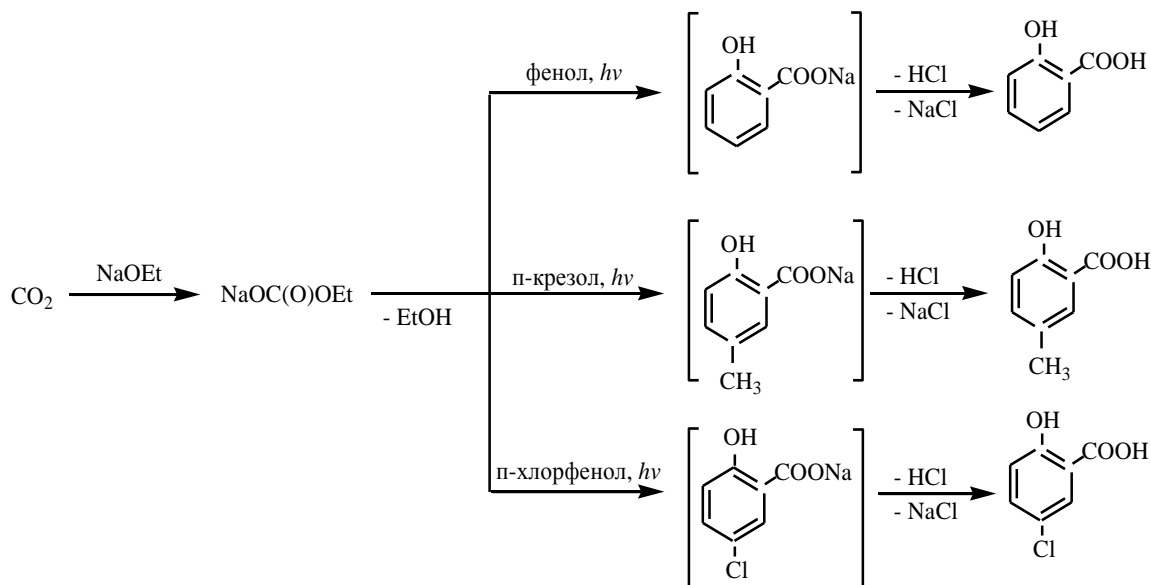
В качестве реагентов использовали сухой натрийэтилкарбонат, синтезированный взаимодействием диоксида углерода с этилатом натрия, п-крезол, п-хлорфенол фирмы SIGMA-ALDRICH и реактивный фенол без специальной очистки. Опыты проводились без применения растворителей на бытовой СВЧ-печи фирмы SAMSUNG (модель ME73AR, частота 2,45 ГГц). Индивидуальность синтезированных продуктов определяли по физико-химической константе (т. плавл.), смешанной пробе (отсутствие депрессии температуры плавления) с чистыми реактивными образцами салициловой, 5-метил-2-гидроксibenзойной, 5-хлор-2-гидроксibenзойной кислот и данными ИК- и ПМР-спектроскопии. ИК-спектры сняты на однолучевом инфракрасном спектрометре «Nicolet 5700» корпорации «Thermo Electron Corporation» (США) в области 400-4000 см⁻¹. ЯМР¹H-спектры сняты на приборе «Brucker DPX 400», рабочая частота 300 МГц. В качестве эталона был взят тетраметилсилан.

5-метил-2-гидроксibenзойная кислота. В стеклянную емкость помещают 1,53 г (0,015 моль) п-крезола и 1,12 г (0,01 моль) натрийэтилкарбоната. Соотношение реагентов [п-крезол]:[натрийэтилкарбонат]=2,5:1. Реакционную смесь облучают сверхвысокочастотным облучением (частота 2,45 ГГц) мощностью 450 Вт в течение 5 мин. После этого прекращают облучение, реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры. Реакционную смесь обрабатывают водой. Полученный водный раствор экстрагируют толуолом для отделения непрореагировавшего п-крезола. Продукт реакции (5-метил-2-гидроксibenзойная кислота) выделяют подкислением водной фазы соляной кислотой. Получают 0,41 г (27,0%) 5-метил-2-гидроксibenзойной кислоты. $T_{пл.} = 149-150^{\circ}\text{C}$.

По приведенной выше методике синтезированы также салициловая кислота (26,6 %) и 5-хлор-2-гидроксibenзойная кислота (27,0 %) взаимодействием натрийэтилкарбоната с фенолом и п-хлорфенолом, соответственно.

Результаты и обсуждение

Нами показана возможность использования МВ-облучения для синтеза салициловой кислоты, 5-метил-2-гидроксibenзойной кислоты и 5-хлор-2-гидроксibenзойной кислоты взаимодействием натрийэтилкарбоната с фенолом, п-крезолом и п-хлорфенолом, соответственно.



Изучено влияние на ход протекания реакции и выход продуктов различных условий проведения процесса. Найдено, что при изученных нами условиях реакции карбоксилирования фенола, п-крезола и п-хлорфенола натрийэтилкарбонатом карбоксилирование протекает региоселективно в о-положение к гидроксильной группе с образованием салициловой кислоты, 5-метил-2-гидроксibenзойной кислоты и 5-хлор-2-гидроксibenзойной кислоты, соответственно.

Результаты изучения влияния условий проведения реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в условиях МВ-облучения приведены в таблице 1. Как видно из данных таблицы 1, наиболее оптимальными условиями проведения реакции являются соотношение исходных реагентов [фенол]:[натрийэтилкарбонат] = 1,5:1, мощность МВ-излучения 300 Вт, продолжительность 7 мин.

Таблица 1 – Карбоксилирование фенола натрийэтилкарбонатом в условиях микроволнового облучения

№	Условия проведения реакции				Выход продукта, % (масс.)
	Соотношение исходных реагентов		Мощность облучения, Вт	Продолжительность, мин.	
	фенол	натрийэтилкарбонат			
1	2	1	300	5	6,4
2	2	1	300	6	9,0
3	2	1	300	7	10,0
4	2	1	300	8	9,0
5	1	1	300	7	1,0
6	1,5	1	300	7	26,6
7	2	1	300	7	10,0
8	2,5	1	300	7	9,0
9	1,5	1	450	7	15,0
10	1,5	1	600	7	12,0

Результаты исследований влияния различных условий проведения реакции карбоксилирования п-крезола и п-хлорфенола натрийэтилкарбонатом приведены на рис 1-3 и в таблице 2, соответственно. Как видно из полученных данных (рисунки 1–3), наиболее оптимальными параметрами проведения реакций карбоксилирования п-крезола натрийэтилкарбонатом являются: [п-крезол]:[натрийэтилкарбонат] = 2,5:1, мощность МВ-облучения 450 Вт, продолжительность 5 минут, при которых выход целевого продукта составляет 27,0%. Очень схожими к этим данным оказались данные нахождения оптимальных условий проведения карбоксилирования п-хлорфенола натрийэтилкарбонатом: [п-хлорфенол]:[натрийэтилкарбонат] = 2:1, мощность облучения 450 Вт, продолжительность 5 минут (таблица 2).

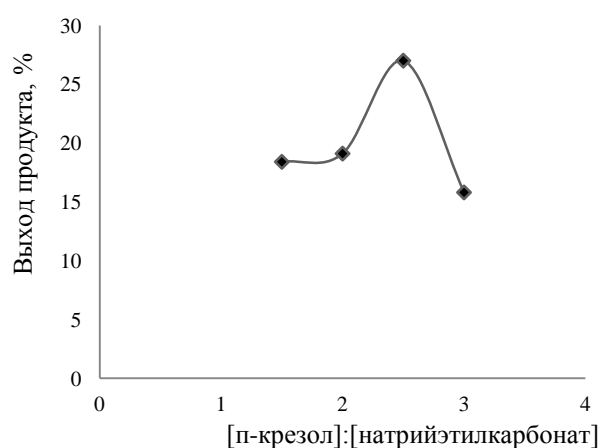


Рисунок 1 – Влияние соотношения исходных реагентов на выход продукта реакции карбоксилирования п-крезола натрийэтилкарбонатом (мощность облучения 450 Вт, продолжительность 5 минут)

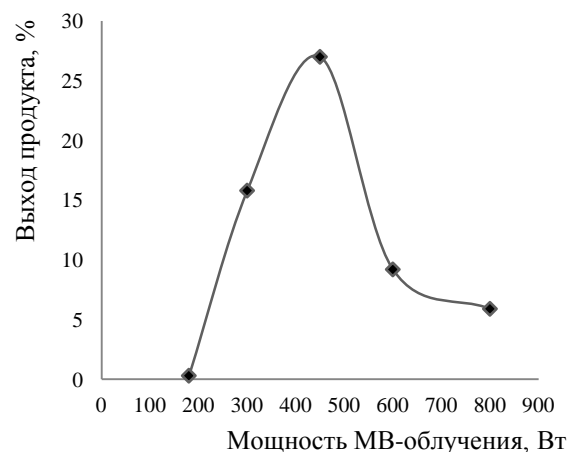


Рисунок 2 – Влияние мощности МВ-облучения на выход продукта реакции карбоксилирования п-крезола натрий-этилкарбонатом ([п-крезол]:[натрийэтилкар-бонат]= 2,5:1, продолжительность 5 минут)

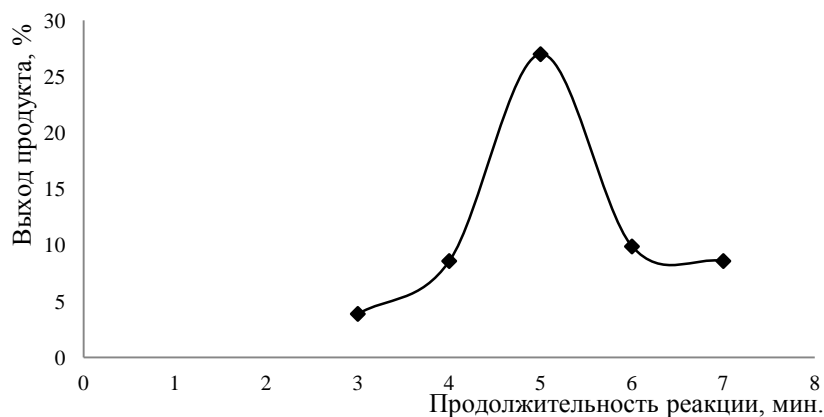


Рисунок 3 – Влияние продолжительности реакции на выход продукта реакции карбоксилирования п-крезола натрийэтилкарбонатом ([п-крезол]:[натрийэтил-карбонат] = 2,5:1, мощность облучения 450 Вт)

Таблица 2 – Карбоксилирование п-хлорфенола натрийэтилкарбонатом в условиях микроволнового облучения

№	Условия проведения реакции				Выход продукта, % (масс.)
	Соотношение исходных реагентов		Мощность облучения, Вт	Продолжительность, мин.	
	п-Хлорфенол	натрийэтилкарбонат			
1	1,5	1	450	5	18,4
2	2	1	450	5	19,1
3	2,5	1	450	5	27,0
4	3	1	450	5	15,8
5	2,5	1	100	5	–
6	2,5	1	180	5	0,3
7	2,5	1	300	5	15,8
8	2,5	1	600	5	9,2

Таким образом, показана возможность применения МВ-облучения для проведения реакции карбоксилирования фенола и его производных (п-крезол, п-хлорфенол) в условиях МВ-облучения. Найдены оптимальные условия проведения процесса. Установлено, что в изученных условиях проведения реакции карбоксилирования фенола, п-крезола и п-хлорфенола натрийэтилкарбонатом карбоксилирование протекает региоселективно в о-положение к гидроксильной группе с образованием салициловой кислоты (26,6%), 5-метил-2-гидроксибензойной кислоты (27,0%) и 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты (27,0%), соответственно. Полученные выходы целевых продуктов изученных реакции невелики по сравнению с традиционным методом синтеза гидроксибензойных кислот по реакции Кольбе-Шмидта, но можно с уверенностью предположить, что с развитием микроволновой химии и технологии микроволнового органического синтеза способ синтеза гидроксибензойных кислот карбоксилированием фенола и его производных в условиях микроволнового облучения может представить большой интерес.

Заключение. Показана возможность применения МВ-облучения для проведения реакции карбоксилирования фенола и его производных натрийэтилкарбонатом в условиях МВ-облучения. Установлено, что реакция карбоксилирования фенола, п-крезола и п-хлорфенола натрийэтилкарбонатом в условиях МВ-облучения протекает региоселективно в о-положение и гидроксильной группе с образованием салициловой кислоты, 5-метил-2-гидроксибензойной кислоты и 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты, соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

[1] CarbondioxideasaSource of Carbon: Biochemical and Chemical Uses. Ed.: M. Aresta and G. Forti. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 1987. – 429 p.

- [2] Organic and Bio-organic Chemistry of Carbon Dioxide. Ed.: S. Inoue and N. Yamazaki. Tokyo: Kodansha LTD, 1982. – 279 p.
- [3] Suerbaev Kh.A. Carbon Dioxide as a Source of Carbon in Chemical Synthesis // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2010. – Vol.12 (2). – P. 105-115.
- [4] Куров В.И. Об алкилуглекислых солях. П// Ж.общ.химии. – 1959. – Т. 29, вып. 4. – С. 1245-1249.
- [5] Jones I.J. Sodium ethyl carbonate as carboxylating agent // Chem.and Ind. – 1958. – P. 1245-1249.
- [6] Хирао Итиро, Конго Таканори, Кито Такэтоси. Карбоксилирование производных фенола. XI. Карбоксилирование производных фенола и его щелочных солей солями алкилкарбонатов // Kogyo Kagakuzasshi. – 1969. – 72.– № 3. – P. 692-695. РЖХим. 1969. 21Ж172.
- [7] Кито Такэтоси, Коно Таканори, Аго Хидэо, Хирао Итиро, Ямамото Синъитиро. Карбоксилирование производных фенола. XVII. Реакции карбоксилирования фенола калия с помощью калиевых солей алкилугольной кислоты в растворителях // Kogyo Kagakuzasshi. – 1970. – 73. – № 4. – С. 742-745. РЖ Хим. 1970.24. Ж262.
- [8] Taketoshi Kito, Ichiro Hiraο. Carboxylation of phenol Derivatives.XX. Syntheses of Phenolpolycarboxylic Acids dy the Carboxylation of Alkali Phenoxid in the Presence of Alkali Alkyl Carbonate // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1971. – Vol. 44, № 11. – P. 3123-3126.
- [9] Umemura Sumio, Takamitsu Nagaaki, Hashimoto Toshiaki. 2,5-Dihydroxybenzoic acid. Japan. Kokai 7795,627 (с 07 с 65/02). Chem. Abstr. – 1987. – 88. – P. 3743-83.
- [10] Суербаев Х.А., Михненко О.Е., Ахметова Г.Б., Шалмагамбетов К.М., Чепайкин Е.Г. Карбоксилирование фенола щелочными солями этилугольной кислоты // Нефтехимия. – 2005. – Т. 45(1). – С. 46-49.
- [11] Суербаев Х.А., Ахметова Г.Б. Синтезы на основе оксидов углерода. XVI. Способ получения салициловой кислоты // Вестник КазНУ. Серия хим. – 2006. – № 2 (42). – С. 13-15.
- [12] Суербаев Х.А., Чепайкин Е.Г., Канапиева Ф.М., Сейтенова Г.Ж. Карбоксилирование органических соединений металлкалкарбонатами (Обзор) // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49(4). – P. 283-291.
- [13] Суербаев Х.А., Михненко О.Е., Ахметова Г.Б., Шалмагамбетов К.М., Чепайкин Е.Г. Карбоксилирование нафтолов натриевой солью этилугольной кислоты // Нефтехимия. – 2005. – Т. 45(5). – С. 364-366.
- [14] Pelle Lidstrom, Jason Tierney, Bernard Wathey, Jacob Westman. Microwave assisted organic synthesis – a review // Tetrahedron. – 2001. – № 4(1). – P. 645-661.
- [15] Antonio de la Hoz, Angel Diaz-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.
- [16] Madhvi A. Surati, Smita Jauhari, K.R. Desai. A brief review: Microwave assisted organic reaction // Archives of Applied Science Research. – 2002. – № 4(1). – P. 645-661.
- [17] Nuchter M., Ordruchka B., Bonrath W., Gum A. Microwave assisted synthesis – a critical tehnology overview // Green Chem. – 2004. – № 6. – P. 128-141.
- [18] Бердоносов С. С., Бердоносова Д.Г., Знаменская И. В. Микроволновое излучение в химической практике // Хим. технология. – 2000. – № 3. – С. 2–8.
- [19] Хрусталев Д.П. Синтез и модификация промышленно востребованных азотсодержащих гетероциклических соединений в условиях микроволнового облучения: Дис. ... д.х.н. – Караганда, 2010. – 299 с.
- [20] Мелентьева Г.А. Фармацевтическая химия. – Т. 1. – М.: Медицина, 1979. – С. 277-287.
- [21] Машковский М.Д. Лекарственные средства. 10-изд. – М.: Медицина, 1987. – Т. 1. – С.187-194; – Т. 2. – С.320-322.
- [22] Патент № 373619 (Европ.) // ИСМ. – 1991. – Вып. 41, № 7. – С. 18.
- [23] Патент США №6252104 (2001).

REFERENCES

- [1] CarbondioxideasaSourceof Carbon: Biochemical and Chemical Uses. Ed.: M. Aresta and G. Forti. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company.1987. 429 p. (in Eng.).
- [2] Organic and Bio-organic Chemistry of Carbon Dioxide. Ed.: S. Inoue and N. Yamazaki. Tokyo: Kodansha LTD.1982. 279 p.(in Eng.).
- [3] Suerbaev Kh.A. *Eurasian Chemico-Technological Journal*.2010.12. 2.105-115(in Eng.).
- [4] Kurov V.I. *Zh.obsch.himii*.1959.29.(4).1245-1249(in Russ.).
- [5] Jones I.J. *Chem.and Ind*.1958. 1245-1249 p. (in Eng.).
- [6]Hiraο Itiro, Kongo Takanori, Kito Tak`etosi. *Kogyo Kagaku zasshi*. 1969.72(3).692-695 (in Jap.).
- [7] Kito Tak`etosi, Kono Takanori, Ago Hid`eo, Hiraο Itiro, Jamamoto Sin`tiro. *Kogyo Kagakuzasshi*. 1970.73(4.) 742-745 (in Jap.).
- [8] Taketoshi Kito, Ichiro Hiraο. *Bull. Chem. Soc. Japan*.1971.44. 11.3123-3126(in Eng.).
- [9] Umemura Sumio, Takamitsu Nagaaki, Hashimoto Toshiaki. 2,5-Dihydroxybenzoic acid. Japan. Kokai 7795,627 (с 07 с 65/02) (in Jap.).
- [10] Suerbaev Kh.A., Mihnenko O.E., Ahmetova G.B., Shalmagambetov K.M., Chepaikin E.G.*Nephtekhimia*.2005. 45(1). 46-49 (in Russ.).
- [11] Suerbaev Kh.A., Ahmetova G.B. *Vestn. KazNU. Seria khim*.2006. 2 (42).71-75 (in Russ.).
- [12] Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Kanapieva F.M., Seitenova G.Zh. *Nephtekhimia*.2009. 49(4). 283-291 (in Russ.).
- [13]Suerbaev Kh.A., Mihnenko O.E., Ahmetova G.B., Shalmagambetov K.M., Chepaikin E.G. *Nephtekhimia*.2005. 45(5) 364-366 (in Russ.).
- [14] Pelle Lidstrom, Jason Tierney, Bernard Wathey, Jacob Westman. *Tetrahedron*. 2001.4(1). P. 645-661. (in Eng.).

- [15] Antonio de la Hoz, Angel Diaz-Ortiz, Andres Moreno. *Journal of microwave power & electromagnetic energy*. **2007**.41(1). 41-1-45 – 41-1-66.(in Eng.)
- [16] Madhvi A. Surati, Smita Jauhari, K.R. Desai. *Archives of Applied Science Research*. **2002**. 4(1). 645-661.(in Eng.)
- [17] Nuchter M., Ondruschka D., Bonrath W., Gum A. *Green Chem*.**2004**. 6.128-141. (in Eng.)
- [18] Berdonosov S. S., Berdonosova D.G., Znamenskaya I. V. *khim. tehnologia*.**2000**. 3. 2–8.(in Russ.)
- [19] Hrustalev D.P. Synthesis and modification of industrial sought nitrogen-containing heterocyclic compounds under microwave irradiation: Dis. ... dr.chem.. – Karaganda, **2010**. 299.(in Russ.)
- [20] Melent'eva G.A. *Pharmaceutical Chemistry*. Т.1. М.: *Meditsina*. **1979**. 277-287 (in Russ.)
- [21] Mashkovskij M.D. *Drugs*. 10-izd. М.:*Meditsina*.**1987**. Т.1.187-194; Т. 2. 320-322 (in Russ.)
- [22] Patent № 373619 (in Eng.)
- [23] Patent USA №6252104 (in Eng.)

МИКРОТОЛҚЫНДЫ СӘУЛЕЛЕНДІРУ ЖАҒДАЙЫНДА ФЕНОЛ, п-КРЕЗОЛ ЖӘНЕ п-ХЛОРФЕНОЛДЫ НАТРИЙЭТИЛКАРБОНАТПЕН КАРБОКСИЛДЕУ

А. М. Набиев, Б. Джанзакова, С. А. Жұмағазы, Н. Ж. Құдайбергенов, Х. А. Суербаев

Эль-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: фенол, п-крезол, п-хлорфенол, натрийэтилкарбонат, карбоксилдеу.

Аннотация. Фенолды, п-крезолды және п-хлорфенолды карбоксилдеу өнімдері (гидроксibenзой, крезотин және хлорфенолкарбон қышқылдары) пестицидтер, дәрілік препараттар, фотостабилизаторлар, бояғыштар және полимерлі матриалдар өндірісінде жартылай өнім ретінде кең қолданысқа ие. Гидроксibenзой, крезотин және хлорфенолкарбон қышқылдарын алудың негізгі өндірістік әдісі (Кольбе-Шмидт реакциясы) сілтілік металдардың феноляттарын, крезоляттарын және хлорфеноляттарын көміртек диоксидінің қысымында карбоксилдеу болып табылады. Бұл әдіс айтарлықтай кемшіліктерге ие: ең бастысы технологиялық жағынан қиын (суды вакуумда айдау) және өте гигроскопиялық қасиетке ие сілтілік металдардың феноляттарын, крезоляттарын және хлорфеноляттарын алдын ала синтездеп алу қажеттілігі. Микротолқынды сәулелендіру жағдайындағы химиялық синтез қазіргі уақытта органикалық синтездің қарқынды дамып келе жатқан әдістерінің бірі. Микротолқынды сәулелендіруді химиялық синтезде қолдану оның сұйық және қатты үлгілерді көлемдік қыздырып, химиялық реакцияны ондаған және жүздеген есе тез жүргізу қабілетіне байланысты. МТ-сәулелендіруді химияда қолдандың кең мүмкіндіктері МТ-әсерін қолданбалы тұрғыда пайдалануға үлкен қызығушылық тудырды. Бұл жұмыста алғаш рет МТ-сәулелендіру жағдайында фенол және оның туындыларын этилкөмірқышқылының натрий тұзымен карбоксилдеу мүмкіндігі көрсетілген. Процесті жүргізудің оптималды жағдайлары табылды. Фенолды, п-крезолды және п-хлорфенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясын зерттелген жағдайларда жүргізу карбоксилдеу гидроксил тобына қарағанда о-орынбасу жағдайында региоселективті түрде салицил қышқылы (26,6 %), 5-метил-2-гидроксibenзой қышқылы (27,0 %) және 5-хлор-2-гидроксibenзой қышқылы (27,0 %) түзілуімен жүретіндігі анықталды.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 412 (2015), 31 – 37

**SYNTHESIS OF 5-CHLORINE-2-HYDROXYBENZOIC ACID
BY CARBOXYLATION OF p-CHLORINEPHENOL
WITH SODIUMETHYLCARBONATE****T. S. Duysebaeva, N. Zh. Kudaibergenov, Kh. A. Suerbaev**

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: khsuerbaev@mail.ru

Keywords: n-chlorinephenol, sodiummethylcarbonate, carboxylation, 5-chlorine-2-hydroxybenzoic acid.

Abstract. Products of carboxylation of chlorinesubstituted phenols (chlorinephenols) – chlorinesubstitutedphenolcarbonic acid (chlorinephenolcarbonic acids), have broad using as semiproducts for obtaining of herbicides, drugs and dyes. The most widespread industrial process for manufacturing of chlorinephenolcarbonic acids is the Kolbe-Schmittcarboxylation of chlorinephenols with carbon dioxide. The serious drawback of this process is the need for preliminary preparation of dry alkali metal chlorinephenoxides, which is fraught with great technological difficulties: the removal of water by vacuum distillation and extreme hygroscopicity of dry alkali metal chlorinephenoxides. The aim of this work is to investigate the effectiveness of using of sodium salt of ethylcarbonic acid (sodiummethylcarbonate) in p-chlorinephenol carboxylation. It was established that sodiummethylcarbonate can be used for the carboxylation of p-chlorinephenol. It was found the simple and convenient procedure for the synthesis of 5-chlorine-2-hydroxybenzoic acid by regioselective carboxylation of p-chlorinephenol (86.1 yield). This procedure can be used for obtaining of 5-chlorine-2-hydroxybenzoic acid in laboratory and industrial synthesis.

УДК 547.596+547.271

**СИНТЕЗ 5-ХЛОР-2-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ
КАРБОКСИЛИРОВАНИЕМ p-ХЛОРФЕНОЛА
НАТРИЙЭТИЛКАРБОНАТОМ****Т. С. Дуйсебаева, Н. Ж. Кудайбергенов, Х. А. Суербаев**

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: p-хлорфенол, натрийэтилкарбонат, карбоксилирование, 5-хлор-2-гидроксибензойная кислота.

Аннотация. Продукты карбоксилирования хлорзамещенных фенолов (хлорфенолов) – хлорзамещенные фенолкарбоновые кислоты (хлорфенолкарбоновые кислоты) находят широкое применение в качестве полупродуктов для получения гербицидов, фармацевтических препаратов и красителей. Основным промышленным способом синтеза хлорфенолкарбоновых кислот является карбоксилирование хлорфенолятов щелочных металлов диоксидом углерода под давлением (реакция Кольбе-Шмидта), имеющий ряд серьезных недостатков, главным из которых является необходимость предварительного синтеза хлорфенолятов щелочных металлов ввиду технологической трудоемкости получения последних (отгонка воды в вакууме) и сильной гигроскопичности сухих хлорфенолятов щелочных металлов. В работе с целью разработки более усовершенствованного способа синтеза 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты изучена реакция карбоксилирования p-хлорфенола натриевой солью этилугольной кислоты (натрийэтилкарбонатом). Установлено, что натрийэтилкарбонат может быть применен для карбоксилирования p-хлорфенола. Найдено, что при изученных условиях проведения реакции карбоксилирования p-хлорфеноланатрийэтилкарбонатом карбоксилирование

протекает региоселективно в о-положение к гидроксильной группе с образованием лишь 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты. Определены оптимальные условия проведения реакции карбоксилирования п-хлорфеноланатрийэтилкарбонатом, при которых выход целевого продукта (5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты) составляет 86,1%. Разработанный простой и удобный способ синтеза 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты может быть использован для его лабораторного и промышленного синтеза.

Введение. Использование диоксида углерода в качестве источника углерода для органического синтеза является одной из наиболее важных проблем современной органической химии. Утилизация диоксида углерода в химическом синтезе имеет также большое природоохранное значение, так как является одним из путей снижения выбросов диоксида углерода, главного компонента парниковых газов, в атмосферу. Этим обусловлена высокая актуальность разработки эффективных способов получения полезных органических соединений на основе диоксида углерода [1-3].

Молекула диоксида углерода является достаточно инертной и подавляющее большинство реакции с участием диоксида углерода протекает лишь в определенных условиях (применение катализаторов, жесткие условия проведения процесса и др.), в то же время многие его простейшие производные являются высокоактивными соединениями, обладающими рядом интересных химических свойств. В частности, представляет интерес синтезы на основе щелочных солей алкилугольных кислот, которые легко синтезируются из диоксида углерода и алколюлятов щелочных металлов [4-8].

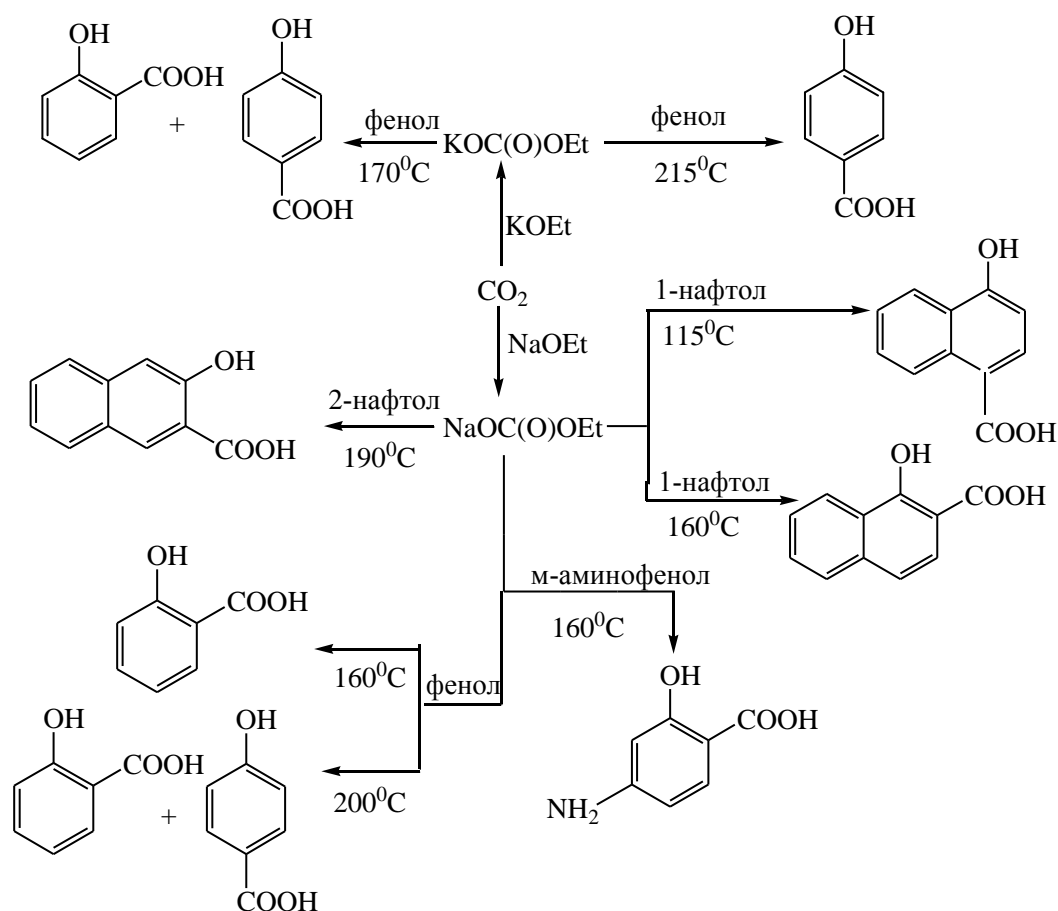
Щелочные соли алкилугольных кислот могут найти применение для синтеза гидроксиароматических кислот, которые находят широкое практическое применение. о-Гидроксибензойная кислота (салициловая кислота) и ее производные проявляют биологическую активность и используются в качестве фармацевтических препаратов (аспирин, салол, ПАСК и др.) [9, 10]. п-Гидроксибензойная кислота применяется для получения полимерных материалов и жидкокристаллических полиэфигов, обладающих высокой термостойкостью [11]. 1-Гидрокси-2-нафтойная кислота применяется в производстве цветных фотоматериалов и ингибиторов коррозии [12]. Ариламиды 2-гидрокси-3-нафтойной кислоты широко используются для получения азодных красителей для холодного крашения волокон [13].

О возможности использования щелочных солей алкилугольных кислот в качестве карбоксилирующего реагента реакции карбоксилирования гидроксиаренов стало известно после появления в 1958 г. сообщения I. Jones [14]. При медленном нагревании до 175⁰С смеси фенола с суспензией натрийэтилкарбоната в этаноле с одновременной отгонкой растворителя (этанола) и части непрореагировавшего фенола (при пониженном давлении) и обработкой полученной реакционной смеси водой с последующим подкислением соляной кислотой получена о-гидроксибензойная кислота с выходом ~50%. При применении калийэтилкарбоната получена смесь о-гидроксибензойной и п-гидроксибензойной кислот. После этого, начиная с 1969 г., появился ряд работ японских исследователей [15-18] о применении щелочных солей алкилугольных кислот для карбоксилирования гидроксиаренов. Н. Ichiro сотр. [15] изучали влияние условий проведения реакции карбоксилирования фенолятов натрия и калия с щелочными солями алкилугольных кислот МОС(О)ОР (М=Na, К; R=Me, Et) в атмосфере азота и диоксида углерода на выходы продуктов реакции: о-гидроксибензойной кислоты, п-гидроксибензойной кислоты и 4-гидроксиизофталеовой кислоты. Т. Кітои I. Нігао [17] показано, что при карбоксилировании фенолята калия с избыточными количествами калиевых солей алкилугольных кислот с хорошими выходами образуются фенолполикарбоновые кислоты, особенно гидрокситримезиновая кислота.

Следует отметить, что во всех вышеприведенных работах в качестве субстратов в реакции карбоксилирования с щелочными солями алкилугольных кислот изучены, главным образом, феноляты щелочных металлов, а реакция проводилась в среде различных растворителей. Нами исследовано карбоксилирование фенолов и нафтолов и их производных натрий- и калийалкилкарбонатами в гетерогенных условиях без применения растворителей [19-23]. Показано, что натрий- и калийалкилкарбонаты могут быть успешно использованы для карбоксилирования фенолов и нафтолов. При проведении реакции карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в воздушной среде выход салициловой кислоты не превышает 23-26%. При проведении реакции в

тех же условиях, но в среде инертных газов (аргон, диоксид углерода) удается повысить выход салициловой кислоты до 80-86%. Сильное влияние на ход реакции оказывает температура. При увеличении температуры с 140 до 160⁰С (Рсо₂ = 1,0 МПа; τ = 3-5 часов; [фенол]:[натрийэтилкарбонат]=1:1,2) выход салициловой кислоты увеличивается с 3 до 65%. Дальнейшее увеличение температуры снижает выход продукта (до 45% при 195⁰С). При этом установлено, что в температурном интервале 140-195⁰С наблюдается образование салициловой кислоты с незначительной примесью п-гидроксibenзойной кислоты (обнаруживается бумажной хроматографией). Интересно отметить, что при дальнейшем повышении температуры до 200⁰С в продуктах резко увеличивается содержание п-гидроксibenзойной кислоты (17%) и одновременно повышается выход салициловой кислоты (70%); общий выход о- и п-гидроксibenзойных кислот составляет 87%. При дальнейшем повышении температуры наблюдается вновь образование лишь о-гидроксibenзойной кислоты, выход которой плавно снижается до 56% при 220⁰С [19].

Определены оптимальные условия региоселективного карбоксилирования фенола, нафтолов и ряда их производных с натрий- и калийэтилкарбонатами. На схеме приведены некоторые из изученных нами реакции карбоксилирования нафтолов, фенола и его производных [19-23].



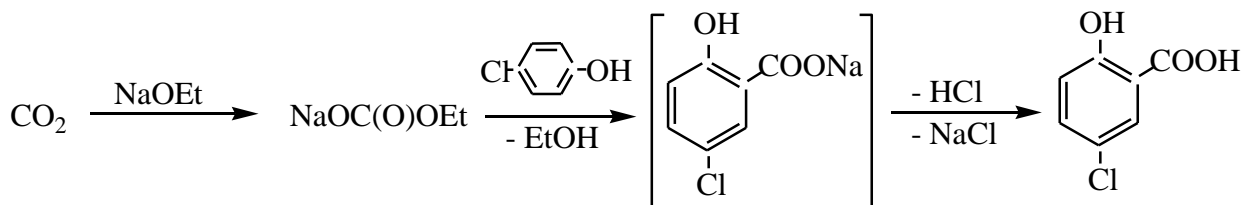
Продукты карбоксилирования хлорфенолов – хлорфенолкарбоновые кислоты, находят широкое применение в качестве ценных полупродуктов для получения гербицидов, лекарственных препаратов и красителей [24, 25]. Основным промышленным способом синтеза хлорфенолкарбоновых кислот является карбоксилирование хлорфенолятов щелочных металлов диоксидом углерода под давлением (реакция Кольбе-Шмидта), имеющий ряд серьезных недостатков, главным из которых является необходимость предварительного синтеза хлорфенолятов щелочных металлов ввиду технологической трудоемкости получения последних (отгонка воды в вакууме) и сильной гигроскопичности сухих хлорфенолятов щелочных металлов. В настоящей работе с целью разработки более усовершенствованного способа синтеза 5-хлор-2-гидроксibenзойной кислоты изучена реакция карбоксилирования п-хлорфенола натриевой солью этилугольной кислоты.

Эксперимент. В качестве реагентов использовали сухой натрийэтилкарбонат, синтезированный взаимодействием диоксида углерода с этилатом натрия, и п-хлорфенол фирмы SIGMA-ALDRICH. Опыты проводились без применения растворителей в среде газообразного диоксида углерода. Индивидуальность синтезированного продукта (5-хлор-2-гидроксibenзойная кислота) определяли по физико-химической константе (т. плавл.), смешанной пробе (отсутствие депрессии температуры плавления) с чистым реактивным образцом 5-хлор-2-гидроксibenзойной кислоты и данными ИК- и ПМР-спектроскопии. ИК-спектры сняты на однолучевом инфракрасном спектрометре «Nicolet 5700» корпорации «Thermo Electron Corporation» (США) в области 400–4000 см⁻¹. ЯМР¹H-спектры сняты на приборе «Brucker DPX 400», рабочая частота 300 МГц. В качестве эталона был взят тетраметилсилан.

5-хлор-2-гидроксibenзойная кислота. В стеклянный реактор, помещенный в стальной автоклав, снабженный мешалкой, электрическим обогревом и вводом (выводом) газообразного диоксида углерода, загружают 2,8 г (0,025 моль) п-хлорфенола и 1,12 г (0,01 моль) натрийэтилкарбоната (соотношения реагентов [п-хлорфенол]:[натрийэтилкарбонат]=2:1), автоклав герметизируют, дважды продувают диоксидом углерода для удаления воздуха, а затем наполняют диоксидом углерода до давления 10 атм, включают перемешивание и обогрев. Температуру реакционной смеси в течение 4 часов поднимают до 190 °С (скорость подъема температуры 42,5°С/час) и выдерживают при этой температуре и давлении диоксида углерода 10 атм. в течение 2 часа. После этого прекращают перемешивание и обогрев, автоклав охлаждают до комнатной температуры. Реакционную смесь обрабатывают водой. Полученный водный раствор экстрагируют толуолом для отделения непрореагировавшего п-хлорфенола. Продукт реакции (5-хлор-2-гидроксibenзойная кислота) выделяют подкислением водной фазы соляной кислотой. Получают 1,49 г (86,1 %) 5-хлор-2-гидроксibenзойной кислоты. T_{пл} = 172-173 °С.

Результаты и обсуждение

Впервые подробно исследована реакция карбоксилирования п-хлорфеноланатрийэтилкарбонатом. Установлено, что натриевая соль этилугольной кислоты может быть применена для карбоксилирования п-хлорфенола. Изучено влияние на ход протекания процесса и выход продукта различных условий проведения процесса.



Найдено, что при изученных нами условиях проведения реакции карбоксилирования п-хлорфеноланатрийэтилкарбонатом карбоксилирование протекает региоселективно в о-положение к гидроксильной группе с образованием лишь 5-хлор-2-гидроксibenзойной кислоты. Результаты изучения влияния условия проведения реакции карбоксилирования п-хлорфеноланатрийэтилкарбонатом на выход продукта приведены на рис. 1-4. Наиболее оптимальным соотношением исходных реагентов является [п-хлорфенол]:[натрийэтилкарбонат] = 2:1 (рисунок 1). Зависимость выхода продукта (5-хлор-2-гидроксibenзойная кислота) от температуры проведения реакции приведена на рисунке 2 ([п-хлорфенол]:[натрийэтилкарбонат] = 2:1, P_{CO2} = 10 атм, τ = 6 ч). При поднятии температуры с 160 до 190 °С выход продукта поднимается с 67,0 до 86,1 %, дальнейшее поднятие температуры мало отражается на выходе целевого продукта. Наиболее оптимальными значениями давления и продолжительности реакции являются 10 атм и 6 часов, соответственно (рисунки 3 и 4). В найденных нами оптимальных условиях проведения реакции карбоксилирования п-хлорфеноланатрийэтилкарбонатом выход 5-хлор-2-гидроксibenзойной кислоты составляет 86,1 %.

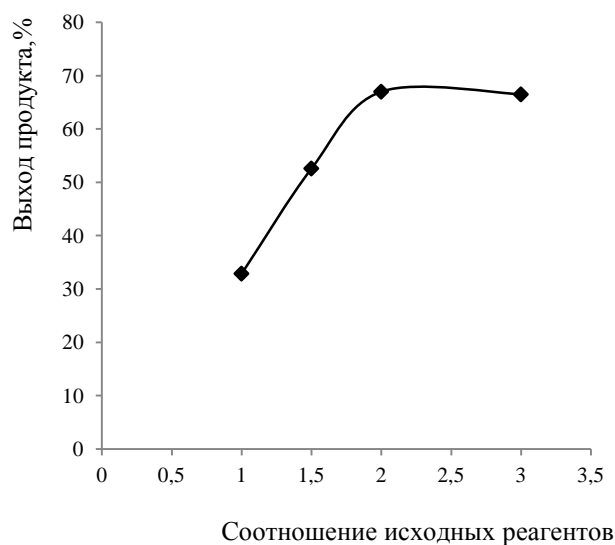


Рисунок 1 – Влияние соотношения исходных реагентов на выход продукта ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{CO}_2} = 10$ атм, $\tau = 6$ ч)

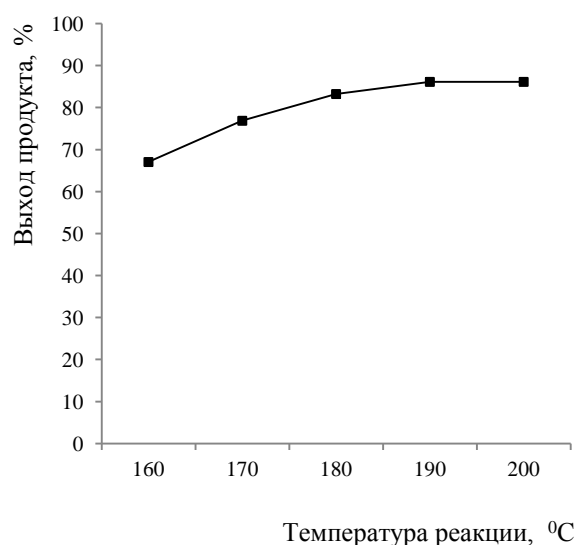


Рисунок 2 – Влияние температуры на выход продукта ([п-хлорфенол]:[натрийэтилкарбонат] = 2:1, $P_{\text{CO}_2} = 10$ атм, $\tau = 6$ ч)

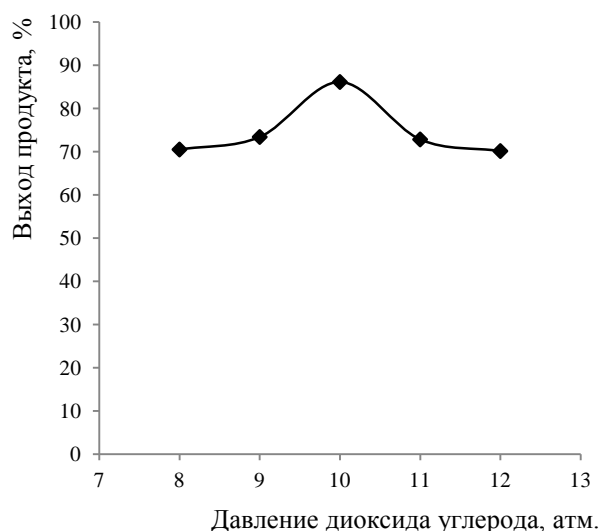


Рисунок 3 – Влияние давления CO_2 на выход продукта ([п-хлорфенол]:[натрийэтил-карбонат] = 2:1, $T = 190^{\circ}\text{C}$, $\tau = 6$ ч)

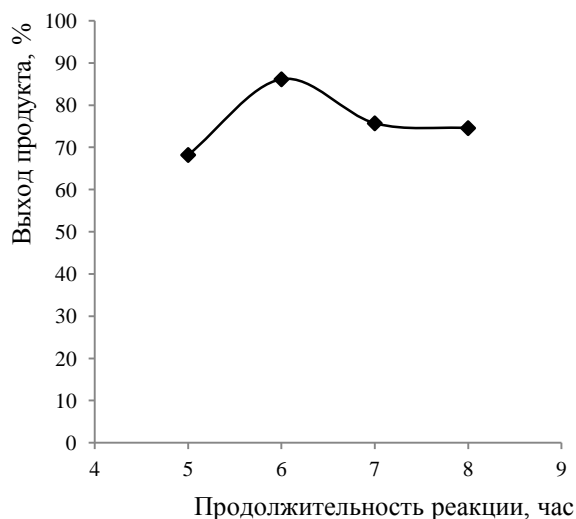


Рисунок 4 – Влияние продолжительности реакции на выход продукта ([п-хлорфенол]: [натрийэтилкарбонат] = 2:1, $T = 190^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{CO}_2} = 10$ атм.)

Индивидуальность продукта реакции (5-хлор-2-гидроксибензойная кислота) определяли по физико-химической константе (т. плав.), смешанной пробой (отсутствие депрессии температуры плавления) с чистым реактивным образцом 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты и данными ИК- и ПМР-спектроскопии. В ИК-спектре синтезированного соединения имеется интенсивная полоса поглощения при 1670 см^{-1} (карбонил карбоксильной группы) и широкая размытая полоса при $2300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ (полоса поглощения гидроксильных групп, вовлеченных в сильные водородные связи). В ПМР-спектре соединения протоны ароматического кольца в положениях 3 и 6 проявляются в виде дублетов при $7,78\text{ ppm}$ ($8,5\text{ Гц}$) и $7,05\text{ ppm}$ ($J = 1,9\text{ Гц}$), соответственно. Протон в положении 4 проявляется в виде дублет дублета при $6,97\text{ ppm}$ ($J = 8,5; 2,0\text{ Гц}$). Протоны карбоксильной и карбонильной группы из-за сильной водородной связи проявляются в виде размытого сигнала при $10,6\text{ ppm}$.

Заклучение. Показана возможность применения натрийэтилкарбоната в качестве карбоксилирующего реагента в реакции карбоксилирования п-хлорфенола. Установлено, что карбоксилирование п-хлорфенолнатрийэтилкарбонатом протекает региоселективно с образованием 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты. Найдены оптимальные условия проведения изученной реакции. Разработанный простой и удобный способ синтеза 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты может быть использован для его лабораторного и промышленного синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Carbon dioxide as Source of Carbon: Biochemical and Chemical Uses. Ed.: M. Aresta and G. Forti. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company. - 1987. - 429 p.
- [2] Organic and Bio-organic Chemistry of Carbon Dioxide. Ed.: S. Inoue and N. Yamazaki. Tokyo: Kodansha LTD. - 1982. - 279 p.
- [3] Suerbaev Kh.A. Carbon Dioxide as a Source of Carbon in Chemical Synthesis // Eurasian Chemico-Technological Journal. - 2010. - Vol.12 (2). - P. 105-115.
- [4] Куров В.И. Об алкилуглекислых солях (алкилкарбонаты металлов). I // Ж.общ.химии. - 1951. - Т. 21, вып. 3. - С.490-493.
- [5] Куров В.И. Об алкилуглекислых солях. II // Ж.общ.химии. - 1959. - Т.29, вып.4. - С.1245-1249.
- [6] Канапиева Ф.М., Сейлханов Т.М., Суербаев Х.А. Способ получения этилатов щелочных металлов взаимодействием этанола с едкими щелочами // Вестник КазНУ. Серия хим. - 2006. - №2. - С.10-13.
- [7] Пред. патент Республики Казахстан 18068. Способ получения этилата натрия / Канапиева Ф.М., Ахметова Г.Б., Шалмагамбетов К.М. // Промышленная собственность. Офиц. бюлл. - 2006. - №12. - С.114.
- [8] Пред. патент Республики Казахстан №19823. Способ получения этилата калия / Канапиева Ф.М., Сейлханов Т.М. // Промышл. собственность. Офиц. бюлл. - 2008. - №8. - С.149.
- [9] Мелентьева Г.А. Фармацевтическая химия. Т.1. М.: Медицина. - 1979. С.277-287.
- [10] Машковский М.Д. Лекарственные средства. 10-изд. М.: Медицина. - 1987. - Т.1. - С.187-194; - Т. 2. - С.320-322.
- [11] Патент № 373619 (Европ.) // ИСМ.1991. Вып. 41. №7. С.18.
- [12] Патент США №6252104 (2001)
- [13] Доналдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. Пер. с англ. М.: Гос. научно-технич. изд-во химич. лит-ры. - 1963. - 655 с.
- [14] Jones I.J. Sodium methyl carbonate as a carboxylating agent // Chem. and Ind. - 1958. - P.1245-1249.
- [15] Хирао Итиро, Конго Таканори, Кито Такэтоши. Карбоксилирование производных фенола. XI. Карбоксилирование производных фенола и его щелочных солей солями алкилкарбонатов // Kogyo Kagaku Zasshi. - 1969. - 72. - №3. - P.692-695. РЖХим. 1969. 21Ж172.
- [16] Кито Такэтоши, Коно Таканори, Аго Хидэо, Хирао Итиро, Ямамото Синъитиро. Карбоксилирование производных фенола. XVII. Реакции карбоксилирования фенола калия с помощью калиевых солей алкилуглекислоты в растворителях // Kogyo Kagaku Zasshi. - 1970. - 73. - №4. - С. 742-745. РЖХим. 1970.24. Ж262.
- [17] Taketoshi Kito, Ichiro Hirao. Carboxylation of phenol Derivatives. XX. Syntheses of Phenolpolycarboxylic Acids by the Carboxylation of Alkali Phenoxide in the Presence of Alkali Alkyl Carbonate // Bull. Chem. Soc. Japan. - 1971. - Vol.44. - №11. - P.3123-3126.
- [18] Umemura Sumio, Takamitsu Nagaaki, Hashimoto Toshiaki. 2,5-Dihydroxybenzoic acid. Japan. Kokai 7795,627 (с 07 с 65/02). Chem. Abstr. 1987.88.374383s.
- [19] Суербаев Х.А., Михненко О.Е., Ахметова Г.Б., Шалмагамбетов К.М., Чепайкин Е.Г. Карбоксилирование фенола щелочными солями этилуглекислоты // Нефтехимия. - 2005. - Т. 45(1). - С. 46-49.
- [20] Суербаев Х.А., Михненко О.Е., Ахметова Г.Б., Шалмагамбетов К.М., Чепайкин Е.Г. Карбоксилирование нафтолов натриевой солью этилуглекислоты // Нефтехимия. - 2005. - Т. 45(5). - С. 364-366.
- [21] Суербаев Х.А., Чепайкин Е.Г., Канапиева Ф.М., Сейтенова Г.Ж. Карбоксилирование органических соединений металлалкилкарбонатами (Обзор) // Нефтехимия. - 2009. - Т.49(4). - P. 283-291.
- [22] Суербаев Х.А., Сейтенова Г.Ж., Канапиева Ф.М. Противотуберкулезное лекарственное средство ПАСК (п-аминосалициловая кислота) // Вестн. КазНУ. Серия хим. - 2011. - №1. - С.71-75.
- [23] Шалмагамбетов К.М., Суербаев Х.А. Карбоксилирование гидроксидов солями щелочных металлов этилуглекислоты // Химич. технология. 2011. - №10. - С.598-602.
- [24] Шакиров Л.Г., Биккулов А.З., Смолянец Е.Ф. Карбоксилирование 2,4-дихлорфенола до 3,5-дихлор-2-оксибензоата натрия // Ж. прикл. химии. - 1981. - №5. - С.1132-1135.
- [25] Шакиров Л.Г., Смолянец Е.Ф., Биккулов А.З., Лапука Л.Ф. Синтез 3-хлор-2-гидроксибензойной кислоты карбоксилированием ортохлорфенола // Ж. прикл. химии. - 1984. - №4. - С. 898-901.

REFERENCES

- [1] Carbon dioxide as a Source of Carbon: Biochemical and Chemical Uses. Ed.: M. Aresta and G. Forti. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 1987, 429 p. (in Eng.).
- [2] Organic and Bio-organic Chemistry of Carbon Dioxide. Ed.: S. Inoue and N. Yamazaki. Tokyo: Kodansha LTD, 1982, 279 p. (in Eng.).
- [3] Suerbaev Kh.A. Eurasian Chemico-Technological Journal. 2010, 12,2, 105-115 (in Eng.).

- [4] Kurov V.I. *Zh.obsch.himii*. **1951**, 21.(3), 490-493(in Russ.).
- [5] Kurov V.I. *Zh.obsch.himii*. **1959**, 29(4), 1245-1249(in Russ.).
- [6] Kanapieva F.M., Seilhanov T.M., SuerbaevKh.A. *VestnikKazNU. Seria him*.**2006**,2, 10-13 (in Russ.).
- [7] Pred. patent Republicof Kazakhstan№18068 (in Russ.).
- [8] Pred. patent Republic of Kazakhstan №19823 (in Russ.).
- [9] Melent'eva G.A. Farmatsevticheskajakhimija. T.1. M.: *Meditsina*. **1979**, 277-287(in Russ.).
- [10] Mashkovskij M.D. Drugs. 10-izd. M.:*Meditsina*.**1987**, 1, 187-194; 2, 320-322 (in Russ.).
- [11] Patent № 373619 (in Eng.).
- [12] Patent USA №6252104 (in Eng.).
- [13] Donaldson N. Chemistry and Technology of the compounds naphthalene series. Trans. fromEng. M.: *Gos. nauchno-tehnich. izd-vohimich. lit-ry*,**1963**, 655 (in Russ.).
- [14] Jones I.J. Sodium ethyl carbonate as carboxylating agent *Chem.and Ind*.**1958**, 1245-1249 (in Eng.).
- [15] HiraoI tiro, KongoTakanori, KitoTak'etosi. *Kogyo Kagaku zasshi*.**1969**,72(3), 692-695 (in Jap.).
- [16] KitoTak'etosi, KonoTakanori, Ago Hid'eo, HiraoI tiro, JamamotoSin"tiro. *KoguoKagakuzasshi*.**1970**, 73(4.), 742-745 (in Jap.).
- [17] Taketoshi Kito, Ichiro Hirao. *Bull.Chem.Soc.Japan*.**1971**,44,11,3123-3126(in Eng.)
- [18] Umemura Sumio, Takamitsu Nagaaki, Hashimoto Toshiaki. *Japan. Kokai* 7795,627 (c 07 c 65/02)Chem.Abstr. **1987**, 88, 374-383. (in Jap.).
- [19] Suerbaev H.A., Mihnenko O.E., Ahmetova G.B., Shalmagambetov K.M., Chepaikin E.G. *Nephtekhimia*. **2005**,45(1), 46-49(in Russ.).
- [20] Suerbaev H.A., Mihnenko O.E., Ahmetova G.B., Shalmagambetov K.M., Chepaikin E.G. *Nephtekhimia*.**2005**,45(5), 364-366(in Russ.).
- [21] Suerbaev H.A., Chepaikin E.G., Kanapieva F.M., Seitenova G.Zh. *Nephtekhimia*.**2009**, 49(4), 283-291 (in Russ.).
- [22] Suerbaev H.A., SeitenovaG.Zh. Kanapieva F.M. *Vestn. KazNU. SeriaKhim*.**2011**,1, 71-75(in Russ.).
- [23] Shalmagambetov K.M., Suerbaev H.A. *Khimich. technologija*.**2011**,10, 598-602(in Russ.).
- [24] Shakirov L.G., Bikkulov A.Z., Smoljanets E.F. *Zh. prikl. khimii*.**1981**,5, 1132-1135 (in Russ.).
- [25] Shakirov L.G. Smoljanets E.F., Bikkulov A.Z., Lapuka L.F. *Zh. prikl. khimii*.**1984**,4, 898-901 (in Russ.).

п-ХЛОРФЕНОЛДЫ НАТРИЙЭТИЛКАРБОНАТПЕН КАРБОКСИЛДЕУ АРҚЫЛЫ 5-ХЛОР-2- ГИДРОКСИБЕНЗОЙ ҚЫШҚЫЛЫНСИНТЕЗДЕУ

Т. С. Дүйсебаева, Н. Ж. Құдайбергенов, Х. А. Сuerбаев

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: п-хлорфенол, натрийэтилкарбонат, карбоксилдеу, 5-хлор-2-гидроксибензой қышқылы.

Аннотация. Фенолдың хлор туындыларын карбоксилдеу өнімдері – фенол карбон қышқылдарының хлор туындылары – гербицидтер, фармацевтикалық препараттар және бояғыш заттар алуда жартылай өнімдер ретінде кеңінен қолданылады. Хлорфенолкарбон қышқылдарын алудың негізгі өндірістік әдісі (Кольбе-Шмидт реакциясы) қысым қатысында сілтілік металдардың хлорфеноляттарын көміртек диоксидімен карбоксилдеу болып табылады. Бұл әдіс бірнеше кемшіліктерге ие: ең бастысы технологиялық жағынан өте қиын (суды вакуумда айдау) және өте гигроскопиялық қасиетке ие сілтілік металдардың хлорфеноляттарын алдын ала синтездеп алу. Бұл жұмыста, 5-хлор-2-гидроксибензой қышқылын синтездеу әдісін оңтайландыру мақсатында п-хлорфенолды этилкөмірқышқылының натрий тұзымен (натрийэтилкарбонат) карбоксилдеу реакциясы зерттелген. п-Хлорфенолды карбоксилдеуде натрийэтилкарбонатты қолдануға болатындығы анықталды. п-Хлорфенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясын зерттелген жағдайларда жүргізу кезінде, карбоксилдеу, гидроксил тобына қарағанда о-орынбасу жағдайында тек 5-хлор-2-гидроксибензой қышқылын түзе жүретіндігі анықталды. п-Хлорфенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясының оптималды жағдайлары анықталған. Мақсатты өнім (5-хлор-2-гидроксибензой қышқылы) шығымы 86,1%. Жасалған 5-хлор-2-гидроксибензой қышқылын синтездеудің оңай және оңтайлы әдісі оны лабораториялық және өндірістік синтезі кезінде қолдануға болады.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 412 (2015), 38 – 43

**SYNTHESIS AND APPLICATION OF CARBON SORBENTS
FOR WATER PURIFICATION FROM OIL POLLUTION**

A. Z. Zhaksylyk, K. K. Kudaibergenov, Ye. K. Ongarbayev, Z. A. Mansurov

Kazakh National University named after al-Farabi, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: kenes_85_85@mail.ru

Keywords: sorbent, oil, oil product, contaminated water, graphite.

Abstract. The capability of application thermally treated sorbents from intercalated graphite and rice husk for water treatment from oil pollutions is shown. Affect of properties and structures of thermally treated sorbents efficiency of oil products removal from natural waters and sewage is described. In the course of this study new carbon sorbents from waste processing of agricultural raw materials with high sorption capacity and storage capacity, with a view to eliminating oil spills, is developed. The results allow the sorbent as a stationary factory and at the accident site in the state of emergency. Oil sorbent based on carbonized AK having a high sorption capacity with respect to the oil can be recommended for use by tertiary sewage treatment of various enterprises, oil-polluted. Synthesized and tested new carbon - mineral oil sorbent based on carbonized rice husk to spill oil and petroleum products. It was found that the sorbents of rice husk obtained by carbonization at 700 ° C, has a high adsorption capacity for crude oil and petroleum products, buoyant, low water absorption. They are recommended for collecting the spilled oil from the water surface. The influence of sorption parameters (oil film thickness, temperature and density of petroleum products) on the sorption capacity of oil sorbent, which help to increase the sorption capacity with respect to the oil. Among the investigated sorbents are most absorbed heavy oil (13-15 g/d), and industrial oil (10-12 g/d) for KRSH700. Analysis of the effect of temperature on the oil absorbing capacity of the sorbent showed that the lower the temperature and higher viscosity of the test, the greater has a sorption capacity of the sorbent.

УДК 544.46:665.75:662.7

**МҰНАЙМЕН ЛАСТАНҒАН СУДЫ ТАЗАЛАУҒА АРНАЛҒАН
КӨМІРТЕКТІ СОРБЕНТТЕРДІ СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ҚОЛДАНУ**

А. З. Жақсылық, К. К. Құдайбергенов, Е. К. Оңғарбаев, З. А. Мансұров

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: сорбент, мұнай, мұнай өнімдері, ластанған су, графит.

Аннотация. Жұмыста мұнаймен ластанған суды тазалауға термиялық өңделген графит пен күріш қауызы негізіндегі сорбенттерді қолдану мүмкіндігі көрсетілген. Ағынды және табиғи суларды мұнай өнімдерінен тиімді тазалауға термиялық өңделген сорбенттердің құрылысы мен қасиетінің әсері қарастырылды. Жұмыс барысында ауыл шаруашылық шикізат өнімдер қалдығынан сорбциялы қабілеті жоғары, тұтқырлығы қасиеті жақсы, мұнай және мұнай өнімдерінің қалдықтарын жоғары дәрежеде сіңіретін жаңа көміртекті сорбенттер өндіріліп зерттелініп алынды. Зерттеулер негізінде сорбенттер заводта төтенше жағдайлар кезінде жақсы нәтижелер берді. Корбонизациялы мұнайлы сорбенттердің жоғары сорбциялық қабілеті ауыл шаруашылығындағы қалдық суларды тазалауда және мұнай және мұнай өнімдерімен ластанған теңіз бетін тазалауда қабілеті жоғары. Синтезделген және минерал көміртекті мұнайлы сорбенттер мұнай және мұнай өнімдерін тазалауда күріш қауызы таптырмас мүмкіндік. 700 °C корбонизделініп алынған күріш қауызы сорбент жоғары адсорбциялы, мұнай және мұнай өнімдерін сіңіру қабілеті, су бетінде қалқуы жоғары және суды сіңіру қабілеті төмен болып келеді. Күріш қауызы сорбенттер теңіз бетіндегі мұнайды тазалауда таптырмас

мүмкіндік. Сорбенттің сорбциялық қасиеті (мұнай бетінің қалыңдығы, мұнай өнімінің тығыздығы және температуралары) мұнайсорбенттеріне әсерінің сорбциялы тығыздығы мұнайға қарағанда жоғары болды. Сорбенттер арасында ауыр мұнай(13–15 г/г) және индустриалды май (10–12 г/г) ККҚ700-на әсері қаралды. Анализ нәтижелері бойынша сорбенттің мұнай өнімдері температураларына, яғни төмен температурада және жоғары тұтқыр мұнайларға сорбенттер жақсы нәтиже бере алады.

Мұнайлы су екі топқа бөлінеді: бірінші сулар табиғи сулардан ағып кетуі, яғни қалалық, өндірістік жәнәтеңіз порттары т.б; екіншісі: ағынды сулар нәтижесінде мұнайды шығару, сақтау, қайта өңдеу, транспорттау және кез келген транспортты жуу т.б. технологиялық процестер. Мұнай және мұнай өнімдері адам организмне, жануарлар әлемне, сулы ерітінділер, физикалық, химиялық, биологиялық суларға тигізуі мүмкін.

Тазасуға және тұрмыстық шаруашылықтағы мұнай жәнәмұнайөнімдерімен ластанған беттік ағынды суды қайта қолдануға немесе табиғи сулар қалдығын жоюда қатаң талаптар қойылады. Ластанған беттік суларды тазалау және жоюға механикалық және физико-химиялық әдістер қолданылады. Қазіргі таңда мұнай өнімдерінің пленкаларын жоюға перспективті және экологиялық таза мұнайлы сорбенттер қолданылып жатыр.

Ағынды судағы мұнайлы өнімдер жойылып, байланысып жәнәеріген күйдеорналасады. Тұну нәтижелерінде ірі дисперсті, еркін мұнай өнімдері жойылады. Ұсақ дисперсті және бір-бірімен байланысты мұнай өнімдерін жоюға флотациялық тазалау, электрокоагуляция және электрофлотация әдістері қолданылады, осы әдістер нәтижесіндесуда 20 мг/л мұнай өнімдері қалып қояды. Терең тазалауда дейін ұсақ дисперсті,әсіресе эмульгирленген мұнай өнімдерін фильтрлеу процесінде 10 мг/л-гедейін жетеді. Сорбциялық тазалаудаараласқан ерітінділерді жоюда 0,5–1 мг/л-ге дейін жойылады.

Қазақстандағы Жану проблемалар институтындаауылшаруашылық қалдықтарынтермиялық өңдеу негізде композициялық материалдар алу бойынша зерттеулер жүргізілуде. Композициялық материалдардыңфункционалдық топтар мүмкіншіліктерін ескеріп, олардың судағы мұнай және мұнай өнімдерінен тазалау процесінде қолданылады. Өндірісте күріш қалдығына қатысты негізгі мәселе күріш қауызынан сорбент алу және пайдалану болып отыр.

Сонымен қатар қазіргі таңда табиғи графитті термиялық өңдеп, көбікті сорбенттер алу туралы ғылыми жұмыстар жеткілікті. Бірақ көбікті сорбенттерді алу әдістері бірнеше кезеңді құрайтындықтан соңында шығатын өнімнің бағасы өте қымбат болып келеді. Сондықтан қарапайым және тиімті әдісті ойлап табу қазіргі уақыттамаңызды мәселелердің бірі болып отыр.

Бұл жұмыстың негізгі мақсаты термиялық өңдеу арқылы алынған интеркалирленгенграфит пен күріш қауызынан алынған сорбенттердің мұнайды сіңіру қабілетін жәнәоладың физико-химиялық қасиеттерін зерттеу болып табылады.

Эксперименттік бөлім

Қазақстандағы Қызылордаоблысында өндірілетін күріш егінінен алынған күріш қауызы және интеркалирленген графит зерттелді. Термиялық өңделген үлгілер изотермиялық жағдайда қарастырылды. Модифицирленген үлгі айналмалы реактор көмегімен инертті ортада 300–800°C температурада қыздарылды жәнәбөлме температурасында кептіргіш шкафтасалқындытылды.

Инфрақызыл спектр Nicolet-320 FTIR спектрометрінде түсірілді.

Үлгілердің микроқұрылым және микроанализіберу қуаты 20 кВ және 0,003 Па қысым болатын СЭМQuanta 3D 200i (АҚШ) приборында зерттелді. Анализ әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-нің нанотехнологиялық лабораториясында жүргізілді. Лайлы ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшеу AP-101 APEL (Жапония) цифрлы фотоэлектрокалориметінде, толқын ұзындығы 540 нм өлшенді. Мұнай өнімдерін толығырақ анықтауғасу органикалық фазада 5:1 қатынасында гександы экстракциялау арқылы жүргізілді.

Мұнай өнімінің массалық концентрациясы C мг/л келесі формуламенесептелді:

$$C = k \cdot C_k \cdot V_z / V, \text{ мг/л,}$$

C_k – калибрлеу графигінен табылған мұнай өнімінің концентрациясы, мг/л; V – су пробасының көлемі мл; V_z – гексан көлемі мл; k – сұйылту коэффициенті.

Тазалаудың эффективтілігі келесі формуламен есептелінді:

$$\Theta = (C_0 - C_k / C_0) \cdot 100\%,$$

C_0 – мұнай өнімін тазалауға дейінгі концентрация; C_k – тазалаудан кейінгі концентрация.

Нәтижелер және оларды талқылау

Адсорбциялық мұнай сыйымдылығы – адсорбенттің максималды мөлшерін сіңіруі немесе эффективті сорбенттердің мұнай ластануын тазалаудың негізгі көрсеткіші. Бағалау әдістемеді келесі әдебиет бойынша жүргізілген. Ол тығыздығы $0,937 \text{ г/см}^3$ болатын Қаражанбас мұнайы пайдаланылды.

1-кестеде термиялық өңдеу температурасы жоғарылаған сайын термиялық өңделген графит (ТГ) пен күріш қауызының (ТКҚ) мұнайды сіңіру қасиеті де жоғарылайды. Термиялық өңдеу температурасы 700°C болған жағдайда, барынша сіңірілген ауыр мұнай мөлшері ТГ бойынша 32 г/г болса, ТКҚ үшін 17 г/г екені анықталды. Мұнай температурасының жоғарлауымен сорбенттердің сорбциялық қабілеттілігінің жоғарлауы, оның морфологиясының және құрамының өзгеруімен түсіндіріледі.

1-кесте – Мұнайды жинауға арналған сорбенттердің негізгі қасиеттері

Үлгілер	Мұнай сыйымдылығы, г/г	Суды сіңіру, г/г	Жүзгіштік қасиеті, %
Күріш қауызы	2,05	3,21	50
Графит	1,25	1,51	10
ТГ 700	32,02	0,25	98
ТКҚ 300	5,55	1,66	90
ТКҚ700	17,01	0,92	98

Сонымен қатар 1-кестеде көрсетілгендей ТКҚ700 (700°C термиялық өңделген күріш қауызы) суды сіңіруі ТКҚ300 қарағанда төмен екендігі көрсетілген және бұл оның жоғары температурада гидрофобталуымен түсіндіріледі. Жоғары жүзгіштік ТКҚ700 және ТГ700 байқалған.

Алынған мәліметтер бойынша күріш қауызы мен графиттің сорбциялық сыйымдылығын жоғарлату үшін термиялық өңдеу нәтижесінде гидрофобты қасиет беру қажет.

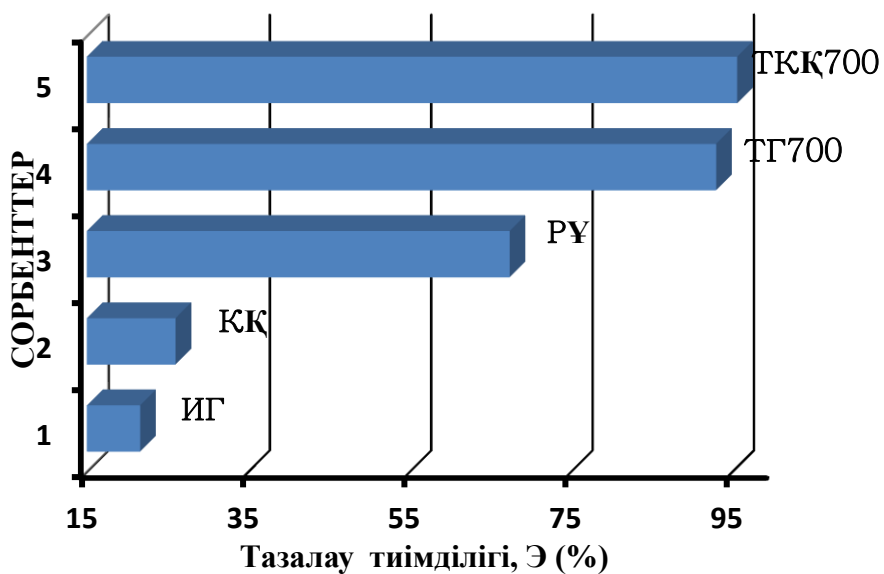
ТКҚ700 сорбентінің сіңіру қабілетінің уақытқа тәуелділігі 2-кестеде көрсетілген. 2-кестеден көргеніміздей 10-нан 25 мин аралығындағы сіңірілген мұнай мөлшері 10-нан 15 г/г-ға өскен. Оңтайлы уақыт бұл сорбент үшін 25 мин құрайтынын көреміз. Одан басқа сорбенттің сыйымдылығы дизельді отын мен индустриялды май үшін төмен көрсеткіште ие болғанын байқаймыз.

2-кесте – ТКҚ700 сорбентінің сіңіру қабілетінің уақытқа тәуелділігі

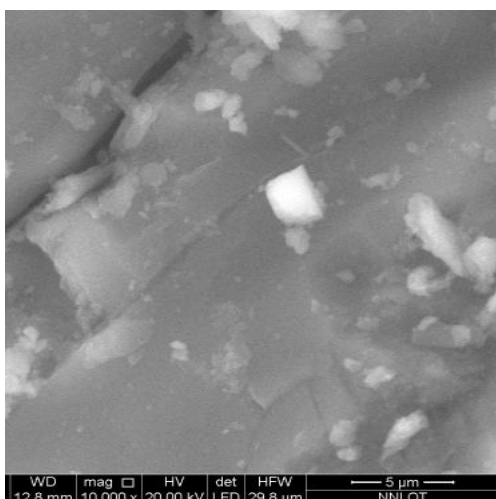
Сорбция уақыты, мин	Мөлшері, г		Сіңірілген мөлшері, г		
	сорбент	мұнай және мұнай өнімдері	мұнай	ИМ	ДО
10	1,0	20,0	10,6	8,6	6,5
15	1,0	20,0	12,6	9,9	7,3
20	1,0	20,0	13,2	12,3	8,4
25	1,0	20,0	15,2	12,6	8,5
30	1,0	20,0	15,3	12,7	8,5
40	1,0	20,0	15,5	12,7	8,6

Термиялық өңделген сорбенттердің мұнай өнімдері динамикалық жағдайда ерітінді қозғалмайтын сорбент қабаттары арқылы сүзіледі.

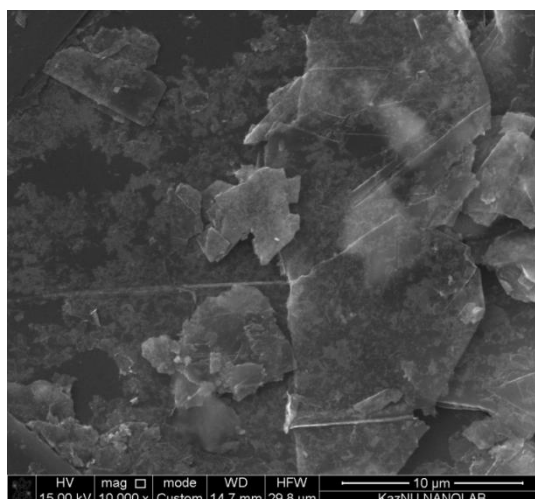
Әдістемегесай индустриялды май тығыздығы (ИМ) $0,818 \text{ г/л}$ болатын эмульсиялы мұнай өнімдері дайындалады. Тазалауға дейін эмульгирленген мұнай өнімдерінің ерітіндісі 50 г/л -ден аспады. Тазалауға дейінгі фильтрленетін колонка диаметрі 15 мм , фильтреуші қабат биіктігі 500 мм , фильтрация жылдамдығы $2,5\text{--}15 \text{ мл/мин}$ болды.



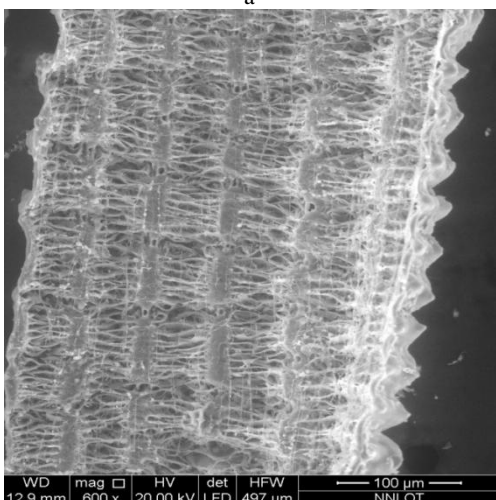
1-сурет – Мұнаймен ластанған суды тазалауға арналған сорбенттердің тиімділігін салыстыру ТКК700 (700⁰С термиялық өңделген күріш қауызы), ТГ (700⁰С термиялық өңделген графит), РҰ (резина ұнтағы), КК (күріш қауызы), ИГ (интеркалирленген графит)



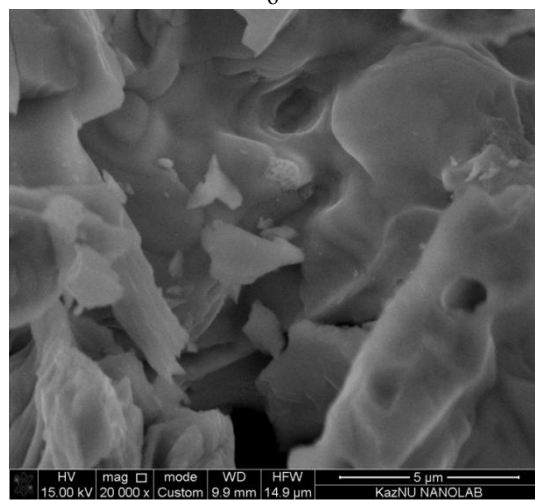
а



б



в



г

2-сурет – Графит пен күріш қауызының термоөңдеуге дейінгі және өндеуден кейінгі СЭМ суреттері: а – күріш қауызы, б – графит, в – термиялық өндеуден кейінгі күріш қауызы, г – термиялық өндеуден кейінгі графит

Эмульгирленген мұнай өнімінің зерттелетін сорбентке байланысты өзгерісі 1-суретте көрсетілген. Алынған нәтижелер бойынша максималды сорбциясы эмульгирленген мұнай өнімінің ТКҚ700 ($\bar{X} = 95,6\%$) және ТГ700 ($\bar{X} = 93\%$). Эмульгирленген мұнай өнімінің эффективтілігі резина үлгісімен салыстырғанда төменболады.

Зерттелген нәтижелер бойынша, ТКҚ және ТГ сорбент ретіндеағынды судан эмульгирленген мұнай өнімін тазалауға болатындығын көрсетті.

2-сурет күріш қауызы мен графиттің термоөңдеуге дейінгі (а, б) және (в, г) кейінгі микросуреттері берілген. Бұл жерден термоөңдеуге дейінгі күріш қауызының бетінде әртүрлі формадағы кремний оксидін көреміз (2а-сурет). Сонымен қатар термоөңдеуден кейін сорбенттерде макрокеуектермен торлардың пайда болғанын көреміз, бұл өз кезегінде үлгілердің мұнайды сіңіру қасиетіне оң ықпалын тигізеді.

Зерттеулер нәтижесі бойынша термиялық өңдеу әдісімен алынған күріш қауызы мен графит негізіндегі сорбенттердің мұнай және мұнай өнімдерді сіңіру қасиеті мен жүзгіштігі жоғары болатындығы анықталды. Бұл судың бетіне төгілген мұнайды жинауға және ағынды суларды тазалауға болатындығын көрсетеді.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты. – М.: Ижевск, Институт компьютерных исследований, 2003. – 268 с.
- [2] Рябчиков В.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. – М.: ДеЛиПринт, 2004. – 300 с.
- [3] Роев Г.А., Юфин В.А. Очистка сточных вод и вторичное использование нефтепродуктов. – М.: Недра, 1987. – 224 с.
- [4] Швецов В.Н., Морозова К.М., Нечаев И.А., Пушников М.Ю. Современные технологии биологической очистки нефтесодержащих сточных вод // Микробиология. – 1999. – №1. – С. 9-12.
- [5] Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Шкорина Е.Д., Василюк Н.С. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи // Российский химический журнал. – 2004. – №3. – С. 116–124.
- [6] Кузнецов Б.Н. Катализ химических превращений угля и биомассы. – Новосибирск: Наука, 1990. – С.130.
- [7] Кудайбергенов К.К., Онгарбаев Е.К., Мансуров З.А. Углеродные сорбенты для ликвидации аварийных разливов нефти // Материалы VI Международного симпозиума «Физика и химия углеродных материалов / Нанотехнология». – Алматы: 2010. – С. 119-122.
- [8] Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Удаление нефтепродуктов с водной поверхности и грунта. – М.: Ижевск, Институт компьютерных исследований, 2006. – 528 с.
- [9] Духанин В.П., Плачев Т.Г., Гранкоф С.Л., Кузнецов Л.Н. // Сорбционные свойства и пористая структура активированных углей, полученных путем термоокисления: сб. – Красноярск, 1998. – С. 43-46.
- [10] Федотов Н.Ф., Ивахнюк Г.К., Тетелов В.В. Пористая структура и адсорбционные свойства адсорбентов из неорганических соединений углерода. Получение, структура и свойства сорбентов // Межвузовский сб. науч. тр. – Ленинград, 1980. – С. 21-26.
- [11] Щипко М.Л., Кузнецов Б.Н. Углеродные материалы и их использование // Химия в интересах устойчивого развития. – 1996. – № 4. – С. 439-446.
- [12] Ефремов А.А., Кузнецов Б.Н., Кротова И.В. Новые подходы в переработке твердого органического сырья // Химия природных соединений. – 1995. – №6. – С. 20-23.
- [13] Щипко М.Л., Кузнецов Б.Н., Рудковский А.В. Углеродные сорбенты из скорлупы орехов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2000. – №8. – С. 645.
- [14] Олонцев В.Ф., Борисова И.А., Сазонова Е.А. Пиролиз скорлупы кокосовых орехов для получения углеродных сорбентов // Химия твердого топлива. – 2011. – № 1. – С. 47-52
- [15] Передерий М.А., Цодиков М.В., Маликов И.Н., Кураков Ю.И. Углеродные сорбенты из отходов утилизации шин // Химия твердого топлива. – 2011. – № 2. – С. 37-44.
- [16] Передерий М.А., Носкова Ю.А., Карасёва М.С., Коновалов П.Н. Новые углеродные сорбенты // Химия твердого топлива. – 2009. – № 6. – С. 36-46
- [17] Жолбаева Г.А. Разработка технологии использования рисовой шелухи в качестве нефтесорбента // <http://www.rusnauka.com/SND/Ecologia>
- [18] Ланина Т.Д. Очистка нефтесодержащих сточных вод: метод. указания для проведения лабор. работ – Ухта: УГТУ, 2009. – С. 35.
- [19] Рашкес Я.В. Об основах применения ИК спектроскопии в органической химии. – Ташкент, 1963. – С. 97.
- [20] Хохлова Г.П., Шишляникова Н.Ю., Патраков Ю.Ф. Возможности получения углеродных сорбентов на основе композиции древесных отходов и смолообразных продуктов углеродной переработки // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – №13. – С. 103-110.
- [21] Галушко Л.Я., Хазипов В.А., Пашенко Л.В., Саранчук В.И. Получение активированных углей из фруктовых косточек // Химия твердого топлива. – 1998. – Т.56, №3. – С. 33-38. 127

REFERENCES

- [1] Kamenshchikov F.A., Bogomolnii E.I. Oil sorbents. M.: Izhevsk, 2003, 268 p. (in Russ.).
- [2] Ryabchikov V.E. Modern methods of water for industrial and domestic use. M.: DeLiprint, 2004. 300 p. (in Russ.).
- [3] Roev G.A., Yufin V.A. Wastewater treatment and re-use of petroleum products. M.: Nedra, 1987. 224 p. (in Russ.).
- [4] Mansurov Z.A. Some Applications of Nanocarbon Materials for Novel Devices, R. Gross et al (eds.), Nonoscale-Devices- Fundamentals, Springer, 2006, 355-368.(in Eng.).
- [5] Sergienko V.I., Zemnukhova L.A., Egorov A.G., Shkorina E.D., Vasylyuk N.S. Renewable sources of chemical raw materials: integrated waste recycling rice and buckwheat, Russian Chemical Journal. 2004.№3. 116–124 p.(in Russ.).
- [6] Seiji K., Yosuke N., Yasuji K., Koichi T. Oil adsorbent produced by the carbonization of rice husks // Waste Management. 2007, 27,554–561. (in Eng.).
- [7] Kudaibergenov K.K., Ongarbaev E.K., Mansurov Z.A. Carbon sorbents for liquidation of emergency oil spills, Proceedings of the VI International Symposium "Physics and chemistry of carbon materials/Nanoengineering" Almaty: 2010. 119-122 p.(in Russ.).
- [8] Gammoun A.S., Tahiri A., Albizane M., Azzi J., Moros S., Garrigues M. Separation of motor oils, oily wastes and hydrocarbons from contaminated water by sorption on chrome shavings // J. Hazard. Mater. – 2007. – Vol. 145.– P. 148-153.
- [9] Kudaibergenov K., Ongarbaev E., Mansurov Z. Comparison of the Adsorbent Performance between Carbonized Rice Husk and Apricot Stone According to their Structural Differences // 4th KKU International Engineering Conference (KKU-IENC 2012).– Thailand, 2012. – P. 127. 148
- [10] Rajaković Ognjanović V., Aleksić G., Rajaković Lj. Governing factors for motor oil removal from water with different sorption materials // J. Hazard. Mater. – 2008. – Vol. 154.– P. 558-563.
- [11] Hussein M., Amer A.A., El-Maghraby A., Taha N.A. Availability of barley straw application on oil spill cleanup // Int. J. Environ. Sci. Tech. – 2009. – Vol. 6(1). – P. 123-130.
- [12] Mortensen Y., Huang D., Viola J., Belinda X., Rmbo S. Rice husks and oil pollution, Basic Studies in the Natural Sciences, Roskilde University // <http://www.rudar.ruc.dk/bitstream/1800/2281/1/Rice%20husks%20and%20oil%20pollution.pdf>
- [13] Sathasivam K., Mas Haris M. Adsorption Kinetics and Capacity of Fatty Acid-Modified Banana Trunk Fibers for Oil in Water // Water Air Soil Pollut. – 2010. – Vol. 213.– P. 413-423.
- [14] Lim T., Huang X. Evaluation of kapok (Ceibapentandra (L.) Gaertn.) as a natural hollow hydrophobic-oleophilic fibrous sorbent for oil spill cleanup // Chemosphere – 2007. – Vol. 66.– P. 955-963.
- [15] Srinivasan A., Viraraghavan T. Removal of oil by walnut shell media // Bioresour. Tech. – 2008. – Vol. 99.– P. 8217-8220.
- [16] Hussein M., Amer A.A., Sawan I.I. Oil spill sorption using carbonized pith bagasse: trial for practical Application // Int. J. Environ. Sci. Tech. – 2008. – Vol. 5. – P. 233-242.
- [17] Sun X., Sun R., Sun J. Acetylation of Rice Straw with or without Catalysts and Its Characterization as a Natural Sorbent in Oil Spill Cleanup // J. Agric. Food Chem.–2002. – Vol. 50. –P.6428-6433.
- [18] Thompson N.E., Emmanuel G.C., Adagadzu K.J., Yusuf N.B. Sorption studies of crude oil on acetylated rice husks, Scholars Research Library // Arch. Appl. Sci. Res. –2010. – Vol. 2.– P. 142-151.
- [19] Ray F.C., Onuma K., Serge Y. Selected adsorbent materials for oil spill cleanup – a Thermoanalytical study // J. Therm. Anal. Calorim. – 2008. – Vol. 91.– P. 809-816. 158 Cervantes-González E., Rojas-Avelizapa L.I., Cruz-Camarillo R. Feather Waste As Petroleum Sorbent: A Study Of Its Structural Biodegradation //
- [20] Proceedings of the Annual International Conference on Soils, Sediments, Water and Energy.– 2008. – Vol. 13, Art 7. – P. 50-58.

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

А. З. Жаксылык, К. К. Кудайбергенов, Е. К. Онгарбаев, З. А. Мансуров

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: сорбент, нефть, нефтепродукты, загрязненная вода, графит.

Аннотация. Показана возможность применения термообработанных сорбентов из интеркалированного графита и рисовой шелухи для очистки вод от нефтяных загрязнений. Рассмотрены свойства и структуры термообработанных сорбентов на эффективность удаления нефтепродуктов из природных и сточных вод. В ходе выполнения настоящего исследования разработаны новые углеродсодержащие сорбенты из отходов переработки сельскохозяйственного сырья, обладающие высокой сорбционной и удерживающей способностью, с целью ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов. Результаты работы позволяют производить сорбент как в стационарных заводских условиях, так и на месте аварий в режиме чрезвычайных ситуаций. Нефтесорбент на основе карбонизованной АК, обладающий высокой сорбционной способностью по отношению к нефти может быть рекомендован для использования доочистки сточных вод различных предприятий, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. Синтезированы и испытаны новые углерод – минеральные нефтесорбенты на основе карбонизованной рисовой шелухи для ликвидации разлива нефти и нефтепродуктов. Установлено, что сорбенты из рисовой шелухи, полученные путем карбонизации при температуре 700°C, обладают высокими адсорбционной емкостью по нефти и нефтепродуктам, плавучестью, низким водопоглощением. Они рекомендуются для сбора разлитой нефти с поверхности воды. Изучено влияние параметров сорбции (толщины нефтяной пленки, температуры и плотности нефтепродуктов) на сорбционную способность нефтесорбентов, которые способствуют увеличению сорбционной емкости по отношению к нефти. Среди исследованных сорбатов в наибольшей степени поглощается тяжелая нефть (13–15 г/г) и индустриальное масло (10–12 г/г) на КРШ700. Анализ влияния температуры нефтепродуктов на способность к поглощению сорбента показал, что чем ниже температура испытания и выше вязкость, тем большей сорбционной способностью обладает сорбент.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 412 (2015), 44 – 50

MASS SPECTRUMS AND FEATURES OF FRAGMENTATION OF SOME N,N-DIALKYL-2-THIOPHENYLACETAMIDS

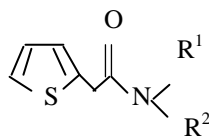
A. T. Saginayev, A. I. Abilkhairov, S. Zh. Zhumagaliev

Atyrau Institute of Oil and Gas, Atyrau, Kazakhstan.

E-mail: asaginaev@mail.ru

Keywords: thiophenylacetamide, ionization, elimination, carbocation, fragmentation.

Abstract. Ten mass spectra of some N,N-dialkyl-2-thiophenylacetamide samples were investigated.



(I-X),

R¹, R²: I, -C₄H₉, -C₄H₉; II, -C₁₀H₂₁, -CH₃; III, -C₆H₁₃, -C₆H₁₃; IV, -C₇H₁₅, -C₇H₁₅; V, -C₇H₁₅, -C₈H₁₇; VI, -CH₂-CH(C₂H₅)C₄H₉, -CH₂-CH(C₂H₅)C₄H₉; VII, -C₈H₁₇, -C₈H₁₇; VIII, -C₁₉H₁₉, -C₁₉H₁₉; IX, -C₁₀H₂₁, -C₁₀H₂₁; X, -C₁₁H₂₃, -C₁₁H₂₃ respectively.

The fragmentation features of the molecular ions depending on the nature of the alkyl radicals were identified.

2-thiophenylacetic acid (I-X) amides have mass spectra which contains significant peaks of molecular ions and regardless of the alkyl radicals' nature, they undergo main direction of fragmentation, due to the formation of ⁺O=C-N(R¹R²) ions, which are mainly the greatest peaks in the mass spectra.

The charge localization on the acyl part ([2-C₄H₄S-CH₂]⁺, m/z 97) of thiophenyl fragment is typical for them, however, unlike the acids and esters, the process occurs in a less extent. In the mass spectra of N,N-di-(ethylhexyl)-2-thiophenylacetamide (VI), the fragment H-N⁺(C₈H₁₇)=CH₂ m/z 142 has the highest intensity, not ⁺O=C-N(CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉)₂ m/z 268 ion, there is a significant peak with m/z 44, in contrast to other amides.

H-N⁺(R)=CH₂ ion peaks are important in determining the structure of amides, since m/z (29 + R) depends on the mass number of one of the alkyl groups bonded to the nitrogen atom. However, in the case of the amide (II) these (R-NH=CH₂)⁺ ions do not exist.

At low mass numbers hydrocarbon ions peaks with different intensities and composition depending on the length and structure of the alkyl radical can be observed.

Thus, all examined N,N-dialkyl-2-thiophenylamides (I-X) are characterized by the formation of ⁺O=C-N(R¹R²) and [C₄H₄S-CH₂]⁺ ions, as well as [C_nH_{2n+1}]⁺ (n ≥ 2) alkyl ions.

УДК 543.51:547.73:298

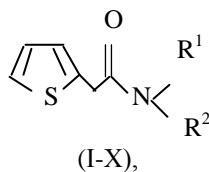
МАСС-СПЕКТРЫ И ОСОБЕННОСТИ ФРАГМЕНТАЦИИ НЕКОТОРЫХ N,N-ДИАЛКИЛ-2-ТИОФЕНИЛАЦЕТАМИДОВ

А. Т. Сагинаев, А. И. Абилхайров, С. Ж. Жумагалиев

Атырауский институт нефти и газа, Атырау, Казахстан

Ключевые слова: тиофенилацетамид, ионизация, элиминирование, карбкатион, фрагментация.

Аннотация. Изучены десять масс-спектров некоторых N,N-диалкил-2-тиофенилацетамидов.



где R^1 и R^2 : I, $-C_4H_9, -C_4H_9$; II, $-C_{10}H_{21}, -CH_3$; III, $-C_6H_{13}, -C_6H_{13}$; IV, $-C_7H_{15}, -C_7H_{15}$; V, $-C_7H_{15}, -C_8H_{17}$; VI, $-CH_2-CH(C_2H_5)C_4H_9, -CH_2-CH(C_2H_5)C_4H_9$; VII, $-C_8H_{17}, -C_8H_{17}$; VIII, $-C_{19}H_{19}, -C_{19}H_{19}$; IX, $-C_{10}H_{21}, -C_{10}H_{21}$; X, $-C_{11}H_{23}, -C_{11}H_{23}$ соответственно.

Выявлены особенности фрагментации молекулярных ионов в зависимости от природы алкильных радикалов.

Амиды 2-тиофенилэтановых кислот (I-X) содержат в масс-спектрах значительные пики молекулярных ионов и они независимо от природы алкильных радикалов претерпевают основное направление фрагментации, обусловленное образованием ионов $^+O\equiv C-N(R^1R^2)$, пики которых в масс-спектрах в основном самые максимальные.

Для них еще характерна локализация заряда ина тиофенильных фрагментах ацильной части ($[2-C_4H_4S-CH_2]^+$, m/z 97), однако в отличие от кислот и эфиров этот процесс протекает в меньшей степени. В масс-спектре N,N -ди(2-этилгексил)-2-тиофенилацетамида (VI) наибольшую интенсивность имеет не ион $^+O\equiv C-N(CH_2CH(C_2H_5)C_4H_9)_2$ m/z 268, а фрагмент $H-N^+(C_8H_{17})=CH_2$ m/z 142, ещё имеется значительный пик m/z 44, в отличие от остальных амидов.

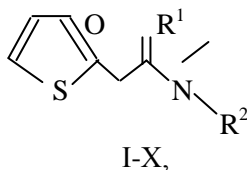
Пики ионов типа $H-N^+(R)=CH_2$ имеют большое значение для установления строения амидов, так как m/z ($29+R$) зависит от массового числа одной из алкильных групп, связанных с атомом азота. Однако, в случае амида (II) ионы данного типа ($R-N^+H=CH_2$) вовсе отсутствуют.

В области низких массовых чисел наблюдаются пики углеводородных ионов с различными интенсивностями и по составу в зависимости от длины и строения алкильных радикалов.

Таким образом, для всех изученных N,N -диалкил-2-тиофениламидов (I-X) характерно образование ионов $^+O\equiv C-N(R^1R^2)$ и $[C_4H_4S-CH_2]^+$, а также алкильных ионов $[C_nH_{2n+1}]^+$ ($n \geq 2$).

Ацетамид и пропенамид применяют в производстве бумаги, кожи, лекарственных препаратов, а также являются мономером для получения полиакриламида и различных сополимеров [1-12]. Достаточно сказать, что пептиды и белки, лежащие в основе живых организмов, содержат многочисленные амидные группировки, поэтому к ним проявляют большой интерес химики-органики во всем мире [13-18].

В продолжение исследования [19] по изучению 2-замещенных тиофенов, в данной работе рассмотрены масс-спектры некоторых N,N -диалкил-2-тиофенилацетамидов (I-X), с целью выявления особенностей фрагментации молекулярных ионов (МИ) в зависимости от природы алкильных радикалов.



где I: $R^1=R^2= -C_4H_9$; II: $R^1= -C_{10}H_{21}, R^2= -CH_3$; III: $R^1=R^2= -C_6H_{13}$; IV: $R^1=R^2= -C_7H_{15}$; V: $R^1= -C_7H_{15}, R^2= -C_8H_{17}$; VI: $R^1=R^2= -CH_2-CH(C_2H_5)C_4H_9$; VII: $R^1=R^2= -C_8H_{17}$; VIII: $R^1=R^2= -C_{19}H_{19}$; IX: $R^1=R^2= -C_{10}H_{21}$; X: $R^1=R^2= -C_{11}H_{23}$ соответственно.

В таблице 1 даны названия изученных N,N -диалкил-2-тиофенилацетамидов (I-X) и их масс-спектры (пик МИ и 10 наиболее интенсивных пиков характеристических ионов).

В таблице 2 приведены стабильности МИ ($W_{МИ}$) и фрагментных ионов ($\Phi_1-\Phi_{10}$) от полного ионного тока. Из таблицы 1 видно, что пики МИ довольно интенсивные и их стабильность к электронной ионизации (ЭИ) колеблется в пределах 3,1÷6,5% (таблица 2).

Первым актом реакции распада МИ тиофенилацетамидов (I-X) являются «бензильный» разрыв (по отношению тиофенила) по аналогии производных тиофена [20], однако в отличие от них с образованием устойчивого оксониевого иона $^+O\equiv C-N(R^1R^2)$ (Φ_1 , схема). Пик этих ионов в масс-

Таблица 1 – Масс-спектры некоторых N,N-диалкил-2-тиофенилацетамидов (I-X)

№	Название	Масс-спектр*: m/z (J _{отн.} , %)
I	N,N-дибутил-2-тиофенилацетамид	M ⁺⁺ 253(21), 210(2), 156(91), 128(2), 112(2), 100(32), 97(18), 86(15), 57(100), 41(10), 29(6)
II	N,N-метилдекил-2-тиофенилацетамид	M ⁺⁺ 295(18), 198(100), 99(10), 97(16), 85(50), 71(42), 57(60), 44(17), 43(32), 41(6), 29(2)
III	N,N-дигексил-2-тиофенилацетамид	M ⁺⁺ 309(21), 238(2), 212(100), 184(2), 128(12), 114(16), 97(15), 85(81), 57(13), 43(51), 41(3)
IV	N,N-дигептил-2-тиофенилацетамид	M ⁺⁺ 337(17), 240(94), 212(2), 156(1), 142(8), 128(14), 99(6), 97(12), 57(100), 44(3), 43(9)
V	N,N-гептилоктил-2-тиофенилацетамид	M ⁺⁺ 351(17), 254(100), 156(5), 142(12), 128(9), 113(3), 99(3), 97(13), 71(41), 57(96), 43(12)
VI	N,N-ди(2-этилгексил)-2-тиофенилацетамид	M ⁺⁺ 365(18), 268(43), 266(14), 156(21), 142(100), 113(26), 97(31), 71(82), 57(79), 44(31), 43(21)
VII	N,N-диоктил-2-тиофенилацетамид	M ⁺⁺ 365(17), 268(100), 240(3), 170(2), 156(7), 142(15), 113(4), 97(11), 71(74), 57(63), 43(13)
VIII	N,N-динонил-2-тиофенилацетамид	M ⁺⁺ 393(19), 296(100), 268(3), 170(5), 156(14), 127(3), 97(8), 85(38), 71(55), 57(33), 43(14)
IX	N,N-дидекил-2-тиофенилацетамид	M ⁺⁺ 421(16), 324(100), 248(3), 184(4), 170(13), 99(13), 97(10), 85(48), 71(40), 57(42), 43(15)
X	N,N-диундекил-2-тиофенилацетамид	M ⁺⁺ 449(19), 352(100), 184(13), 155(3), 113(8), 99(17), 97(9), 85(38), 71(40), 57(52), 43(13)

* В масс-спектре даны параметры пика молекулярного иона (M⁺) и 10 наиболее интенсивных пиков.

Таблица 2 – Стабильность МИк ЭИ (W_{ми}) и характеристических фрагментных ионов (Φ₁–Φ₁₀) от полного ионного тока некоторых N,N-диалкил-2-тиофенилацетамидов (I-X)

№ соед.	W _{ми}	m/z (J,%)									
		Φ ₁	Φ ₂	Φ ₃	Φ ₄	Φ ₅	Φ ₆	Φ ₇	Φ ₈	Φ ₉	Φ ₁₀
I	6,5	156 (28,2)	100 (10,0)	86 (4,7)	–	–	97 (5,3)	–	–	57 (31,2)	–
II	4,5	198 (25,2)	–	–	–	99 (2,4)	97 (4,0)	85 (12,6)	71 (10,5)	57 (15,2)	43 (8,1)
III	5,8	212 (27,9)	128 (3,4)	114 (4,5)	–	–	97 (4,2)	85 (22,6)	71 (–)	57 (3,7)	43 (14,2)
IV	5,7	240 (29,8)	142 (2,5)	128 (4,7)	–	99 (1,9)	97 (3,8)	–	–	57 (33,6)	43 (2,8)
V	4,7	254 (27,9)	156 (1,3)	128 (2,4)	–	99 (1,0)	97 (3,7)	–	71 (11,3)	57 (26,8)	43 (3,4)
VI	3,1	268 (8,0)	156 (3,8)	142 (18,4)	113 (4,7)	–	97 (5,7)	–	71 (15,1)	57 (14,6)	43 (3,8)
VII	4,8	268 (28,3)	156 (1,8)	142 (4,2)	113 (1,0)	–	97 (2,9)	–	71 (21,0)	57 (17,6)	43 (3,7)
VIII	5,7	296 (30,3)	170 (1,4)	156 (4,0)	127 (0,8)	–	97 (2,6)	85 (11,4)	71 (16,8)	57 (10,0)	43 (4,3)
IX	4,5	324 (28,3)	184 (1,0)	170 (3,7)	–	99 (3,5)	97 (2,6)	85 (13,6)	71 (11,5)	57 (12,0)	43 (4,3)
IX	5,1	352 (28,3)	198 (1,0)	184 (3,4)	113 (2,1)	99 (4,8)	97 (2,4)	85 (10,9)	71 (11,2)	57 (14,6)	43 (3,7)

спектре самый максимальный (за исключением VI, таблицы 1, 2). Фрагмент Φ₁ далее теряет бутениловый радикал с переносом Н к кислороду и превращается в ион Φ₂ (таблица 2; схема). Образование иона Φ₃ (таблица 2; схема) можно объяснить одновременным отрывом СО и части алкильного радикала из иона Φ₁. Оба иона Φ₁ и Φ₃ в масс-спектрах дают пики заметной интенсивности, за исключением амида VI, где пик иона Φ₃ самый максимальный, благодаря разветвленной структуры алкильных радикалов.

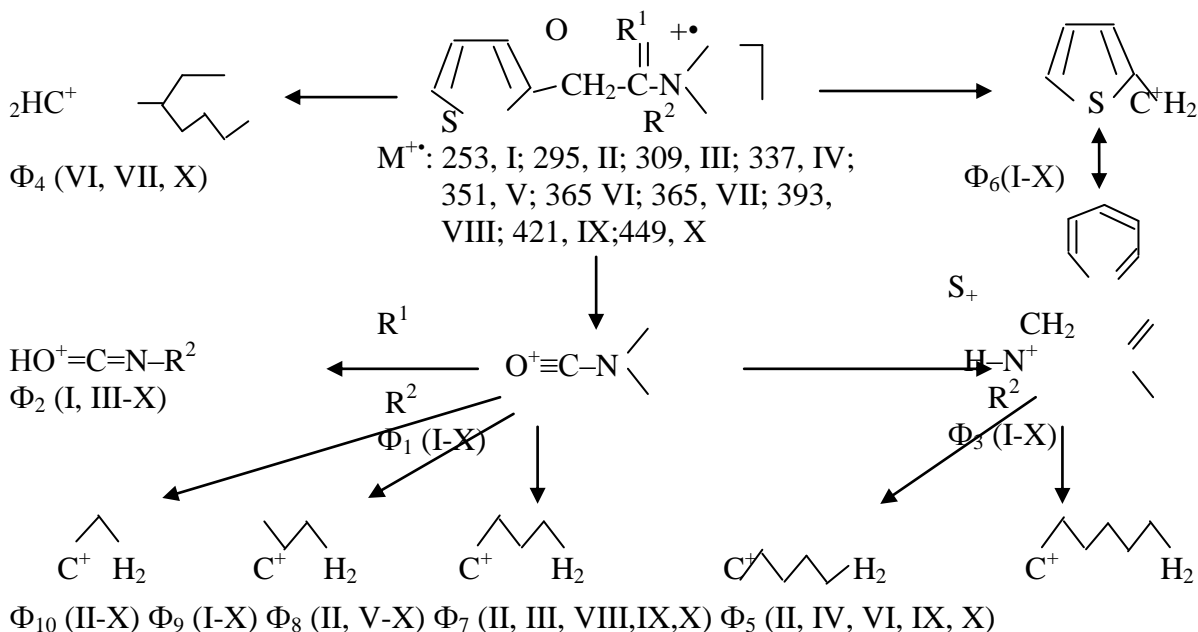


Схема – Фрагментация МИ N,N-диалкил-2-тиофенилацетамидов (I-X)

В случае амида II ионы Φ_2 и Φ_3 вовсе отсутствуют. В масс-спектрах амидов (I-X) имеются также пики ионов, отвечающие углеводородным фрагментом (Φ_4 , Φ_5 , Φ_7 - Φ_{10} ; таблица 2, схема), что всегда наблюдается наличие в молекуле длинных алкильных цепей.

N,N-дибутил-2-тиофенилацетамид (I). Пик с m/z 253, отвечает молекулярному иону. Основной пик в масс-спектре имеет m/z 156 (Φ_1 , таблица 1, 2; схема). Ион Φ_1 (m/z 156) обусловлен выбросом радикала метиленилтиофена ($[M-C_4H_3S-CH_2]^+$) из МИ и является характеристичным для ацетамида (I). Итак, в масс-спектре соединения I присутствуют еще четыре характеристических пика, отвечающих ионам Φ_2 (m/z 100), Φ_3 (m/z 86), Φ_6 (m/z 97) и Φ_9 (m/z 57).

Следует отметить, что высокая интенсивность пика иона $[M-CH_2-S]$ (m/z 156, таблица 2; схема) говорит о легкой потере радикала с m/z 97.

Максимальный пик с m/z 57 отвечает карбокатиону бутила (C_4H_9). Пик с m/z 100 (Φ_2) соответствует выбросу молекулы бутена (C_4H_8) из основного иона Φ_2 (m/z 156). В случае пика с m/z 86 иона Φ_3 может образоваться из иона Φ_1 при выбросе CO и C_3H_6 (схема) одновременно.

N,N-метилдекил-2-тиофенилацетамид (II). Первый акт реакции распада МИ, обусловлен выбросом 2-метиленилтиофена аналогично ацетамиду (I). Пик возникающего иона Φ_1 – самый максимальный в масс-спектре (m/z 198, таблица 1, 2; схема). Далее этот ион теряет большой радикалдекил ($C_{10}H_{21}$) с образованием ион-радикала Φ_9 с m/z 57 ($O=C=N^+-CH_3$). Кроме этого в масс-спектре имеются пики ионов углеводородов Φ_5 , Φ_7 , Φ_8 , Φ_9 , Φ_{10} (m/z 99, 85, 71, 57, 43), связанные с присутствием радикала децила в молекуле ацетамида (II). В отличие от ацетамида (I) в масс-спектре II отсутствуют пики ионов Φ_2 и Φ_3 , из-за влияния метильного радикала при N.

N,N-дигексил-2-тиофенилацетамид (III). Характер реакции распада МИ (III) аналогичен распаду амидов (I, II). Однако есть небольшие отличия. Самый максимальный пик отвечающий иону Φ_1 (m/z 212) образован в результате α -разрыва (по отношению к кислороду). Возникающий оксониевый ион (m/z 212, таблица 2; схема) далее способен терять гексен с миграцией водорода, с образованием иона Φ_2 (m/z 128), еще выбрасывают CO и пентена, приводящие к появлению аммониевого иона Φ_3 (m/z 114). В низкомолекулярной области масс-спектра наблюдается второй по интенсивности пик с m/z 85 (Φ_7), массовое число которого входит в гомологический ряд ионов с m/z 57 (Φ_9), m/z 43 (Φ_{10}), типичных для n-алканов [5]. Следует обратить внимание, что среди ионов с m/z : 85, 57, 43 отсутствует ион с m/z 71. Так как, процесс образования иона с m/z 71 невозможен в амиде (III), имеющем гексильные радикалы, зато очень большую интенсивность имеет вышеупомянутый фрагмент Φ_7 (m/z 85).

***N,N*-дигептил-2-тиофенилацетамид (IV).** Реакции распада МИ (IV) идут аналогично (I-III) и приводят к максимальным пикам ионов Φ_1 cm/z 240 и Φ_9 cm/z 57. Образуются также фрагменты, возникающие в результате реакции распада основного иона Φ_1 . И так, это ионы Φ_2 и Φ_3 (m/z 142, $\text{HO}^+=\text{C}=\text{N}-\text{C}_7\text{H}_{15}$ и m/z 128, $\text{HN}^+(\text{C}_7\text{H}_{15})=\text{CH}_2$, таблица 2; схема). А также в масс-спектре имеются пики углеводородных карбокатионов $\Phi_5, \Phi_9, \Phi_{10}$ (m/z: 99, 57, 43), возникающих из гептильных радикалов молекулы.

***N,N*-гептилоктил-2-тиофенилацетамид (V).** Реакции распада МИ (V) идут аналогично (I-IV), приводят в начальном этапе фрагментации к максимальному пику иона Φ_1 cm/z 254. Далее ион Φ_1 элиминирует гептила, октила, а также CO и C_7H_{14} , превращаясь в ионы: Φ_2 cm/z 156, m/z 142 и Φ_3 cm/z 128 (таблица 2; схема).

Кроме этого, в масс-спектре имеются пики углеводородных ионов Φ_8, Φ_9 и Φ_{10} (m/z: 71, 57, 43). Следует отметить, что интенсивность пика иона Φ_9 (m/z 57) очень высокий (таблица 1, 2; схема).


***N,N*-ди(2-этилгексил)-2-тиофенилацетамид (VI).** Фрагментация амида (VI) подчиняется общим закономерностям, выведенным для других тиофенилацетамидов (I-V). В отличие от аналогов в масс-спектре VI самый интенсивный пик обусловлен фрагментом Φ_3 cm/z 142, образующийся при элиминировании одновременно CO и C_7H_{14} из иона Φ_1 (таблица 2; схема), высокая стабильность которого (Φ_3 m/z 142), по-видимому, связана с изостроением углеводородной цепи фрагмента. Два других высокоинтенсивных пиков cm/z 71 и 57 в масс-спектре VI обусловлен фрагментами Φ_8 и Φ_9 (таблица 2; схема).

***N,N*-диоктил-2-тиофенилацетамид (VII).** Первым актом фрагментации является элиминирование радикала 2-метиленилтиофена (m/z 97) с образованием иона Φ_1 , пик которого в масс-спектре самый максимальный, аналогично амидам (I-V). Далее из этого иона Φ_1 происходит выброс октена (m/z 112), одного из радикала октила и образование иона Φ_2 (m/z 156), а также из иона Φ_1 , по-видимому, отщепляется $\text{CO}+\text{C}_7\text{H}_{14}$ и приводит к образованию иона Φ_3 (m/z 142). Интенсивность этих ионов (Φ_2, Φ_3 ; таблица 1, 2) не велика. Другие пики в масс-спектре VII отвечают фрагментам, образующимся за счет распада октильных радикалов (Φ_4 , m/z 113; Φ_8 , m/z 71; Φ_7 , m/z 57; табл. 2; схема). Следует отметить, что интенсивность пика ионов Φ_8, Φ_7 высокая. Еще в масс-спектре имеется пик иона 2-метиленилтиофена (Φ_6 , m/z 97) образование которого происходит за счет бензильного разрыва [20].

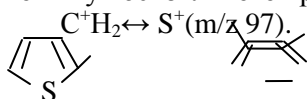
***N,N*-динонил-2-тиофенилацетамид (VIII).** Главным актом фрагментации амида (VIII) также является потеря 2-метиленилтиофена. Образующийся ион Φ_1 (m/z 296) самый максимальный (таблицы 1, 2). Далее процесс фрагментации происходит аналогично амиду (VII). Однако, имеются небольшие различия в масс-спектрах этих соединений (VII, VIII). Например, в масс-спектре VIII присутствие интенсивного пика иона Φ_7 (m/z 85), который совсем отсутствует в VII.

***N,N*-дидекил-2-тиофенилацетамид (IX).** Самый интенсивный пик в масс-спектре отвечает иону $^+\text{O}=\text{C}-\text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2$ с m/z 324 (Φ_1 , таблицы 1, 2; схема), образуемому за счет элиминирования 2-метиленилтиофена из МИ, аналогично реакции распадам I-VIII и далее происходит аналогично распаду *N,N*-динонил-2-тиофенилацетамиду (VIII).

***N,N*-диундекил-2-тиофенилацетамид (X).** Характер реакции распада *N,N*-диундекил-2-тиофенилацетамида (X) аналогичен распадам I-IX (таблица 2; схема).

Таким образом, все превращения, связанные с элиминированием фрагмента C^+H_2 , 

можно себе представить как распад МИ по типу образования ацильных ионов $^+\text{O}=\text{C}-\text{N}(\text{R}^1\text{R}^2)$ и по типу «бензильного» разрыва (по отношению S; β -разрыв) с образованием иона



ЛИТЕРАТУРА

[1] Зенкевич И.Г., Кузнецова Л.М. Логические критерии предсказания газовых индексов задержания хроматографии от физико-химических свойств органических соединений // ДАН СССР, 315(4), 1990, с. 881-885.

[2] Chen J., Vang M., Ho C.T. Volatile compounds generated from thermal degradation of N-acetylglucosamine J. Agri. Food Chem., 46, 1998, p. 3207-3209.

- [3] Dalligge J., Van Stee L.L.P., Xu., Williams J., Becns J., Vreuls R.J.J., Brinkman U.A.Th. Unravelling the composition of very complex samples by comprehensive gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry. // *J. Chromatogr. A*, 974, 2002, p. 169-184.
- [4] Gronowitz S. *Thiophene and its derivatives*. V. 1. N. Y.: Wiley-Interscience. 1985.p. 671.
- [5] Arcoria A., Maccarone E., Musumarra G. et al. Reaction kinetics of 2-thiophenesulfonyl chloride with anilines in methanol // *J. Org. Chem.* 1973. 38, № 14.p. 2457-2460.
- [6] Arcoria A., Maccarone E., Musumarra G. et al. Reaction kinetics of 3-thiophenesulfonyl chloride with anilines in methanol // *J. Org. Chem.* 1974. - 39, № 12.-p. 1689-1691.
- [7] Maccarone E., Musumarra G., Tomaselli G. A. Cineticadellareazione dei 2-tiofenosolfonil cloruri 5-sostituiti con anilina in metanolo // *J. Annali di chimica.* 1973.-63.-p. 861-866.
- [8] Hurd C.D., Moffat J. Reactions of aceto-2-thiophenamide. // *J. Am. Chem. Soc.*- 1951.-73.-p. 613-615.
- [9] Schulte G.R., Ehrhott F.J. 3-Aroyl-2-oxindole-1-carboxamides. / Pfizer Inc. EP 0421749; JP 1991151380; US 5059693.
- [10] Elmore I., Bouska J.J., Marcotte P.A. et al. Aryl ketones as novel replacements for the C-terminal amide bond of succinylhydroxamate MMP inhibitors // *J. Bioorg. Med. Chem. Lett.* 1998. - 8, № 22. - p. 3251.
- [11] Wierzbicki M., Sauveur F., Bonnet J. et al. Thiophenecpds., process for their preparation and pharmaceutical compsns. containing them. / ADIR et Cie. EP 0728755; FR 2730996; JP 1996253470.
- [12] Hutton J. et al. Use of titanium thienyl anion and a simple procedure for introducing a thiol group into thiophene in the development of a manufacturing route to the 5-lipoxygenase inhibitor ZD 4407 // *J. Org. Process Res. Dev.* -1997.- 1, № 1.-p. 61.
- [13] Raju B.G., Scott I.L., Biediger R.J. et al. N,N-Disubst. amides that inhibit the binding of integrins to their receptors / Texas Biotechnology Corp.US 6096773; WO 9952493; WO 9952898.
- [14] Gossett L.S. et al. The synthesis and biological activity of a series. // *J. Bioorg. Med. Chem. Lett.* 1999. - 9, № 1. - p. 75.
- [15] Saito H., Kobaya-shi E., Gomi K. et al. Synthesis and antitumor activity of duocarmycin derivatives: A-ring pyrrole compounds bearing 5-membered heteroarylacryloyl groups // *Chem. Pharm. Bull.* 1999. - 47, № 10. - p. 1393.
- [16] Chen B.C. et al. Novel triethylsilane mediated reductive N-alkylation of amines: Improved synthesis of 1-(4-imidazolyl)methyl-4-sulfonylbenzodiazepines new farnesyltransferase inhibitors. // *Tetrahedron Lett.* 2001.- 42, № 7.-p. 1245.
- [17] Uckun F.M., Sudbeck E.A., Venkatachalam T.K. Regiospecific synthesis, X-ray crystal structure and biological activities of 5-bromothiophenethyl thioureas. // *Tetrahedron Lett.* 2001. - 42, № 38. - p. 6629.
- [18] Dean T.R., Chen H.H., May J.A. Thiophene sulfonamides useful as carbonic anhydrase inhibitors. / Alcon Laboratories, Inc. // EP 0527801; JP 1993508832; US 5153192; US 5240923; WO 9115486 .
- [19] Жумагалиев С.Ж., Сагинаев А.Т., Абилайров А.И., Сериков Т.П. Масс-спектры и особенности фрагментации некоторых 2-замещенных тиофенов // *Известия НАН РК. Серия химии и технологии.* – 2015. – № 3. – С. 17-26.
- [20] Zaikin V.G. Personal Communication: Retention indices measured during the period 2001 to 2003. (NIST).

REFERENCES

- [1] Zenkevich I.G., Kuznetsova L.M., Logic Criteria on Prediction of Gas Chromatographic Retention Indices from Physico-Chemical Properties of Organic Compounds. *Dokl. Akad.Nauk SSSR*, **1990**, 315(4), p. 881-885.(in Rus).
- [2] Chen J., Vang M., Ho C.T. Volatile compounds generated from thermal degradation of N-acetylglucosamine. *J. Agri. Food Chem.*, **1998**, 46, p. 3207-3209.(in Eng.).
- [3] Dalligge J., Van Stee L.L.P., Xu., Williams J., Becns J., Vreuls R.J.J., Brinkman U.A.Th. Unravelling the composition of very complex samples by comprehensive gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, **2002**, 974, p. 169-184. (in Eng.).
- [4] Gronowitz S. *Thiophene and its derivatives*. V. 1. N. Y.: Wiley-Interscience. **1985**.p. 671.(in Eng.).
- [5] Arcoria A., Maccarone E., Musumarra G. et al. Reaction kinetics of 2-thiophenesulfonyl chloride with anilines in methanol. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, № 14.p. 2457-2460.(in Eng.).
- [6] Arcoria A., Maccarone E., Musumarra G. et al. Reaction kinetics of 3-thiophenesulfonyl chloride with anilines in methanol. *J. Org. Chem.* **1974**. 39, № 12.p. 1689-1691.(in Eng.).
- [7] Maccarone E., Musumarra G., Tomaselli G.A. Cineticadellareazione dei 2-tiofenosolfonil cloruri 5-sostituiti con anilina in metanolo. *J. Annali di chimica.* **1973**. 63.p. 861-866.(in Eng.).
- [8] Hurd C.D., Moffat J. Reactions of aceto-2-thiophenamide. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**. 73.p. 613-615.(in Eng.).
- [9] Schulte G.R., Ehrhott F.J. 3-Aroyl-2-oxindole-1-carboxamides. *Pfizer Inc.* EP 0421749; JP 1991151380; US 5059693.
- [10] Elmore I., Bouska J.J., Marcotte P.A. et al. Aryl ketones as novel replacements for the C-terminal amide bond of succinylhydroxamate MMP inhibitors. *J. Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1998**. 8, № 22. p. 3251.(in Eng.).
- [11] Wierzbicki M., Sauveur F., Bonnet J. et al. Thiophenecpds., process for their preparation and pharmaceutical compsns. containing them. *ADIR et Cie.* EP 0728755; FR 2730996; JP 1996253470.(in Eng.).
- [12] Hutton J. et al. Use of titanium thienyl anion and a simple procedure for introducing a thiol group into thiophene in the development of a manufacturing route to the 5-lipoxygenase inhibitor ZD 4407. *J. Org. Process Res. Dev.* **1997**. 1, № 1.p. 61. (in Eng.).
- [13] Raju B.G., Scott I.L., Biediger R.J. et al. N,N-Disubst. amides that inhibit the binding of integrins to their receptors. *Texas Biotechnology Corp.* US 6096773; WO 9952493; WO 9952898.(in Eng.).
- [14] Gossett L.S. et al. The synthesis and biological activity of a series. *J. Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1999**. 9, № 1. p. 75.(in Eng.).
- [15] Saito H., Kobaya-shi E., Gomi K. et al. Synthesis and antitumor activity of duocarmycin derivatives: A-ring pyrrole compounds bearing 5-membered heteroarylacryloyl groups. *Chem. Pharm. Bull.* **1999**. 47, № 10. p. 1393.

[16] Chen B.C. et al. Novel triethylsilane mediated reductive N-alkylation of amines: Improved synthesis of 1-(4-imidazolyl)methyl-4-sulfonylbenzodiazepines new farnesyltransferase inhibitors. *Tetrahedron Lett.* **2001**. 42, №7. p. 1245.

[17] Uckun F.M., Sudbeck E.A., Venkatachalam T.K. Regiospecific synthesis, X-ray crystal structure and biological activities of 5-bromothiophenethyl thioureas. *Tetrahedron Lett.* **2001**. 42, № 38. p. 6629.

[18] Dean T.R., Chen H.H., May J.A. Thiophene sulfonamides useful as carbonic anhydrase inhibitors. *Alcon Laboratories, Inc.* // EP 0527801; JP 1993508832; US 5153192; US 5240923; WO 9115486.

[19] Zhumagaliev S.Zh., Saginayev A.T., Abilkhairov A.I., Serikov T.P. Mass-spectrums and features of fragmentation of some 2-replaced tiofens. *Izvestija NAN RK. Serija himii i tehnologii.* **2015**, №3, p.17-26 (in Rus).

[20] Zaikin V.G. *Personal Communication*: Retention indices measured during the period 2001 to **2003**.(NIST).(in Eng.).

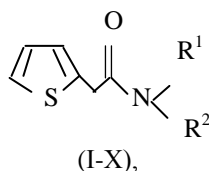
КЕЙБІР N,N-ДИАЛКИЛ-2-ТИОФЕНИЛАЦЕТАМИДТЕРДІҢ МАСС-СПЕКТРЛЕРІ ЖӘНЕ ФРАГМЕНТАЦИЯ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

А. Т. Сағынаев, А. И. Әбілхайыров, С. Ж. Жұмағалиев

Атырау мұнай және газ институты, Атырау қ., Қазақстан

Тірек сөздер: тиофенилацетамид, ионизациялау, элиминирлену, карбкатион, фрагментациялау.

Аннотация. Кейбір N,N-диалкил-2-тиофенилацетамидтердің (I-X) масс-спектрлері зерттелінген.



мұндағы R¹ и R² сәйкесінше: I, -C₄H₉, -C₄H₉; II, -C₁₀H₂₁, -CH₃; III, -C₆H₁₃, -C₆H₁₃; IV, -C₇H₁₅, -C₇H₁₅; V, -C₇H₁₅, -C₈H₁₇; VI, -CH₂-CH(C₂H₅)C₄H₉, -CH₂-CH(C₂H₅)C₄H₉; VII, -C₈H₁₇, -C₈H₁₇; VIII, -C₁₉H₁₉, -C₁₉H₁₉; IX, -C₁₀H₂₁, -C₁₀H₂₁; X, -C₁₁H₂₃, -C₁₁H₂₃.

Алкил радикалдардың табиғатына тәуелді молекулалық иондардың (МИ) фрагментациялық ерекшеліктері анықталды.

2-Тиофенилэтан қышқылдары амидтерінің (I-X) масс-спектрлерінде молекулалық иондардың шыңдары едәуір жоғары және олардағы фрагментацияның негізгі бағыты алкил радикалдарының табиғатына тәуелсіз ⁺O≡C-N(R¹R²) иондарын түзумен негізінен масс-спектрдегі ең максималды шыңы түзеді.

Ацетамидтердің МИ фрагментациялануын талдау негізінде фрагментация сызбасы ұсынылды.

Бұдан басқа олар үшін ацилдік бөлшектің тиофенилді фрагменттерінде зарядтың локализациясымен сипатталады ([2-C₄H₄S-CH₂]⁺, m/z 97) және бұл процесс аз дәрежеде өтеді. N,N-Диэтилгексил-2-тиофенилацетамидтің (IV) масс-спектрінде мейлінше интенсивті ион ⁺O≡C-N(CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉)₂ (m/z 98) емес, H-N⁺(C₈H₁₇)=CH₂ (m/z 142) фрагменті, басқа қалған амидтерден ерекшелігі, оның шыңы едәуір биік (m/z 44).

Амидтер құрылысын анықтау үшін H-N⁺(R)=CH₂ типті иондар шыңының үлкен маңызы бар, мысалы азот атомымен байланысқан бір алкил тобының массалық санына тәуелді (29 + R). Бірақ, амид (II) жағдайында мұндай типтегі ион (R - ⁺NH=CH₂) мүлде жоқ.

Төменгі массалық сандар облысында әртүрлі интенсивтілікте және құрамы бойынша алкил радикалдарының ұзындығы мен құрылысына тәуелді көмірсутек иондарының пиктері байқалады.

Сонымен, барлық зерттелінген N,N-диалкил-2-тиофенилацетамидтер (I-X) үшін ⁺O≡C-N(R¹R²) және [C₄H₄S-CH₂]⁺ иондарының, сондай-ақ алкилді иондар [C_nH_{2n+1}]⁺ (n≥2) түзілуі тән.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 412 (2015), 51 – 55

**CALORIMETRIC STUDIES OF SPECIFIC HEAT
ZINCATES-MANGANITE $\text{LaLi}_2\text{ZnMnO}_5$** **B. K. Kasenov¹, Sh. B. Kasenova¹, Zh. I. Sagintaeva¹, A. A. Seysenova¹, E. E. Kuanyshebekov²**¹J. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan,²E. A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.

E-mail: kasenov1946@mail.ru

Keywords: lanthanum, lithium zincate, manganite, thermodynamics.

Abstract. This article presents the results of calorimetric investigations of the specific heat and the calculation of the thermodynamic functions zincates-manganite $\text{LaLi}_2\text{ZnMnO}_5$. The compound synthesized by the technology of ceramic oxides of lanthanum(III), zinc (II), manganese (III) and lithium carbonate, which crystallizes in the cubic crystal system with the following lattice parameters: $a = 13,325 \pm 0,091 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $V^0 = 2366,04 \pm 0,27 \text{ \AA}^3$, $V_{\text{un.cell}}^0 = 591,51 \pm 0,07 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{x-ray}} = 4,00$, $\rho_{\text{pvcn.}} = 4,02 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$;

Calorimetry method dynamically on the device of IT-400 in the range of 298.15-673 K The temperature dependence of the specific heat zincates-manganite $\text{LaLi}_2\text{ZnMnO}_5$. Curve $C_p^0 \sim f(T)$ $\text{LaLi}_2\text{ZnMnO}_5$ at 423 K, the λ -shaped effect is probably associated with phase transitions II - kind.

In view of the identified phase transition temperature of the test compound are calculated equation dependencies $C_p^0 \sim f(T)$.

On the basis of experimental data on the heat capacity and the estimated value of the standard entropy calculated temperature dependence of the thermodynamic functions $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$ and $\Phi^{xx}(T)$.

УДК 536.6+661.847.27+546.711/.717:654:34

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ
ЦИНКАТО-МАНГАНИТА $\text{LaLi}_2\text{ZnMnO}_5$** **Б. К. Касенов¹, Ш. Б. Касенова¹, Ж. И. Сагинтаева¹, А. А. Сейсенова¹, Е. Е. Куанышбеков²**¹Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан,²Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова, Казахстан**Ключевые слова:** лантан, литий, цинкат, манганит, термодинамика.

Аннотация. В статье приводятся результаты calorиметрических исследований теплоемкости и расчет термодинамических функций цинкато-манганита $\text{LaLi}_2\text{ZnMnO}_5$. Соединение синтезировано методом керамической технологии из оксидов лантана(III), цинка (II), марганца (III) и карбоната лития, которое кристаллизуется в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: $a = 13,325 \pm 0,091 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $V^0 = 2366,04 \pm 0,27 \text{ \AA}^3$, $V_{\text{эл.яч.}}^0 = 591,51 \pm 0,07 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент}} = 4,00$, $\rho_{\text{пикн.}} = 4,02 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$;

Методом динамической calorиметрии на приборе ИТ-С-400 в интервале 298.15-673 К исследовали температурную зависимость теплоемкости цинкато-манганита $\text{LaLi}_2\text{ZnMnO}_5$. На кривой $C_p^0 \sim f(T)$ $\text{LaLi}_2\text{ZnMnO}_5$ при 423 К наблюдается λ -образный эффект, вероятно, связанное с фазовым переходом II – рода.

С учетом выявленной температуры фазового перехода исследуемого соединения рассчитаны уравнения зависимостей $C_p^0 \sim f(T)$.

На основании опытных данных по теплоемкостям и расчетного значения стандартной энтропии вычислены температурные зависимости термодинамических функций $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$.

В настоящее время объектом внимания исследователей являются оксидные материалы с полупроводниковыми, сегнето-, пьезо- и пирозлектрическими и сверхпроводниковыми свойствами и высокой смешанной (электронной и ионной или металлической) проводимостью. К таким материалам относятся манганиты редкоземельных элементов состава $R_{1-x}M_xMnO_{3-\delta}$ (R – РЗЭ, M – двухвалентный катион) [1, 2].

В манганитах лантана-стронция $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ содержание ионов Mn^{4+} равно значению x . В области комнатных температур имеет место концентрационный фазовый переход от орторомбической к ромбической кристаллической структуре при $x=0,175$. Примерно этому же (или чуть меньшему) значению x соответствует переход от полупроводникового типа проводимости к металлическому. Однако при понижении температуры манганиты с не очень высоким уровнем допирования ($x \leq 0,22$) переходят в орторомбическую фазу, а при повышении температуры состава $x \sim 0,15$ приобретают ромбическую структуру [3, 4].

В работе [5] методом термического разложения солей получена плотная керамика на основе ZnO допированного Ga_2O_3 , электропроводность полученной керамики составляет $\sim 5 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$. Исследование [6] посвящено изучению влияния содержания марганца на структуру, люминесценцию и ферромагнитные свойства у полученных золь-гель методом соединений состава $Zn_{1-x}Mn_xS_y$ с помощью рентгеновской дифракции (XRD), ФЛ, энергодисперсионной спектроскопии и чередующихся градиентных измерений магнитометра (AGM).

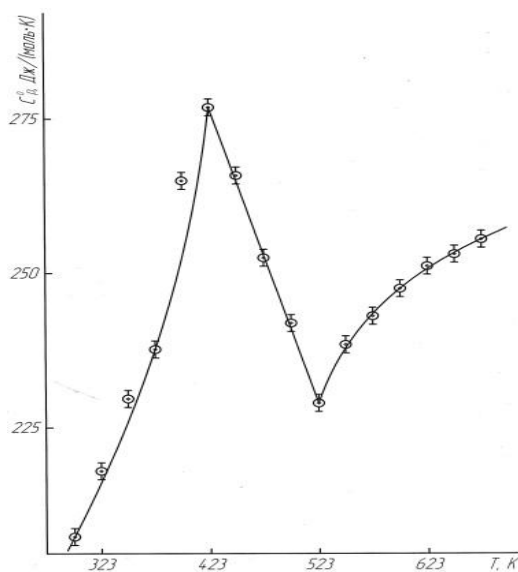
Замещение марганца двухвалентными катионами (например, Zn^{2+}) приводит к увеличению содержания Mn^{4+} и одновременно – к снижению концентрации Mn^{3+} . Ион Zn^{2+} , имеющий электронную конфигурацию $3d^{10}$, не участвует в обменном взаимодействии, а разбавление им подрешетки трехвалентных ионов марганца может препятствовать возникновению кооперативного эффекта Яна-Теллера. Кроме того, присутствие цинка, имеющего большой ионный радиус (0,074 нм), при фиксированной концентрации ионов Mn^{4+} и, соответственно, меньшем содержании стронция, обуславливает снижение фактора толерантности. В результате усиливается тенденция к локализации зарядов и снижению подвижности носителей. Ионы цинка Zn^{2+} , замещая ионы марганца, разрывают цепочку двойного обмена $Mn-O-Mn$, что приводит к изменению проводящих свойств манганита [7].

В работе приводятся результаты исследования термодинамических свойств, а именно теплоемкости, впервые синтезированного нами цинкато-манганита лантана и лития $LaLi_2ZnMnO_5$. Соединение синтезировано по керамической технологии аналогично [8] из оксидов La_2O_3 , ZnO , Mn_2O_3 и Li_2CO_3 , которое кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: $LaLi_2ZnMnO_5 - a = 13,325 \pm 0,091 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $V^0 = 2366,04 \pm 0,27 \text{ \AA}^3$, $V^0_{\text{эл.яч.}} = 591,51 \pm 0,07 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент}} = 4,00$, $\rho_{\text{плнк}} = 4,02 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$

Исследование теплоемкости цинкато-манганита проводили в интервале 298,15-673 К на калориметре ИТ-С-400.

ИТ-С-400 работает по принципу микрокалориметра Кальве и является регистратором теплового потока. Предел допускаемой погрешности согласно паспортным данным составляет $\pm 10,0 \%$. Градуировка прибора и проверка ее работы подробно описаны в [9-12]. При каждой температуре по техническим возможностям прибора через 25 К проводились по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись. Для значений удельных теплоемкостей вычислялись среднеквадратичные отклонения ($\bar{\delta}$), а для мольных теплоемкостей – случайные составляющие погрешности (Δ) [10, 13]. Аналогичные исследования проводились нами в работах [14-19]. На рисунке представлены результаты калориметрических исследований.

Данные рисунка показывают, что $LaLi_2ZnMnO_5$ на кривой зависимости $C_p^0 \sim f(T)$ претерпевает аномальный λ -образный эффект при 423 К, вероятно, относящийся к фазовому переходу II-рода. Этот фазовый переход обусловлен эффектами Шоттки, с изменениями емкости, диэлектрической проницаемости, переходом из полупроводниковой проводимости к металлической, появлениями точек Кюри, Нееля и др.

Зависимость теплоемкости $\text{LaLi}_2\text{ZnMnO}_5$ от температуры

С учетом температуры фазового перехода, выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости $\text{LaLi}_2\text{ZnMnO}_5$:

$$C_p^0(\text{I}) = -(380,30 \pm 20,65) + (1328,70 \pm 72,15)10^{-3}T + (170,22 \pm 9,24)10^5 T^{-2} \quad (298-423 \text{ K});$$

$$C_p^0(\text{II}) = (479,56 \pm 26,04) - (479,17 \pm 26,02)10^{-3}T \quad (423-523 \text{ K});$$

$$C_p^0(\text{III}) = (473,31 \pm 25,70) - (196,69 \pm 10,68)10^{-3}T - (387,02 \pm 21,02)10^5 T^{-2} \quad (523-673 \text{ K}).$$

Так как возможности калориметра не позволяют вычислить стандартную энтропию цинкато-манганита лантана и лития непосредственно из опытных данных, ее вычислили с применением системы ионных энтропийных инкрементов [10]. С использованием экспериментальных данных по $C_p^0 \sim f(T)$ и расчетных значений $S^0(298,15)$ в интервале 298,15-673 K вычислены температурные зависимости термодинамических функций $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$, $\Phi^{xx}(T)$ (таблица).

Термодинамические функции $\text{LaLi}_2\text{ZnMnO}_5$

T, K	$C_p^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$S^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$H^0(T) - H^0(298,15) \pm \Delta$, Дж/(моль)	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
298,15	207±11	197±6	—	197±17
300	207±11	198±17	410±20	197±17
325	213±12	215±18	5650±310	198±17
350	224±12	231±19	11100±600	199±17
375	239±13	247±21	16870±920	202±17
400	258±13	263±22	23070±1250	205±17
425	279±15	279±24	29770±1620	209±18
450	264±14	295±25	36520±1980	214±18
475	252±14	309±26	42970±2330	218±18
500	240±13	321±27	49120±2670	223±19
525	228±12	333±28	54970±2980	228±19
550	237±13	344±29	60810±3300	233±20
575	243±13	354±30	66810±3630	238±20
600	248±13	365±31	72950±3960	243±20
625	251±14	375±32	79190±4300	248±21
650	254±14	385±32	85510±4640	253±21
675	256±14	394±33	91880±4990	258±22

При оценке погрешностей $S^0(T)$ и $\Phi^{xx}(T)$ учитывались наряду с погрешностями по теплоемкостям погрешности энтропийных инкрементов ионов ($\sim 3,0$) [20].

Таким образом, впервые в интервале 298,15-673 К исследована теплоемкость $\text{LaLi}_2\text{ZnMnO}_5$, выявлен λ -образный эффект, относящийся к фазовому переходу II-рода. Выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости и вычислены термодинамические функции $S^0(T)$, $H^0(T)$, $H^0(298,15)$, $\Phi^{xx}(T)$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Нагаев Э.Л. Физика магнитных полупроводников. – М.: Наука, 1983. – 220 с.
- [2] Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.В., Майзель С.Г. Манганиты: Равновесные и нестабильные состояния. – Екатеринбург: УРО РАН, 2000. – 398 с.
- [3] Urushibara A., Moritomo Y., Arima T., Asamitsu A., Kido G., Tokura Y. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ // *Phys. Rev. B* 51. 1995. – P. 14103-14109.
- [4] Dagotto E., Hotta T., Moreo A. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation // *Physics Reports*. – 2001. – Vol. 344. – Issues 1-3. – P. 1-153.
- [5] Лычковская Е.Ю. Синтез керамики ZnO , допированный галлием // Сб. материалов VIII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных, посвященной 155-летию со дня рождения К. Э. Циолковского [Электронный ресурс]. Красноярск: Сиб. фед. ун-т. 2012. – Режим доступа: <http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2012/section15.html>.
- [6] Wei-Shih Ni, Yow-Jon Lin, Chia-Jyi Liu, Yao-Wei Yang, Lance Horng Luminescence, structural and ferromagnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_y$ films for different manganese contents // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 556. – P. 178–181.
- [7] Шарипов К.Р., Еремина Р.М., Мингалиева Л.В. Исследование магнитных свойств $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_3$ // *Казанский физико-технический институт. Ежегодник*. – 2011. – С. 111-114.
- [8] Касенов Б.К., Туртубаева М.О., Касенова Ш.Б., Сейсенова А.А., Сагинтаева Ж.И., Куанышбеков Е.Е. Синтез и рентгенографическое исследование цинкато-манганитов $\text{LaM}^{\text{II}}_2\text{ZnMnO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca}$) // *Известия НАН РК*. – 2015. – № 2. – С. 79-81.
- [9] Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические измерения и приборы. – Л.: Машиностроение, 1986. – 256 с.
- [10] Техническое описание и инструкции по эксплуатации измерителя теплоемкости ИТ-С-400. – Актюбинск. Актюбинский завод «Эталон». – 1986. – 48 с.
- [11] Касенова Ш.Б., Касенов Б.К., Сагинтаева Ж.И. и др. Теплоемкость и термодинамические функции наноструктурированного купрато-манганита $\text{NdCa}_2\text{CuMnO}_6$ // *Журнал физ. химии. РАН*. – 2014. – Т. 88, № 10. – С. 1615-1618.
- [12] Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Касенов Б.К. и др. Теплоемкость и термодинамические функции наноструктурированных манганито-ферритов состава $\text{NdMe}_{1.5}\text{MnFeO}_6$ ($\text{Me} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) в интервале 298,15-673 К // *Журнал физ. химии. РАН*. – 2015. – Т. 89, № 4. – С. 599-604.
- [13] Спиридонов В.П., Лопаткин Л.В. Математическая обработка экспериментальных данных. – М.: Изд-во МГУ, 1970. – 221 с.
- [14] Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И. и др. Калориметрия и термодинамические функции манганитов $\text{NdMe}^{\text{I}}_3\text{Mg}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Me}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K}$) в интервале 298,15-673 К // *Теплофизика высоких температур. РАН*. – 2009. – Т. 47, № 1. – С. 31-36.
- [15] Касенов Б.К., Бектурганов Н.С., Ермагамбет Б.Т. и др. Двойные и тройные манганиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – Караганда: «Тенгри», 2012. – 317 с.
- [16] Касенов Б.К., Давренбеков С.Ж., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Абилядаева А.Ж., Ермагамбет Б.Т., Исабаева М.А., Туртубаева М.О., Жумадилов Е.К. Термодинамические и электрофизические свойства феррита $\text{LaSrMnFeO}_{5.5}$ // *Теплофизика высоких температур. РАН*. – 2012. – Т. 50, № 6. – С. 789-792.
- [17] Касенова Ш.Б., Абилядаева А.Ж., Сагинтаева Ж.И., Давренбеков С.Ж., Касенов Б.К. Теплоемкость и термодинамические функции манганито-ферритов $\text{NdM}^{\text{I}}\text{MnFeO}_5$ ($\text{M}^{\text{I}} - \text{Li, Na}$) в интервале 298,15-673 К // *Журнал физ. химии. РАН*. – 2013. – Т. 87, № 5. – С. 739-743.
- [18] Касенова Ш.Б., Касенов Б.К., Сагинтаева Ж.И., Ермаганбетов К.Т., Куанышбеков Е.Е., Сейсенова А.А., Смагулова Д.И. Теплоемкость и термодинамические функции наноструктурированных частиц $\text{LaM}_2^{\text{II}}\text{CuMnO}_6$ ($\text{M}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca}$) в интервале 298,15-673 К // *Журнал физ. химии. РАН*. – 2014. – Т. 88, № 5. – С. 836-840.
- [19] Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Касенов Б.К., Давренбеков С.Ж., Сергазина С.М., Жумадилов Е.К. Теплоемкость и электрофизические свойства ферритов состава $\text{GdMeFe}_2\text{O}_5$ ($\text{Me} - \text{Li, Na, K, Cs}$) // *Теплофизика высоких температур. РАН*. – 2013. – Т. 51, № 1. – С. 1-6.
- [20] Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108.

REFERENCES

- [1] Nagaev J. L. The physics of magnetic semiconductors. *M.: Nauka*, 1983, 220 (In Russ.).
- [2] Balakirev V. F., Barhatov V. P., Golikov Ju. V., Majzel' S. G. Manganites: Equilibrium and unstable states. *Ekaterinburg: URO RAN*, 2000, 398 (In Russ.).

- [3] Urushibara A., Moritomo Y., Arima T., Asamitsu A., Kido G., Tokura Y. *Phys. Rev.* **51**, **1995**, 14103-14109 (In Eng.).
- [4] Dagotto E., Hotta T., Moreo A. *Physics Reports*. **2001**, 344, 1-3, 1-153 (In Eng.).
- [5] Lychkovskaja E. Ju. *Sb. materialov VIII Vserossijskoj nauchno-tehnicheskoy konferencii studentov, aspirantov i molodyh uchjonyh, posvjashhennoj 155-letiju so dnjarozhdenija K. Je. Ciolkovskogo [Jelektronnyj resurs]*. Krasnojarsk: Sib. fed. un-t. **2012**. Rezhim dostupa: <http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2012/section15.html>. (In Russ.).
- [6] Wei-Shih Ni, Yow-Jon Lin, Chia-Jyi Liu, Yao-Wei Yang, Lance Horng. *Journal of Alloys and Compounds*. **2013**, 556, 178-181 (In Eng.).
- [7] Sharipov K.R., Eremina R.M., Mingalieva L.V. *Kazanskiy fiziko-tehnicheskij institut. Ezhegodnik*. **2011**, 111-114 (In Russ.).
- [8] Kasenov B.K., Turtubaeva M.O., Kasenova Sh.B., Sejsenova A.A., Sagintaeva Zh.I., Kuanyshebekov E.E. *Izvestija NAN RK*. **2015**, 2, 79-81 (In Russ.).
- [9] Platunov E.S., Buravoj S.E., Kurepin V.V., Petrov G.S. *Thermophysical measurement and instrumentation. L.: Mashinostroyeniye*, **1986**, 256 (In Russ.).
- [10] Tehnicheskoe opisanie i instrukcii po jekspluatácii izmeritelja teploemkosti IT-S-400. *Aktjubinsk. Aktjubinskij zavod «Jetalon»*. **1986**, 48 (In Russ.).
- [11] Kasenova Sh.B., Kasenov B.K., Sagintaeva Zh.I. i dr. *Zhurnal fiz. himii. RAN*. **2014**, 88, 10, 1615-1618 (In Russ.).
- [12] Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Kasenov B.K. i dr. *Zhurnal fiz. himii. RAN*. **2015**, 89, 4, 599-604 (In Russ.).
- [13] Spiridonov V.P., Lopatkin L.V. *Mathematical processing of experimental data. M.: Izd-vo MGU*, **1970**, 221 (In Russ.).
- [14] Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I. i dr. *Teplofizikavysokih temperatur. RAN*. **2009**, 47, 1, 31-36 (In Russ.).
- [15] Kasenov B.K., Bekтурганов N.S., Ermagambet B.T. i dr. *Double and triple manganites alkaline, alkaline earth and rare earth metals. Karaganda: «Tengri»*, **2012**, 317 (In Russ.).
- [16] Kasenov B.K., Davrenbekov S.Zh., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Abil'daeva A.Zh., Ermagambet B.T., Isabaeva M.A., Turtubaeva M.O., Zhumadilov E.K. *Teplofizikavysokih temperatur. RAN*. **2012**, 50, 6, 789-792 (In Russ.).
- [17] Kasenova Sh.B., Abil'daeva A.Zh., Sagintaeva Zh.I., Davrenbekov S.Zh., Kasenov B.K. *Zhurnal fiz. himii. RAN*. **2013**, 87, 5, 739-743 (In Russ.).
- [18] Kasenova Sh.B., Kasenov B.K., Sagintaeva Zh.I., Ermaganbetov K.T., Kuanyshebekov E.E., Sejsenova A.A., Smagulova D.I. *Zhurnal fiz. himii. RAN*. **2014**, 88, 5, 836-840 (In Russ.).
- [19] Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Kasenov B.K., Davrenbekov S.Zh., Sergazina S.M., Zhumadilov E.K. *Teplofizika vysokih temperatur. RAN*. **2013**, 51, 1, 1-6 (In Russ.).
- [20] Kumok V.N. *V sb.: Prjamyi obratnyy zadachihimicheskoy termodinamiki. Novosibirsk: Nauka*, **1987**, 108 (In Russ.).

LaLi₂ZnMnO₅ ЦИНКАТ-МАНГАНИТИНИҢ ЖЫЛУ СЫЙЫМДЫЛЫҒЫН КАЛОРИМЕТРЛІК ТҰРҒЫДАН ЗЕРТТЕУ

Б. Қ. Қасенов¹, Ш. Б. Қасенова¹, Ж. И. Сағынтаева¹, А. А. Сейсенова¹, Е. Е. Қуанышбеков²

¹Ж. Әбішев атындағы Химия металлургия институты, Қарағанды, Қазақстан,

²Е. А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қазақстан

Тірек сөздер: лантан, литий, цинкат, манганит, термодинамика.

Аннотация. Берілген мақалада LaLi₂ZnMnO₅ цинкат-манганиті жылу сыйымдылығын калориметрлік тұрғыдан зерттеу және термодинамикалық функцияларының есептеу нәтижелері келтірілген. Қосылыс керамикалық технология әдісімен лантана (III), мырыш (II), марганец (III) тотықтары мен литий карбонатынан синтезделініп алынды. Ол тор көрсеткіштері төмендегідей кубтық сингонияда кристалданады: $a = 13,325 \pm 0,091 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $V^0 = 2366,04 \pm 0,27 \text{ \AA}^3$, $V^0_{\text{эл.уя.}} = 591,51 \pm 0,07 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент}} = 4,00$, $\rho_{\text{пикн}} = 4,02 \pm 0,05 \text{ г/см}^3$;

Динамикалық калориметрия әдісі бойынша IT-S-400 қондырғысында 298,15-673 К температуралық аралықта LaLi₂ZnMnO₅ цинкат-манганиті жылу сыйымдылығының температураға тәуелділігі зерттелді. LaLi₂ZnMnO₅ қосылысының $C_p^0 \sim f(T)$ тәуелділік қисығында 423 К температурада, яғни II – текті фазалық ауысуға мүмкін байланысты λ -тәрізді эффект құбылысы байқалды.

Фазалық ауысу температурасын ескепке ала отырып, зерттеліп отырған қосылыс үшін $C_p^0 \sim f(T)$ тәуелділік теңдеулері есептелінді.

Жылу сыйымдылықтардың тәжірибелік мәндері мен стандартты энтропияның есептеулік мәндері негізінде термодинамикалық функциялардың $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$ және $\Phi^{xx}(T)$ температураға тәуелділіктері шығарылды.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 412 (2015), 56 – 60

HEAT CAPACITY OF SHALES OF KENDYRLYK AND SHUBARKOL DEPOSITS

B. K. Kassenov¹, Zh. I. Sagintayeva¹, B. T. Ermagambet², Sh. B. Kasenova¹,
A. A. Seysenova¹, M. A. Nabiyev³, A. T. Ordabayev⁴

¹J. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan,

²LLP «Institute of coal chemistry and technology», Astana, Kazakhstan,

³Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry RK, Karaganda, Kazakhstan,

⁴LLP «He Olzhay», Astana, Kazakhstan.

E-mail: kassenov1946@mail.ru, bake.yer@mail.ru

Keywords: slate, Kendyrylyk, Shubarkol, thermodynamic, temperature.

Abstract. The article is devoted to calorimetric study of the specific heat of Shubarkol and Kendyrylyk shale deposits. Calorimetric method of dynamic range 298,15-473 By The temperature dependence of the specific heats of Shubarkol and Kendyrylyk shale deposits. Maximum permissible error of the instrument according to the passport data is $\pm 10,0\%$. Based on the data equation of the temperature dependence of the specific heat shale is derived. It is conducted a chemical analysis of oil shale of Kendyrylykand Shubarkol fields. Content in%: for Shubarkol $\text{SiO}_2 = 46,39$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 25,28$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4,16$; $\text{CaO} = 0,87$; $\text{MgO} = 1,56$; $\text{C} = 11,56$; $\text{S} = 0,306$, for Kendyrylyk $\text{SiO}_2 = 55,24$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 12,05$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4,08$; $\text{CaO} = 3,69$; $\text{MgO} = 2,40$; $\text{C} = 6,84$; $\text{S} = 0,786$. X-ray diffraction analysis was performed on shale DRON - 2.0. Shooting conditions: CuK_α - radiation, Ni - filter, $U = 30 \text{ kV}$, $J = 10 \text{ mA}$, the rotational speed of 2 meter / min, the range of the scale 1000 imp/s, $\tau = 5 \text{ s}$, $2\theta = 10-90^\circ$. X-ray diffraction analysis confirms chemical analysis of oil shale.

УДК536.7+662.67

ТЕПЛОЕМКОСТЬ СЛАНЦЕВ КЕНДЫРЛЫКСКОГО И ШУБАРКОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Б. К. Касенов¹, Ж. И. Сагинтаева¹, Б. Т. Ермагамбет², Ш. Б. Касенова¹,
А. А. Сейсенова¹, М. А. Набиев³, А. Т. Ордабаева⁴

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

²ТОО «Институт химии угля и технологий», Астана, Казахстан,

³Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда, казахстан,

⁴ТОО «Он олжа», Астана, Казахстан

Ключевые слова: сланец, Кендырлык, Шубарколь, термодинамика, температура.

Аннотация. Статья посвящена calorиметрическому исследованию теплоемкости сланцев Кендырлыкского и Шубаркольского месторождений. Методом динамической calorиметрии в интервале 298,15-473 К исследованы температурные зависимости удельных теплоемкостей сланцев Кендырлыкскогои Шубаркольского месторождений. Предел допускаемой погрешности прибора согласно паспортным данным равен $\pm 10,0\%$. На основании полученных данных выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости сланцев. Был проведен химический анализ сланцев Кендырлыкского и Шубаркольского месторождений. Содержание в %: для Шубаркольского $\text{SiO}_2 = 46,39$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 25,28$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4,16$; $\text{CaO} = 0,87$; $\text{MgO} = 1,56$; $\text{C} = 11,56$; $\text{S} = 0,306$, для Кендырлыкского $\text{SiO}_2 = 55,24$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 12,05$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4,08$; $\text{CaO} = 3,69$; $\text{MgO} = 2,40$;

$C = 6,84$; $S = 0,786$. Рентгенофазовый анализ сланцев проводили на установке ДРОН – 2,0. Условия съемки: CuK_{α} – излучение, Ni – фильтр, $U = 30$ кВ, $J = 10$ мА, скорость вращения счетчика 2 об/мин, диапазон шкалы 1000 имп/с, $\tau = 5$ с, $2\theta = 10-90^{\circ}$. Результаты рентгенофазового анализа подтверждают химический анализ сланцев.

Обладая высокой теплотворной способностью горючей массы, сланцы вследствие огромного количества золы являются одним из низкосортных топлив и обычно используются как топливо только при условии сжигания их на месте добычи без сколько-нибудь значительных транспортировок. Большой процент водорода и выход летучих на горючую массу, достигающий до 80%, дают возможность утилизировать сланцы как сырье для газификации, а также химической переработки с целью получения разного рода масел, моторного топлива, химических продуктов и горючего газа [1].

Крупные разведанные месторождения горючих сланцев в РК были открыты еще в середине прошлого века. Крупнейшее из них – Кендырлыкское (запасы оцениваются в 4–4,5 млрд т), за ним следуют Байхожинское (в Южном Казахстане) и Приуральская группа месторождений на западе страны.

По данным казахстанского НИИ новых химических технологий и материалов, известно как минимум о 25 месторождениях горючих сланцев, относящихся к отложениям верхнего девона, нижнего карбона, верхнего палеозоя, средней и верхней юры и палеогена. Они различны по составу исходного вещества и условиям формирования, что в значительной степени предопределило их количественно-технологическую характеристику. Месторождения горючих сланцев в РК изучены крайне слабо [2].

Кендырлыкское месторождение находится на территории Восточно-Казахстанской области. На месторождении установлено три сланценосных горизонта: нижние сланцы Кендырлыкской свиты (пласты «Калын-Кара» и «Лучший»), средние сланцы карангурской свиты и верхние сланцы сайканской свиты. Общая мощность сланцевых горизонтов более 100 метров, мощность пластов изменяется от 1 до 12 м, теплота сгорания 4–15 мегаджоулей на килограмм, выход смол 4–20% [3-5].

В работе [6] разработана технология переработки горючих сланцев Кендырлыкского месторождения.

Целью данной работы является исследование температурной зависимости теплоемкостей сланцев Кендырлыкского и Шубаркольского месторождений.

Ранее нами были исследованы угли Кендырлыкского, Майкубенского и Экибастузского месторождений [7-13].

В аккредитованной лаборатории аналитической химии Химико-металлургического института им. Ж. Абишева был проведен химический анализ вышеуказанных сланцев. Результаты анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты химического анализа сланцев Шубаркольского (I) и Кендырлыкского (II) месторождений

Содержание в %						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	C	S
I						
46,39	25,28	4,16	0,87	1,56	11,56	0,306
II						
55,24	12,05	4,08	3,69	2,40	6,84	0,786

Рентгенофазовый анализ сланцев Кендырлыкского и Шубаркольского месторождений проводили на установке ДРОН – 2,0. Условия съемки: CuK_{α} – излучение, Ni – фильтр, $U = 30$ кВ, $J = 10$ мА, скорость вращения счетчика 2 об/мин, диапазон шкалы 1000имп/с, $\tau = 5$ с, $2\theta = 10-90^{\circ}$. Результаты рентгенофазового анализа приведены в таблице 2.

Результаты рентгенофазового анализа подтверждают данные химического анализа. Анализ рентгенограмм проведен согласно [14].

Таблица 2 – Результаты рентгенофазового анализа сланцев Кендырлыкского (I) и Шубаркольского месторождений (II)

d, Å	J/J ₀	d, Å	J/J ₀		d, Å	J/J ₀	d, Å	J/J ₀	d, Å	J/J ₀
I					II					
7,56	18	2,56	6		7,24	30	2,56	15	1,74	5
4,50	8	2,46	7		5,05	11	2,52	11	1,67	13
4,74	16	2,13	5		4,49	31	2,46	10	1,54	12
4,04	2	1,98	5		4,27	32	2,35	15	1,49	10
3,78	7	1,82	10		3,59	37	2,29	11	1,45	5
3,2	100	1,67	5		3,36	100	2,14	9	1,37	11
3,17	21	1,54	8		3,09	4	1,98	12		
3,03	6	1,37	9		2,80	17	1,82	14		

Температурную зависимость теплоемкости сланцев исследовали в интервале 298,15-473 К шагом через 25 К на калориметре ИТ-С-400 [15, 16]. Предел допускаемой погрешности прибора согласно паспортным данным равен ±10,0%.

Измерения теплоемкости проводили согласно методике [16, 17] через 25 К. Эталонном для градуировки служил медный образец. При каждой температуре (через 25 К) проводили по пять параллельных опытов и результаты их усреднялись путем определения среднеквадратичного отклонения ($\bar{\delta}$) для удельной теплоемкости. Работу калориметра проверяли по определению стандартной теплоемкости α -Al₂O₃ и ее опытное значение [76.0 Дж/(моль·К)] удовлетворительно согласуется со справочными данными [79.0 Дж/(моль·К)] в пределах ~4.0% [17]. Принцип работы калориметра подробно описан в [18-20].

В таблице 3 и на рисунке представлены данные измерения теплоемкостей сланцев Кендырлыкского и Шубаркольского месторождений.

Таблица 3 – Экспериментальные значения теплоемкости сланцев Кендырлыкского (I) и Шубаркольского месторождений (II) [$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/г]

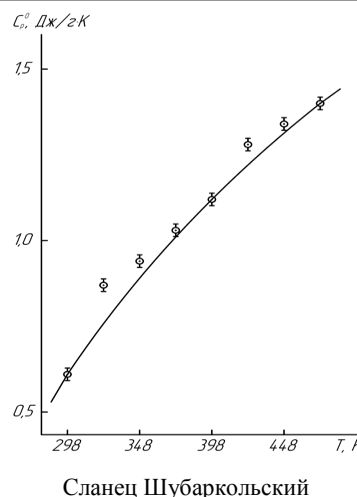
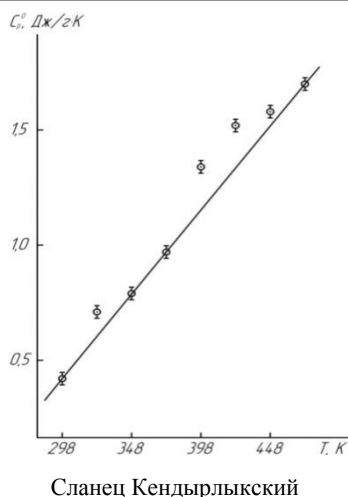
T, К	$C_p \pm \bar{\delta}$	T, К	$C_p \pm \bar{\delta}$
I		II	
298,15	0,4228±0,0143	298,15	0,6062±0,0199
323	0,7139±0,0169	323	0,8671±0,0194
348	0,7917±0,0160	348	0,9419±0,0152
373	0,9695±0,0118	373	1,0294±0,0143
398	1,3371±0,0201	398	1,1198±0,0178
423	1,5166±0,0286	423	1,2827±0,0223
448	1,5803±0,0205	448	1,3356±0,0205
473	1,7032±0,0260	473	1,3967±0,0247

Из экспериментальных данных, приведенных в таблице 3, выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости сланцев Кендырлыкского (I) и Шубаркульского месторождений (II), которые в интервале 298,15-473 К описываются следующими полиномами [Дж/(г·К)]:

$$C_p^0(I) = -(1,797 \pm 0,095) + (7,384 \pm 0,390) \cdot 10^{-3} + (0,017 \pm 0,0009) \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (1)$$

$$C_p^0(II) = (0,584 \pm 0,031) + (2,266 \pm 0,119) \cdot 10^{-3} - (0,58 \pm 0,03) \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

Для рассматриваемых интервалов температур при определении погрешности коэффициентов в уравнениях зависимостей $C_p^0 \sim f(T)$ использовали величину средней случайной погрешности. Математическая обработка опытных данных проведено согласно [21].



Температурная зависимость теплоемкости

Таким образом, были проведены химический и рентгенографический анализы сланцев Кендырлыкского и Шубаркольского месторождений. В интервале температур 298,15-473 К измерены теплоемкости, выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости сланцев Кендырлыкского и Шубаркольского месторождений.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] www.bibliotekar.ru/spravochnik-116-topki.../11.htm
- [2] Домнин С. Волшебные сланцы. // Эксперт Казахстан. – №8(400). – 25.02.2013г.-04.03.2013г.
- [3] Голицын М.В., Прокофьева Л.М. Горючие сланцы –альтернатива нефти. – М.: Знание, 1990. – 48 с.
- [4] Котлуков В.А. Огненный камень – горючие сланцы. – СПб.: Знание, 1987. – 32 с.
- [5] Гинзбург А.И. Атлас петрографических типов горючих сланцев. – М.: Недра, 1991. – 116 с.
- [6] Ермагамбет Б.Т., Касенова Ж.М., Касенов Б.К. и др. Разработка технологии переработка горючих сланцев Кендырлыкского месторождения//Материалы международной научно-практической конференции «Проблема и перспективы развития горно-металлургической отрасли «теория и практика». – Караганда, 17-18.09.2013г. – С.45-50.
- [7] Касенов Б.К., Ермагамбет Б.Т., Ордабаева А.Т., Мустафин Е.С. Исследование теплоемкости Шубаркульского угля в интервале 303-448 К //Химия твердого топлива. –1995.– № 1.– С. 44-46.
- [8] Касенов Б.К., Ермагамбет Б.Т., Макитова Г.Ж. и др. Теплофизические характеристики углей и углистых пород различных пластов разреза «Северный» АО «РосЭкибастузуголь» //Химия твердого топлива.– 1998.– № 5.– С. 86-90.
- [9] Ермагамбет Б.Т., Касенов Б.К., Бектурганов Н.С. и др. Чистые угольные технологии: Теория и практика. –Астана-Караганда: TENGRI, 2013.– 276 с.
- [10] Касенов Б.К., Ермагамбет Б.Т., Сагинтаева Ж.И. и др. Характеристики угля Кушмурунского месторождения //Химия твердого топлива.– 2014.– № 3.– С. 3-4.
- [11] Касенов Б.К., Ермагамбет Б.Т., Бектурганов Н.С. Теплофизические характеристики углей различных пластов Майкубенского, Сары-Адырского и Кендырлыкского месторождений// Промышленность Казахстана.– 2014.– №4(85).– С.54-57.
- [12] Касенов Б.К., Ермагамбет Б.Т., Сейсенова А.А., Куанышбеков Е.Е., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И. Температурная зависимость теплоемкости углей месторождений «Шарын-гол» и «Бага-нуур» Монголии//Сб. материалов II-Всемирской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы».–Кемерево. КузГТУ им. Т.Ф. Горбачева.– 20-21.11.2014г. –<http://science.kuzstu.wp>.
- [13] Ермагамбет Б.Т., Касенова Ж.М., Касенов Б.К. и др. Исследование кинетики процесса термического разложения угля Шубаркольского месторождения//Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 90-летию Е.А. Букетова.– Караганда. КарГУ им. Е.А. Букетова.– 27-28.03.2015г.– С.164-168.
- [14] Ермагамбет Б.Т., Касенова Ж.М., Касенов Б.К. и др. Опыт-экспериментальное производство жидкого топлива из угля в Казахстане//Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 90-летию Е.А. Букетова. – Караганда. КарГУ им. Е.А. Букетова.– 27-28.03.2015.–С.12-15.
- [15] X-ray power data file American Society for Testing Materials (ASTM).–1972.
- [16] Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В. и др. Теплофизические измерения и приборы.– Л.: Машиностроение, 1986. – 256 с.
- [17] Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ–С–400.– Актыбинск: Актыбинский завод «Эталон», 1986. – 48 с.
- [18] Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher I.K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 and (10⁵Paskals) Pressure and at Higher Temperature. Washington: United States government printing office, 1978. –456 p.
- [19] ТопорН.Д., СупоницкийЮ.Д. Высокотемпературная калориметрия неорганических веществ // Успехи химии. –1984. –Т. 53,Вып.9.– С.1425-1462.

- [20] Кальве Э. Последние достижения микрокалориметрии//Журнал физической химии.– 1959.–Т.33, №6.–С.1161-1175.
[21] Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка экспериментальных данных.– М.: Изд-во МГУ, 1970.– 221с.

REFERENCES

- [1] www.bibliotekar.ru/spravochnik-116-topki.../11.htm (In Russ.).
[2] Domnin S. *Expertof Kazakhstan*, **2013**, 8(400) (In Russ.).
[3] Golicyn M.V., Prokof'eva L.M. Oil shale - alternative to oil. *M.: Znanie*, **1990**, 48 (In Russ.).
[4] Kotlukov V.A. Firestone - shale. *SPb.:Znanie*, **1987**, 32 (In Russ.).
[5] Ginzburg A.I. Atlas petrographic types of oil shale. *M.: Nedra*, **1991**, 116 (In Russ.).
[6] Ermagambet B.T., KasenovaZh.M., Kasenov B.K., et al. *Development of technology for processing of oil shale deposits Kenderlyk. Proceedings of the international scientific-practical conference "Problems and prospects of development of the mining industry" theory and practice". Karaganda*, **17-18.09.2013**, 45-50 (In Russ.).
[7] Kasenov B.K., Ermagambet B.T., Ordabaeva A.T., Mustafin E.S. *Himijatverdogotopliva*, **1995**, 1, 44-46 (In Russ.).
[8] Kasenov B.K., Ermagambet B.T., MakitovaG.Zh. idr. *Himijatverdogotopliva*, **1998**, 5, 86-90 (In Russ.).
[9] Ermagambet B.T., Kasenov B.K., Bekturganov N.S. i dr. Clean coal technologies: Theory and Practice. *Astana-Karaganda: TENGRI*, **2013**, 276 (In Russ.).
[10] Kasenov B.K., Ermagambet B.T., SagintaevaZh.I. i dr. *Himijatverdogotopliva*, **2014**, 3, 3-4 (In Russ.).
[11] Kasenov B.K., Ermagambet B.T., Bekturganov N.S. *Promyshlennost' Kazhastana*. **2014**, 4(85), 54-57 (In Russ.).
[12] Kasenov B.K., Ermagambet B.T., Sejsenova A.A., Kuanyshbekov E.E., KasenovaSh.B., SagintaevaZh.I. *Sb. Materialov II-Vserossijskoj konferencii «Himijaihimicheskajatehnologija: dostizhenijaiperspektivy».* Kemerevo. *KuzGTUim. T.F. Gorbacheva*. **20-21.11.2014**, <http://science.kuzstu./wp> (In Russ.).
[13] Ermagambet B.T., KasenovaZh.M., Kasenov B.K. idr. *MaterialyMezhdunarodnojnauchno-prakticheskoykonferencii, posvjashhennoj 90-letiju E.A. Buketova. Karaganda. KarGUim. E.A. Buketova*. **27-28.03.2015**, 164-168 (In Russ.).
[14] Ermagambet B.T., KasenovaZh.M., Kasenov B.K. idr. *MaterialyMezhdunarodnojnauchno-prakticheskoykonferencii, posvjashhennoj 90-letiju E.A. Buketova. Karaganda. KarGUim. E.A. Buketova*. **27-28.03.2015**, 12-15 (In Russ.).
[15] X-ray power date file American Society for Testing Materials (ASTM). **1972** (In Eng.).
[16] Platanov E.S., Buravoj S.E., Kurepin V.V. idr. *Thermophysical measurement and instrumentation. L.: Mashinostroenie*, **1986**, 256 (In Russ.).
[17] Tehnicheskoeopisanieinstrukciipojekspluatcii IT-S-400. *Aktjubinsk: Aktjubinskizavod «Jetalon»*, **1986**, 48 (In Russ.).
[18] Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher I.K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 and (105 Paskals) Pressure and at Higher Temperature. *Washington: United States government printing office*, **1978**, 456 (In Eng.).
[19] Topor N.D., SuponickijJu.D. *Uspehimii*, **1984**, 53, 9, 1425-1462 (In Russ.).
[20] Kal've Je. *Zhurnalfizicheskijhimii*, **1959**, 33, 6, 1161-1175 (In Russ.).
[21] Spiridonov V.P., Lopatkin A.A. *Mathematical processing of experimental data. M.: Izd-vo MGU*, **1970**, 221 (In Russ.).

КЕНДІРЛІК ЖӘНЕ ШҰБАРКОЛ КЕН ОРЫНДАРЫНЫ СЛАНЕЦТЕРІНІҢ ЖЫЛУ СЫЙЫМДЫЛЫҚТАРЫ

Б. Қ. Қасенов¹, Ж. И. Сағынтаева¹, Б. Т. Ермағамбет², Ш. Б. Қасенова¹,
А. А. Сейсенова¹, М. А. Нәбиев³, А.Т. Ордабаева⁴

¹Ж. Әбішев атындағы Химия металлургия институты, Қарағанды, Қазақстан,

²ЖШС «Технологиялар мен көмір химиясы институты», Астана, Қазақстан,

³ҚР Органикалық синтез және көмір химиясы институты, Қарағанды, Қазақстан,

⁴ЖШС «Оңолжа», Астана, Қазақстан

Тірек сөздер: сланец, Кендірлік, Шұбаркөл, термодинамика, температура.

Аннотация. Мақала Кендірлік және Шұбаркөл кен орындары сланецтері жылу сыйымдылықтарын калориметрлік тұрғыдан зерттеуге арналған.

Динамикалық калориметрия әдісімен 298,158-473 К аралықта Кендірлік және Шұбаркөл кен орындары сланецтері жылу сыйымдылықтарының температураға тәуелділіктері зерттелінді. Қондырғының ауытқу шегі паспорттық мәліметтері бойынша $\pm 10,0\%$ тең. Алынған нәтижелер негізінде сланецтердің жылу сыйымдылықтарының температураға тәуелділік теңдеулері қорытылып шығарылды. Кендірлік және Шұбаркөл кен орындары сланецтерінің құрамдарына химиялық талдау жасалды. Құрамы % -бен: Шұбаркөл үшін $\text{SiO}_2 = 46,39$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 25,28$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4,16$; $\text{CaO} = 0,87$; $\text{MgO} = 1,56$; $\text{C} = 11,56$; $\text{S} = 0,306$, Кендірлік үшін $\text{SiO}_2 = 55,24$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 12,05$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4,08$; $\text{CaO} = 3,69$; $\text{MgO} = 2,40$; $\text{C} = 6,84$; $\text{S} = 0,786$. ДРОН – 2,0 қондырғысында сланецтерге рентгенфазалық талдау жасалды. Түсіру шарттары: CuK_α – сәулелену, Ni – фильтр, $U = 30$ кВ, $I = 10$ мА, есептегіштің айналу жылдамдығы 2 айн/мин, шкала ауқымы 1000 қарқ./с, $\tau = 5$ с, $2\theta = 10-90^\circ$. Рентгенфазалық талдау нәтижелері сланецтердің химиялық талдауын растайды.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 412 (2015), 61 – 65

**PARAMAGNETIC PROPERTIES OF IA AND IB ELEMENTS
AND THEIR APPLICATION****B. K. Kuspanova¹, R. Nasirov², G. K. Baimykasheva²**¹Atyrau Institute of Oil and Gas, Kazakhstan,²Atyrau state university named after H. Dosmukhamedov, Kazakhstan.

E-mail: rnasirov.48@mail.ru

Keywords: anion-radical, hyperfine interaction, alkali metals, ion pair complex compound, Cu-etiochlorophyllin.**Abstract.** In this paper IA elements with aromatic compounds form ion pairs, and group IB copper ions forms complexes with porphyrin compound, which in turn confirms the structure of vanadyl porphyrin oil.

At the reaction of primary aromatic connections of aetherealbenzol solvents an anion-radical of blue color appears with alkaline metals. Such situation will happen at cooperation of naphthalene, anthracene, twofenilmetan, threefenilmetan and other aromatic connections. In a structure anion of radicals (AP) there are separate electrons and negative charges.

УДК 541.13;546.23

**IA НЕГІЗГІ ТОП ЖӘНЕ IB ҚОСЫМША ТОПША ЭЛЕМЕНТТЕРІНІҢ
ПАРАМАГНИТТІК ҚАСИЕТТЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ПАЙДАЛАНУ****Б. Қ. Құспанова¹, Р. Насиров², Г. Қ. Баймұқашева²**¹Атырау мұнай және газ институты, Қазақстан,²Х. Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті, Қазақстан**Тірек сөздер:** анион-радикал, өте нәзік әсерлесу, сілтілік металдар, иондық жұп, кешенді қосылыстар, Си-этиопорфирин.**Аннотация:** Жұмыста IA негізгі топ элементтерінің (натрий, калий, литий) ароматикалық қосылыстармен иондық жұптар құрайтындығы ЭПР-спектроскопия мен дәлелденсе, ал IB тобындағы мыс (II) ионы порфириндермен кешенді қосылыс түзіп, ол мұнай құрамындағы ванадил порфириндердің құрамын анықтауда қолданылатындығы сөз болады.

Алғашқы ароматикалық қосылыс бензол эфирлі еріткіштерде сілтілік металдармен реакцияға түссе, сия көк түсті анион-радикал түзіледі [1].

Бұндай жағдай нафталин, антрацен, екіфенилметан, үшфенилметанда және басқада ароматтық қосылыстарда орын алады [2]. Олардың анион-радикалында (AP) дара электрон және теріс заряд болады.

Бензол анион-радикалында дара электрон 6 эквивалент сутек протонымен нәзік әрекеттесіп ЭПР-спектрде 7 сызықты береді.

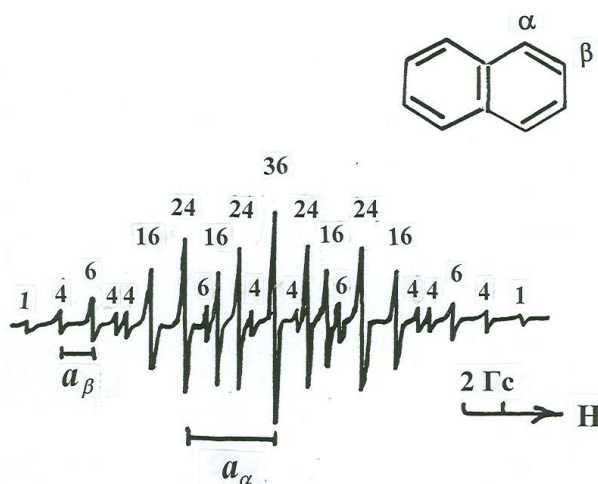
Бензол AP дара электронның 6 эквивалент протонмен өте нәзік әсерлесу (ӨНӨ) нәтижесінде сызықтарының қарқындылықтарының салыстырмалы қатынасы 1:6:15:20:15:6:1 болатыны Паскаль үшбұрышынан шығады. Ал, дара электронның 6 эквивалент протонмен нәзік әсерлесуі кезіндегі, осындай сызықтарға ыдырауын салып теориялық спектрді алуға болады.

Бензол АР сілтілік металмен протон сызықтары ыдырамайды, сондықтан бұл АР еріткішпен ажыраған еркін ионды береді.

Ең алғаш зерттелген анион-радикалдың бірі, құрамында екі түрлі протондар тобы (α және β) бар нафталин анион-радикалы. Әрбір топта 4 эквивалент протондар бар, олардың әр тобымен дара электронның әсерлесуі нәтижесінде ЭПР-спектрде 25 сызық байқалады оны мынадай өрнекпен өрнектеуге болады:

$$N = (2n_1I + 1)(2n_2I + 1) = (2 \cdot 4,5 + 1)(2 \cdot 4,5 + 1) = 5 \cdot 5 = 25 \text{ сызық}$$

мұндағы I протонның спині, ол $1/2$ тең (1-сурет).



1-сурет – Калий-нафталин анион-радикалының 1,2-екіметоксиэтандағы ЭПР-спектрі

1961 жылы Вейсман және оның әріптестері [3] α және β -дейтерленген нафталин спектрін талдау нәтижесінде ӨНӨ тұрақтысының $a_1 = 4,95$ Гс болатын үлкен мәні α -протондарға, ал $a_2 = 1,8$ Гс β -протондарға тән болатыны туралы көзқарасты айтты. Егерде Хюккелдің МО әдісі бойынша есептелген дара электрон тығыздығы шамасы қатынасын ӨНӨ тұрақтысы қатынасымен $a_1 / a_2 = 2,65$ салыстырсақ, олардың шамалас болатынына оңай көз жеткізуге болады. Нафталин анион-радикалында жұптаспаған дара электрон ψ_6 –молекулалық орбиталында орналасады:

$$\psi_6 = 0,4263 (\varphi_1 + \varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_8) - 0,2629 (\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 - \varphi_7)$$

Атомдық орбитальдар алдындағы коэффициенттер көмегімен электрон тығыздығын есептеуге болады:

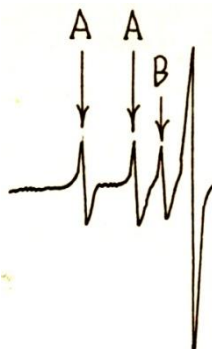
$$\rho_\alpha = 0,4253^2 = 0,181$$

$$\rho_\beta = 0,2629^2 = 0,069$$

$$\rho_\alpha / \rho_\beta = 2,62$$

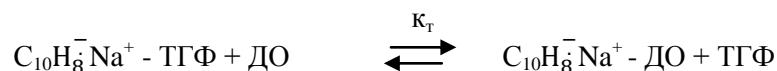
Шварцтың [4], Петровтың және Шатенштейнің [5] кондуктометриялық зерттеулері ароматикалық АР эфирлі еріткіштерде жоғарғы дәрежеде ассоциалатынын көрсетті. Олардың зерттеулері бойынша диссоциация тұрақтысы $10^{-6} - 10^{-8}$ моль /л болды. Біздің ЭПР-спектроскопия бойынша алғашқы зерттеулеріміз калий – нафталиннің диссоциация дәрежесі осы зерттеулерге сай келетіндігін дәлелдеді [2]. Мысалы калий – нафталиннің 1,2-екіметоксиэтандағы диссоциация дәрежесі $70 \pm 50 \cdot 10^{-8}$ моль/л болса, ал ТГФ-дағы диссоциация дәрежесі $8 \pm 6 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Бензофенонның натриймен реакциясын ЭПР-спектроскопия көмегімен зерттеу арқылы Адам және Вейсман [6] әрбір компоненттің төрт сызыққа жіктелетінін анықтады, бұл спині $3/2$ болатын ^{23}Na ядросымен бензофенон АР нәзік әсерлесуінен болады. Бұл иондық жұптың түзілетінін көрсетті. Сілтілік металдармен алынған көптеген АР осындай нәзік әсерлесу байқалды.

Na-нафталинның тетрагидрофуран (ТГФ) еріткішіндегі ЭПР-спектріінде әрбір протонның нәзік әсерлесу компоненті ^{23}Na ядросымен қосымша әсерлесіп ажырайды $a_{\text{Na}} = 1,0\text{э}$, ал диоксанда (ДО) $a_{\text{Na}} = 0\text{э}$. Еріткіштердің қоспасында Na-нафталин спектрі қарқындылықтары бірдей екі суперпозиция түрінде жеке спектрлерді береді (2-сурет).



2-сурет – 80% ТГФ + 20% ДО араласқан еріткішінде нафталин АР шеткі ЭПР спектрі. – 10⁰С температурада жазылған.
А – иондық жұп ТГФ молекуласымен сольватталған, В – иондық жұп ДО молекуласымен сольватталған

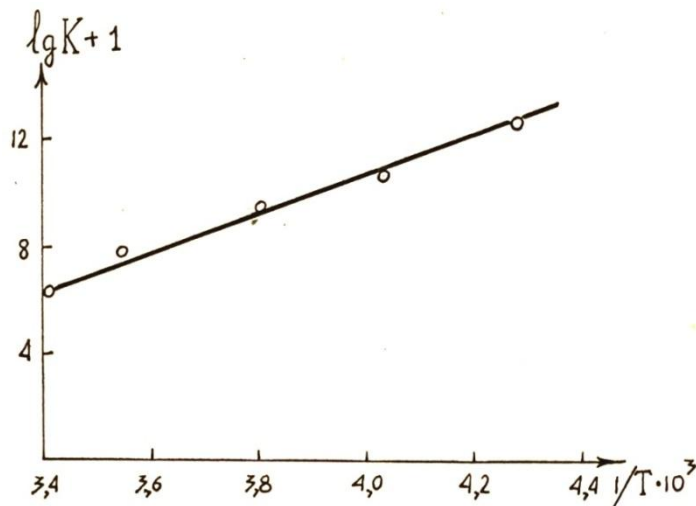
Бұл олардың сольваттаушы қасиеттерінің ұқсастығынан және бір сольваттың екіншісіне ауысуының жылдам түрінің болмауынан болады. Өртүрлі иондық жұптардың теңесуі төмендегідей болады:



Мұндағы K_T – тепе-теңдік тұрақтысы.

$$K_T = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Na}^+ - \text{ДО}][\text{ТГФ}]}{[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Na}^+ - \text{ТГФ}][\text{ДО}]}$$

ТГФ сольватацияланған иондық жұптың ДО сольватацияланған жұпқа ауысу жылуын тепе-теңдік тұрақтысының Арениус байланысынан анықтаймыз (3-сурет) жылу $\Delta H = -1,7 \pm 0,3$ ккал/моль, $\Delta S = 7,5$ э.б.



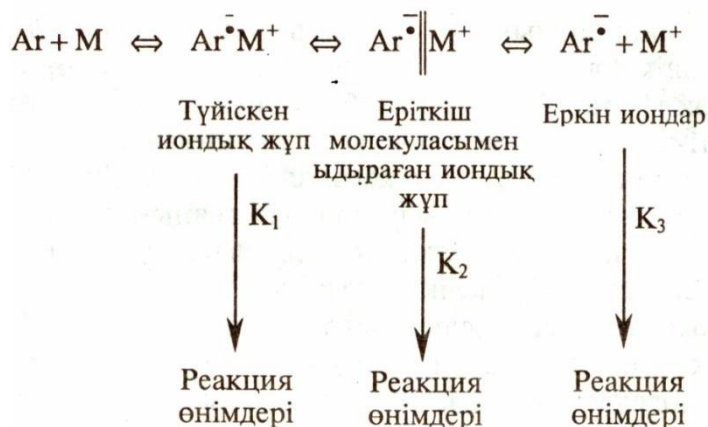
3-сурет – А және В иондық жұбының K – тепе-теңдік коэффициентінің температураға тәуелділігі (80% ТГФ + 20% ДО)

Қалыпты жағдайда ДО молекуласы кресло түрінде болады, онда С-О-С қарама – қарсы (а) және ол кезде диэлектірлік өткізімділігі ($D = 2,4$), ал ТГФ ($D = 7,2$). Металл катионы жанында ДО молекуласы «ванна» формасын қабылдайды (б-сурет) және ДО-ның сольваттаушы қабілеті күшейеді. Бұл кезде металл катионы нафталин анион-радикалымен ажырасқан жұпты құрайды. Сольваттаушы қабілетінің азаюы иондық жұптың құрлысын өзгертеді, осының әсерінен ол тиіскен жұпқа айналады (а):

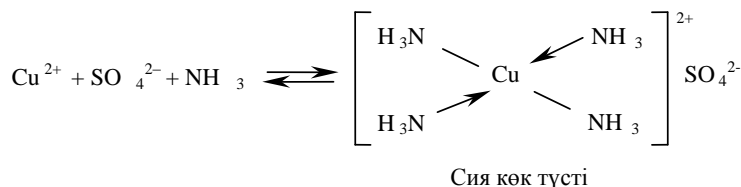


Катиондардын радиусы өскенде, олардын сольватациясы нашарлайды, осынын әсерінен иондық жұптың реакциялық қабілеті күшейеді. Ароматтық анион радикалдардын галоид-алкилдермен реакциясында катиондар қатары бойынша $K < Na < Li$ белсенділендіру энергиясы өседі [2].

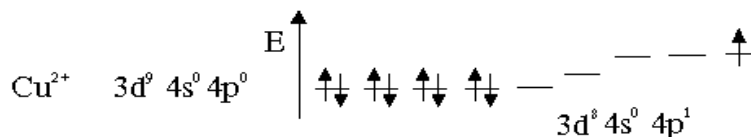
Қазіргі кезде ион-радикалдардын қатысуымен жүретін көптеген реакциялардың толық кинетикалық сипаттамасын алу олардың әр түрлі күйлері арасындағы тепе-теңдікті ескеруді керек етеді. Ароматты көмірсутектерді Ar деп белгілесек, бұл тепе-теңдікті мынадай схемамен жалпы түрде көрсетуге болады:



d-металл иондары молекулалармен не басқа иондармен әсерлесу кезінде *кешенді қосылыстар* деп аталатын күрделірек қосылыстар түзіледі. Мысалы, сульфатты мыс ерітіндісі мен аммиак ерітіндісінің реакциясы нәтижесінде кешенді қосылыс түзіледі:



Екі валентті мыс ионының электрондық құрылымы:



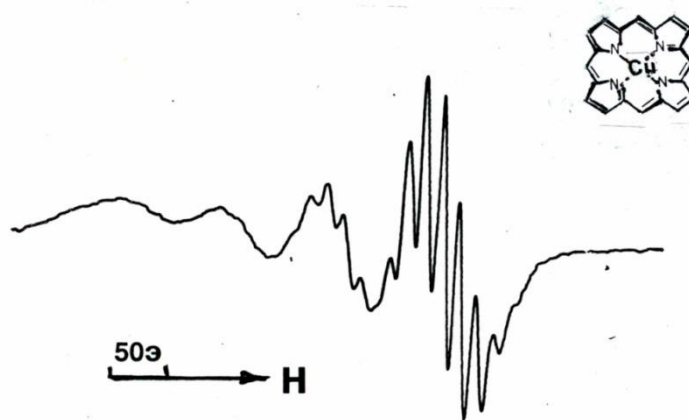
Тетраммин – мыс (II) кешенінде, орталық Cu^{2+} ионының $d_{x^2-y^2}$, $4s$ және $4p_x$, $4p_y$ орбитальдары гибридтеліп, төрт гибридтелген dsp^2 -орбитальдарын жасақтайды. Бұл төрт бос орбиталь 4 аммиак молекуласының бөлінбеген жұп электрондар бұлтарымен қаптасып, төрт σ - байланысын түзеді. Мұндай кешенде бір дара (жұпталмаған) электрон бар, сондықтан бұл кешеннің парамагниттік қасиеті болады. Жазық құрылымды кешенге мұнай құрамындағы ванадил ионының VO^{2+} порфириндермен кешендері де жатады.

Ванадилпорфириндердің құрамында төрт азот атомының барлығы комплекс құрамындағы ванадил ионын мыстың ионына (Cu^{2+}) алмастыру арқылы дәлелденді. Бұл үшін Қаражанбас мұнайынан бөлініп алынған ванадилпорфирин концентратынан ванадил ионының айырып және олардан порфириндердің екі түрін этиопорфириндерді (ЭП) және дезоксофиллоэритрозэтио-

порфиринов (ДФЭП) хроматография әдісімен бөлу жүзеге асырылды. Алынған порфиринов екі түрінің тазалығы 85-95% жеткізілді. Бөлініп алынған этиопорфин хлороформда бөлме температурасында CuCl_2 тұзымен әрекеттестірілді. 4-суретте этиопорфиннің Cu^{2+} ионымен түзген комплексінің ЭПР-спектрі көрсетілген.

Cu^{2+} ЭП жазық-квадрат құрылымға ие болғандықтан, ондағы мыс ионы порфин сақинасындағы 4 эквивалент азот атомдары жазықтығында орналасады. Бұл комплексінің изотропты ЭПР-спектрі 4 АЖҚ-нан тұрады. Мұндай 4 жолақ мыс ионының жұпталмаған электронының спині 3/2 болатын мыс ядросымен аса нәзік әсерлесуі нәтижесінде пайда болады. Мыс ионы үшін нәзік әрекеттесу тұрақтысы $a_{\text{Cu}} = 102.5$ э, ал $g_{\text{изо}} = 2,101$ болды.

Алынған спектрге зер салсақ, онда күшті магнит өрісі жағындағы мыс ионы жолақтарында мыстың дара электронының ары қарай порфин сақинасындағы 4 эквивалент азот ядросымен әрекеттесуі нәтижесінде қосымша АЖҚ байқалады. 9 сызықтан тұратын АЖҚ интенсивтіліктері биноминальды заңға бағынады 1:4:10:16:19:16:10:4:1. Міне осылайша Cu^{2+} ЭП-комплексі көмегімен Каспий маңы мұнайларында ванадил VO^{2+} ионының порфириновмен комплексі қосылыстар жасақтайтыны түбегейлі дәлелденді.



4-сурет – Қаражанбас мұнайынан бөлініп алынған VO-этиопорфиннен синтезделген Cu -этиопорфиннің хлороформдағы 25°C температурада жазылған ЭПР-спектрі

ӘДЕБИЕТ

- [1] Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия. – М.: Мир, 1967. –379 с.
- [2] Насиров Р. Изучение реакционной способности ионных пар анион-радикалов: Канд. дисс. – М., 1974.
- [3] Atherton N.M., Weissman S.I. // J. Am. Chem. Soc., **83**,1330, 1961.
- [4] Шварц М. Анионная полимеризация / Пер. с англ. – М.: Мир, 1971. – 669 с.
- [5] Петров Э.С., Белоусова М.И., Шатенштейн А.И. Реакционная способность органических соединений // 3. 316. 1965.
- [6] Adam F.O., Weissman S.I. // J. Am. Chem. Soc., **80**,1518, 1958.

REFERENCES

- [1] Higashi K., Baba H., Rembaum A. Quantum organic chemistry. M.: Mir, 1967. 379 p. (in Russ.).
- [2] Nasirov R. Studying reactivity ion pairs anion radicals: Cand. diss. M., 1974. (in Russ.).
- [3] Atherton N.M., Weissman S.I. // J. Am. Chem. Soc., **83**,1330, 1961.
- [4] Schwartz M. Anionic polymerization (trans. From English.) M. Ed. Peace. 1971 669 p. (in Russ.).
- [5] Petrov E.S., Belousova M.I., Schatenstein A.I. The reactivity of organic compounds. 3. 316 1965. (in Russ.).
- [6] Adam F.O., Weissman S.I. J. Am. Chem. Soc., **80**,1518, 1958.

ПАРАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА IA И IB ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Б. К. Куспанова¹, Р. Насиров², Г. К. Баймукашева²

¹Атырауский институт нефти и газа, Казахстан,

²Атырауский государственный университет им. Х. Досмухамедова, Казахстан

Ключевые слова: анион-радикал, сверхтонкое взаимодействие, щелочные металлы, ионные пары, комплексное соединение, Cu -этиопорфин.

Аннотация. В работе IA элементы с ароматическими соединениями образуют ионные пары, а IB группе ионы меди с порфирином образует комплексные соединения, это в свою очередь подтверждает структуры ванадил порфирина нефти.

Поступила 29.07.2015г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 412 (2015), 66 – 71

**METALS CHEMISTRY TEACHING STUDENTS
OF ADDITIONAL GROUP IN CHEMICAL
SPECIALTIES UNIVERSITIES**

R. Nasirov

Atyrau state university named after H. Dosmukhamedov, Kazakhstan.

E-mail: rnasirov.48@mail.ru

Keywords: group, scandium, d-metals, first and second rules of Klechkovsky, failure of the electron.

Abstract. In this paper, to study groups of metals it is offered their serial number and growth of the electronic structure of atoms in the periodic system.

In the Periodic system of chemical elements of D. I. Mendeleev in I–VIII groups there are additional groups of d- elements. They are often named as transitional metals. Because d-elements in a large period are located between s and p elements, and also their ions of ndx ($0 \leq x \leq 10$) are described in a next kind (for example, Sc^{3+-d0} , Zn^{2+-d10}).

In the Periodic system of chemical elements of D.I.Mendeleev the first d-element - being in III to the additional group under the number of $z=21$ scandium, in this connection we decided to begin research with this element.

ӘОЖ 541.13

**ЖОҒАРҒЫ ОҚУ ОРЫНДАРЫНЫҢ ХИМИЯ МАМАНДЫҒЫ
СТУДЕНТЕРІНЕ ҚОСЫМША ТОП МЕТАЛДАРЫ
ХИМИЯСЫН ОҚЫТУ**

Р. Насиров

Х. Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті, Қазақстан

Тірек сөздер: скандий топшасы, d-металдар, Клеchkовскийдің бірінші және екінші ережесі, құлаған электрон.

Анотация. Мақалада қосымша топтардағы металдарды оқытуда, олардың Менделеев кестесіндегі реттік нөмірінің өсуіне және атомдарының электрондық құрылымына негізделген тізбегінің маңыздылығы ұсынылады.

Еліміздің көптеген жоғарғы оқу орындарының химия мамандықтарына арналған типтік оқу бағдарламаларында және ұсынылған оқулықтарда Менделеев кестесіндегі қосымша топтардағы металдардың химиясын ІВ-мыс топшасынан бастап VIII топшамен аяқтайды [1-4].

Бұл мақалада қосымша топтардағы металдарды оқытуда бұл бағытқа қарағанда, осы металдардың Менделеев кестесіндегі реттік нөмірінің өсуіне және атомдарының электрондық құрылымына негізделген екінші тізбегінің маңыздылығы ұсынылады [5-8].

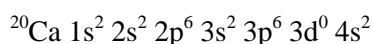
Қосымша топша металдарының химиясын оқытудың бұл тізбегі Ы. Алтынсарин атындағы Арқалық педагогика институтының, Астрахань мемлекеттік техникалық университетінің, Атырау мұнай және газ институтының, Ш. Есенов атындағы Ақтау мемлекеттік техникалық университетінің және Х. Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университетінің химия мамандықтарында сынақтан өтіп, өз жалғасын табуда.

Д. И. Менделеевтің қысқа периодты жүйесі бойынша қосымша топшалар металдарының бұл тізбегінің құрылымы біздің оқу құралымызда [5] және басқада шетел оқулықтарында [6-8] қарастырылғандықтан біз осы тізбекті негіздейтін маңызды жайларға тоқталамыз.

Д. И. Менделеев жасаған элементтердің периодтық жүйесіндегі I–VIII топтардың қосымша топтарын d-элементтер құрайды. Бұлар көбіне ауыспалы металдар деп те аталынады. Өйткені d-элементтер үлкен периодтарда s және p элементтері аралығында орналасқан және олардың иондары nd^x ($0 \leq x \leq 10$) күйлерінің бірімен сипатталады (мысалы, $Sc^{3+}-d^0$, $Zn^{2+}-d^{10}$).

Д. И. Менделеевтің периодтық жүйесіндегі d-элементтердің алғашқысы – III топтың қосымша топшасында орналасқан реттік нөмері $z = 21$, скандий металы болғандықтан ауыспалы металдар химиясын осы элементтен бастауды жөн көрдік.

Бұлайша қарастыруға ең алдымен скандийден бастап келесі элементтерде олардың реттік нөмірінің өсуіне сәйкес атомдарының сыртқы қабаттағы 4s орбиталының электрондармен толық болуына қарамастан, оған көршілес ішкі қабаттағы 3d орбитальдарының Клечковскийдің 2-ші ережесіне сәйкесті (бұл ереже алғаш рет скандийде және оның топшасында қолданысқа ие болды) біртіндеп жаңа электронмен толуы себеп болды. Бұл жерде айта кететін жай кальций ауыспалы металдардың бірінші қатарындағы скандийдің алдында тұрған s-металл. Оның атомының электрондық құрылымы:



Калий және кальций металдары атомдарының 19-шы және 20-шы электрондары бос тұрған 3d және 4p орбиталдарға орналаспай Клечковскийдің бірінші ережесіне бағынып 4s орбитальға орналасуы, s және d-металдардың электрондық құрылымдары айырмашылықтарын көрсетумен қатар, терең байланысқа негіз болады. Өйткені, келесі 10 ауыспалы металдар қатары осы электрондық құрылымның жалғасы болып табылады.

Қосымша топтардағы металдарды Д. И. Менделеев кестесіндегі скандийден бастап оқытудың тағы бір басты негізі, ол IV периодтың бұл он элементі Д. И. Менделеев кестесіндегі қосымша топтар металдарының бастапқы элементтері және олар ауыспалы металдардың бірінші қатарын түзеді. Осыған сәйкес периодтық жүйедегі қосымша топтардың саны да 10-ға тең болады.

Үшінші басты негіз, ол d-металдар химиясын Д. И. Менделеевтің қысқа периодты жүйесі бойынша оқыту кезінде байқалатын d-металдардың сәйкесті негізгі топ элементтерімен электрондық құрылымдарының ұқсастықтары мен қатар физикалық және химиялық қасиеттеріндегі ерекшеліктер. Мәселен, VB топтың бастапқы d элементі V, ал оның толық аналогтары Nb және Ta. Бұлардың электрондық құрылымы және валенттіктері бірдей. Ал егер VA негізгі тобы элементтері фосфорды, мышьяқты VB тобының элементі ванадиймен салыстырсақ, онда олардың электрондық құрылымын салыстыру нәтижесінде -3, 0, +3 валенттіктері үшін мышьяқ фосфордың аналогы, ал +5 валенттілігі үшін аналог еместігіне көзіміз жетеді. Оған керісінше, төменгі валенттіктерде фосфордан өзгеше ванадий, өзінің +5 валенттігінде фосфордың толық аналогы. Мұндай жайлар III, IV, VI және VII топтары элементтері үшін де орын алады. Міне, осылайша элементтердің Д. И. Менделеев жасаған қысқа түрдегі периодтық жүйесі құрылымы заңдылығына теориялық түсінік беруге болады.

Студенттердің I–VIII негізгі топ элементтерінен алған білімдері негізінде, IIIВ → VIIВ, IV және IV топша металдары тізбегі бойынша әрі қарай дәріс беру кезінде индукция және дедукция, талдау және синтез, ұқсастық (аналогия) және салыстыру, абстрактау, талдап қорыту, модельдеу, жүйелілік сияқты логикалық-ғылыми әдістерді қолдану, болашақ мамандардың осы топшалар бойынша жаңа білімдерді ойдағыдай қабылдап-меңгеруіне үлкен септігін тигізді [9, 10].

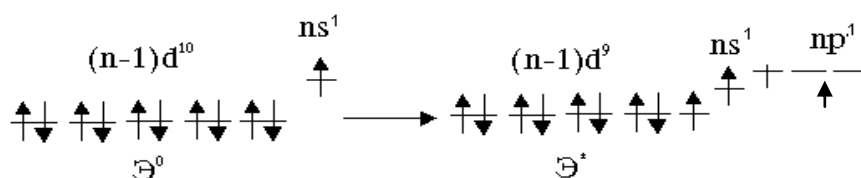
IV периодтың скандийден кейінгі 9 элементтің d-орбитальдарының электрондармен толуы кезінде хромда және мыстың электрондық құрылымында ауытқу орын алып, жұпталмаған s-электронның реакцияға түсуі кезіндегі +1 тотығу дәрежесін көрсететінін ерекше атаған жөн (кесте).

Бұл ауытқу себебі, жартылай және толық толған орбитальдардың шала толған орбитальдарға қарағанда өте орнықты болуынан. Хром атомының әрбір 3d орбиталында бір дара электроннан бар. Мұндай орбитальдар жартылай толған орбитальдарға жатады. Ал, мыс атомының әрбір 3d орбиталында жұп электрон орналасқан, мұндай конфигурация өте орнықты жүйе. Мыс атомында бұндай орнықты $3d^{10}$ конфигурациясының жасақталуы сыртқы 4s қабаттың бір электронының көршілес ішкі 3d орбиталына құлауына байланысты.

Скандий элементі қатарының период бойынша электрондық құрылымы және тотығу дәрежелері.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Электрондық құрылымы	d^1s^2	d^2s^2	d^3s^2	d^4s^2 d^5s^1	d^5s^2	d^6s^2	d^7s^2	d^8s^2	d^9s^2 $d^{10}s^1$	$d^{10}s^2$
Тотығу дәрежелері	II III	II III IV	II III IV V	I II III IV V VI	II III IV V VI VII	II III IV V VI	II III IV V	II III IV	I II III	II

Бірақ ескеретін жай "құлаған электрон" басқа жұпталған электрондарға қарағанда өте қозғалғыш және атомның қозу күйінде, сыртқы қабатқа ауысады:



Міне осыған байланысты мыс, күміс және алтын екі және үш валентті қосылыстар түзуге қабілетті. Мыс өзінің орнықты қосылыстарын CuO , CuSO_4 т.б. +2 тотығу дәрежесінде, ал алтын +3 тотығу дәрежесінде (AuCl_3) түзеді.

Мыс топшасында бірінші иондану энергиясы, IA негізгі топтын s-элементтерінен қарағанда жоғары [5]. Бұл сыртқы s-электронның d^{10} электрондардың экрандалу аймағына түсетіндігінен. Бірінше иондалу энергиясының Cu-нан Ag-ге қарай азаюы, ол бас квант санының өсуіне байланысты. Күмістің тотығу дәрежесі +1, оның орнықтылығы $4d^{10}$ конфигурацияға ие болатындығымен түсіндіріледі. Ал алтынның иондалу энергиясының өсуі 6s-электронның $5d^{10}$ электрондарға емес, сонымен $4f^{14}$ электрондардың экрандалу аймағына түсетіндігі. Ал екінші иондалу энергиясың алсақ, оның шамасы үш элемент үшінде жақын және шамасы сілтілік металдарға қарағанда едәуір төмен.

Хром мен мыстан өзге IV периодтың жоғарыда аталған қалған элементтері, өздерінің реттік нөмірлерінің өсуіне сай өздерінің ішкі бос тұрған 3d орбитальдарын жаңа электрондармен толтыртуға ұмтылып, аргонға ұқсас орнықты электрондық құрылымға ие болады.

Айта кетер жай: бұлардың барлығының да атомдарының сыртқы қабаттан келесі қабаттағы 3d орбитальдарының жаңа электронмен толуы, сыртқы 4s электрондарды ядродан экрандайды, осының нәтижесінде ядроның эффективті заряды келесі элементтерде тұрақты болып қалады. Сондықтан бұл қатардағы элементтердің атом мөлшері, иондану энергиясы өте баяу өзгереді.

Қосымша топша металдарының алғашқысы скандий топшасы элементтерін қарастыру кезінде, олардың s-металдардан маңызды физикалық және химиялық қасиеттері ажыратылады. IIIВ топшаның металдарына скандий, иттрий, лантан және актиний жатады. Бұлар өздері орналасқан периодтардағы бастапқы d-элементтер, сондықтан олардың сыртқыдан кейінгі қабаттың d-орбиталында бір электрон болады. Осы топшадағы лантанға оған қасиеті ұқсастау 14 элемент (рет нөмірі 58-71) ілеседі. Олардың соңғы электрондары сыртқы емес ($6s^2 6p^0$), сырттан екінші де емес ($5d^1$), сырттан үшінші ішкі қабаттың 4f бос тұрған орбитальдарына орналасады. Бұларды лантаноидтар деп атайды. Ал актинийге ілес келетін 14 элемент те (рет нөмірі 90-103) соңғы электрондары сырттан үшінші ішкі қабаттың 5f бос тұрған орбитальдарына орналасады. Бұларды актинийдің туындылары ретінде қарастырып, актиноидтар деп атайды.

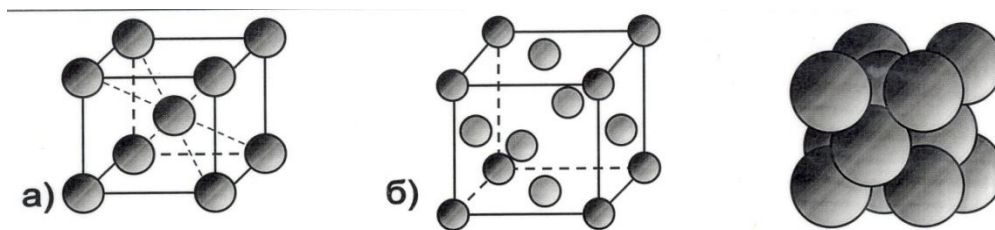
Лантаноидтар және актиноидтар қысқа периодтық жүйеде кестеден тыс оның төменгі жағында екі қатар болып орналасады, ал оларды скандий топшасы элементтерінен кейін бөлек қарастырған жөн.

Жоғарыда аталған ғылыми әдістерді, атап айтқанда қисынды ойлауға жататын салыстыру және ұқсастық әдісін химиялық білім беру ісінде қолдану кезінде, мәселен скандий топшасын оқыту кезінде, скандий топшасы металдарының және период бойынша бойынша скандийден кейінгі топша металдарының s және p металдардан айырмашылығы ажыратылады. Скандий топшасы және одан кейінгі қосымша топ металдарының химиялық қасиеттері, олардың валентті s және d электрондарының реакцияға қатысуымен анықталады.

Скандий және оның топшасы металдарының, валентті электрондарының саны 3-ке тең. Осыған байланысты, егерде химиялық байланысты жасақтауға s-электрондар ғана жұмсалса, онда скандий, иттрий, лантан, актинийдің тотығу дәрежесі (+II), ал екі s-электрон және дара d электрон қолданылса, онда олардың тотығу дәрежесі (+III) болады. Осы тотығу дәрежесінде скандий ионының (Sc^{+3}) кейбір қасиеттері алюминийге ұқсас болса, ал иттрий мен лантанның қасиеттері сілтілік жер металдарға жақындау болады. Мұның себебі $Sc \rightarrow La$ бағытында негіздік қасиеттің күшеюі. Сондықтан лантан гидрототығы күшті негіз, ол ауадағы CO_2 газымен әрекеттесіп, аммоний тұздарын ыдыратып, аммиакты бөледі. Актинийдің химиялық қасиеттері лантанға өте жақын және оның негіздік қасиеті айқын байқалады.

Скандий қатарындағы металдардың кристалл торларын сілтілік металдардың кристалл торларымен салыстыру нәтижесінде, олардың қолданыстық бағыттағы көптеген маңызды физикалық қасиеттерін оңай түсінуге болады (сурет).

Li, Na, K, Rb, Cs, Ba, Ti, Zr, Ca, Sc, Al, Co, Ni, Cu,
Hf, V, Mo, W, Mn, Fe, Rh, Pd, Ag, Jr, Pt, Au



Металдардың кристалдық құрылысы:

а) көлем центрленген куб тор, координациялық саны (КС) 8-ге тең; б) жақ центрленген куб тор, КС = 12

Мысалы, сілтілік металдар торлары-көлемі центрленген торлар, бұл торлардағы металдық байланыс өте әлсіз, өйткені тор бойынша делокалданған валентті электрондар саны аз, сондықтан сілтілік металдардың балқу температурасы өте төмен: Na-98⁰C, K-63⁰C, Cs-28,5⁰C. Осындай торға ие болатын вольфрам металының балқу температурасы 3410⁰C. Өйткені вольфрамда валентті электрондар конфигурациясы $4f^{14} 5d^1 6s^2$ және валентті электрондар саныда көп, сондықтан мұнда металдық байланыс сілтілік металдарға қарағанда өте күшті.

Скандий қатарындағы ең соңғы металл мырыштың алдындағы мысты алсақ, оның торы жақ центрленген куб тор (б-сурет). Бұндай тор мысқа ерекше соғылғыштық қасиет береді. Мыстың осы кристалдық құрылымы оның делокалданған электрондарының мыстың оң иондары арасында өте төмен механикалық және электрлік кедергісіз қозғалуына қолайлы жағдай жасайды. Міне, сондықтан мыс өзінің электрөткізімділігі (сынап бойынша салыстырмалы электр өткізімділігі 57) жағынан өзіне ұқсас кристалл торы бар күміске (59) ғана жол береді. Осыған байланысты дүние жүзінде барлық өндірілетін мыстың 40% электр сымдарын және кабельдерін жасауға жұмсалады. Осындай кристалдық құрылымға ие болатын қосымша топша металдарының жоғарғы жылу өткізгіштігіде жоғарыда сөз болған механизм бойынша делокалданған электрондар арқылы іске асады.

Енді қосымша топ металдарының химиялық қасиеттерін топша бойынша тереңдетіп оқыту кезінде олардың көршілес d-металдармен және өз топтарындағы сәйкесті негізгі топ элементтерімен жоғарыда сөз болған құрылымдық байланысын негізге алған жөн. Оның бір мысалына, мыс топшасы металдарын қарастыру кезінде, олардың маңызды сипаттамаларын сәйкесті IA топтың сілтілік металдарымен салыстыра қараған өте әсерлі.

Мыс топшасы элементтері атомдарының радиусы, сәйкесті негізгі топ металдары атомдарының радиусынан анағұрлым кіші болады. Осының салдарынан мыс, күміс және алтын, олардан үлкен тығыздығы мен балқу температурасының жоғарылауы мен ажыратылады. ІА топтың сілтілік металдары ақ түсті, жылтыр, балауыз тәрізді жұмсақ, пышақпен оңай кесіледі. Литий, натрий және калий судан жеңіл болғандықтан, судың үстінде оның кішкене кесегі жүгіріп жүріп, онымен реакцияға түсіп жанып кетеді. Литий және оның аналогтарының реакцияланушы қабілеті басқа s, p, d металдарына қарағанда өте жоғары және олардың химиялық белсенділігі литийден цезийге қарай өседі. Бұларға қарағанда, мыс топшасы металдарының қаттылығы анағұрлым жоғары, барлығыда жақ центрленген куб кристалл торға ие (1б-сурет), сондықтан олар өңдеуге өте жеңіл. Таза мыс қызыл, күміс ақ, ал алтын сары түске ие және барлығыда химиялық жағынан инертті.

ІА және ІВ металдарының салыстырмалы сипаттамалары:

	n = 4	n = 5	n = 6			
	^{19}K ^{29}Cu ^{37}Rb	^{47}Ag ^{55}Cs ^{79}Au				
t _{бал} , °C	63	108	39	961,2	29	1064,4
Тығыздығы, г/см ³	0,86	8,96	1,53	10,5	1,90	19,32
Атом радиусы, А ⁰	2,35	1,28	2,48	1,44	2,67	1,37

Мыс қалыпты жағдайда ауадағы оттегі мен әрекеттеспейді. Ол ауадағы оттегімен тек көмір қышқыл газының және су буының қатысу кезінде, темірдің коррозиясына ұқсас механизммен коррозияға ұшырап, жасыл көк түсті қақты- малахитті $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ түзеді. Осыған ұқсас күміс металы да коррозияға ұшырайды. Бірақ ескерер жай мыстың және күмістің коррозиясы табиғатта өте жай жүретін процесс.

Қорыта айтқанда, бұл қарастырылған тізбекте металдарды оқу периодтық жүйенің ІА → VІІІА топша элементтерінің қасиеттерін оқытудан басталып, кейін тізбек бойынша d және f-металдар химиясын оқуға жалғасып, химиялық білімдердің біртұтастығын аша түседі.

Бұлайша баяндаудың дұрыстығын 2008 жылы Мәскеу қаласынан ағылшын тілінен орыс тіліне аударылып шыққан Н.Гринвудтың және А.Эршоның «Элементтер химиясы» (2 томдық) кітабынан көруге болады [11]. Оның құрылымында d-элементтер химиясы Д.И.Менделеевтің ұзын периодты жүйесіне сай скандий топшасынан басталып, мырыш топшасымен аяқталады.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Бірімжанов Б.А. Жалпы химия. – Алматы: Мектеп, 1970. – 560 б.
- [2] Глинка Н.Л. Жалпы химия. – Алматы, 1982. – 664 б.
- [3] Шоқыбаев Ж.Ә. Бейорганикалық және аналитикалық химия. – Алматы: Білім, 2003.
- [4] Аханбаев К. Жалпы және аналитикалық химия. – Алматы: Санаш, 1999. – 559 б.
- [5] Насиров Р. Жалпы және аналитикалық химия. – Алматы: Ғылым, 2003. – 360 б.
- [6] Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 2001. – 743 с.
- [7] Lee J.D. A new concise inorganic chemistry. – New York, 1977. – 503 p.
- [8] Raymond Chang. General Chemistry. – New York: Higher Education, 2006. – 734 p.
- [9] Насиров Р., Матвеева Э.Ф. О формировании умения научно-обоснованного прогнозирования // Химия в школе. – 2012. – № 8. – С. 35-39.
- [10] Насиров Р., Матвеева Э.Ф. Прием сравнения при изучении химии элементов // Химия в школе. – 2013. – № 10. – С. 49-52.
- [11] Гринвуд Н., Эршо А. Химия элементов. – II том. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 671 с.

REFERENCES

- [1] Beremzhanov B.A. General Chemistry, Almaty: School, 1970, 560p. (inKaz.).
- [2] Glinka N.L. General Chemistry, Almaty: 1982, 664p. (inKaz.).
- [3] ShokymbayevZh.A. Inorganic and Analytical Chemistry, Almaty: Education, 2003. (inKaz.).
- [4] Akhanbaev K. General and inorganic chemistry, Almaty: Sanash, 1999, 559p. (inKaz.).
- [5] Nasirov R. General and inorganic chemistry. "Science". 2003 360p. (inKaz.).
- [6] Akhmetov N.S. General and inorganic chemistry. M. Higher School. 2001 743p. (in Russ.).

- [7] Lee J.D. A new concise inorganic chemistry. New York, 1977, 503p.
- [8] Raymond Chang. General Chemistry. New York: Higher Education. 2006, 734p.
- [9] Nasirov R., Matveeva E.F. On the formation of the ability to science-based prediction. Chemistry in school. 2012. №8. p.35-39. (in Russ.).
- [10] Nasirov R., Matveeva E.F. Admission comparison in the study of the chemistry of elements. Chemistry in school. 2013. №10. p.49-52. (in Russ.).
- [11] Greenwood N., Earnshaw A. Chemistry elements. II volume. M.: BINOM. Laboratory of knowledge. 2008 671p. (in Russ.).

**ПРЕПОДАВАНИЕ ХИМИИ МЕТАЛЛОВ СТУДЕНТАМ
ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ГРУПП ВУЗОВ ХИМИЧЕСКИХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ**

Р. Насиров

Атырауский государственный университет им. Х. Досмухамедова, Казахстан

Ключевые слова: группаскандия, d-металлы, первое и второе правило Клечковского, провал электрона.

Аннотация. В статье для изучения групп металлов предлагается их порядковый номер и рост электронной структуры атомов в периодической системе.

Поступила 29.07.2015 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 412 (2015), 72 – 82

UDC 544.7

**MICRO- AND NANOPARTICLES
AT THE INTERFACES DURING CAPSULATION**

**S.Aidarova¹, A.Tleuova^{1,2}, A.Sharipova^{1,2},
N.Bekturganova¹, D.Grigoriyev², R.Miller²**

Email: tleuova_aiym@mail.ru

¹Kazakh National Technical University named K.Satpayev, Almaty, Kazakhstan

²Max-Planck Institute, Potsdam, Germany

Key words: Nanoemulsions, capsulation, nanocapsulation, emulsification, nanocapsules.

Abstract. The two-phase system consisting of two immiscible liquids, such as water / air or water / oil emulsions are well known, but not well explained that colloidal particles can behave as a molecule of surfactants, namely, they energetically favorable accumulate at the interface, thus stabilizing the foam or emulsion. The surface activity of the particles can be explained as a result of partial wetting of particles as with water or oil.

Pickering emulsions show specific properties, such as improved stability against the merger, which opens the possibility of manufacturing large stable emulsions (millimeter size) and very stable double emulsions. Cover the surface of the emulsion droplets with solid nanoparticles forms a rigid shell that acts as a barrier against deformation and against the transfer of material through the interfacial layer. Due to these advantages the above capsules are widely used in the pharmaceutical and food industries.

The article describes emulsions formed by stabilization with the solid particles. The first half of the article describes the physico-chemical basis of the behavior of particles at the liquid/liquid interface, their similarity with the surface-active substances, in the second part of the article provides examples of the application of microencapsulation in various industries, as well as the most common modern methods of microencapsulation.

УДК 544.7

**МИКРО- И НАНОЧАСТИЦЫ НА ГРАНИЦЕ
РАЗДЕЛА ФАЗ ПРИ КАПСУЛИРОВАНИИ**

**С.Б.Айдарова¹, А.Б.Тлеуова^{1,2}, А.А.Шарипова^{1,2},
Н.Е.Бектурганова¹, Д.О.Григорьев², Р.Миллер²**

Email: tleuova_aiym@mail.ru

¹Казахский национальный технический университет имени К.И.Сатпаева, Алматы, Казахстан

²Макс-Планк институт коллоидов и межфазных поверхностей, Потсдам, Германия

Ключевые слова. Пикеринг эмульсии, наноэмульсии, микроинкапсулирование, эмульгирование, субмикрокапсулы, нанокпсулы

Аннотация. В двухфазной системе, состоящей из двух несмешивающихся жидкостей, таких, как вода/воздух или вода/масло, хорошо известно, но недостаточно хорошо объяснено, что коллоидные частицы могут вести себя как молекулы поверхностно-активных веществ, а именно, для них энергетически выгодно скапливаться на границе раздела, тем самым стабилизируя пену или эмульсию. Поверхностная активность частиц может быть объяснена как результат частичного смачивания поверхности частиц как водой, так и маслом.

Эмульсии Пикеринга показывают конкретные свойства, такие как улучшенная стабильность против слияния, открывший возможность изготовления стабильных крупных эмульсий (миллиметровых размеров) и очень устойчивых двойных эмульсий. Покрытие поверхности капелек эмульсии твердыми наночастицами образует жесткую оболочку, которая действует в качестве барьера против деформации и против передачи материалов через межфазный слой. Благодаря таким преимуществам вышеназванные капсулы нашли широкое применение в фармацевтике, пищевой промышленности.

В статье описываются эмульсии, образованные путем стабилизации твердыми частицами. В первой половине статьи описывается физико-химические основы поведения частиц на границе раздела фаз жидкость/жидкость, их сходство с поверхностно-активными веществами, во второй части статьи приведены примеры применения микрокапсулирования в различных областях промышленности, а также самые распространенные современные методы микрокапсулирования.

Введение

Эмульсии Пикеринга представляют собой дисперсии, стабилизированные твердыми частицами, закрепленными на границе масло–вода, вместо обычных эмульгаторов. Большой интерес к эмульсиям Пикеринга за последние десятилетия проявляется в связи с перспективами экологически чистого и экономичного производства гибридных полимерных частиц и нанокompозитов с супрамолекулярной коллоидной структурой [1].

Главными преимуществами систем, стабилизированных частицами являются сравнительно низкая себестоимость, экологичность и низкая токсичность в виду неиспользования или низкой концентрации традиционных ПАВ и высокомолекулярных соединений, что вызывает большой интерес за последние десятилетия для производства гибридных полимерных частиц и нанокompозитов с супрамолекулярной коллоидной структурой. Эмульсионная и суспензионная полимеризация в эмульсиях Пикеринга позволяет получать *insitu* усиленные наноструктурированные полимерные композиты, необычные латексы и микрокапсулы с уникальными свойствами [1].

Использование эмульсий с полимеризуемой «масляной» дисперсной фазой является универсальным методом приготовления контейнеров, заполненных соответствующими активными агентами [2-3]. В частности, спонтанно эмульгированные Пикеринг эмульсии масло в воде могут быть использованы с этой целью [4].

Для того чтобы осуществить процесс эмульсионной полимеризации в эмульсиях, стабилизированных твердыми частицами, необходимо учитывать тот факт, что процесс, как правило, протекает в прямых эмульсионных системах, и поэтому необходимо выбирать в процесссинтеза такие частицы, величина краевого угла которых со стороны воды была бы чуть меньше 90°.

Процесс микрокапсулирования незаменим там, где необходима доставка капсулируемого вещества на место без взаимодействия со средой, в которой хранится это вещество. Применение микрокапсулирования позволяет разделить друг от друга несовместимые компоненты, превратить жидкость в свободно плавающие твердые частицы, защитить функционально активный агент от окисления или утраты целевых свойств из-за воздействия окружающей среды, маскировать неприятный запах, вкус капсулируемого вещества, а также контролировать место и время высвобождения активного компонента (продолжительное или замедленное высвобождение) [4].

Получение микрокапсул с помощью частиц

Важными достоинствами эмульсий Пикеринга, по сравнению с классическими эмульсиями, стабилизированными ПАВ, является их более высокая стабильность к коалесценции и изотермической перегонке. Это позволяет стабилизировать высококонцентрированные системы, а в некоторых случаях даже сохранять и восстанавливать структуру эмульсий даже после полного удаления дисперсионной среды [5]. Также отмечается устойчивость эмульсий Пикеринга к изменению рН среды, состава масляной фазы и введению добавок электролитов [6]. При

флокуляции частиц может возникать дополнительный стабилизирующий эффект, связанный с образованием трехмерной гелевой структуры в объеме эмульсии [7].

Обычно использование ПАВ или других стабилизаторов с низким молекулярным весом является обязательным для предотвращения коалесценции капелек. Тем не менее, остается избыток ПАВ в образце, которые должны быть удалены после синтеза наночастиц, поскольку это может повлиять и усложнить их последующее применение, например, при формировании пленки. К тому же хорошо известно, что ПАВ могут привести к раздражению ткани или повреждению клеток, ставя под вопрос их использование в биомедицинских целях [8].

В отличие от эмульсий, стабилизированных ПАВ для эмульсий Пикеринга не требуется плотный слой – стабильные эмульсии образуются даже при 5%-м покрытии поверхности частицами [9].

Частицы как поверхностно-активные вещества

В двухфазной системе, состоящей из двух несмешивающихся жидкостей, таких, как вода/воздух или вода/масло, хорошо известно, но недостаточно хорошо объяснено, что коллоидные частицы могут вести себя как молекулы поверхностно-активных веществ, а именно, для них энергетически выгодно скапливаться на границе раздела, тем самым стабилизируя пену или эмульсию. Поверхностная активность частиц может быть объяснена как результат частичного смачивания поверхности частиц как водой, так и маслом. Энергия, требующаяся для удаления частицы радиуса r с границы вода/масло с натяжением γ выражается так [10]:

$$-\Delta E = \pi r^2 \gamma (1 \pm \cos \theta)^2, \quad (1)$$

где θ – контактный угол, создаваемый частицей на поверхности вода/масло. Он задаёт распределение частиц на границе вода/масло (рис. 2а). Для гидрофильных частиц $\theta < 90^\circ$, то есть большее количество частиц находится в водной фазе, что заставляет изгибаться монослой частиц и приводит к образованию эмульсии масла в воде. Для гидрофобных частиц $\theta > 90^\circ$, и наблюдается, наоборот, образование эмульсии воды в масле. В этом действии частиц аналогично действию ПАВ. Однако адсорбция частиц на границах раздела необратима, в отличие от ПАВ.

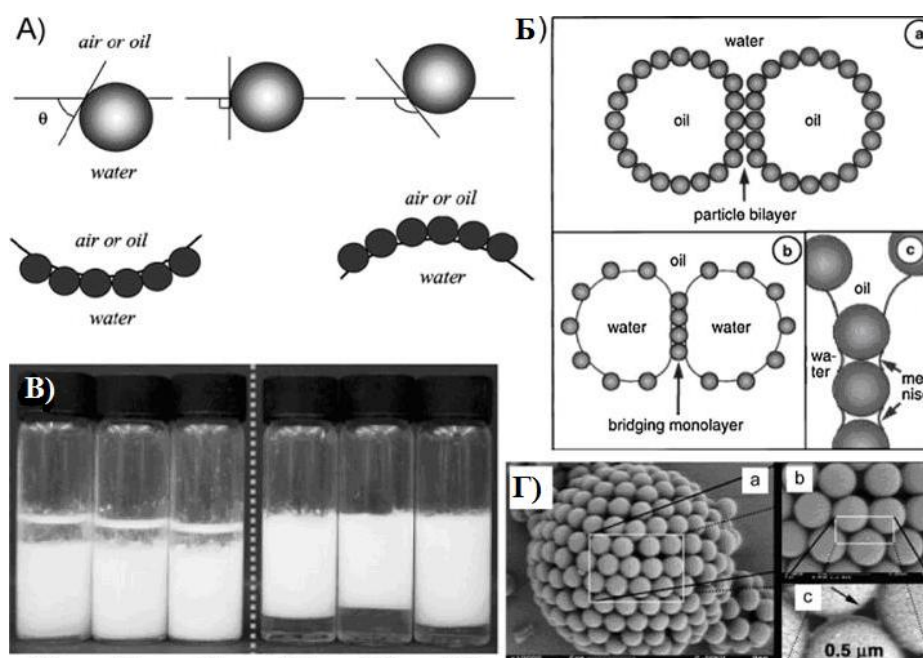


Рисунок 2 – А) Вверху: положение коллоидной частицы на плоской границе раздела масло-вода при $\theta < 90^\circ$; $\theta = 90^\circ$; $\theta > 90^\circ$. Внизу: соответствующие позиции частиц на изогнутой границе раздела. При $\theta < 90^\circ$; частицы стабилизируют эмульсии масла в воде, при $\theta > 90^\circ$; - воды в масле. Б) Два механизма стабилизации эмульсии

коллоидными частицами: стерическая стабилизация капель эмульсии, покрытых плотными слоями частиц (а), мостиковая стабилизация капель, покрытых рыхлыми слоями частиц (b, c).

В) Расположение пузырьков при 25С в системах, содержащих гексадекан и 1М водный раствор NaCl (1:1), а также 2 мас. % полистирольных частиц диаметром 200 нм, покрытых карбоксильными группами, в зависимости от рН. Г) Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) низкого (а) и высокого (b,c) разрешения высушенной коллоидосомы диаметром 10 мкм, состоящей из частиц диаметром 900 нм после спекания при 105С в течение 5 минут. Стрелка на (с) показывает одно из отверстий диаметром 150 нм, определяющих проницаемость частиц.

Для частиц менее 20 нм линейное напряжение τ начинает играть заметную роль, поэтому выражение (1) записывается в виде [11]:

$$-\Delta E = \pi^2 \gamma (2 \cos \theta_c (1 - \cos \theta) - \sin^2 \theta) + 2\pi r \tau \sin \theta, \quad (2)$$

где θ_c – равновесный контактный угол при отсутствии линейного напряжения. Когда он не равен 90°, положительное линейное напряжение препятствует прикреплению частиц к границе раздела. Только при θ , близких к 90°, может происходить относительно стабильная адсорбция малых частиц на границе раздела [10]. Разница в поведении ПАВ и коллоидных частиц объясняется тем, что поверхностно-активные молекулы имеют разделённые в пространстве гидрофильную и гидрофобную часть, тогда как поверхность коллоидных частиц изотропна. Поэтому коллоидные частицы не могут упаковываться в структуры, подобные жидкокристаллическим, например, мицеллам. В большинстве случаев коллоидные частицы поверхностно-активны, но не амфифильны.

Микро- и наночастицы на границах раздела

Микрочастицы широко используются в промышленности как стабилизаторы эмульсий. Таким эмульсии с точки зрения влияния концентраций стабилизатора и электролита ведут себя так же, как и стабилизированные ПАВ [10]. Связанные монослои коллоидных частиц создают для капель эмульсии механические и стерические барьеры, предотвращающие коалесценцию (рис. 2б). «Связанные» здесь означает, что частицы плотно покрывают поверхность, и между частицами действуют силы притяжения. Однако для эмульсий Пикеринга не требуется плотный слой – стабильные эмульсии образуются даже при 5-процентном покрытии поверхности частицами [12]. Хорозов и Бинкс экспериментально показали, что хорошо упорядоченные и плотно упакованные монослои частиц стабилизируют тончайшие масляные плёнки, разделяющие капли воды, и предотвращают коалесценцию капель воды даже в эмульсиях с очень низким содержанием масла (рис. 2б) [13]. В случае ПАВ такой эффективности, как в случае эмульсий Пикеринга, добиться не удаётся.

В системах ПАВ-вода-масло вид эмульсии может быть изменён – от эмульсии масла в воде к эмульсии воды в масле – при изменении соотношения воды и масла [14]. Подобный фазовый переход практически не наблюдается в случае частиц [15]. Причина этого в том, что смачиваемость поверхности коллоидных частиц фиксированная. Для изменения смачиваемости коллоидных частиц Бинкс с соавторами прививали карбоксильные группы на поверхности микросфер полистирола [16]. Когда карбоксильные группы оказывались полностью ионизованы ($\text{pH} > 10$), сферы за счёт отрицательного заряда становились сильно гидрофильными и стабилизировали капли масла в воде. Понижая рН среды или увеличивая её ионную силу для уменьшения отщепления протонов с поверхности частиц, авторы делали частицы гидрофобными, получая при этом эмульсию воды в масле (рис. 2в). Эксперименты проводились для частиц размером от 200 нм до 3.2 мкм. Те же авторы покрывали 150-нанометровые сферы полистирола блок-сополимером 2-(диметиламино)этилметакрилата (ДМА) и метилметакрилата [17-18]. Гидрофобные блоки метилметакрилата при этом адсорбировались на поверхности, оставляя снаружи корону чувствительных к внешним воздействиям блоков поли-ДМА. При рН 8.1 происходило депротонирование поли-ДМА, и при повышении температуры происходил переход от гидрофильности к гидрофобности. За счёт такой температурной чувствительности ниже 55°С существовала эмульсия масла в воде, выше 65°С – воды в масле, а при промежуточных температурах – оба типа [18].

Сходство между коллоидными частицами и ПАВ состоит не только в стабилизации эмульсий, но и в организации частиц на границах раздела. Пьерански впервые наблюдал образование двумерного коллоидного кристалла на поверхности раздела вода/воздух и предположил, что асимметричное распределение заряда на коллоидных частицах приводит к дипольному отталкиванию частиц, что стимулирует их сборку [19]. После формирования коллоидных монослойных кристаллов их можно перевести на другую подложку по методу Лэнгмюра-Блоджетт [20]. Более того, удаётся создать свободные и безразрывные плёнки коллоидных кристаллов размером до нескольких квадратных миллиметров [21]. Границы вода/масло используются для создания коллоидных кристаллов реже, чем вода/воздух. Однако, так как заряды на границах частица/масло выше, чем на границах частица/воздух, упорядочение частиц оказывается более стабильным. Бинкс с коллегами показали, что упорядочение управляется кулоновским взаимодействием между частицами, зависящим от величины угла θ , и переход порядок-беспорядок происходит при значениях угла θ от 115° до 129° [22-23].

Для упорядочения частиц также были использованы капли эмульсии. Нагаяма с соавторами впервые предложили способ самосборки частиц в микрометрические полые кластеры, где частицы скреплялись в кластерах при помощи малых молекул, например, лизина и казеина [24-26]. Они впервые предложили термин «суперчастицы» для полученных таким способом полых кластеров [24]. Группа Динсмора показала, что при спекании коллоидных частиц при температурах выше, чем температура стеклования материала частиц, удаётся связывать частицы вместе с образованием микрометрических полых кластеров (рис. 2г) [27]. Они предложили называть такие кластеры «коллоидосомами» по аналогии с липосомами – капсулами из двойных липидных слоёв. Они же доказали, что проницаемость получаемых полых кластеров зависит от размера составляющих частиц [27] и времени спекания. Группа Паунова получила коллоидосомы из эмульсий воды в масле, стабилизированные полимерными микроотверстиями [28].

Для коллоидных наночастиц размером менее 20 нм положительное линейное натяжение и значительные термические флуктуации энергии способствуют отрыву частиц от границ раздела. Стабильное прикрепление возможно только при контактном угле, близком к 90° , однако это означает частичное смачивание поверхности частиц как водой, так и маслом, что влечёт за собой их низкую коллоидальную стабильность. Поэтому для частиц необходимо гидрофобное покрытие. По сравнению с микрочастицами, поведение наночастиц на границах раздела изучено хуже. Наиболее раннее исследование с использованием границ раздела для самоупорядочения наночастиц относилось к двумерной кристаллизации белков на границах воздух/воданекоторых случаях – с участием липидного монослоя [29]. Группа Фудзиоши разработала способ использования границ вода/масло для создания двумерных кристаллов белков и других макромолекул [30].

Рассел с соавторами показали, что квантовые точки CdSe диаметром менее 5 нм адсорбировались на границе толуол/вода и тем самым стабилизировали капли воды в толуоле [31]. Присоединение частиц к границе раздела зависело от размера частиц по уравнению (2): меньшие квантовые точки, адсорбировавшиеся на границах сначала, замещались на более крупные. Ван с соавторами показали, что наночастицы могут адсорбироваться на границах вода/масло только при наличии на частицах гидрофобного покрытия [32]. Как гидрофильные частицы золота и серебра, так и гидрофобные частицы магемита после покрытия лигандами оказывались способны прикрепляться к границам раздела (рис. 3А).

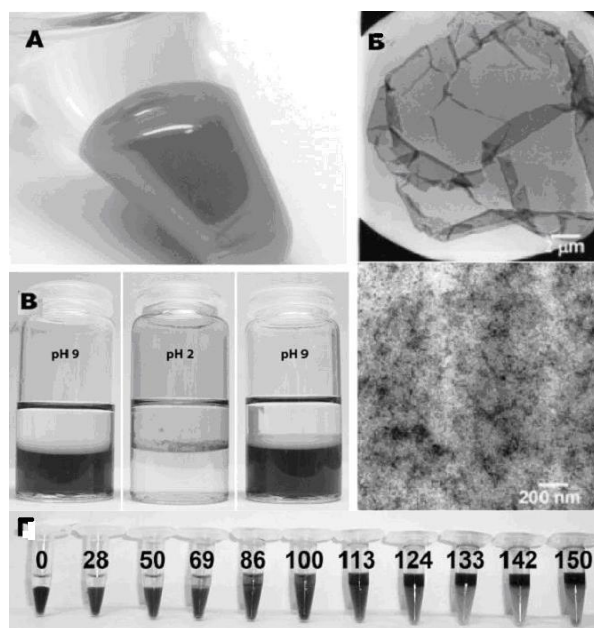


Рисунок 3 – А) Фотография самособирающихся частиц Au диаметром 12 нм, покрытых лигандами, терминированными 2-бromo-2-метилпропионатом, на границе раздела вода/толуол. Б) Низко- и высокоразрешающее изображение просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высушенных, разрушившихся капсул, состоящих из плотноупакованных наночастиц, видны складки. В) Водные растворы частиц Au диаметром 6 нм, покрытых 4-меркаптобензойной кислотой, в контакте с гептаном. Начальный водный раствор был красным и имел pH 9. При уменьшении pH до 2, при встряхивании жидкости и при выдерживании в течение 1 ч тонкая плёнка наночастиц заполняла границу раздела между гептаном и гидрофильной стенкой стакана. Плёнка при пропускании была фиолетовой. Когда pH вновь стал равен 9, водная фаза снова стала красной, что доказывает редисперсию частиц. Г) 12-нанометровые частицы Au, покрытые поли(2-(2-метолоксиэтокси) этилметакрилатом-коолиго(этиленгликоль)метилметакрилатом), изначально диспергированные в водном растворе NaCl, через 2 дня после добавления фазы толуола, при различных концентрациях NaCl.

Ван с соавторами измерили контактный угол для плёнок наночастиц, перенесённых с границы раздела, и получили значения, близкие к теоретическим 90° [10]. Напротив, значения θ для исходных плёнок оказывались больше или меньше 90° в зависимости от исходного покрытия частиц. В работе Ванмекельберга гидрофильные наночастицы золота становились поверхностно-активными после добавления этанола, понижающего поверхностную плотность заряда на частицах [33]. Замораживание самосборки наночастиц при помощи превращения в гель даёт возможность получать тонкие плёнки с контролируемой проницаемостью [34]. Границы вода/масло также использовались для самосборки частиц вирусов, кросс-связывание которых приводило к получению полупроницаемых мембран (рис. 3б) [35]. Группа Вана применила наночастицы золота и CdTe, покрытые меркаптопропионовой или меркаптобензойной кислотой, для теоретического и экспериментального исследования влияния поверхностного заряда частиц на их привязывание к границам раздела (рис. 3в) [36]. Привязывание наблюдалось при низких pH из-за протонизации карбоксильных групп, что уменьшало поверхностный заряд и поэтому увеличивало гидрофобность. Депротонизация при высоких pH приводила к редисперсии частиц в объёме водной фазы. Предполагается, что увеличение поверхностного заряда не только уменьшает поверхностную активность частиц, но и увеличивает электростатическое отталкивание. Эти эксперименты указывают на обратимость "привязывания" наночастиц к границам раздела.

По результатам ранних исследований перевода коллоидных наночастиц из водной в масляную фазу с помощью ПАВ уже предполагалась обратимость адсорбции частиц на границах раздела [37]. Однако перевода добиться не удавалось. Перенос частиц в другую фазу с помощью ПАВ имеет ограничение по размеру частиц: частицы больше 10 нм перевести сложно. Ван с соавторами успешно использовали pH для направления частиц из воды в масляную фазу и наоборот, пересекая границы раздела, за счёт выращивания pH-чувствительных «щёток» поли-2-диметиламиноэтилметакрилата на частицах при помощи иницируемой на поверхности

радикальной полимеризации с переносом атома [38]. Однако эффективность переноса была довольно низкой. Чтобы улучшить её, группа Вана покрывала наночастицы температурно-чувствительными «щётками» сополимеров. Полученные наночастицы переходили из водной в масляную фазу при повышении ионной силы раствора или температуры (рис. 3г) [39]. Та же группа добилась успеха в переносе частиц через границы вода/органогель и гидрогель/вода за счёт деградации их гидрофобной полимерной оболочки, показав, что сильные водородные связи на поверхности необходимы для переноса частиц в водную фазу [40].

Применение

Примерно до 1965 г., когда были в основном определены потенциальные возможности технологии микрокапсулирования, этим методом изготовляли главным образом фармацевтические продукты, копирующую безуглеродную бумагу и некоторые другие виды продукции, производство которых к тому времени было освоено в большом объеме.

Последующие годы характеризуются расширением ассортимента выпускаемых промышленностью микрокапсулированных продуктов. Это относится к целлюлозным материалам, наполнителям для полимерных формовочных масс (волокнам и полым микросферам), клеящим материалам, компонентам полимерных композиций (катализаторам, инициаторам, мономерам, полимерам и растворителям), красителям, магнитным веществам, кормовым продуктам, инсектицидам, удобрениям, косметическим товарам, продуктам бытовой химии, ферментам, фотоматериалам и др. В настоящее время диапазон областей практического использования микрокапсулированных материалов очень велик – от здравоохранения до космических исследований [41].

Чрезвычайно многочисленны области применения микрокапсулированных продуктов. Сегодня трудно назвать отрасль хозяйства, где микрокапсулы не нашли бы применения или эффективность их использования не была бы очевидна или принципиально показана [42-43]. Последние годы характеризуются расширением ассортимента выпускаемых промышленностью микрокапсулированных продуктов. Это относится к целлюлозным материалам, наполнителям для полимерных формовочных масс (волокнам и полым микросферам), клеящим материалам, компонентам полимерных композиций (катализаторам, инициаторам, мономерам, полимерам и растворителям), красителям, магнитным веществам, кормовым продуктам, инсектицидам (Empire 20, ГЕТ), удобрениям, косметическим товарам, продуктам бытовой химии, ферментам, фотоматериалам и др. В настоящее время диапазон областей практического использования микрокапсулированных материалов очень велик — от здравоохранения до космических исследований [41-42].

На сегодняшний день микрокапсулирование широко применяется во многих отраслях промышленности [44]. Наибольшее применение микрокапсулирование нашло в фармацевтической промышленности в производстве лекарственных средств направленного действия [45], для стабилизации неустойчивых препаратов, например, витаминов [45], вакцин для лечения СПИД, опухолей, рака и диабета, маскировки вкуса, изолирования несовместимых препаратов, увеличения продолжительности терапевтического действия, при одновременном снижении уровня концентрации лекарства в организме, генной терапии [46].

В сельском хозяйстве нашло применение микрокапсулирование пестицидов, гербицидов, инсектицидов для защиты урожая [47], удобрений, кормовых добавок, лекарств.

В пищевой промышленности также существуют проблемы, которые может решить микрокапсулирование. Популярностью пользуются «функциональные продукты», помогающие предотвратить некоторые заболевания за счет содержания определенных ингредиентов, которые могут укрепить здоровье, однако эти ингредиенты могут вступить в реакцию с продуктом, окислиться или потерять свою активность со временем, к тому же такие добавки могут ухудшить вкус, цвет и аромат продукта. В таких случаях микрокапсулирование помогает исключить все эти проблемы путем маскировки цвета, запаха, вкуса, не допуская реакции между компонентами. Превращение жидкостей в твердые порошки позволяет уменьшить себестоимость продукции благодаря снижению затрат на упаковку, перевоза продукт в виде порошка [48].

В химической промышленности микрокапсулирование нашло применение для производства реагентов, красок, лаков, герметиков, клеев, различных полимерных композиций, для капсулирования жидкого и твердого ракетного топлива, для создания средств графики и фотоматериалов, например, копирующей безуглеродной бумаги.

Методы микрокапсулирования

Микрокапсулирование даже очень близких по свойствам веществ в одних и тех же условиях может протекать по-разному. Факторами, влияющими на метод микрокапсулирования, являются следующие факторы. Во-первых, назначение продукта, определяющее условия, в которых используется капсулируемое вещество и проявляются его свойства, от этого зависит выбор пленкообразующего материала и среды для микрокапсулирования. Во-вторых, устойчивость и растворимость капсулируемого вещества в условиях микрокапсулирования. Стоимость процесса также существенно влияет на целесообразность применения данного метода. С этой точки зрения более приемлемыми являются методы, состоящие из наименьшего числа стадий и осуществляемые как непрерывный процесс. Важными факторами также являются также размер микрокапсул, содержание в них капсулируемого вещества и эффективность микрокапсулирования. Так, жидкофазные методы позволяют получать микрокапсулы достаточно однородные по размерам, с большим содержанием основного вещества и меньших размеров.

Современные методы получения микрокапсул можно разделить на две группы: химические и физические, последний можно разделить на физико-химические и физико-механические методы [49].

Физико-химический метод, основанный на выделении новой фазы при использовании дисперсных систем с жидкой средой является метод коацервации. Метод коацервации проводят либо в водной, либо в органической среде. Коацервация в водной среде может проводиться только для капсулирования веществ, нерастворимых в воде (гидрофобные жидкие или твердые вещества). С другой стороны, коацервация в органической фазе позволяет инкапсулировать воднорастворимые материалы, но требуется использование органических растворителей. Метод коацервации бывает простым и сложным. Простая коацервация предполагает использование одного полимера, например желатин или этилцеллюлоза, в водной или органической среде соответственно. Сложная коацервация включает использование двух противоположно заряженных полимерных материалов, таких как желатин и акации, которые растворимы в водной среде. В обоих случаях, коацервация вызвана постепенной десольватацией полностью сольватированными молекулами полимера. При микрокапсулировании коацервацией готовится водный раствор полимера (1-10%) при 40-50°C, в котором также диспергировано гидрофобное вещество ядра микрокапсулы. Для придания определенных свойств можно добавить подходящий стабилизатор. Постепенно вводится коацервирующий агент, который приводит к образованию частично десольватированных молекул полимера, и далее к их осаждению на поверхности частиц ядра. Далее смесь охлаждают до 5-20°C, с сопровождением добавления сшивающего агента для упрочнения оболочки, образующийся вокруг ядра частицы [50].

Таким образом, процесс коацервации состоит из трех стадий, которые проводятся при постоянном перемешивании. Первая стадия заключается в образовании эмульсии масло-вода (дисперсия масла в водном растворе, содержащем поверхностно-активный гидроколлоид), вторая стадия включает образование покрытия (осаждение полимера на капсулируемом веществе), последняя стадия заключается в стабилизации оболочки (упрочнение оболочки, используя термическую, сшивание или методы десольватации для образования устойчивых микрокапсул). Образование коацерватной оболочки вызвано разницей поверхностного натяжения между коацерватом, водой и гидрофобным материалом [51-52].

Физико-механическим методом микрокапсулирования в водной среде является высушивание распылением. Капсулируют гидрофобные вещества в водных растворах гидрофильных пленкообразующих материалов. Это одностадийный метод, основанный на высушивании капсулирующего материала при распылении. Концентрацию пленкообразующего материала в растворе подбирают так, чтобы при охлаждении в нем происходило гелеобразование. Раствор

пленкообразующего материала смешивают с капсулируемым веществом, образуя эмульсию. После этого эмульсию подают в распыляющую насадку, в которую подается инертный газ или сжатый воздух [53].

Главным недостатком метода является необходимость нагревания продукта, что не позволяет микрокапсулировать легколетучие неполярные жидкости и накладывает ограничения на случаи микрокапсулирования термостабильных веществ, оборудование достаточно громоздкое и дорогое, более того, образуется тонкодисперсная пыль микрокапсул, которая требует дальнейшей обработки, как агломерация; общий термический КПД низок (использует большие объемы нагретого воздуха проходящий через камеру без контакта частиц, таким образом, не способствует непосредственно сушке). С другой стороны, использование техники сушки распылением для микрокапсуляции ограничено числом доступных подставных материалов с хорошей растворимостью в воде [54].

В описанных выше методах используют водорастворимые полимеры в качестве материалов оболочки микрокапсул, такими методами капсулируют вещества, не смешивающиеся с водой.

К методу микрокапсулирования в среде неполярной жидкости и с использованием растворов полимеров в органическом растворителе относится метод упаривания/выделения легколетучего растворителя. Капсулируемое вещество диспергируют в растворе полимера в летучем органическом растворителе. Со временем капли твердеют с образованием полимерных микрокапсул. Процесс твердения достигается путем удаления растворителя из капель полимера либо упариванием растворителя (нагревом или уменьшением давления), либо выделением растворителя (с помощью третьей жидкости, которая осаждает полимер, но смешиваема с водой и растворителем). Извлечение растворителя приводит к образованию микрокапсул с высокой степенью пористости, чем при их получении путем упаривания растворителя [55].

К химическим методам получения микрокапсул относится микрокапсулирование поликонденсацией. Этот метод является одним из наиболее универсальных и регулируемых химических методов. Это относится, в первую очередь, к поликонденсации на границе раздела фаз с образованием полиамидных и полиэфирных оболочек, которая протекает с большой скоростью, в мягких условиях и в системах любого типа – в прямых и обратных эмульсиях и в дисперсионных системах с твердыми веществами. Этот метод заключается в поликонденсации (конденсационная полимеризация) двух взаимодополняющих мономеров на границе раздела фаз двухфазной системы. Для приготовления микрокапсул, осторожно смешивают две фазы при определенных условиях до образования мелких капель одной из фаз (дисперсной фазы). Материал, который должен быть инкапсулирован должен находиться (диспергирован или растворен) в каплях. Также необходимо использовать небольшое количество стабилизатора для предотвращения коалесценции капель или коагуляции частиц во время процесса поликонденсации и образования капсул [56].

Микрокапсулирование полимеризацией происходит при образовании полимера в системе, содержащей полимеризующиеся мономеры в виде раствора в одной или обеих жидких фазах или в газовой фазе, и отложении полимера на границе раздела с фазой капсулируемого вещества в результате нерастворимости полимера в системе или в результате полимеризации непосредственно на поверхности капсулируемого вещества.

Для инициирования полимеризации используют катализатор или инициатор, а также другие добавки, ускоряющие или снижающие температуру полимеризации.

В соответствие с этим методом мономер вводится по каплям в перемешивающуюся водную полимеризационную среду, содержащий материал, который должен быть инкапсулирован и подходящий эмульгатор. Полимеризация начинается и изначально образует молекулы полимера, осаждающиеся в водной среде, образуя первичные ядра. По мере протекания процесса, ядра растут постепенно и одновременно захватывая материал ядра до образования конечных микрокапсул.

Как правило, липофильные материалы (нерастворимый или малорастворимый в воде) наиболее подходят для инкапсуляции этим методом [57].

Заключение

Нано и микрочастицы могут использоваться как эмульгаторы для стабилизации эмульсий. Процесс получения точно такой же: наночастицы диспергируются в воде или масляной фазе таким же образом, как эмульгатор растворяется в одной фазе и при эмульгировании дисперсной фазы происходят те же процессы, что и в эмульсиях поверхностно-активных веществ. Модификация поверхности позволяет легко контролировать поведение смачивания; в частности типа эмульсии и стабильности твердых наночастиц. Эмульсий Пикеринга показывают конкретные свойства, такие как улучшенная стабильность против слияния, открывший возможность изготовления стабильных крупных эмульсий (миллиметровых размеров) и очень устойчивых двойных эмульсий. Покрытие поверхности капелек эмульсии твердыми наночастицами образует жесткую оболочку, которая действует в качестве барьера против деформации и против передачи материалов через межфазный слой. Благодаря таким преимуществам вышеназванные капсулы нашли широкое применение в фармацевтике, пищевой промышленности. Анализ состояния дел на сегодняшний день в нашей республике показал отсутствие публикации по этой теме. Поэтому исследования в данной области актуальны.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Покидько Б.В., Ботин Д.А., Плетнев М.Ю., Эмульсии Пикеринга и их применение при получении полимерных наноструктурированных материалов, Вестник МИТХТ. Изд.: Московская Государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова, Москва, 2003, 8, 1, 3–14 (in Rus.).
- [2] M.F. Haase, D.O. Grigoriev, H. Mohwald, and D.G. Shchukin. Development of nanoparticle stabilized polymer nanocontainers with high content of the encapsulated active agent and their application in water-borne anticorrosive coatings, *Adv. Mater*, 2012, 24, 2429-2435 (in Eng.).
- [3] Y. Zhao, J. Fickert, K. Landfester, D. Crespy, Encapsulation of Self-healing Agents in Polymer Nanocapsules, *Small*, 2012, 8, 2954-2958(in Eng.).
- [4] R.Dubey, T.C.Shami, K.U.Bhasker Rao, Microencapsulation technology and applications, *Defence Science Journal*, 2009, 59, №1, 82-95(in Eng.).
- [5] R.Aveyard, B.P. Binks, J.H.Clint, Emulsions stabilized solely by solid colloidal nanoparticles, *Adv. Colloid Interface Sci*, 2003, 100-102, 503-546 (in Eng.).
- [6] Lagaly G., Reese M., Abend S., Smectites as colloidal stabilizers of emulsions. I. Preparation and properties of emulsions with smectites and nonionic surfactants, *Appl. Clay Sci*, 1999, 14, 83–103(in Eng.).
- [7] Chen J., Vogel R., Werner S., Heinrich G. Clause D. Dutschk V. Influence of the particle type on the rheological behavior of Pickering emulsions, *Colloids & Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2011, 238–245(in Eng.).
- [8] A. Schrade, K.Landfester, U.Ziener. Pickering-type stabilized nanoparticles by heterophase polymerization, *Chem.Soc.Rev*, 2013, 42, 6823-6839(in Eng.).
- [9] E.Vignati, R.Piazza, T.P. Lockhart. Pickering emulsions: Interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped-particle motion, *Langmuir*, 2003, 19, 6650-6656(in Eng.).
- [10] B.P. Binks. Particles as surfactants – similarities and differences, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci*, 2002, 7, 21-41(in Eng.).
- [11] R. Aveyard, J. H. Clint, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1996, 92, 85(in Eng.).
- [12] E. Vignati, R. Piazza, T. P. Lockhart, *Langmuir*. 2003, 19, 6650(in Eng.).
- [13] T. S. Horozov, B. P. Binks, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 773(in Eng.).
- [14] A. Kabalnov, H. Wennerstrõm, *Langmuir* 1996, 12, 276(in Eng.).
- [15] B. P. Binks, S. O. Lumsdon, *Langmuir* 2000, 16, 2539(in Eng.).
- [16] B. P. Binks, J. A. Rodrigues, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 441(in Eng.).
- [17] B. P. Binks, R. Murakami, S. P. Armes, S. Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 4795(in Eng.).
- [18] J. I. Amalvy, G. F. Unali, Y. T. Li, S. Granger-Bevan, S. P. Armes, B. P. Binks, J. A. Rodrigues, C. P. Whitby, *Langmuir* 2004, 20, 4345(in Eng.).
- [19] P. Pieranski, *Phys. Rev. Lett.* 1980, 45, 569(in Eng.).
- [20] S. Reculosa, S. Ravaine, *Chem. Mater.* 2003, 15, 598(in Eng.).
- [21] Z.-Z. Gu, D. Wang, H. Mohwald, *Soft Matter*. 2007, 3, 68(in Eng.).
- [22] T. Horozov, R. Aveyard, J. H. Clint, B. P. Binks, *Langmuir* 2003, 19, 2822.
- [23] T. S. Horozov, R. Aveyard, B. P. Binks, J. H. Clint, *Langmuir* 2005, 21, 7405(in Eng.).
- [24] O. D. Velev, K. Furusawa, K. Nagayama, *Langmuir* 1996, 12, 2374(in Eng.).
- [25] O. D. Velev, K. Furusawa, K. Nagayama, *Langmuir* 1996, 12, 2385(in Eng.).
- [26] O. D. Velev, K. Nagayama, *Langmuir* 1997, 13, 1856(in Eng.).
- [27] A. D. Dinsmore, M. F. Hsu, M. G. Nikolaidis, M. Marquez, A. R. Bausch, D. A. Weitz, *Science* 2002, 298, 1006(in Eng.).
- [28] F. Nobel, O. J. Cayre, R. G. Alargova, O. D. Velev, V. N. Paunov, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 8092(in Eng.).
- [29] E. F. Uzgiris, R. D. Kornberg, *Nature* 1983, 301, 125(in Eng.).
- [30] K. Aoyama, K. Ogawa, Y. Kimura, Y. Fujiyoshi, *Ultramicroscopy* 1995, 57, 345(in Eng.).

- [31] Y. Lin, A. Boker, H. Skaff, D. Cookson, A. D. Dinsmore, T. Emrick, T. P. Russell, *Langmuir* 2005, 21, 191 (in Eng.).
- [32] H. Duan, D. Wang, D. Kurth, H. Mohwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 5639 (in Eng.).
- [33] F. Reincke, S. G. Hickey, W. K. Kegel, D. Vanmaekelbergh, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 458 (in Eng.).
- [34] Y. Lin, H. Skaff, A. Boker, A. D. Dinsmore, T. Emrick, T. P. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 12690 (in Eng.).
- [35] J. R. Russell, Y. Lin, A. Boker, L. Su, P. Carl, H. Zettl, J. He, K. Sill, R. Tangirala, T. Emrick, K. Littrell, P. Thiagarajan, D. Cookson, A. Fery, Q. Wang, T. P. Russell, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 2420 (in Eng.).
- [36] F. Reincke, W. K. Kegel, H. Zhang, M. Nolte, D. Wang, D. Vanmaekelbergh, H. Mohwald, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, 8, 3828 (in Eng.).
- [37] M. Sastry, *Curr. Sci.* 2003, 85, 1735 (in Eng.).
- [38] H. Duan, M. Kuang, D. Wang, D. Kurth, H. Mohwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 1717 (in Eng.).
- [39] E. W. Edwards, M. Chanana, D. Wang, H. Mohwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 320 (in Eng.).
- [40] Z. Mao, J. Guo, S. Bai, T.-L. Nguyen, H. Xia, Y. Xia, P. Mulvaney, D. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 4953 (in Eng.).
- [41] Давыдов А. Б., Микрокапсулирование, А. Б. Давыдов, В. Д. Солодовник, *Энциклопедия полимеров*; Ред. коллегия: В. А. Кабанов (глав. ред.) [и др.], Л.-И., М.: Советская энциклопедия, 1974, 247-258 (in Rus.).
- [42] Солодовник В. Д., *Микрокапсулирование*, М.: Химия, 1980, 216 (in Rus.).
- [43] Айсина Р. Б., Казанская Н. Ф., *Микрокапсулирование*, Итоги науки и техники. Сер. Биотехнология, 6, М.: Наука, 1986, 6-52 (in Rus.).
- [44] Su Decheng, *Microcapsulation technology and its industrial application*, Xindai Huagong/Modern Chemical Industry, 1985, 5, 2, 29-32 (in Eng.).
- [45] Sharipova A.A., Aidarova S.B., Grigoriev D., Mutaliev B., Madibekova G., Tleuova A., Miller R., *Polymer-surfactant complexes for microencapsulation of vitamin E and its release*, *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2015, Apr 10, pii: S0927-7765(15)00206-4. doi: 10.1016/j.colsurfb.2015.03.063 (in Eng.).
- [46] Jones, D.H.; Farrar, G.H. & Stephen, J.C., *Microbiological Research Authority (GB). Method of making microencapsulated DNA for vaccination and Gene Therapy*. US Patent 6,270,795. 7 Aug 2001, 23 (in Eng.).
- [47] Scher, H. B.; Rodson, M & Lee, K. S., *Microencapsulation of pesticides by interfacial polymerization utilizing isocyanate or aminoplast chemistry*, *Pestic. Sci.*, 1998, 54, 394-400 (in Eng.).
- [48] Vasistha, N., *Microencapsulation: delivering a market advantage-food ingredients-cover story* [assessed on 2 June 2008], website: <http://findarticles.com/p/articles/> (in Eng.).
- [49] S.K. Ghosh, *Functional coatings and microencapsulation: a general perspective*, in: Swapan Kumar Ghosh (Ed.) *Functional Coatings*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006, 1-28 (in Eng.).
- [50] S.O. Lumsdon, T.E. Friedmann, J.H. Green, *Encapsulation of oils by coacervation*. WIPO Patent WO/2005/105290, 2005 (in Eng.).
- [51] T.E. Friedmann, S.O. Lumsdon, J.H. Green, *Encapsulation of oils by coacervation*, United States Patent 20090189304, 2009 (in Eng.).
- [52] T. Sengupta, D.A. Fernandez, D.S. Kellogg, M.K. Mishra, W.R. Sweeney, *Solid flavor encapsulation by applying complex coacervation and gelation technology*, Wipo Patent Application WO/2011/117738, 2011 (in Eng.).
- [53] N. Andrews, *Advantages & Disadvantages of Spray Drying*, in, 2011 (in Eng.).
- [54] De Cicco, F., Porta, A., Sansone, F., Aquino, R.P., Del Gaudio, P. *International Journal of Pharmaceutics* 2014, 473 (1-2), 134-143 (in Eng.).
- [55] Liu, C.-H., Yu, X. *Microencapsulation of biobased phase change material by interfacial polycondensation for thermal energy storage applications*. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* 2013, 7 (3), 331-335 (in Eng.).
- [56] Pan, L., Tao, Q., Zhang, S., (...), Wang, Z., Zhang, Z., S. Wang, Z. Wang, Z. Zhang. *Preparation, characterization and thermal properties of micro-encapsulated phase change materials*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2012, 98, 66-70 (in Eng.).
- [57] Rahul Kishore Hedaoo and Vikas Vitthal Gite. *Renewable resource-based polymeric microencapsulation of natural pesticide and its release study: an alternative green approach*. *The Royal Society of Chemistry*, 2014, 4, 18637-18644 (in Eng.).

Капсулдау кезде фазааралық шектердегі микро- және нанобөлшектер

С.Б.Айдарова¹, А.Б.Тлеуова^{1,2}, А.А.Шарипова^{1,2}, Н.Е.Бектурганова¹, Д.О.Григорьев², Р.Миллер²

¹Казахский национальный технический университет имени К.И.Сатпаева, Алматы, Казахстан

²Макс-Планк институт коллоидов и межфазных поверхностей, Потсдам, Германия

Тірек сөздер. Пикеринг эмульсиялар, наноэмульсиялар, микрокапсулдау, эмульгирлеу, субмикрокапсулалар, нанокапсулалар

Абстракт. Мақала қатты заттармен тұрақтандыру арқылы қалыптасқан эмульсияларды сипаттайды. Мақаланың бірінші жартысында интерфейс сұйық / сұйық бөлшектердің мінез-құлық физика-химиялық негіздерін сипаттайды, мақаланың екінші бөлігінде беттік-белсенді заттармен олардың ұқсастығын, әр түрлі салаларда микрокапсулдаудың қолдану мысалдары, сондай-ақ микрокапсулдаудың ең көп таралған, қазіргі заманғы әдістерін ұсынады.

Поступила 02.07.2015 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 412 (2015), 83 – 89

UDC: 662.74:552

LIQUID PRODUCTS HYDROPROCESSING TAR

Zh.K. Kairbekov, N.T. Smagulova, A. Esengeldieva

E-mail: nazym2011@inbox.ru

Al-Farabi University, Almaty, Kazakhstan

Research Institute of New Chemical Technologies and Materials, Almaty, Kazakhstan

Key words: coke tar, motor fuel, suspended catalyst, slate, gasoline fraction

Abstract. The ways of processing the primary catalytic coke the resin obtained from Shubarkol coal for production produce liquid products. It was shown the possibility of liquid product from the resin at 400 °C in the presence of a catalytic active substance $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. In have been found that at 400 °C the yield of liquid was 65.2 wt. %, and the yield of gasoline fractions made 14.7 wt. %.

It was shown that in the composition of the obtained gasoline fraction in the presence of 0,05 wt.% of the catalyst active phase the aromatics content has increased from 17,2 wt.% to 37,6 wt.%, and the isoparaffins from 10,14 wt. % to 31,3 wt. %. These changes contributed to the increase octane number of gasoline fractions motor method to 83, according to the research method to 93. It was found that the optimum content of the catalyst $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ for production of liquid fuels from coking resin made 0,05 wt.% and the optimum temperature was 400 °C. A new concept of recycling coking resin consists in preliminary ennobling resin under low pressure (up to 5 MPa) in the presence of Mo based catalyst, followed by production of motor fuels.

At first the primary resin obtained by semi-coking coal Shubarkol field was studied systematically, their physical and chemical properties and the group hydrocarbon composition were defined, the possibility of liquid fuels production was demonstrated.

ГИДРОПЕРЕРАБОТКА КОКСОХИМИЧЕСКОЙ СМОЛЫ

Ж.К. Каирбеков, Н.Т. Смагулова, А. Есенгелдиева

E-mail: nazym2011@inbox.ru

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

¹Научно-исследовательский институт Новых химических технологий и материалов, Казахстан, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: коксохимическая смола, моторное топливо, суспензированный катализатор, сланец, бензиновая фракция

Аннотация. Предложены пути каталитической переработки первичной коксохимической смолы, полученной из Шубаркольского угля для получения жидких продуктов. Показана, возможность получения жидких продуктов из смолы при температуре 400°C в присутствие каталитического активного вещества $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что при температуре 400°C выход жидких продуктов составляет 65,2 мас. %, а выход бензиновых фракции 14,7 мас. %.

Показано в составе бензиновой фракции полученной в присутствии 0,05 мас.% каталитической активной фазы содержание ароматических углеводородов увеличилось от 17,2 мас.% до 37,6 мас.%, а содержание изопарафинов от 10,14 мас. % до 31,3 мас. %. Эти изменения способствовали увеличению октановых чисел бензиновых фракции по моторному методу до 83, по исследовательскому методу до 93. Установлено, что оптимальным содержанием катализатора $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ для получения жидкого топлива из коксохимической смолы 0,05 масс.% и оптимальной температурой является 400°C. Разработана новая концепция переработки коксохимической смолы заключающаяся в предварительном

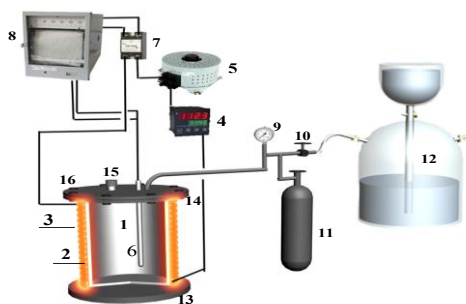
облагораживания смолы под невысоким давлением (до 5 МПа) в присутствии Mo – содержащего катализатора с последующим получением моторных топлив.

Впервые систематически исследована первичная смола, полученная путем полукоксования каменного угля Шубаркольского месторождения, определены их физико-химические показатели, групповой углеводородный состав и показана возможность получения жидкого топлива.

Кіріспе. Гидрогенизация процесі барысында көмірлі заттардың радикалды фрагменттерін сутекпен тұрақтандыру арқылы төмен молекулалы сұйық өнімдер алу катализатордың эффективтілігіне тәуелді. Сондықтанда мұнайға баламалы шикізаттарды каталитикалық гидрогендеу процесіне активті катализатор таңдау маңызды болып табылады. Сұйық фазалы гидрогендеу процесін қарқындатуда гетерогенді катализаторлар қолданылады. Атап айтқанда, молибден құрамды катализаторлар көмірді сұйылту процесін төмен қысымда және аз катализатор шығымында жүргізуге мүмкіндік береді. Бұл катализаторларды қолданудағы ерекшелік, олардың процесс соңында қайта регенерациялануында. Катализатордың регенерациялануы нәтижесінде процеске жіберілетін катализатор мөлшері үнемделеді. Осы бағытта, молибден құрамды катализаторлар қатысында шайырды гидрогендеуде төмен температурада реакциялық қабілетті қосылыстарды активті тұрақтандыру арқылы сұйық отындар алуда Ресей ғалымдарының жұмыстары қарқынды жүргізілуде [1-4].

Эксперименттік бөлім

Коксохимиялық шайырды гидрогендеу қондырғысы 1 – суретте берілген. Қондырғының негізгі бөлігі – көлемі 0,25 дм³ таттанбайтын болаттан жасалған «үйрек» металл реакторы (1). Реакторды қыздыру ауыспалы тоқты қыздырғыш (3) арқылы жүзеге асырылды. Тоқ күші амперметр (4) және трансформатор (5) арқылы реттелді. Реактордың ішіндегі температура хромель-копель термопарасы (6) және КСП-4 қондырғысымен бақыланды. КСП-4 шкаласы су қайнау температурасы (73), қалайы (41), қорғасын (154) және мырыш (200) балку температуралары арқылы калибрленді. Гидрогендеу процесінде қысым тудыру үшін балондағы техникалық аргон (немесе сутек) қолданылды. Жүйедегі қысымның ауытқуы манометр (9) арқылы бақыланды.



1 - реактор; 2 - салма-стакан; 3 - қыздырғыш; 4 - амперметр; 5 - кернеу регуляторы; 6 - термопара (хромель - копель); 7 - реле; 8 - КСП-4; 9 - манометр; 10 - жұқа реттеу вентилі; 11 - инертті газ немесе сутек бар балон; 12 - газометр; 13 - араластырғыш қондырғы; 14 - тығыздатқыш қондырғы; 15 - бекіткіш; 16 - тығыздатқыш болттар.

Сурет 1 - Коксохимиялық шайырды гидрогендеуге арналған жоғары қысымдағы қондырғы

Алдын-ала шайыр, катализатор және пастатүзгіш тоттанбайтын болаттан жасалынған стаканға салынып, реакторға орналастырылды, үш рет аргонмен өңделді, 0,4-0,5 МПа қысым жасалынып, герметикалығы тексерілді, содан соң қыздырғыш қондырғы мен КСП-4 қосылды. 150°C жеткенде, режимге өткенге дейін араластырғыш қондырғыны іске қосады. Манометр арқылы температура артуы, сұйылту нәтижесіндегі ұшқыш қосылыстар мен газдар әсерінен қысымның артуы бақыланды. Тәжірибеден кейін реактордың қыздыруын өшіріп, 30-32 дейін суытылды. Қысым айырымы арқылы (P-P_{баст}) пайда болған газ мөлшері анықталды. Газ жұқа реттеу вентилі арқылы қаныққан тұз ерітіндісі толтырылған калибрленген газометрге жиналды. Ары қарай, гидрогенизат

0⁰-320⁰С температура аралығында фракциялар бойынша айдалады. Ал, қалған қатты, кеуекті қалдық реактордың ішінен алынып, таразыда өлшенді.

Зерттеу нәтижелері

Аталалған жұмыстар негізінде Қарағанды облысындағы «Сарыарқа Спецкокс» жауапкершілігі шектеулі серіктестігінде өңделетін Шұбаркөл кен орнының көмірін жартылай кокстеуден алынған біріншілік шайырдан мотор отындарын алу мақсатында зертханалық қондырғыда 5,0 МПа сутек қысымында, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ каталитикалық активті қоспа қатысында шайырды гидрогендеу процесі жүргізілді. Коксохимиялық шайырды гидрогендеудің оптималды жағдайларын анықтау мақсатында процеске температураның және катализатор массасының әсері зерттелінді. Коксохимиялық шайырды супензирленген катализаторлар және сутек доноры қатысында гидрогендеу нәтижелері 1 кестеде берілген. Сутекті тасымалдағыш донор ретінде қайнау температурасы $>320^\circ\text{C}$ Құмкөл мұнайының дистилляттық фракциясы қолданылды.

1 – кесте – Сұйық өнімдер шығымына катализатордың пайыздық мөлшерінің әсері

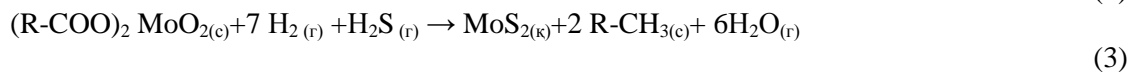
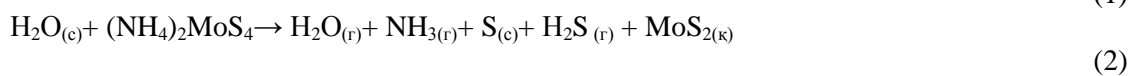
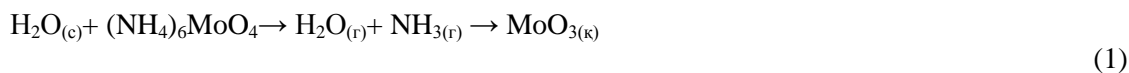
Катализатор	Температура, °С	Сұйық өнімдер шығымы, мас. %			ΣС.ө.	Газ шығымы, мас, %	Қалдық, мас, %	Шығын, мас, %
		180°С дейін	180 – 250°С	250 – 320°С				
Катализаторсыз	400	7,80	15,3	24,0	47,1	7,25	27,0	17,5
0,05 мас. % $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	350	4,25	6,45	23,3	34,0	4,00	44,2	15,8
	400	14,7	18,7	31,7	65,2	10,8	17,5	6,00
	450	10,3	7,60	13,7	31,6	27,0	27,3	13,0
0,1 мас. % $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	350	3,90	5,81	22,32	32,03	4,20	46,68	15,89
	400	10,6	22,0	29,0	60,1	4,60	11,2	23,4
	450	6,29	7,13	11,6	25,0	26,0	33,0	16,0

Кестеден көрінгендей, 400°С температурада катализатор қатысынсыз алынған сұйық өнімдер шығымын 0,05 мас. % $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ қатысында алынған сұйық өнімдер шығымымен салыстырғанда 47,1 мас. % -дан 65,2 мас. % -ға артқан. Катализатор мөлшерін 0,05 мас. % -тен 0,1 мас. % -ға арттырған сайын 400°С температурада жалпы сұйық өнімдер шығымы 65,2 мас. % -дан 60,10 мас. % -ға, ал 450°С температурада 31,60 мас. % -дан 25,02 мас. % -ға төмендеген. Сұйық өнімдер шығымының процесс температурасын арттырған сайын төмендеуін газтәрізді өнімдердің түзілуін арттыратын крекинг процесінің терең жүруімен түсіндіруге болады.

Сонымен, эксперименттік талдау нәтижелері бойынша біріншілік коксохимиялық шайырдан сұйық отындар алуда оптималды катализатор мөлшері 0,05 мас. % $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ және температура 400°С болатындығы анықталды.

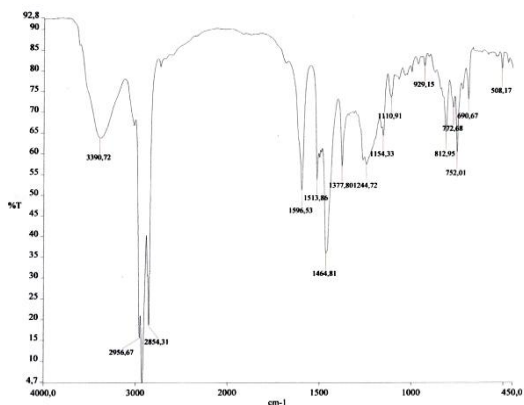
Никельдің, кобальттың және темірдің сульфидтері көмірді гидрогендеуде және көмірдің, мұнайдың ауыр фракцияларын гидрокрекингтеуде кеңінен қолданылады. Біздің жағдайда шикізатты тәжірибе температурасына дейін қыздырғанда қатты бөлшектер газ фазасының компоненттерімен (сутек және күкіртсутек) әрекеттесіп, нәтижесінде катализдік активті фаза молибден сульфиді түзіледі.

Процесс жағдайында жүретін реакциялар:

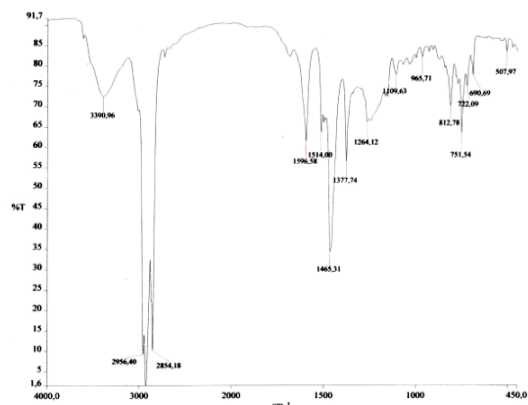


Катализдік гидрогендеу технологиясындағы кемшіліктердің бірі мұнай өңдеу өндірістерінде құны қымбат катализаторларды қолдану болып табылады. Сондықтан мұнай және мұнай өнімдерін, көмірді өңдеу процестерінде қолданылатын дәстүрлі гетерогендік катализаторлардың орынына псевдогомогенді катализаторларды пайдалану көмірсутектік шикізатты мотор отындарына және химиялық өнімдерге өңдеу технологиясының эффективтілігін арттырады [5-9].

Инфрақызыл спектрлік анализ нәтижелерінің көмегімен процесс барысында алынған бензин фракциясының химиялық құрамы зерттелінді. Коксохимиялық шайырдан тікелей айдалған бензин фракциясының және катализатор қасытысында алынған бензин фракциясының инфрақызыл спектрлері 1 суретте көрсетілген.



1 - Катализатор қатысынсыз алынған 180°C -қа дейінгі фракцияның ИҚ-спектрі;



2 – Мо құрамды катализаторы қатысында алынған 180°C -қа дейінгі фракцияның ИҚ-спектрі

Сурет 1 - Бензин фракциясының ИҚ-спектрлері

Біріншілік шайырдан катализатор қатысынсыз алынған бензин фракциясының құрамында 1034,3 cm^{-1} және 113,0 cm^{-1} аймағында (COC) жай эфирлердің, 1230-1160 cm^{-1} аймағында ароматы альдегидтердің, жұтылу жолағы көрінсе, катализатор қатысында алынған бензин фракциясының ерекшелігі ароматты көмірсутектердің ішінен 1464,81 cm^{-1} аймағында ассимметриялы деформациялық тербелістері тән алкилбензол туындыларының, 1377,4 cm^{-1} аймағында симметриялы деформациялық ауытқулар тән $-\text{CH}_2$ метилденген бензол туындыларының, сонымен қатар 1596,53 cm^{-1} , 1513,86 cm^{-1} аймақтарында $-\text{CH}$ ароматты топтардың интенсивті жұтылу жолақтары байқалады. Сондай-ақ 812,95 cm^{-1} аймағында деформациялық тербелістері тән 1,2,4 үш орын алмастырған бензол туындыларының, 772,0 cm^{-1} , 752,01 cm^{-1} аймақтарында 1,3 екі орын алмасқан бензол туындыларының интенсивтілігі орташа жұтылу жолақтары анықталды.

Сонымен біріншілік шайырдан $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ катализаторы қатысында алынған бензин фракциясының құрамында ароматты көмірсутектердің және оттегі құрамды қосылыстардың мөлшері төмендегенімен мотор отынына қойылатын талаптарды қанағаттандырмайды. Сол себептен шайырдан алынған сұйық өнімдерді тікелей мотор отыны ретінде қолдануға болмайды. Сондықтан шайыр дистилляттары одан әрі химиялық өңдеуді қажет етеді [10-13].

Алынған өнімдердің топтық көмірсутектік құрамы туралы мәліметтер катализдік гидрогендеу процесінің жүру бағыты туралы қосымша мағлұматтар береді. Суспензияланған Мо құрамды катализаторында гидрогенделген шайыр дистилляттарының топтық көмірсутектік құрамы және физика – химиялық қасиеттері 2 кестеде берілген.

2 – кесте – Шайыр дистилляттарының топтық құрамы және физика-химиялық көрсеткіштері

Көрсеткіштер	Дистилляттық фракциялар		
	80 - 180°C	180 - 250°C	250 - 320°C
Катализатор қатысынсыз алынған бензин фракциясы			
Тығыздық, 20°C, г/см ³	1,01	1,08	1,23
Сыну көрсеткіштері n_d^{20}	1,6558	1,5923	1,6725

Көмірсутектік топтық құрамы, %			
Парафин	55,4	16,02	16,42
Изопарафин	10,14	14,65	13,75
Ароматты	17,2	55,40	47,40
Нафтен	1,4	10,85	11,98
Олефиндер	2,3	3,08	1,443
Күкірт мөлшері, %	0,07	0,09	0,11
Иоттық сан $J_2/100$ отын	43,5	42,35	10,47
0,05 мас. % $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$			
Тығыздық, 20°C, г/см ³	0,90	1,00	1,12
Сыну көрсеткіштері n_d^{20}	1,48	1,43	1,55
Көмірсутектік топтық құрамы, %			
Парафин	10,22	20,94	17,82
Изопарафин	32,3	27,23	25,36
Ароматты	37,6	35,5	40,40
Нафтен	0,68	15,25	16,03
Олефиндер	1,42	1,08	0,388
Күкірт мөлшері, %	0,02	0,08	0,03
Иоттық сан $J_2/100$ отын	42,67	36,57	32,51
80 - 180°C фракция			
Октан саны	Катализатор қатысынсыз	Катализатор қатысында	
Мотор әдісі бойынша	63	83	
Зерттеу әдісі бойынша	67	93	

Кестеде көрсетілгендей, шайыр дисилляттарынан алынған бензин фракциясы көмірсутектердің күрделі қоспасы болып табылады. Катализатор қатысынсыз шайыр дистилляттарының тығыздығы мен сыну көрсеткіштері қайнау температурасы жоғарлаған сайын үлкен мәнге ие. Бұл жоғарғы температурада қайнайтын фракциялардың құрамында ауыр көмірсутектердің болуымен және шайырдың терең өзгерске ұшырамауымен байланысты.

Коксохимиялық шайырды тікелей айдаудан алынған 80-180°C аралығындағы фракциясын 0,05 мас. % $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$ катализаторында алынған дистиллятпен салыстырғанда бензин фракциясында ароматты көмірсутектер 17,2 мас.% -дан 37,6 мас.% -ға, ал изопарафин 10,14 мас.% -дан 32,3 мас.% -ға артқан, ал нафтен 1,4 мас.% -дан 0,68 мас.% -ға, қанықпаған көмірсутектер 2,3 мас.%-дан 1,42 мас.%-ға төмендеген. Бұл өзгерістерді 0,05 мас. % $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$ катализаторында гидрокрекинг, изомеризация, циклизация реакцияларының жүруімен түсіндіруге болады. Бұл өзгерістер 0,05 мас. % $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$ катализаторы қатысында алынған бензин фракциясының құрамы үлкен өзгеріске ұшырағандығын көрсетеді. Бұл өзгерістер, өз кезегінде бензиннің октан санының мотор әдісі бойынша 83-ке, зерттеу әдісі бойынша 93-ке дейін артуына әсер етеді.

Қорытынды. 400°C температурада және 0,05 мас. % $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$ каталитикалық активті қоспа қатысында сұйық өнімдер шығымы 65,2 мас. %. Соның ішінде бензин фракциясы 14,7 мас. % құрайды. 0,05 мас. % Алынған бензин фракциясының құрамындағы ароматты көмірсутектер мөлшері 37,6 мас.%, изопарафин мөлшері 32,3 мас.%.

Сонымен, зерттеулер нәтижесі негізінде біріншілік шайырды 0,05 мас. % $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$ каталитикалық активті қоспа қатысында гидрогендеу арқылы одан сұйық отындарды алу мүмкінділігі көрсетілді.

ӘДЕБИЕТТЕР

[1] Кричко А.А., Озеренко А.А., Форсин С.Б., Зекель Л.А., Шпирт М.Я. и др. Применение псевдогомогенных катализаторов для глубокой переработки нефтяного и коксохимического сырья // Катализ в промышленности. – 2007. – №3. – С.23-32

[2] Зекель Л.А., Краснобаева Н.В., Шпирт М.Я. Переработка углей для получения синтетических топлив // Азербайджанский химический журнал, 1973. – №1. – С.9-12.

[3] Кричко А.А., Юмен М.К., Малолетнев А.С. Химия и переработка топлив // Материалы симпозиума XV Менделеевского съезда. Обнинск, 1995. – С. 77-82.

- [4] Зекель Л.А., Краснобаева Н.В., Шпирт М.Я. Переработка углей для получения синтетических топлив // Азербайджанский химический журнал, 1973. – №1. – С.9-12.
- [5] Гюльмалиев А.М., Гюльмалиева М.М., Малолетнев А.С., Шпирт М.Я. Электронная структура и каталитические свойства сульфидов молибдена в процессе гидрогенизации угля // Химия твердого топлива, 2008. – №4. – С.27-32.
- [6] Малолетнев А.С., Кричко А.А., Гаркуша А.А. Получение синтетического жидкого топлива гидрогенизацией углей. – М.: Недра, 1992. – 129 с.
- [7] Кричко А.А., Озеренко А.А., Форсин С.Б., Зекель Л.А., Малолетнев А.С., и др. Псевдогомогенные катализаторы, синтез и особенности формирования // Катализ в промышленности. – 2007. – №2. – С.30-36
- [8] Зекель Л.А., Краснобаева Н.В., Шпирт М.Я. и др. О регенерации молибденосодержащих катализаторов гидрогенизации угля // Обзоры «Современные проблемы химии и химической промышленности». Москва, 1982. – С.61.
- [9] Зекель Л.А., Краснобаева Н.В., Шпирт М.Я. Переработка углей для получения синтетических топлив // Азербайджанский химический журнал, 1973. – №1. – С.9-12.
- [10] Кричко А.А., Нефедов Б.К., Ландау М.В. Гидрогенизация продуктов ожижения угля на НВС катализаторе // Химия твердого топлива, 1990. – №2. – С.66-69
- [11] Ландау М.В., Кругликов В.Я. Принципы подбора сероустойчивых катализаторов для гидрогенизационных процессов нефтепереработки. – Новосибирск.: Ин-т катализа СОРАН, 1979. – С.108-109.
- [12] Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. – М.: Химия, 1979. – 344 с.
- [13] Смирнов В.К., Ирисов К.Н., Мотов М.В. и др. Новые катализаторы легкого гидрокрекинга вакуумного дистиллята // Химия и технология топлив и масел, 2010. – №2.–С.18-20.

REFERENCES

- [1] Krichko A.A., Ozerenko A.A., Forsin C.B., Zekell L.A., Shpirt M.Ya. idr. Use of pseudo-homogeneous catalysts for deep processing of oil and coke-chemical raw materials. [Primenenie psevdogomogennykh katalizatorov dlya glubokoi pererabotki neftyanogo i koksohimicheskogo cyrua]. Catalysis in the industry, 2007. no.3. P. 23-32.
- [2] Zekel L.A., Krasnobaeva N.V., Shpirt M.Ya. Processing of coals for receiving synthetic fuels. [Pererabotka uglei dlya polucheniya sinteticheskikh topliv]. Azerbaijan chemical magazine, 1973. – no. 1. – P 9-12.
- [3] Krichko A.A., Yumen M.K., Maloletnev A.C. Chemistry and processing of fuels. [Khimiyai pererabotka topliv]. Materials symposium of the XV of Mendeleev congress. Obninsk, 1995. P. 77-82.
- [4] Zekel L.A., Krasnobaeva N.V., Shpirt M.Ya. Processing of coals for receiving synthetic fuels. [Pererabotka uglei dlya polucheniya sinteticheskikh topliv]. Azerbaijan chemical magazine, 1973. – no. 1. – P 9-12.
- [5] Gylmaliev A.M., Gylmalieva M.M., Maloletnev A.C., Shpirt M.Ya. Electronic structure and catalytic properties of sulfides of molybdenum in process of a hydrogenation of coal. [Elektronnaya struktura i kataliticheskie svoistva sulfidov molibdena v protsessе gidrogenizatsii yglya]. Chemistry of firm fuel, 2008. no.7. P. 27-32.
- [6] Maloletnev A.C., Krichko A.A., Garkusha AA Preparation of synthetic liquid fuels by hydrogenation of coal. [polucheniya sinteticheskikh gitkogo topliva gidrogenizatsii yglya] - – M: Nedra, 1979. – 344 p.M .; 1992. - 129 p.
- [7] Krichko A.A., Ozerenko A.A., Forsin C.B., Zekel L.A., Maloletnev A.C. i dr. Pseudo-homogeneous catalysts, synthesis and features of formation. [Psevdogomogennyye katalizatory, sintez i osobennosti formirovaniya]. Catalysis in the industry, 2007. – no. 2. – P. 30-36.
- [8] Зекель Л.А., Краснобаева Н.В., Шпирт М.Я. и др. О регенерации молибденосодержащих катализаторов гидрогенизации угля // Обзоры «Современные проблемы химии и химической промышленности». Москва, 1982. – С.61.
- [9] Zekel L.A., Krasnobaeva N.V., Shpirt M.Ya. Processing of coals for receiving synthetic fuels. [Pererabotka uglei dlya polucheniya sinteticheskikh topliv]. Azerbaijan chemical magazine, 1973. – no. 1. – P 9-12.
- [10] Krichko A.A., Nefedov B.K., Lahdau M.V. Hydrogenation of products of liquefaction of coal on NVS the catalyst. [Gidrogenizatsiya produktov ozhizheniy ugliya na NVS katalizatore]. Chemistry of firm fuel, 1990. – no. 2. – P. 66-69.
- [11] Lahdau M.V., Kругликов V.Ya The principles of selection of seroustoichivy catalysts for hydrogenation processes of oil processing. [Printsipy podvora seroustoichivykh katalizatorov dlya gidrogenizatsionnykh protsessov neftepererabotki]. – Novosibirsk.: Ying t of СОРАН catalysis, 1979. – P. 108-109.
- [12] Sukhanov V.P. Catalytic processes in oil processing. [Kataliticheskie protsessy v neftepererabotke]. – M: Chemistry, 1979. – 344 p.
- [13] Smirnov V.K., Irisov K.N., Motov M.V. I dr. New catalysts of easy hydrocracking of vacuum distillate. [Novyye katalizatory legkogo gidrokrekinga vakuumnogo distillyata]. Chemistry and technology of fuels and oils, 2010. – No. 2. - P. 18-20.

КОКСОХИМИЯЛЫҚ ШАЙЫРДЫ ГИДРОӨНДЕУ

Ж.К. Каирбеков, Н.Т. Смағұлова, А.Есенгелдиева

E-mail: nazym2011@inbox.ru

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

¹Жаңа химиялық технологиялар және материалдар ғылыми-зерттеу институты, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: коксохимиялық шайыр, мотор отындары, суспензияланған катализатор, сланец, бензин фракциясы

Аннотация. Шұбаркөл көмірінен алынған біріншілік коксохимиялық шайырдан сұйық өнімдер алу бағытында оны катализдік өңдеу жолы ұсынылды. 400°C температурада $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ каталитикалық активті қоспа қатысында шайырдан сұйық өнімдерді алу бағыты көрсетілді. Процесс барысында 400°C температурада сұйық өнімдердің шығымы 65,2 мас. %, оның ішінде бензин фракциясы 14,7 мас. % құрайды. 0,05 мас. % каталитикалық активті қоспа қатысында алынған бензин фракциясының құрамындағы ароматты көмірсутектер 17,2 мас.% -дан 37,6 мас.% -ға, ал изопарафин 10,14 мас.% -дан 32,3 мас.% -ға артқан. Бұл өзгерістер, өз кезегінде бензиннің октан санын мотор әдісі бойынша 83-ке, зерттеу әдісі бойынша 93-ке дейін арттырды. Біріншілік коксохимиялық шайырдан сұйық отындар алуға оптималды катализатор мөлшері 0,05 мас. % $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ және температура 400°C болатындығы анықталды. Мо-құрамды катализатор қатысында шайырды төмен қысымда (5 МПа-ға дейін) алдын-ала гидробайытып, одан мотор отындарын алуға негізделген жаңа концепция жасалды.

Алғаш рет Шұбаркөл кен орнының тас көмірін жартылай кокстеуден алынған біріншілік шайырды жүйелі түрде зерттеп, олардың физика-химиялық көрсеткіштері, жеке көмірсутектік құрамы анықталып, одан сұйық отын алуға болатындығы көрсетілді.

Поступила 02.07.2015 г.

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 412 (2015), 90 – 71

UDC 544.46:665.75:662.7

**SYNTHESIS AND APPLICATION OF CARBON SORBENTS FOR
WATER PURIFICATION FROM OIL POLLUTION**

A.Z. Zhaksylyk, K.K. Kudaibergenov, Ye. K. Ongarbayev, Z. A. Mansurov

kenes_85_85@mail.ru

Kazakh National University named after al-farabi, Almaty, Kazakhstan.

Key words: sorbent, oil, oil product, contaminated water, graphite.

Abstract. The capability of application thermally treated sorbents from intercalated graphite and rice husk for water treatment from oil pollutions is shown. Affect of properties and structures of thermally treated sorbents efficiency of oil products removal from natural waters and sewage is described. In the course of this study developed new carbon sorbents from waste processing of agricultural raw materials with high sorption capacity and storage capacity, with a view to eliminating oil spills. The results allow the sorbent as a stationary factory and at the accident site in the state of emergency. Oil sorbent based on carbonized AK having a high sorption capacity with respect to the oil can be recommended for use by tertiary sewage treatment of various enterprises, oil-polluted. Synthesized and tested new carbon - mineral oil sorbent based on carbonized rice husk to spill oil and petroleum products. It was found that the sorbents of rice husk obtained by carbonization at 700 ° C, has a high adsorption capacity for crude oil and petroleum products, buoyant, low water absorption. They are recommended for collecting the spilled oil from the water surface. The influence of sorption parameters (oil film thickness, temperature and density of petroleum products) on the sorption capacity of oil sorbent, which help to increase the sorption capacity with respect to the oil. Among the investigated sorbates are most absorbed heavy oil (13-15 g / d), and industrial oil (10-12 g / d) for KRS700. Analysis of the effect of temperature on the oil absorbing capacity of the sorbent showed that the lower the temperature and higher viscosity of the test, the greater has a sorption capacity of the sorbent.

УДК 544.46:665.75:662.7

**МҰНАЙМЕН ЛАСТАНҒАН СУДЫ ТАЗАЛАУҒА АРНАЛҒАН
КӨМІРТЕКТІ СОРБЕНТТЕРДІ СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ҚОЛДАНУ**

А.З. Жақсылық, К.К. Құдайбергенов, Е.К. Оңғарбаев, З.А. Мансұров

kenes_85_85@mail.ru

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан.

Тірек сөздер: сорбент, мұнай, мұнай өнімдері, ластанған су, графит.

Аннотация. Бұл жұмыста мұнаймен ластанған суды тазалауға термиялық өңделген графит пен күріш қауызы негізіндегі сорбенттерді қолдану мүмкіндігі көрсетілген. Ағынды және табиғи суларды мұнай өнімдерінен тиімді тазалауға термиялық өңделген сорбенттердің құрылысы мен қасиетінің әсері қарастырылды. Жұмыс барысында ауыл шаруашылық шикізат өнімдер қалдығынан сорбциялы қабілеті жоғары, тұтқырлығы қасиеті жақсы, мұнай және мұнай өнімдерінің қалдықтарын жоғары дәрежеде сіңіретін жаңа көміртекті сорбенттер өндіріліп зерттелініп алынды. Зерттеулер негізінде сорбенттер заводта төтенше жағдайлар кезінде жақсы нәтижелер берді. Корбонизациялы мұнайлы сорбенттердің жоғары сорбциялық қабілеті ауыл шаруашылығындағы қалдық суларды тазалауда және мұнай және мұнай өнімдерімен ластанған теңіз бетін тазалауда қабілеті жоғары. Синтезделген және минерал көміртекті мұнайлы сорбенттер мұнай және мұнай өнімдерін тазалауда күріш қауызы таптырмас мүмкіндік. 700С корбонизделініп алынған

күріш қауызы сорбент жоғары адсорбциялы, мұнай және мұнай өнімдерін сіңіру қабілеті, су бетінде қалқуы жоғары және суды сіңіру қабілеті төмен болып келеді. Күріш қауызы сорбенттер теңіз бетіндегі мұнайды тазалауда таптырмас мүмкіндік. Сорбенттің сорбциялық қасиеті (мұнай бетінің қалыңдығы, мұнай өнімінің тығыздығы және температуралары) мұнайсорбенттеріне әсерінің сорбциялы тығыздығы мұнайға қарағанда жоғары болды. Сорбенттер арасында ауыр мұнай (13-15 г/г) және индустриалды май (10-12 г/г) ККҚ700-на әсері қаралды. Анализ нәтижелері бойынша сорбенттің мұнай өнімдері температураларына, яғни төмен температурада және жоғары тұтқыр мұнайларға сорбенттер жақсы нәтиже бере алады.

Мұнайлы су екі топқа бөлінеді: бірінші сулар табиғи сулардан ағып кетуі, яғни қалалық, өндірістік және теңіз порттары т.б; екіншісі: ағынды сулар нәтижесінде мұнайды шығару, сақтау, қайта өңдеу, транспорттау және кез келген транспортты жуу т.б. технологиялық процестер. Мұнай және мұнай өнімдері адам организміне, жануарлар әлеміне, сулы ерітінділер, физикалық, химиялық, биологиялық суларға тигізуі мүмкін.

Таза суға және тұрмыстық шаруашылықтағы мұнай және мұнай өнімдерімен ластанған беттік ағынды суды қайта қолдануға немесе табиғи сулар қалдығын жоюда қатаң талаптар қойылады. Ластанған беттік суларды тазалау және жоюға механикалық және физико-химиялық әдістер қолданылады. Қазіргі таңда мұнай өнімдерінің пленкаларын жоюға перспективті және экологиялық таза мұнайлы сорбенттер қолданылып жатыр.

Ағынды судағы мұнайлы өнімдер жойылып, байланысып және еріген күйде орналасады. Тұну нәтижелерінде ірі дисперсті, еркін мұнай өнімдері жойылады. Ұсақ дисперсті және бір-бірімен байланысты мұнай өнімдерін жоюға флотациялық тазалау, электрокоагуляция және электрофлотация әдістері қолданылады, осы әдістер нәтижесінде суда 20 мг/л мұнай өнімдері қалып қояды. Терең тазалауда дейін ұсақ дисперсті, әсіресе эмульгирленген мұнай өнімдерін фильтрлеу процесінде 10 мг/л-ге дейін жетеді. Сорбциялық тазалауда араласқан ерітінділерді жоюда 0,5-1 мг/л-ге дейін жойылады.

Қазақстандағы Жану проблемалар институтында ауылшаруашылық қалдықтарын термиялық өңдеу негізде композициялық материалдар алу бойынша зерттеулер жүргізілуде. Композициялық материалдардың функционалдық топтар мүмкіншіліктерін ескеріп, олардың судағы мұнай және мұнай өнімдерінен тазалау процесінде қолданылады. Өндірісте күріш қалдығына қатысты негізгі мәселе күріш қауызынан сорбент алу және пайдалану болып отыр.

Сонымен қатар қазіргі таңда табиғи графитті термиялық өңдеп, көбікті сорбенттер алу туралы ғылыми жұмыстар жеткілікті. Бірақ көбікті сорбенттерді алу әдістері бірнеше кезеңді құрайтындықтан соңында шығатын өнімнің бағасы өте қымбат болып келеді. Сондықтан қарапайым және тиімді әдісті ойлап табу қазіргі уақытта маңызды мәселелердің бірі болып отыр.

Бұл жұмыстың негізгі мақсаты термиялық өңдеу арқылы алынған интеркалрленген графит пен күріш қауызынан алынған сорбенттердің мұнайды сіңіру қабілетін және оладың физико-химиялық қасиеттерін зерттеу болып табылады.

Эксперименттік бөлім

Қазақстандағы Қызылорда облысында өндірілетін күріш егінінен алынған күріш қауызы және интеркалрленген графит зерттелді. Термиялық өңделген үлгілер изотермиялық жағдайда қарастырылды. Модифицирленген үлгі айналмалы реактор көмегімен инертті ортада 300-800⁰С температурада қыздарылды және бөлме температурасында кептіргіш шкафта салқындатылды.

Инфрақызыл спектр Nicolet-320 FTIR спектрометрінде түсірілді.

Үлгілердің микроқұрылым және микроанализі беру қуаты 20кВ және 0,003Па қысым болатын СЭМ **Quanta 3D 200i** (АҚШ) приборында зерттелді. Анализ әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-нің нанотехнологиялық лабораториясында жүргізілді. Лайлы ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшеу AP-101 APEL (Жапония) цифрлы фотоэлектрокалориметінде, толқын ұзындығы 540нм өлшенді. Мұнай өнімдерін толығырақ анықтауға су органикалық фазада 5:1 қатынасында гександы экстракциялау арқылы жүргізілді.

Мұнай өнімінің массалық концентрациясы С мг/л келесі формуламен есептелді:

$$C = k \cdot C_k \cdot V_2 / V, \text{ мг/л,}$$

C_к- калибрлеу графигінен табылған мұнай өнімінің концентрациясы, мг/л

V- су пробасының көлемі мл;

V_г- гексан көлемі мл;

K- сұйылту коэффициенті.

Тазалаудың эффективтілігі келесі формуламен есептелінді:

$$\Theta = (C_0 - C_k / C_0) \cdot 100\%,$$

C₀- мұнай өнімін тазалауға дейінгі концентрация, C_k- тазалаудан кейінгі концентрация.

Нәтижелер және оларды талқылау

Адсорбциялық мұнай сыйымдылығы - адсорбенттің максималды мөлшерін сіңіруі немесе эффективті сорбенттердің мұнай ластануын тазалаудың негізгі көрсеткіші. Бағалау әдістемеді келесі әдебиет бойынша жүргізілген. Ол тығыздығы 0,937 г/см³ болатын Қаражанбас мұнайы пайдаланылды.

1-кестеде термиялық өңдеу температурасы жоғарылаған сайын термиялық өңделген графит (ТГ) пен күріш қауызының (ТКҚ) мұнайды сіңіру қасиеті де жоғарылайды. Термиялық өңдеу температурасы 700⁰С болған жағдайда, барынша сіңірілген ауыр мұнай мөлшері ТГ бойынша 32 г/г болса, ТКҚ үшін 17 г/г екені анықталды. Мұнай температурасының жоғарлауымен сорбенттердің сорбциялық қабілеттілігінің жоғарлауы, оның морфологиясының және құрамының өзгеруімен түсіндіріледі.

Сонымен қатар 1 кестеде көрсетілгендей ТКҚ700 (700⁰С термиялық өңделген күріш қауызы) суды сіңіруі ТКҚ300 қарағанда төмен екендігі көрсетілген және бұл оның жоғары температурада гидрофобталуымен түсіндіріледі. Жоғары жүзгіштік ТКҚ700 және ТГ700 байқалған.

Алынған мәліметтер бойынша күріш қауызы мен графиттің сорбциялық сыйымдылығын жоғарлату үшін термиялық өңдеу нәтижесінде гидрофобты қасиет беру қажет.

ТКҚ700 сорбентінің сіңіру қабілетінің уақытқа тәуелділігі 2 кестеде көрсетілген. 2 кестеден көргеніміздей 10-нан 25 мин аралығындағы сіңірілген мұнай мөлшері 10-нан 15 г/г-ға өскен. Оңтайлы уақыт бұл сорбент үшін 25 мин құрайтынын көреміз. Одан басқа сорбенттің сыйымдылығы дизельді отын мен индустриялды май үшін төмен көрсеткіште ие болғанын байқаймыз.

Кесте 1. Мұнайды жинауға арналған сорбенттердің негізгі қасиеттері

Үлгілер	Мұнай сыйымдылығы, г/г	Суды сіңіру, г/г	Жүзгіштік қасиеті, %
Күріш қауызы	2,05	3,21	50
Графит	1,25	1,51	10
ТГ 700	32,02	0,25	98
ТКҚ 300	5,55	1,66	90
ТКҚ700	17,01	0,92	98

Кесте 2. ТКҚ700 сорбентінің сіңіру қабілетінің уақытқа тәуелділігі

Сорбция уақыты, мин	Мөлшері, г			Сіңірілген мөлшері, г		
	Сорбе нт	Мұнай өнімдері	және мұнай	мұнай	ИМ	ДО
10	1,0	20,0		10,6	8,6	6,5
15	1,0	20,0		12,6	9,9	7,3

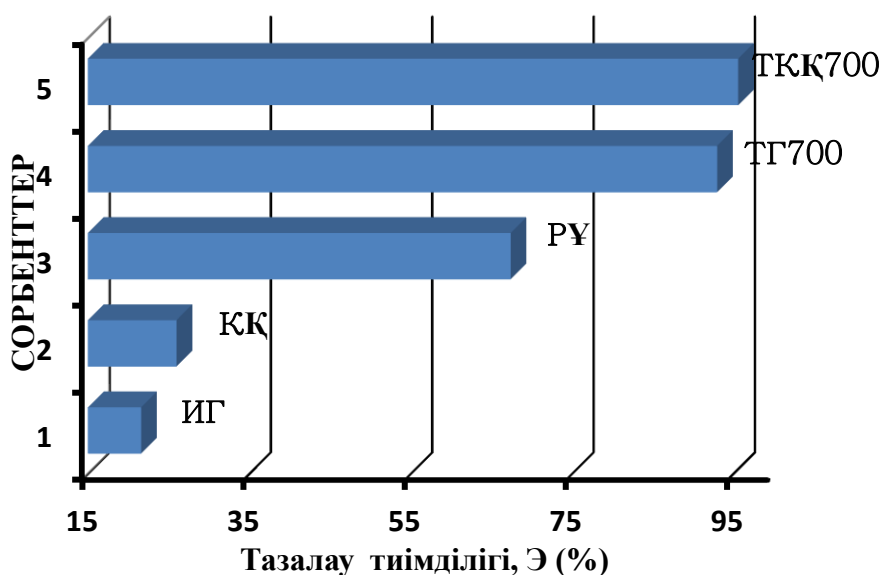
20	1,0	20,0	13,2	12,3	8,4
25	1,0	20,0	15,2	12,6	8,5
30	1,0	20,0	15,3	12,7	8,5
40	1,0	20,0	15,5	12,7	8,6

Термиялық өңделген сорбенттердің мұнай өнімдері динамикалық жағдайда ерітіді қозғалмайтын сорбент қабаттары арқылы сүзіледі.

Әдістемеге сай индустриалды май тығыздығы (ИМ) 0,818 г/л болатын эмульсиялы мұнай өнімдері дайындалады. Тазалауға дейін эмульгирленген мұнай өнімдерінің ерітіндісі 50 г/л-ден аспады. Тазалауға дейінгі фильтрленетін колонка диаметрі 15мм, фильтреуші қабат биіктігі 500 мм, фильтрация жылдамдығы 2,5-15 мл/мин болды.

Эмульгирленген мұнай өнімінің зерттелетін сорбентке байланысты өзгерісі 1 суретте көрсетілген. Алынған нәтижелер бойынша максималды сорбциясы эмульгирленген мұнай өнімінің ТКҚ700 (Э=95,6%) және ТГ700 (Э=93%). Эмульгирленген мұнай өнімінің эффективтілігі резина үлгісімен салыстырғанда төмен болады.

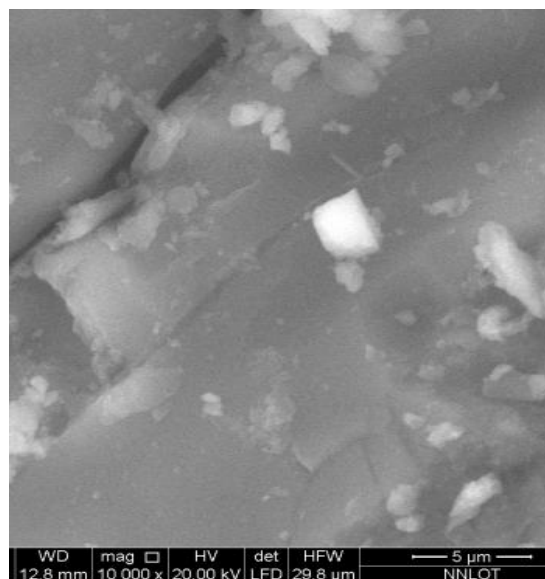
Зерттелген нәтижелер бойынша, ТКҚ және ТГ сорбент ретінде ағынды судан эмульгирленген мұнай өнімін тазалауға болатындығын көрсетті.



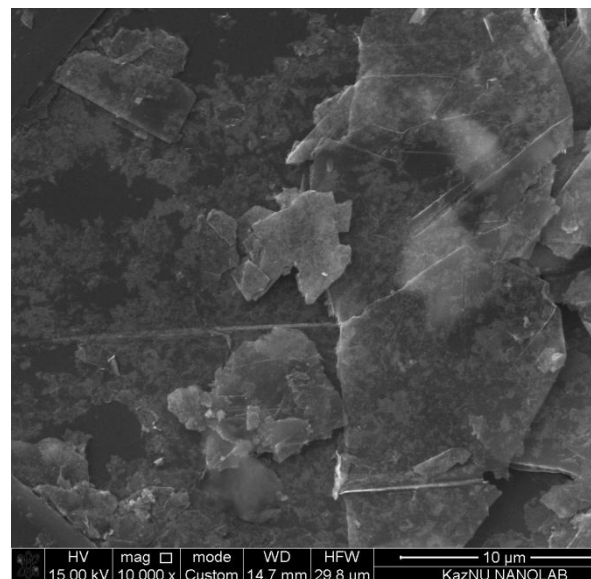
Сурет 1. Мұнаймен ластанған суды тазалауға арналған сорбенттердің тиімділігін салыстыру
ТКҚ700 (700⁰С термиялық өңделген күріш қауызы), ТГ (700⁰С термиялық өңделген графит), РҰ (резина ұнтағы),
КҚ (күріш қауызы), ИГ (интеркалирленген графит)

Электронды микроскопиялық зерттеулер термоөңдеу кезінде үлгілердің құрамы мен құрылымы өзгеретіндігі 3 суретте көрсетілген.

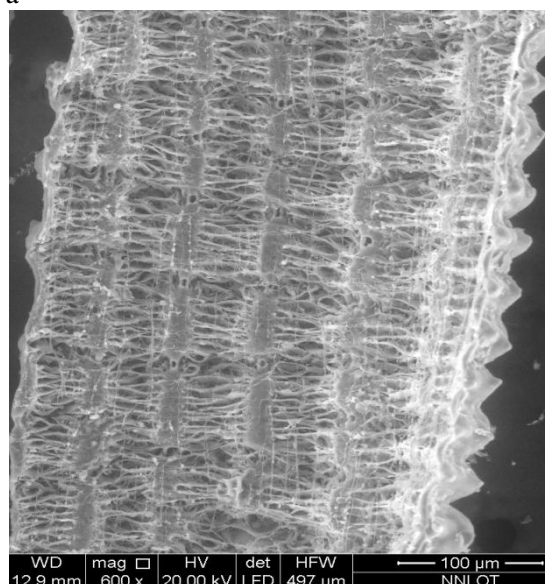
Сурет 2 күріш қауызы мен графиттің термоөңдеуге дейінгі (а, б) және (в, г) кейінгі микросуреттері берілген. Бұл жерден термоөңдеуге дейінгі күріш қауызының бетінде әртүрлі формадағы кремний оксидін көреміз (Сурет 2а). Сонымен қатар термоөңдеуден кейін сорбенттерде макрокеуектер мен торлардың пайда болғанын көреміз, бұл өз кезегінде үлгілердің мұнайды сіңіру қасиетіне оң ықпалын тигізеді.



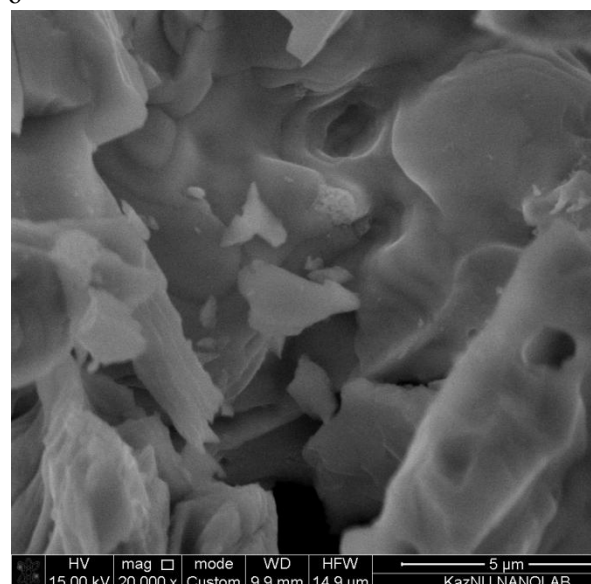
а



б



в



г

Сурет 2. Графит пен күріш қаузынның термоөңдеуге дейінгі және өңдеуден кейінгі СЭМ суреттері
а – күріш қауызы, б – графит, в – термиялық өңдеуден кейінгі күріш қауызы, г - термиялық өңдеуден кейінгі графит

Зерттеулер нәтижесі бойынша термиялық өңдеу әдісімен алынған күріш қауызы мен графит негізіндегі сорбенттердің мұнай және мұнай өнімдерді сіңіру қасиеті мен жүзгіштігі жоғары болатындығы анықталды. Бұл судың бетіне төгілген мұнайды жинауға және ағынды суларды тазалауға болатындығын көрсетеді.

ӘДЕБИЕТТЕР

- [1] Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты. – М.: Ижевск, Институт компьютерных исследований, 2003. – 268 с.
- [2] Рябчиков В.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. – М.: ДеЛипринт, 2004. – 300 с.
- [3] Роев Г.А., Юфин В.А. Очистка сточных вод и вторичное использование нефтепродуктов. – М.: Недра, 1987. – 224 с.
- [4] Швецов В.Н., Морозова К.М., Нечаев И.А., Пушников М.Ю. Современные технологии биологической очистки нефтесодержащих сточных вод // Микробиология. – 1999. – №1. – С. 9-12.

- [5] Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Шкорина Е.Д., Василюк Н.С. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи // Российский химический журнал. – 2004. – №3. – С. 116–124.
- [6] Кузнецов Б.Н. Катализ химических превращений угля и биомассы. – Новосибирск: Наука, 1990. – С.130.
- [7] Кудайбергенов К.К., Онгарбаев Е.К., Мансуров З.А. Углеродные сорбенты для ликвидации аварийных разливов нефти // Материалы VI Международного симпозиума «Физика и химия углеродных материалов / Наноинженерия». – Алматы: 2010. – С. 119-122.
- [8] Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Удаление нефтепродуктов с водной поверхности и грунта. – М.: Ижевск, Институт компьютерных исследований, 2006. – 528 с.
- [9] Духанин В.П., Плаченев Т.Г., Гранкоф С.Л., Кузнецов Л.Н. // Сорбционные свойства и пористая структура активированных углей, полученных путем термоокисления: сб. – Красноярск, 1998. – С. 43-46.
- [10] Федотов Н.Ф., Ивахнюк Г.К., Тетелов В.В. Пористая структура и адсорбционные свойства адсорбентов из неорганических соединений углерода. Получение, структура и свойства сорбентов // Межвузовский сб. науч. тр.– Ленинград, 1980. – С. 21-26.
- [11] Щипко М.Л., Кузнецов Б.Н. Углеродные материалы и их использование // Химия в интересах устойчивого развития.– 1996.– № 4.– С. 439-446.
- [12] Ефремов А.А., Кузнецов Б.Н., Кротова И.В. Новые подходы в переработке твердого органического сырья // Химия природных соединений. – 1995.– №6.– С. 20-23.
- [13] Щипко М.Л., Кузнецов Б.Н., Рудковский А.В. Углеродные сорбенты из скорлупы орехов // Химия в интересах устойчивого развития.– 2000.– №8.– С. 645.
- [14] Олонцев В.Ф., Борисова И.А., Сазонова Е.А. Пиролиз скорлупы кокосовых орехов для получения углеродных сорбентов // Химия твердого топлива.– 2011.– № 1.– С. 47-52
- [15] Передерий М.А., Цодиков М.В., Маликов И.Н., Кураков Ю.И. Углеродные сорбенты из отходов утилизации шин // Химия твердого топлива.– 2011.– № 2.– С. 37-44.
- [16] Передерий М.А., Носкова Ю.А., Карасёва М.С., Коновалов П.Н. Новые углеродные сорбенты // Химия твердого топлива.– 2009.– № 6.– С. 36-46
- [17] Жолбаева Г.А. Разработка технологии использования рисовой шелухи в качестве нефтесорбента // <http://www.rusnauka.com/SND/Ecologia>
- [18] Ланина Т.Д. Очистка нефтесодержащих сточных вод: метод. указания для проведения лабор. работ – Ухта: УГТУ, 2009. – С. 35.
- [19] Рашкес Я.В. Об основах применения ИК спектроскопии в органической химии.– Ташкент, 1963.– С. 97.
- [20] Хохлова Г.П., Шишлянникова Н.Ю., Патраков Ю.Ф. Возможности получения углеродных сорбентов на основе композиции древесных отходов и смолообразных продуктов углеродной переработки // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – №13. – С. 103-110.
- [21] Галушко Л.Я., Хазипов В.А., Пашенко Л.В., Саранчук В.И. Получение активированных углей из фруктовых косточек // Химия твердого топлива. – 1998. – Т.56, №3. – С. 33-38. 127

REFERENCES

- [1] Kamenshchikov F.A., Bogomolny E.I. Oil sorbents. M.: Izhevsk, 2003. 268 p. (in Russ.).
- [2] Ryabchikov V.E. Modern methods of water for industrial and domestic use. M.: DeLiprint, 2004. 300 p. (in Russ.).
- [3] Roeff G.A., Yufin V.A. Wastewater treatment and re-use of petroleum products. M.: Nedra, 1987. 224 p. (in Russ.).
- [4] Mansurov Z.A. Some Applications of Nanocarbon Materials for Novel Devices, R. Gross et al (eds.), Nonoscale-Devices - Fundamentals, Springer, 2006, 355-368. (in Eng.).
- [5] Sergienko V.I., Zemnukhova L.A., Egorov A.G., Shkorina E.D., Vasylyuk N.S. Renewable sources of chemical raw materials: integrated waste recycling rice and buckwheat, Russian Chemical Journal. 2004. №3. 116–124 p. (in Russ.).
- [6] Seiji K., Yosuke N., Yasuji K., Koichi T. Oil adsorbent produced by the carbonization of rice husks // Waste Management. 2007, 27, 554–561. (in Eng.).
- [7] Kudaibergenov K.K., Ongarbaev E.K., Mansurov Z.A. Carbon sorbents for liquidation of emergency oil spills, Proceedings of the VI International Symposium "Physics and chemistry of carbon materials/Nanoengineering" Almaty: 2010. 119-122 p. (in Russ.).
- [8] Gammoun A.S., Tahiri A., Albizane M., Azzi J., Moros S., Garrigues M. Separation of motor oils, oily wastes and hydrocarbons from contaminated water by sorption on chrome shavings // J. Hazard. Mater. – 2007. – Vol. 145.– P. 148-153.
- [9] Kudaibergenov K., Ongarbayev E., Mansurov Z. Comparison of the Adsorbent Performance between Carbonized Rice Husk and Apricot Stone According to their Structural Differences // 4th KKKU International Engineering Conference (KKU-IENC 2012).– Thailand, 2012. – P. 127. 148
- [10] Rajakovi'c-Ognjanovi'c V., Aleksi'c G., Rajakovi'cLj. Governing factors for motor oil removal from water with different sorption materials // J. Hazard. Mater. – 2008. – Vol. 154.– P. 558-563.
- [11] Hussein M., Amer A.A., El-Maghraby A., Taha N.A. Availability of barley straw application on oil spill cleanup // Int. J. Environ. Sci. Tech. – 2009. – Vol. 6(1). – P. 123-130.
- [12] Mortensen Y., Huang D., Viola J., Belinda X., Rmbo S. Rice husks and oil pollution, Basic Studies in the Natural Sciences, Roskilde University // <http://www.rudar.ruc.dk/bitstream/1800/2281/1/Rice%20husks%20and%20oil%20pollution.pdf>
- [13] Sathasivam K., Mas Haris M. Adsorption Kinetics and Capacity of Fatty Acid-Modified Banana Trunk Fibers for Oil in Water // Water Air Soil Pollut. – 2010. – Vol. 213.– P. 413-423.

- [14] Lim T., Huang X. Evaluation of kapok (Ceibapentandra (L.) Gaertn.) as a natural hollow hydrophobic-oleophilic fibrous sorbent for oil spill cleanup // Chemosphere – 2007. – Vol. 66.– P. 955-963.
- [15] Srinivasan A., Viraraghavan T. Removal of oil by walnut shell media // Bioresour. Tech. –2008. – Vol. 99.– P. 8217-8220.
- [16] Hussein M., Amer A.A., Sawsan I.I. Oil spill sorption using carbonized pith bagasse: trial for practical Application // Int. J. Environ. Sci. Tech. – 2008. – Vol. 5. – P. 233-242.
- [17] Sun X., Sun R., Sun J. Acetylation of Rice Straw with or without Catalysts and Its Characterization as a Natural Sorbent in Oil Spill Cleanup // J. Agric. Food Chem.–2002. – Vol. 50. –P.6428-6433.
- [18] Thompson N.E., Emmanuel G.C., Adagadzu K.J., Yusuf N.B. Sorption studies of crude oil on acetylated rice husks, Scholars Research Library // Arch. Appl. Sci. Res. –2010. – Vol. 2.– P. 142-151.
- [19] Ray F.C., Onuma K., Serge Y. Selected adsorbent materials for oil spill cleanup – a Thermoanalytical study // J. Therm. Anal. Calorim. – 2008. – Vol. 91.– P. 809-816. 158 Cervantes-González E., Rojas-Avelizapa L.I., Cruz-Camarillo R. Feather Waste As Petroleum Sorbent: A Study Of Its Structural Biodegradation //
- [20] Proceedings of the Annual International Conference on Soils, Sediments, Water and Energy.– 2008. – Vol. 13, Art 7. – P. 50-58.

Синтез и применение углеродных сорбентов для очистки воды от нефтяных загрязнений

А.З. Жаксылык, К.К. Кудайбергенов, Е.К. Онгарбаев, З.А. Мансуров
kenes_85_85@mail.ru

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан.

Ключевые слова: сорбент, нефть, нефтепродукты, загрязненная вода, графит.

Аннотация. Показана возможность применения термообработанных сорбентов из интеркалированного графита и рисовой шелухи для очистки вод от нефтяных загрязнений. Рассмотрено влияние свойств и структуры термообработанных сорбентов на эффективность удаления нефтепродуктов из природных и сточных вод. В ходе выполнения настоящего исследования разработаны новые углеродсодержащие сорбенты из отходов переработки сельскохозяйственного сырья, обладающие высокой сорбционной и удерживающей способностью, с целью ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов. Результаты работы позволяют производить сорбент, как в стационарных заводских условиях, так и на месте аварий в режиме чрезвычайных ситуаций. Нефлесорбент на основе карбонизированной АК, обладающий высокой сорбционной способностью по отношению к нефти может быть рекомендован для использования доочистки сточных вод различных предприятий, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. Синтезированы и испытаны новые углерод - минеральные нефлесорбенты на основе карбонизированной рисовой шелухи для ликвидации разлива нефти и нефтепродуктов. Установлено, что сорбенты из рисовой шелухи, полученные путем карбонизации при температуре 700оС, обладают высокими адсорбционной емкостью по нефти и нефтепродуктам, плавучестью, низким водопоглощением. Они рекомендуются для сбора разлитой нефти с поверхности воды. Изучено влияние параметров сорбции (толщины нефтяной пленки, температуры и плотности нефтепродуктов) на сорбционную способность нефлесорбентов, которые способствуют увеличению сорбционной емкости по отношению к нефти. Среди исследованных сорбатов в наибольшей степени поглощается тяжелая нефть (13-15 г/г) и промышленное масло (10–12 г/г) на КРШ700. Анализ влияния температуры нефтепродуктов на способность к поглощению сорбента показал, что чем ниже температура испытания и выше вязкость, тем большей сорбционной способностью обладает сорбент.

Поступила 02.07.2015 г.

МАЗМҰНЫ

<i>Жармагамбетова А.К., Сафаров Р.З., Әуезханова А.С., Сейтқалиева К.С., Дәрменбаева А.С.</i> Жұмсақ жағдайда алкандарды тотықтыруға арналған алюмосиликатқа бекітілген мыс пен марганецтің полимер-ферроцианидті комплекстері.....	5
<i>Ақбаева Д.Н., Сейілханова Г.А., Бектігұлова А.Н., Кенжалина Ж.Ж., Иманғалиева А.Н., Копышев А.М., Полимбетова Г.С., Ыбрайымова Ж.У., Борангазиева А.К.</i> Полиакрилқышқылы және мыс (II) хлориді негізінде каталитикалық жүйе сары фосфордың тотығу реакциясында.....	12
<i>Баешов А.Б., Мырзабеков Б.Ә., Иванов Н.С.</i> Асимметриялы айнымалы токпен поляризацияланған мыс электродының қышқыл ерітінділеріндегі электрохимиялық заңдылықтары.....	18
<i>Набиев А.М., Джанзакова Б., Жұмағазы С.А., Құдайбергенов Н.Ж., Суербаев Х.А.</i> Микротолқынды сәулелендіру жағдайында фенол, п-крезол және п-хлорфенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу.....	24
<i>Дүйсебаева Т.С., Құдайбергенов Н.Ж., Суербаев Х.А.</i> п-Хлорфенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу арқылы 5-хлор-2- гидроксibenзой қышқылын синтездеу.....	31
<i>Жақсылық А.З., Құдайбергенов К.К., Оңғарбаев Е.К., Мансұров З.А.</i> Мұнаймен ластанған суды тазалауға арналған көміртекті сорбенттерді синтездеу және қолдану.....	38
<i>Сағынаев А.Т., Әбілхайыров А.И., Жұмағалиев С.Ж.</i> Кейбір N,N-диалкил-2-тиофенилацетамидтердің масс-спектрлері және фрагментация ерекшеліктері.....	44
<i>Қасенов Б.Қ., Қасенова Ш.Б., Сағынтаева Ж.И., Сейсенова А.А., Қуанышбеков Е.Е.</i> LaLi ₂ ZnMnO ₅ цинкат-манганитінің жылу сыйымдылығын калориметрлік тұрғыдан зерттеу.....	51
<i>Қасенов Б.Қ., Сағынтаева Ж.И., Ермагамбет Б.Т., Қасенова Ш.Б., Сейсенова А.А., Нәбиев М.А., Ордабаева А.Т.</i> Кендірлік және Шұбаркөлкен орындарының сланецтерінің жылу сыйымдылықтары.....	56
<i>Құспанова Б.Қ., Насиров Р., Баймұқашева Ф.Қ.</i> ІА негізгі топ және ІВ қосымша топша элементтерінің парамагниттік касиеттері және оларды пайдалану.....	61
<i>Насиров Р.</i> Жоғарғы оқу орындарының химия мамандығы студенттеріне қосымша топ металдары химиясын оқыту.....	66
<i>Айдарова С.Б., Тлеуова А.Б., Шарипова А.А., Бектурганова Н.Е., Григорьев Д.О., Миллер Р.</i> Капсулдау кезде фазааралық шектердегі микро- және нанобөлшектер.....	72
<i>Каирбеков Ж.К., Смағұлова Н.Т., Есенгелдиева А.</i> Коксохимиялық шайырды гидроөңдеу.....	83
<i>Жақсылық А.З., Құдайбергенов К.К., Оңғарбаев Е.К., Мансұров З.А.</i> Мұнаймен ластанған суды тазалауға арналған көміртекті сорбенттерді синтездеу және қолдану.....	90

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Жармагамбетова А.К., Сафаров Р.З., Ауезханова А.С., Сейткалиева К.С., Дарменбаева А.С.</i> Иммобилизованные на алюмосиликат полимер-ферроцианидные комплексы меди и марганца для оксигенирования алканов в мягких условиях.....	5
<i>Акбаева Д.Н., Сейлханова Г.А., Бектигулова А.Н., Кенжалина Ж.Ж., Имангалиева А.Н., Копышев А.М., Полимбетова Г.С., Ибраимова Ж.У., Борангазиева А.К.</i> Каталитическая система на основе полиакриловой кислоты и хлорида меди (II) в реакции окисления желтого фосфора.....	12
<i>Баешов А.Б., Мырзабеков Б.Э., Иванов Н.С.</i> Закономерность электрохимического растворения меди при поляризации асимметричным переменным током в кислой среде.....	18
<i>Набиев А.М., Джанзакова Б., Жумагазы С.А., Кудайбергенов Н.Ж., Суербаев Х.А.</i> Карбоксилирование фенола, п-крезола и п-хлорфенола натрийэтилкарбонатом в условиях микроволнового облучения.....	24
<i>Дуйсебаева Т.С., Кудайбергенов Н.Ж., Суербаев Х.А.</i> Синтез 5-хлор-2-гидроксibenзойной кислоты карбоксилированием п-хлорфенола натрийэтилкарбонатом.....	31
<i>Жаксылык А.З., Кудайбергенов К.К., Онгарбаев Е.К., Мансуров З.А.</i> Синтез и применение углеродных сорбентов для очистки воды от нефтяных загрязнений.....	38
<i>Сагинаев А.Т., Абилхайров А.И., Жумагалиев С.Ж.</i> Масс-спектры и особенности фрагментации некоторых N,N-диалкил-2-тиофенилацетамидов.....	44
<i>Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагнтаева Ж.И., Сейсенова А.А., Куанышбеков Е.Е.</i> Калориметрическое исследование теплоемкости цинкато-манганита $LaLi_2ZnMnO_5$	51
<i>Касенов Б.К., Сагнтаева Ж.И., Ермагамбет Б.Т., Касенова Ш.Б., Сейсенова А.А., Набиев М.А., Ордабаева А.Т.</i> Теплоемкость сланцев Кендырлыкского и Шубаркольского месторождений.....	56
<i>Куспанова Б.К., Насиров Р., Баймукашева Г.К.</i> Парамагнитные свойства IA и IB элементов и их применение.....	61
<i>Насиров Р.</i> Преподавание химии металлов студентам дополнительных групп вузов химических специальностей.....	66
<i>Айдарова С.Б., Тлеуова А.Б., Шарипова А.А., Бектурганова Н.Е., Григорьев Д.О., Миллер Р.</i> Микро- и наночастицы на границе раздела фаз при капсулировании.....	72
<i>Каирбеков Ж.К., Смагулова Н.Т., Есенгелдиева А.</i> Гидропереработка коксохимической смолы.....	83
<i>Жаксылык А.З., Кудайбергенов К.К., Онгарбаев Е.К., Мансуров З.А.</i> Синтез и применение углеродных сорбентов для очистки воды от нефтяных загрязнений.....	90

CONTENTS

<i>Zharmagambetova A.K., Safarov R.Z., Auyezkhanova A.S., Seitkaliyeva K.S., Dardenbayeva A.S.</i> Immobilized on silica-alumina polymer-ferrocyanide complexes of copper and manganese for alkanes oxidation under mild conditions.....	5
<i>Akbayeva D.N., Seilkhanova G.A., Bektigulova A.N., Kenzhalina Zh.Zh., Imangaliyeva A.N., Kopyshv A.M., Polimbetova G.S., Ibraimova Zh.U., Borangazyeva A.K.</i> Catalytic system on the basis of polyacrylic acid and copper (II) chloride in reaction of yellow phosphorus oxidation.....	12
<i>Baeshov A.B., Myrzabekov B.E., Ivanov N.S.</i> Regularity of electrochemical dissolution of copper at polarization by asymmetrical alternating current in acidic medium.....	18
<i>Nabiev A.M., Dzhanzakova B., Zhumagazi S.A., Kudaibergenov N.Zh., Suerbaev Kh.A.</i> Carboxylation of phenol, p-cresol and p-chlorinephenol with sodiummethylcarbonate under microwave irradiation.....	24
<i>Duysebaeva T.C., Kudaibergenov N.Zh., Suerbaev Kh.A.</i> Synthesis of 5-chlorine-2-hydroxybenzoic acid by carboxylation of p-chlorinephenol with sodiummethylcarbonate.....	31
<i>Zhaksylyk A.Z., Kudaibergenov K.K., Ongarbayev Ye.K., Mansurov Z.A.</i> Synthesis and application of carbonsorbents for water purification from oil pollution.....	38
<i>Saginayev A.T., Abilkhairov A.I., Zhumagaliev S.Zh.</i> Mass spectrums and features of fragmentation of some N,N-dialkyl-2-tiofenylacemids.....	44
<i>Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Seysenova A.A., Kuanyshbekov E.E.</i> Calorimetric studies of specific heat zincates-manganite $LaLi_2ZnMnO_5$	51
<i>Kassenov B.K., Sagintaeva Zh.I., Ermagambet B.T., Kasenova Sh.B., Seysenova A.A., Nabiyeu M.A., Ordabayev A.T.</i> Heat capacity of shales of Kendyrylyk and Shubarkol deposits.....	56
<i>Kuspanova B.K., Nasirov R., Baimykasheva G.K.</i> Paramagnetic properties of IA and IB elements and their application..	61
<i>Nasirov R.</i> Metals chemistry teaching students of additional group in chemical specialties universities.....	66
<i>Aidarova S., Tleuova A., Sharipova A., Bekturganova N., Grigoriyev D., Miller R.</i> Micro- and nanoparticles at the interfaces during capsulation.....	72
<i>Kairbekov Zh.K., Smagulova N.T., Esengeldieva A.</i> Liquid products hydroprocessing tar.....	83
<i>Zhaksylyk A.Z., Kudaibergenov K.K., Ongarbayev Ye. K., Mansurov Z.A.</i> Synthesis and application of carbon sorbents for water purification from oil pollution.....	90

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

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

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

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

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

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

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

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

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

[www:nauka-nanrk.kz](http://www.nauka-nanrk.kz)

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 03.08.2015.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
6,25 п.л. Тираж 300. Заказ 4.