

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

I ISSN 2224-5286

# Х А Б А Р Л А Р Ы

---

---

## ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

## NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ  
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ  
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES  
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**4 (406)**

**ШІЛДЕ, – ТАМЫЗ 2014 ж.**

**ИЮЛЬ – АВГУСТ 2014 г.**

**JULY – AUGUST 2014**

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

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

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

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

Р е д а к ц и я а л қ а с ы :

ҚР ҰҒА академигі **Е.Е. Ергожин** (бас редактордың орынбасары)  
ҚР ҰҒА-ның академиктері: **С.М. Әдекенов, У.Қ. Бішімбаев, А.М. Ғазалиев, Қ.Ж. Піралиев**;  
химия ғылымдарының докторы, проф. **Ә.Б. Баешов**; химия ғылымдарының докторы **Г.Қ. Бішімбаева**;  
химия ғылымдарының докторы, проф. **М.М. Бүркітбаев**; техника ғылымдарының докторы, проф. **У.Ж. Жүсіпбеков**,  
химия ғылымдарының докторы, проф. **З.А. Мансуров**; техника ғылымдарының докторы, проф. **М.Қ. Наурызбаев**;  
академик **В. Фарзалиев** (Әзірбайжан); академик **К. Туртэ** (Молдова); академик **Д.Х. Халиков** (Тәжікстан), академик  
**С.В. Волков** (Украина); академик **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик **А.А. Манташян** (Армения);  
д.х.н. **Ш.Ж. Жоробекова** (Қырғызстан); химия ғылымдарының кандидаты **А.С. Жұмақанова** (жауапты хатшы)

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

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я :

академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора)  
академики НАН РК: **С.М. Адекенов, В.К. Бишимбаев, А.М. Газалиев, К.Д. Пралиев**;  
доктор химических наук, проф. **А.Б. Баешов**; доктор химических наук **Г.К. Бишимбаева**;  
доктор химических наук, проф. **М.М. Буркитбаев**; доктор технических наук, проф. **У.Ж. Джусипбеков**;  
доктор химических наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор технических наук, проф. **М.К. Наурызбаев**;  
академик **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик **К. Туртэ** (Молдова); академик **Д.Х. Халиков** (Таджикистан),  
академик **С.В. Волков** (Украина); академик **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик **А.А. Манташян** (Армения);  
д.х.н. **Ш.Ж. Жоробекова** (Қырғызстан); кандидат химических наук **А.С. Жумаканова** (ответсекретарь)

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

E d i t o r i a l s t a f f :

academician of the NAS of the RK **E.E. Ergozhin** (deputy editor-in-chief)  
academicians of the NAS of the RK: **S.M. Adekenov, V.K. Bishimbayev, A.M. Gazaliev, K.D. Praliev**;  
doctor of chemical sciences, prof. **A.B. Baeshov**; doctor of chemical sciences **G.K. Bishimbayeva**;  
doctor of chemical sciences, prof. **M.M. Burkitbayev**; doctor of technical sciences, prof. **U.Zh. Zhusipbekov**;  
doctor of chemical sciences, prof. **Z.A. Mansurov**; doctor of technical sciences, prof. **M.K. Naurizbayev**;  
academician **V. Farzaliyev** (Azerbaijan); academician **K. Turte** (Moldova); academician **D. H. Halikov** (Tajikistan);  
academician **S.V. Volkov** (Ukraine); academician **V.E. Agabekov** (Belarus); academician **A.A. Mantashyan** (Armenia);  
д.х.н. **Zh. Zhorobekov Highway** (Kyrgyzstan); candidate of chemical sciences **A.S. Zhumakanova** (secretary)

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

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

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

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 3000 экземпляров

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

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

А д р е с р е д а к ц и и :

050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского,  
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail: [orgcat@nursat.kz](mailto:orgcat@nursat.kz)

*Н. А. ЗАКАРИНА, Л. Д. ВОЛКОВА*

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

## **МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МОНТМОРИЛЛОНИТЫ И КАОЛИНИТЫ В КРЕКИНГЕ МАЗУТА**

*N. A. Zakarina, L. D. Volkova*

### **CRACKING OF BLACK OIL OVER MODIFIED MONTMORILLONITES AND KAOLINITES**

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

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

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

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

**Тірек сөздер:** мазут крекингі, монтмориллониттер, каолиниттер, бензин, жеңіл газойль, бағыналы сазбалшықтар.

Актуальным направлением развития нефтепереработки в Казахстане представляется разработка новых перспективных катализаторов и технологий переработки тяжелых фракций нефти в ценные нефтепродукты (бензин, дизельное топливо, моторные масла и т.д.). В условиях, когда наращивание добычи нефти является все более затруднительным, основным направлением нефтеперерабатывающей промышленности становится переработка тяжелых остатков (мазуты, утяжеленные вакуумные газойли), высоковязкие нефти, природные битумы и уголь [1,2]. Несмотря на многочисленные работы в этой области, до настоящего времени не разработано простых и эффективных технологий, позволяющих использовать остаточные фракции нефти (т.к.п. 360-520<sup>0</sup>С), являющихся трудноперерабатываемым сырьем.

В промышленной практике одним из основных вторичных процессов переработки углеводородного сырья, позволяющих получать высокооктановые бензины и компоненты дизельного топлива, является каталитический крекинг различных видов дистиллятного и остаточного сырья [3]. Катализаторы крекинга подобного сырья должны иметь заданный состав, строение активных центров, соответствующий набор физических (пористость, прочность, насыпной вес, фракционный состав) и эксплуатационных (активность, селективность, стоимость, экологичность) характеристик для обеспечения высокого выхода целевых продуктов.

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

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

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

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

### Экспериментальная часть

Пилларирование монтмориллонитовой глины алюминием осуществляли по стандартной методике гидролизом водного раствора  $AlCl_3$  гидроксидом натрия [7-9] до соотношения  $Al^{3+}/\text{глина}$  2,5 и 7,5 ммоль/г глины. Каолиниты модифицировали гидроксокомплексами Al той же концентрации. Для получения пилларированного материала использовали H-форму глины. Текстульные характеристики синтезированных образцов определяли методами низкотемпературной адсорбции азота на приборе ACUSORB и рентгенофазового анализа на приборе DPH-4\*7 с CoK $\alpha$ -излучением. Каталитическую активность катализаторов крекинга определяли в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора с параметрами, соответствующими ГОСТу 38.01176-79 [10], в крекинге мазута при температуре 450-550 $^{\circ}C$ . Крекингу подвергали мазут марки М-100 ПНХЗ с  $T_{кип} > 500^{\circ}C$ . После крекинга собирали бензиновую фракцию до 205 $^{\circ}C$  и легкую газойлеву фракцию (205-350 $^{\circ}C$ ). Количество образовавшегося кокса определяли гравиметрически. Октановое число бензина измеряли по методике [11].

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

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

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

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

Общепринято считать [12-14] каолинит минералом, имеющим постоянный состав  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$  и стабильное отношение Si:Al. Доказано, однако, что в тонкодисперсных фракциях каолининовых глин сосредоточены примеси MM и других минералов с большой емкостью катионного обмена из-за гетеровалентного изоморфизма в структуре. При изучении Сарымсакского и Ермаковского каолинитов было показано, что в состав глин KE и KS входят MM, кристобалит, мусковит как виде трудноотделимых механических примесей, так и в качестве элементов структуры смешанно – слоистых образований. По особенностям пористой структуры слоистые алюможелезomagниевые силикаты можно разделить на несколько типов, из которых монтмориллонит относится к слоистым силикатам с расширяющейся структурной ячейкой, а каолинит к слоистым силикатам с жесткой структурной ячейкой [14]. Сопоставление особенностей пористой структуры и удельных поверхностей изученных глин методом низкотемпературной адсорбции азота показывает (таблица.2), что удельные поверхности NaMM и KS близки и

составляют 48,2 и 49,1 м<sup>2</sup>/г, а поверхность Ермаковского каолинита почти в 2 раза выше 92,1 м<sup>2</sup>/г. Исходные каолиниты характеризуются широким набором пор с радиусами от 10 до 75-80?, причем большая часть пор-мезопоры. Для исходного ММ радиусы пор составляют 12-60?, а большая их часть (83%) представляет собой мезопоры с размерами 20-60?. Кислотная обработка приводит к росту удельной поверхности NaMM~ в 5 раз, а каолинитов в 1,5-2 раза. При этом область мезопор расширяется до 80?, а их количество растет. Близкая картина наблюдается и в случае HKS. Рентгенофазовым анализом установлена принадлежность исследуемой Павлодарской глины, как и KS и KE к каолинитовым составам Al<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> (ASTM14-164) с основными рефлексами: (7,1; 4,34; 3,85; 3,57?) и α-кварца SiO<sub>2</sub>.

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

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

Таблица 2 – Текстурные характеристики Таганского монтмориллонита, Сарымсакского и Ермаковского каолинитов в исходной и активированной формах

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

### Результаты и их обсуждение

В таблице 3 приведены данные по активности бисцеолитного катализатора Ермаковского каолинита в H-форме (HKE) и его модифицированных гидроксокомплексами алюминия форм Al (5,0)HKE и Al (7,5) HKE в крекинге мазута М-100. Содержание бензина во всех таблицах дано с учетом фракции C<sub>5+</sub>. Сравнение данных таблицы 3 показывает, что максимальные выход бензина (6,3-10%) и суммы светлых продуктов (30,3-41,5%) в интервале температур 450-550<sup>0</sup>С приходится на Al (2,5)HKE-контакт, который превосходит по активности HKE-катализатор. На этом катализаторе наиболее высокий выход светлых продуктов, наблюдается при 500<sup>0</sup>С и составляет 41,5%. В этих условиях конверсия также максимальна 71,7%, а тяжелый остаток переработки мазута составляет 26,9%. т.е.~75% всего мазута крекируется с образованием газообразных углеводородов, бензина и легкого газойля.

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

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

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

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

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

Выход бензина на Al(7,5)↔HKS достигает 15,6% при 500<sup>0</sup>C. Концентрация гидросокомплекса 7,5 ммоль Al<sup>3+</sup>/г глины оказалось оптимальной в крекинге мазута. На эту же концентрацию Al<sup>3+</sup> в гидросокомплексе приходится наибольшее количество светлых продуктов (37,7-38,6%).

Обработка Павлодарского каолинита гидросокомплексом алюминия, (5,0 ммоль Al<sup>3+</sup>/г каолинита) приводит к некоторому к росту удельной поверхности с 10,9 до 13,1 см<sup>3</sup>/г и двукратному увеличению объема пор (от 0,136 до 0,284 см<sup>2</sup>/г), расширению области мезопор (2,0-8,0 нм) по сравнению с немодифицированной H-формой. По данным РФА кристаллическая структура модифицированной глины даже после прокаливания при 550<sup>0</sup>C практически не претерпевает изменений [9]. Возможно, что эффект введения гидроксокатионов алюминия в глину приводит к поверхностной адсорбции гидроксокатионов и последующему дополнительному формированию кислотных поверхностных центров и увеличению активности катализатора.

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

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

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

Выход бензина и светлых продуктов крекинга мазута на модифицированном бесцеолитном контакте Al(5,0)НКП выше, чем на цеолитсодержащем композите НКП+НУ. Так, при 500<sup>0</sup>C выход бензина 10,7%, а легкого газойля 34,1%, а на НКП+НУ 10,1 и 31,0%, соответственно. Дополнительное введение хрома мало влияет на активность композитного цеолитсодержащего катализатора. Небольшой рост выходов бензина (на 2,7%) и легкого газойля (на 3,6%) наблюдается при крекинге мазута на этом катализаторе при 550<sup>0</sup>C.

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

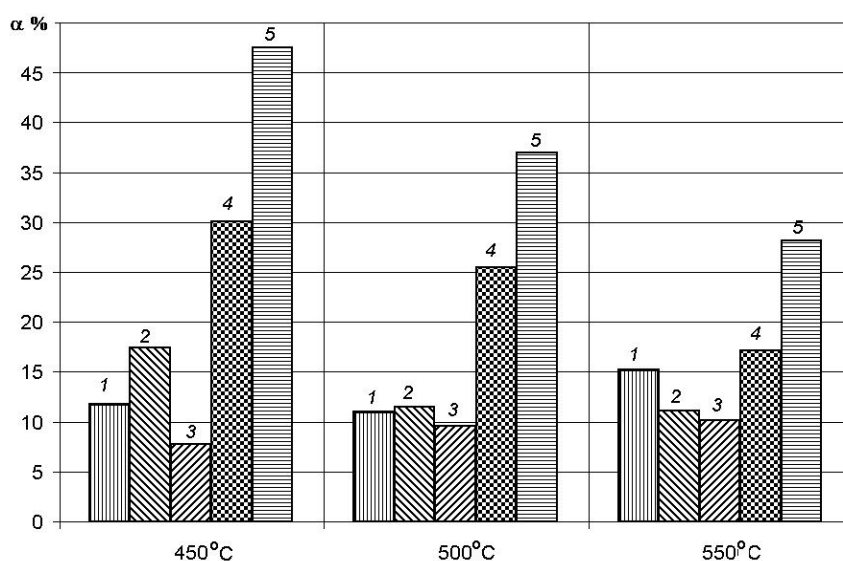


Рисунок 1 – Выход основных продуктов крекинга мазута на Al(5.0)NaHMM при 450, 500 и 550°C. 1 – газ, 2 – бензин, 3 – кокс, 4 – легкий газойль, 5 – сумма светлых продуктов

По сравнению с каолиновыми контактами по выходу бензина и светлых продуктов Al(7,5)NaHMM превосходит каолиновые образцы. Выход бензина при 450°C составляет 17,4%, легкого газойля – 30,1%, а сумма светлых продуктов 47,5%. Как было показано ранее проведенными исследованиями [10], максимальная кислотность-pillарированного алюминием монтмориллонита составляет 407,7 мкмоль NH<sub>3</sub>/г, а у каолиновых глин лишь 138 мкмоль NH<sub>3</sub>/г. По уменьшению выходов светлых продуктов (бензин + легкий газойль) изученные катализаторы располагаются в ряд: Al(5,0)NaHMM (47,5% при 450<sup>0</sup>) > Al(5,0)НКП (44,8% при 500<sup>0</sup>) > Al(2,5)НКЕ (41,5% при 500<sup>0</sup>) > Al(7,5)НКС (38,5% при 450<sup>0</sup>). Интересно сопоставить активности синтезированных нами катализаторов с известными в литературе с использованием глин. Согласно данным [15] на композитном катализаторе из неактивированной Павлодарской глины и 25% Чанканайского активированного клиноптилолита, используемого в качестве цеолитной составляющей контакта, и на 100% активированном клиноптилолите выход бензина из мазута ПНХЗ не превышает 5% даже в присутствии воздуха.

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

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

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Нефедов Б.К. Углубленная переработка нефтяных остатков как стратегическое направление развития нефтеперерабатывающей промышленности России в 2010-2020 гг. // Катализ в промышленности 2010. № 4. С. 39-50.
- 2 Пармон В.Н., Носков А.С. Отечественные катализаторы и новые ресурсосберегающие каталитические процессы в современной России. // Катализ в промышленности. 2001. № 1. С. 6-16.
- 3 Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – М.: Техника, 2001. 384 с.
- 4 Клапцов В.Ф., Нефедов Б.К., Маслова А.А. и др. Влияние содержания цеолита и природы матрицы на свойства катализаторов крекинга // Химия и технология топлив и масел. 1986. № 3. С.3-5.

5 Цисун Е.Л., Коновальщиков О.Д., Савин Е.М. и др. Каолинитовые глины – связующие формованных цеолитсодержащих адсорбентов // *Химия и технология топлив и масел*. 1991. № 2. С.12-13.

6 Доронин В.П., Сорокина Т.П. Научные основы разработки промышленных катализаторов крекинга // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2000. № 11. С. 22-25.

7 Gil A., Yandia L.M. Recent Advances in the synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays // *Catal. Rev. Sci Eng* 2000. V.42. P. 145-212.

8 Figueras F. Pillared Clays as Catalysts. // *Catal. Rev. Sci Eng* 1998. V.30. P. 457-499.

9 Закарина Н.А., Волкова Л.Д., Акурпекова А.К и др. Изомеризация н-гексана на Pt-, Pd- и Ni-катализаторах, нанесенных на столбчатый монтмориллонит. // *Нефтехимия*. 2008. Т. 48. №3. С. 187-193.

10 ОСТ38.01176-79 Катализаторы крекинга шариковые,-1979-01-01. – М.: Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР: Изд-во стандартов. 1979.

11 Колесников С.И., Колесников И.М. // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 1996. № 6. С.30.

12 Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев.: Наукова думка, 1975. 352 с.

13 Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев.: Наукова думка, 1988. 248 с.

14 Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев.: Наукова думка, 1981. 208 с.

15 Заманбекова А.Т., Нургалиев Ж.А., Ибрашева Р.Х., Сулейменов М.А. Оптимизация способа активации катализаторов из природных алюмосиликатов, используемых в крекинге мазута Павлодарского нефтехимического завода. // *Вестник НАН РК*. 2003. № 6. С. 30-36.

16 Hoshimoto K. Toukai N. Non expanding mica incorporating alumina in the interlayer regions: a new preparation technique of fine particles of alumina. // *J Mol. Cat. A. Chemical*, 1999. V.138. P. 56-66.

#### REFERENCES

1 Nefedov B.K. Kataliz v promyshlennosti. **2010**. 4. 39-50.

2 Parmon V.N, Noskov A.S. Kataliz v promyshlennosti. **2001**. 1. 6-16.

3 Kaminskij Je.F, Havkin V.A. Glubokaja pererabotka nefiti: tehnologicheskij i jekologicheskij aspekty. – М.: Tehnika, **2001**. 384.

4 Klapcov V.F, Nefedov B.K, Maslova A.A. i dr. Himija i tehnologija topliv i masel. **1986**. 3-5.

5 Cisun E.L, Konoval'shnikov O.D, Savin E.M, i dr. Himija i tehnologija topliv i masel. **1991**. 2. 12-13.

6 Doronin V.P, Sorokina T.P. Neftepererabotka i neftehimija. **2000**. 11 22-25.

7 Gil A., Yandia L.M. Catal. Rev. Sci Eng **2000**. 42. 145-212.

8 Figueras F. Catal. Rev. Sci Eng **1998**. 30. 457-499.

9 Zakarina N.A, Volkova L.D, Akurpekova A.K i dr. Neftehimija. **2008**. 48. 3. 187-193.

10 ОСТ38.01176-79 Katalizatory krekinga sharikovyje,-1979-01-01.-М.: Ministerstvo neftepererabatyvajushhej i neftehimicheskoy promyshlennosti SSSR: Izd-vo standartov, 1979.

11 Kolesnikov S.I, Kolesnikov I.M. Neftepererabotka i neftehimija. **1996**. 6. 30.

12 Tarasevich Ju.I, Ovcharenko F.D. Adsorbicija na glinistyh mineralah. Kiev: Naukova dumka, **1975**. 352.

13 Tarasevich Ju.I. Stroenie i himija poverhnosti sloistyh silikatov. Kiev.: Naukova dumka, **1988**. 248.

14 Tarasevich Ju.I. Prirodnye sorbenty v processah ochistki vody. Kiev.: Naukova dumka, **1981**. 208.

15 Zamanbekova A.T, Nurgaliev Zh.A, Ibrasheva R.H, Sulejmenov M.A. Vestnik NAN RK. **2003**. 6. 30-36.

16 Hoshimoto K. Toukai N. J Mol. Cat. A. Chemical, **1999**. 138. 56-66.

#### Резюме

*Н. А. Закарина, Л. Д. Волкова*

#### МАЗУТ КРЕКИНГІНДЕ ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН КАОЛИНИТТЕР МЕН МОНТМОРИЛЛОНИТТЕР

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

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

*Поступила*



*Е. М. ТАЖБАЕВ<sup>1</sup>, С. Д. ФАЗЫЛОВ<sup>2</sup>, О. А. НУРКЕНОВ<sup>2</sup>,  
Ж. Б. САТПАЕВА<sup>2</sup>, Т. С. ЖИВОТОВА<sup>2</sup>, А. Т. КАЖМУРАТОВА<sup>1</sup>,  
Т. С. ЖУМАГАЛИЕВА<sup>1</sup>, А. Н. ЖАКУПОВА<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова;

<sup>2</sup>Институт органического синтеза и углехимии РК, г. Караганда)

## ИЗУЧЕНИЕ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ПЛЕНОК С АНТИСЕПТИКОМ МЕТАМИНОМ

*Е. М. Tazhbaev<sup>1</sup>, S. D. Fazylov<sup>2</sup>, O. A. Nurkenov<sup>2</sup>,  
Zh. B. Satpaeva<sup>2</sup>, T. S. Zhivotova<sup>2</sup>, A. T. Kazhmuratova<sup>1</sup>, T. S. Zhumagalieva<sup>1</sup>, E. M. Zhakupova<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Karaganda State University named after EA Buketova;

<sup>2</sup> Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of Kazakhstan, Karaganda)

### STUDY QUALITATIVE CHARACTERISTICS OF EXPERIMENTAL FILM WITH ANTISEPTIC METHAMINE

**Keywords:** polymers, Na-carboxymethylcellulose (CMC), gelatin, polyvinylpyrrolidone, film, water absorption, adhesion, while sacrificing strength.

**Abstract:** The article presents data on the production and research of experimental medicinal films with antiseptic "Methamine" polymer-based. Developed formulation and method of preparation of the new dosage forms tested qualitative characteristics and bioavailability of the drug from the polymer matrix.

**Аннотация.** В статье приведены данные по получению и исследованию экспериментальных лекарственных пленок с антисептиком метамином на полимерной основе. Разработаны рецептура и методика приготовления новых лекарственных форм, испытаны их качественные характеристики и биодоступность лекарственного вещества из полимерной матрицы.

**Ключевые слова:** полимеры, Na-карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), желатин, поливинилпирролидон, пленка, влагопоглощение, адгезия, время потери прочности.

**Тірек сөздер:** полимерлер, Na-карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), желатин, поливинилпирролидон, жабын, ылғал сіңіру, адгезия, беріктікті жоғалту уақыты.

В настоящее время все больший интерес исследователей в области целенаправленной доставки лекарственных препаратов в орган-мишень привлекает их нанокапсулирование полимерами [1-4]. Данная мера позволяет, кроме искомой задачи, также произвести пролонгацию лекарственного препарата, что уменьшает риск побочных эффектов. Благодаря контролируемой подаче лекарств нет резких колебаний их концентраций в организме, следовательно, нет колебаний лечебного эффекта, исключаются передозировка и обусловленные ими побочные эффекты. В качестве полимерных материалов для таких целей используются широко применяемые в медицине биосовместимые и биодеградируемые природные и синтетические полимеры [5-9].

Среди синтетических водорастворимых полимеров, в основном, используются поливинилпирролидон [10], а к водорастворимым производным полимеров природного происхождения относятся эфиры целлюлозы, например, Na-карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), обладающая эмульгирующим, стабилизирующим, загущающим, клеящим, пленкообразующим свойствами и поэтому она играет важную роль в фармацевтической, косметической отраслях промышленности [11]. Следует отметить, что большое количество производных целлюлозы обуславливает многообразие препаратов, получаемых на их основе в виде мазеобразных и пленкообразующих составов,

предназначенных для лечения кожных заболеваний и защиты кожи от неблагоприятных воздействий окружающей среды.

Нами разработаны методика получения и состав экспериментальных лекарственных пленок на основе Na-карбоксиметилцеллюлозы, поливинил-пирролидона и антисептика метамин. Для большей гомогенизации раствора и хорошего проникновения БАВ через биологические мембраны, в данном случае кожу и слизистые оболочки, в состав пленки вводили разрешенный к медицинскому применению органический растворитель диметилсульфоксид. Для повышения паропрпускной способности и пластичности пленки в состав пленочной массы включили также глицерин.

Полученные образцы пленки получались бесцветными и прозрачными. Оценка качества полученных пленок складывается из ряда показателей качества, к ним относятся – внешний вид, прочность, влагопоглощение, адгезия, время потери прочности (ВПП), растворимость и температура сваривания. Качественные характеристики экспериментальных лекарственных пленок представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Состав экспериментальных пленок

Состав №	Загружено, %					
	Полимер		Глицерин	Метамин	Вода	ДМСО
1	Na-КМЦ	14,2	0,8	0,5	78,5	10
2	Na-КМЦ	13,9	0,7	-	74,5	11
3	Желатин	13,5	0,8	0,5	55,5	14
4	Желатин	14,1	0,9	-	52,5	16
5	ПВП	13,2	0,7	0,5	55,5	20
6	ПВП	14,0	0,9	-	56,5	21

Таблица 2 – Качественные характеристики пленок

Состав №	Влагопоглощение, %	Адгезия $\cdot 10^3, \text{H}$	ВПП, с	pH	Температура сваривания, %
1	3000	1223	43	7,0	12
2	1500	416	27	7,0	16
3	2800	78	180	7,1	19
4	2192	600	60	7,1	11
5	420	147	20	7,2	13
6	850	251	5	7,2	12

Влагопоглощение пленок изучали по данным скорости их набухания. Предложенные для испытания пленки имеют высокую степень водопоглощения по сравнению с известными полимерными основами [1, 2]. Значение этого параметра для большинства известных основ не превышает 400%. Полимерные основы с ДМСО и меньшим количеством БАВ подвержены набуханию в большей степени. Меньшая сорбционная емкость полимеров включающих БАВ можно объяснить образованием комплексов «полимер-лекарство». Образование комплекса «полимер – лекарство» может послужить основой для получения ЛФ с пролонгированным действием, и пролонгированным высвобождением биологически активного вещества.

Для длительного и эффективного воздействия на патологический очаг необходимо хорошее сцепление полимерной основы с субстратом. Этот показатель характеризуется величиной адгезии. Из экспериментальных данных, представленных в таблице 2 видно, что сила сцепления

экспериментальных аппликационных форм с поверхностью субстрата увеличивается пропорционально повышению в их составе содержания глицерина. По адгезивным свойствам состав № 1 намного превосходит остальные составы. Экспериментальная пленка № 1 содержит больше пластификатора, воды, и минимальное количество ДМСО, что по-видимому, и определило высокую степень ее адгезии.

Время потери прочности показывает степень и скорость набухания пленки в воде. Таким образом, время потери прочности должно быть минимальным. Из экспериментальных данных, представленных в таблице 2 следует, что для изучаемых нами аппликационных форм этот показатель колеблется в пределах от 5 до 180 минут, что заметно меньше по сравнению с известными пленками.

При изучении ВПП экспериментальных образцов пленок, получаемых методом полива из водного раствора, было показано, что увеличение доли пластификатора и эмульгатора одновременно с улучшением адгезии замедляет влагопоглощение, т.е. улучшает качество пленки.

Одним из важных условий для эффективного применения аппликационных форм, наносимых на открытые раны, является отсутствие их влияния на pH пораженного очага, а в случае гнойных ран – слабая нейтрализация кислой флоры. Предложенные нами основы можно характеризовать как нейтральные, а пленки в зависимости от состава имеют pH 7,0-7,2. Эти факторы положительно характеризуют лекарственную форму, предназначенную для аппликаций на раны, при этом слабощелочная среда, которую создает пленка, будет препятствовать росту некоторых микробов.

Температура сваривания пленок – это визуально наблюдаемый момент сокращения пленки при постоянном увеличении температурного режима. Температура сваривания пленок в пределах от 11 до 19%. По полученным результатам можно сделать вывод, что пленки с метамином соответствуют всем требованиям, предъявляемым к ранозаживляющим пленкам.

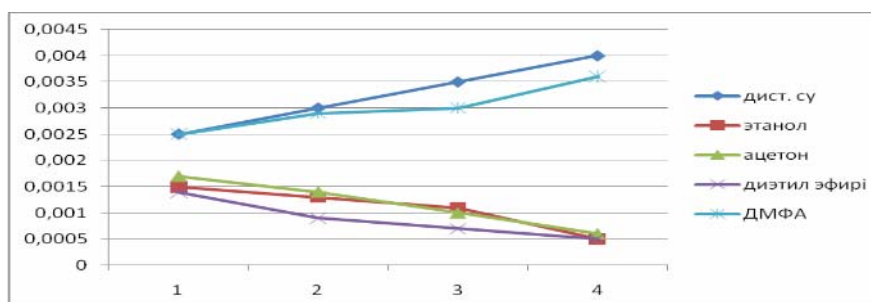
Кроме качественных характеристик пленок, необходимо знать растворимость пленки. Растворимость характеризует физическое состояние пленки в избытке растворителя. Степень растворимости определяется такими физико-химическими характеристиками как набухание, сокращение, частичное растворение, не растворение и так далее. В работе в качестве растворителей использовали: воду очищенную, этиловый спирт (абсолютный), ацетон, диэтиловый эфир, диметилформамид (ДМФА). По статистически обработанным данным была составлена таблица 3, отражающая зависимость физического состояния пленки от растворителя.

Таблица 3 – Зависимость физического состояния пленки от растворителя

Растворитель	Степень растворимости
Вода очищенная	Образование гелеобразной массы
Этиловый спирт	Коллапс
Ацетон	Коллапс
Диэтиловый эфир	Коллапс
ДМФА	Частичное растворение

По результатам эксперимента был построен график, характеризующий зависимость растворимости пленки от времени проведения опыта (рис. 1).

На графике видно, что пленка очень хорошо растворяется в дистиллированной воде, образуя гелеобразную массу. В таких растворителях как ацетон, этиловый спирт, диэтиловый эфир изменений массы не наблюдается, т.е. полимерный гель не растворяется в органических растворителях. Пленки, в составе которой присутствует антисептик метамин, хорошо растворяются в воде, чем другие составы № 2, № 4 и № 6.



По вертикали – растворимость, мкг/мл  
По горизонтали – время, мин

Рисунок 1 – График зависимости растворимости пленки от времени

Функционирование изучаемых пленок определяли кинетикой высвобождения, изучение которой позволяет прогнозировать оптимальный состав пленок, обеспечивающий пролонгированность действия и заданную скорость высвобождения ЛВ в окружающую биологическую среду. Для исследования кинетики высвобождения метамина из полимерных основ применяли кондуктометрический метод.

Кондуктометрический метод измерения проводили на кондуктометре марки CONDUCTIVITY METER (Hungary). Для устранения погрешности измерений, связанной с изменением температуры исследуемых растворов, применяли термостат ИТИ-2/77 (Poland). Критерием количественной оценки высвобождения БАВ являлась величина удельной электропроводности (X), которую измеряли через определенный интервал времени. Ввиду того, что значение удельной электропроводности обладает свойствами аддитивности и складывается из проводимости всех компонентов раствора, изучали кинетику растворения пленок с биологически активным веществом метамином.

Таблица 4 – Данные для построения калибровочного графика высвобождения метамина в воде

№ раствора	Метамин, мкг/мл	Электропроводность, мкСм
1	0,0065	20,6
2	0,0125	22,8
3	0,025	26,5
4	0,050	34
5	0,10	48,6

Процесс высвобождения метамина исследовано на примере состава № 5. При снятии показаний с интервалом времени 72 мин получили следующие данные, описанные в таблице 5. Кинетическая кривая высвобождения метамина из пленки приведена на рисунке 2.

Таблица 5 – Зависимость степени высвобождения от времени экспозиции

№	Время экспозиции, с $10^{-2}$	Степень высвобождения, %
1	0	0
2	18	17,6
3	36	25,3
4	54	29,5
5	72	32,2

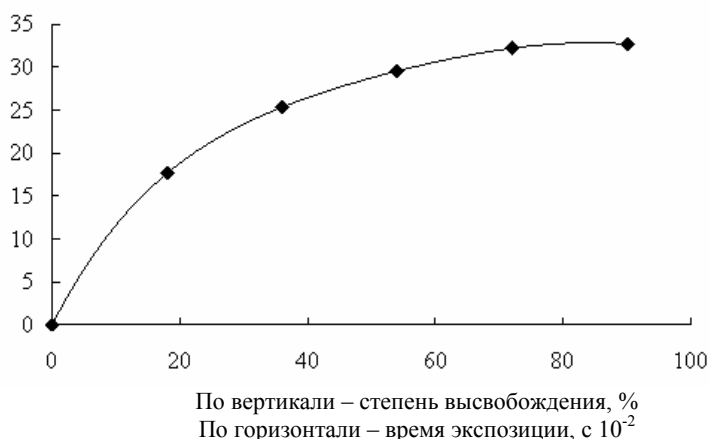


Рисунок 2 – Кинетика высвобождения «Метамина» из пленки № 5 за определенный момент времени

Из графика видно, что зависимость степени высвобождения от времени экспозиции имеет сложный характер. В начальном этапе в течение 5-20 мин высвобождается 17% БАВ. Затем по истечении 20-30 минут наблюдается рост концентрации метамина в модельной среде до 30%. В дальнейший период времени (порядка 36-72 минут) концентрация метамина в поверхностных слоях матрицы-носителя повышается.

Таким образом, предложенный нами способ трансдермальной доставки антисептика метамина обеспечивает непрерывное дозирование на протяжении продолжительного периода времени. Следовательно, можно создать форму с регулируемой подачей биологически активного вещества в орган-мишень, отвечающий требованиям, предъявляемым к готовым мягким лекарственным формам по однородности, дегидратации и реологическим характеристикам.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Жубанов Б.А., Батырбеков Е.О., Исаков Р.М. Полимерные материалы с лечебным действием. Алматы: Комплекс, 2000. 220 с.
- 2 Kurauchi T., Shiga T., Hirose Y., Okada A. *Polymer Gels // Fundamentals and Biomedical Applications* / Ed. By Derossi D., Kajiwara K., Osada Y., Yamauchi A. – New York; London: Plenum Press, 1991. P. 237.
- 3 Багирова В.Л., Демина Н.Б., Кулинченко Н.А. Мазь. Современный взгляд на лекарственную форму // Фармация. 2002. № 2. С. 24-26.
- 4 Филиппова О.Е. «Восприимчивые» гели // Высокомолекулярные соединения. 2000. Т. 42. № 12. С. 2328.
- 5 Семкина О.А. Мазь, гели, линименты и кремы, содержащие фитопрепараты. Обзор // Химико-фармацевтический журнал. 2005. Т. 39. № 7. С. 30-36.
- 6 Платэ Н.А., Васильев А.И. Основные принципы создания лекарственных полимеров и макромолекулярных терапевтических систем. Обзор // Химико-фармацевтический журнал. 2001. Т. 35. № 14. С. 16-30.
- 7 Васильев А.Е., Краснюк И.И., Равикумар С., Тохмачи В.Н. Трансдермальные терапевтические системы доставки лекарственных веществ. Обзор // Химико-фармацевтический журнал. 2001. Т. 35. № 11. С. 29-42.
- 8 Burkeyev M.Zh., Tazhbayev E.M., Kazhmuratova A.T., Sugralina L.M., Zhaparova L.Zh. Hydrogels of Copolymers of Vinyloxyethylamide of Acrylic Acid with Unsaturated Carboxylic Acid // *Polymer Science Ser. B.* 2007. V. 49. № 3-4. P. 257-260.
- 9 Ницова А.И., Алюшина М.Т. Полимеры в фармации. М: Медицина, 1985. 256-265 с.
- 10 Вайнштейн В.А. Исследование полимерных композиций для лекарственных пленок и процессов их получения // Химико-фармацевтический журнал. 1983. № 3. С. 347-350.
- 11 Грецкий В.М. Основы для медицинских мазей. М: Медицина, 1975. 255-257 с.

#### REFERENCES

- 1 Zhubanov B.A., Batyrbekov E.O., Isakov R.M. Polymer materials with medical effect. Almaty: Complex, 2000. 220 (in Russ.).
- 2 Kurauchi T., Shiga T., Hirose Y., Okada A. *Polymer Gels. Fundamentals and Biomedical Applications*: Ed. By Derossi D., Kajiwara K., Osada Y., Yamauchi A. – New York; London: Plenum Press, 1991. 237.
- 3 Bagirova V.L., Demin N.B., Kulichenko N.A. *Pharmacy*, 2002, 2, 24-26 (in Russ.).
- 4 Philippova O.E. *Polymer*, 2000, 42, 2328 (in Russ.).
- 5 Semkina O.A. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2005, 39, 30-36 (in Russ.).
- 6 Plate N.A., Vasiliev A.I. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2001, 35, 16-30 (in Russ.).
- 7 Vasiliev A.E., Krasnyuk I.I., Ravikumar S., Tohmachi V.N. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2001, 35, 29-42 (in Russ.).
- 8 Burkeyev M.Zh., Tazhbayev E.M., Kazhmuratova A.T., Sugralina L.M., Zhaparova L.Zh. *Polymer Science Ser. B.*, 2007, 49, 257-260.
- 9 Nisova A.I., Alyushina M.T. *Polymers in pharmacy*. M: Medicine. 1985. 256-265 (in Russ.).
- 10 Weinstein V.A. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 1983, 3, 347-350 (in Russ.).
- 11 Gretskii V.M. *Basics for medical ointments*. M: Medicine. 1975. 255-257 (in Russ.).

Резюме

Е. М. Тажбаев<sup>1</sup>, С. Д. Фазылов<sup>2</sup>, О. А. Нүркенев<sup>2</sup>,  
Ж. Б. Сатпаев<sup>2</sup>, Т. С. Животова<sup>2</sup>, А. Т. Қажымұратова<sup>1</sup>,  
Т. С. Жұмағалиева<sup>1</sup>, А. Н. Жақыпова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті;  
<sup>2</sup>ҚР Органикалық синтез және көмірхимия институты, қ. Қарағанды

АНТИСЕПТИК МЕТАМИНИ БАР ЭКСПЕРИМЕНТАЛДЫ ЖАБЫНДАРДЫҢ САПАЛЫҚ  
СИПАТТАМАЛАРЫН ЗЕРТТЕУ

Мақалада антисептик метаминнің полимер негізінде эксперименталды жабындарды алу және зерттеу бойынша мәліметтер келтірілген. Жаңа дәрілік үлгілердің рецептурасы мен дайындалу әдістемесі жасалды, олардың сапалық сипаттамалары мен полимерлі матрицадан дәрілік заттың биошығымы зерттелді.

**Тірек сөздер:** полимерлер, Na-карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), желатин, поливинилпирролидон, жабын, ылғал сіңіру, адгезия, беріктікті жоғалту уақыты.

Поступила 2014 г.

УДК 543.51:547.233

С. Ж. ЖУМАГАЛИЕВ, А. Т. САГИНАЕВ, А. И. АБИЛХАЙРОВ,  
Е. Г. ГИЛАЗОВ, А. С. БУКАНОВА, Г. А. ОРАЗОВА

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

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ПРОДУКТОВ ДИМЕТИЛ-, ДИЭТИЛАМИНИРОВАНИЯ  
1-ЭТИНИЛЦИКЛО-ГЕКСЕНА-1  
И 2,2-ДИМЕТИЛ-4-ЭТИНИЛ-Δ<sup>4,5</sup>-ДИГИДРОПИРАНА

S. Zh. Zhumagaliev, A. T. Saginayev, A. I. Abilkhairov, E. G. Gilazhov,  
A. S. Bukanova, G. A. Orazova

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

MASS SPECTRUMS STUDY OF 8 DERIVATIVES DIMETIL-, DIETILAMINIROVANNY 1-  
ETINILTSIKLOGEKSENA-1 AND 2,2-DIMETIL-4-ETINIL-D4,5-DIGIDROPIRANA

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

**Abstract:** Mass spectrums of 8 derivatives dimetil-, dietilaminirovanny 1-etiniltsiklogeksena-1 and 2,2-dimetil-4-etinil-D4,5-digidropirana are analyzed. It is observed that stability of molecular ions to electronic ionization cyclohexenil- and cyclohexyl derivative amines, than digydropiranil- and tetragydropiranil derivative amines. Introduction of metha-crylate brings to destabilization of molecules ion and to emergence of new channels of fragmentation.

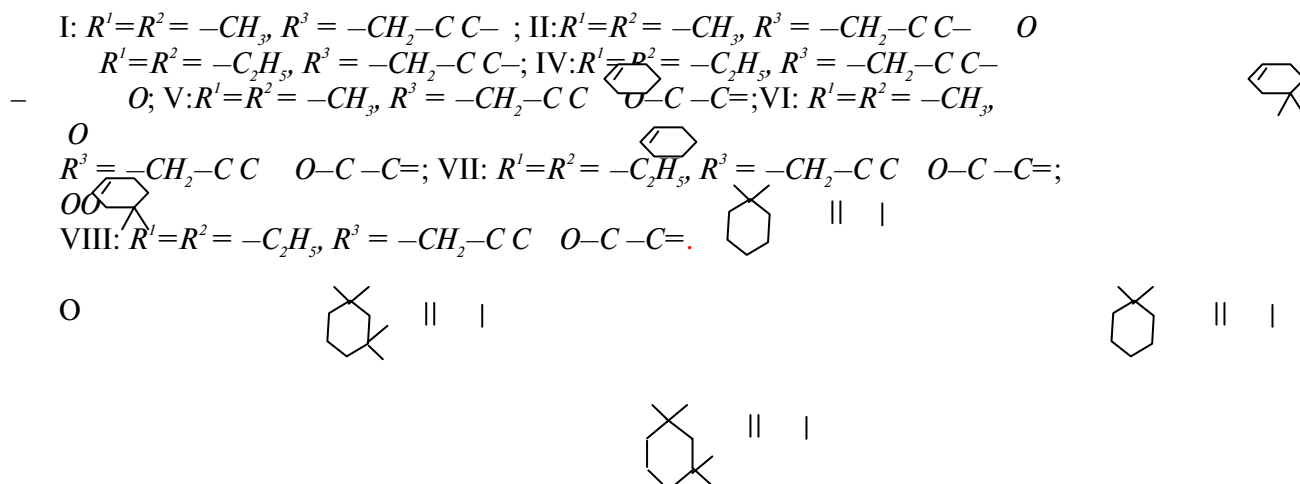
**Аннотация.** Анализ масс-спектров некоторых производных диметил-, диэтиламинов (I-VIII) показали, что стабильность молекулярных ионов (МИ) к электронной ионизации (ЭИ) циклогексенил- и циклогексил содержащие производные амины (I,III,V,VII) выше чем Δ<sup>4,5</sup>-дигидропиранил- и тетрагидропиранил содержащих аминов (II,IV,VI,VIII). Начальное направление фрагментации МИ подчиняется закономерностям распада алкиламинов т.е. α-разрыв по отношению азота с отщеплением водорода (в случае диметиламинов) и метилного радикала (в случае диэтиламинов) с образованием стабильных аммониевых ионов. Введение метакрилата приводит к дестабилизации МИ и появлению новых каналов фрагментации.

**Ключевые слова:** масс-спектр, N-замещенные диметиламины, N-замещенные диэтиламины, аммониевые ионы, элиминирование, фрагментация, электронная ионизация, молекулярный ион.

**Тірек сөздер:** масс-спектр, N-орынбасқан диметиламиндер, N-орынбасқан диэтиламиндер, аммоний иондары, элиминирлену, фрагменттену, электронмен ионизациялау, молекулалық ион.

Многие органические соединения нашли широкое применение в технологии электрохимических покрытий металлами, а также в защите железа от коррозии [1-8]. Ранее, некоторыми из авторов [9,10] было установлено, что некоторые производные диалкиламинов могут быть использованы как ингибиторы коррозии стали в кислой среде и как блескообразователи при блестящем никелировании.

Продолжая исследование в области разработки синтеза и изучения свойств различнозамещенных алкиламинов [9,10], а также рассмотрения масс-спектрометрического поведения для надежной идентификации [11], нами проведена масс-спектрометрическая характеристика некоторых производных диметил- и диэтиламинов:

$$\begin{array}{l} R^1 \\ R^3 - N \\ R^2 \\ \text{I-VIII} \end{array}$$


Полные масс-спектры (МС) электронной ионизации (ЭИ) исследованных N-замещенных диметил- (I,II,V,VI) и диэтиламинов (III,IV,VII,VIII) приведены в таблице 1. Стабильность ( $W_{MI}$ ) молекулярных ионов (МИ) и интенсивность характеристических ионов (фрагментов) от полного ионного тока приведены в таблице 2. Из таблицы 2 видно, что стабильность к ЭИ ( $W_{MI}$ ) изученных аминов (I-VIII) варьируются в пределах 0,7-14,3% и следует отметить, что  $W_{MI}$  аминов содержащие циклогексенил- или циклогексиловые радикалы (I,III,V,VII) выше чем амины содержащие  $\Delta^{4,5}$ -дигидропиранил- или тетрагидропираниловые радикалы (II,IV,VI,VIII).

Таблица 1-Масс-спектры изученных аминов (I-VIII)

№ соед.	Формула	m/z (I отн.,%)
I		163(100), 162(89), 134(44), 121(22), 120(28), 92(33), 91(21), 82(80), 81(39), 79(33), 77(28), 65(28), 58(28), 51(22), 44(28), 43(89), 42(21), 41(61)
II		193(52), 192(8), 178(9), 150(5), 135(22), 120(10), 105(10), 97(100), 82(32), 79(12), 58(28), 46(10), 45(10), 44(30), 43(90), 42(20), 41(10)
III		191(40), 190(9), 177(18), 176(100), 120(5), 119(28), 92(4), 91(14), 58(10), 56(4), 41(4)
IV		221(43), 206(100), 192(6), 149(40), 134(9), 121(14), 105(7), 97(21), 93(9), 91(11), 58(20), 43(54)
V		249(18), 180(9), 164(20), 163(100), 162(15), 148(6), 135(6), 134(11), 120(73), 199(9), 105(15), 94(9), 92(20), 91(20), 86(15), 82(20), 81(9), 80(6), 70(13), 69(35), 67(9), 58(35), 44(53), 43(4), 42(9), 41(32)
VI		279(7), 210(4), 193(37), 178(7), 150(15), 136(12), 135(41), 134(22), 120(11), 108(15), 107(26), 98(11), 97(37), 95(11), 94(18), 93(11), 92(44), 91(55), 86(26), 82(37), 81(15), 79(18), 77(18), 69(67), 65(15), 58(100), 44(44), 43(59), 41(41)
VII		277(11), 262(59), 205(11), 194(9), 192(11), 191(29), 176(20), 120(13), 119(24), 92(8), 91(29), 86(22), 81(8), 79(13), 72(40), 70(9), 69(100), 67(10), 58(19), 42(10), 41(50)
VIII		307(12), 292(58), 238(9), 222(12), 221(56), 206(16), 177(9), 150(7), 149(9), 148(7), 135(14), 134(7), 121(7), 110(7), 107(9), 105(7), 97(12), 93(16), 92(14), 91(46), 86(46), 79(16), 77(18), 72(26), 69(100), 58(42), 59(23), 43(51), 42(58), 41(37)

Основные направление первичной фрагментации изученных аминов (I-IV) подчиняется закономерностям распада МИ алкиламинов [11,12].

Наиболее важным является  $\alpha$ -разрыв (по отношению N), т.е. элиминирование водородного протона из МИ (в случаях I-III) и метильного радикала (в случаях III, IV, VII, VIII), что обусловлено локализацией положительного заряда на азоте (N).

Введение 2-метилпропеноата(метилакрилата)циклогексиниловую или 2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -дигидропираниловую части диметил-, диэтиламинов (I-IV) сильно дестабилизирует МИ полученных аминов (V-VIII), т.к. в масс-спектрах пик МИ незначительные (табл.1) и следовательно их стабильность ( $W_{MI}$ ) к ЭИ низкая (табл.2) и колеблется в пределах 0,7-2,4%.

При этом происходит изменение направления первичной фрагментации МИ аминов (V-VIII) и приводит к появлению новых фрагментных ионов и ион-радикалов (табл. 1,2; схемы 1,2).

Наиболее важным является  $\alpha$ -разрыв (по отношению N), т.е. элиминирование водородного протона из МИ (в случаях I-III) и метильного радикала (в случаях III, IV, VII, VIII), что обусловлено локализацией положительного заряда на азоте (N).

Введение 2-метилпропеноата(метилакрилата)циклогексиниловую или 2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -дигидропираниловую части диметил-, диэтиламинов (I-IV) сильно дестабилизирует МИ полученных аминов (V-VIII), т.к. в масс-спектрах пик МИ незначительные (табл.1) и следовательно их стабильность ( $W_{MI}$ ) к ЭИ низкая (табл.2) и колеблется в пределах 0,7-2,4%.

При этом происходит изменение направления первичной фрагментации МИ аминов (V-VIII) и приводит к появлению новых фрагментных ионов и ион-радикалов (табл. 1,2; схемы 1,2).

Таблица 1 – Масс-спектры изученных аминов (I-VIII)

Таблица 2 – Стабильность МИ к ЭИ  $W_{MI}$  и характеристичные ионы от полного ионного тока ( $\Phi_1$ - $\Phi_7$ ) изученных производных диметил- и диэтиламинов (I-VIII)

№ соед.	$W_{MI}$	$\Phi_1(m/z)$	$\Phi_2(m/z)$	$\Phi_3(m/z)$	$\Phi_4(m/z)$	$\Phi_5(m/z)$	$\Phi_6(m/z)$	$\Phi_7(m/z)$
I	10,0	8,9(162)	4,4(134)	2,8(120)	3,3(92)	2,1(91)	8,0(82)	3,9(81)
II	6,9	1,0(192)	1,2(178)	2,9(135)	13,3(97)	4,3(82)	3,7(58)	12,0(43)
III	14,3	3,2(190)	35,7(176)	10,0(119)	–	5,0(91)	3,6(58)	–
IV	8,3	19,4(206)	7,7(149)	1,7(134)	4,0(97)	2,1(91)	3,9(58)	10,5(43)
V	2,4	1,2(180)	13,3(163)	2,0(162)	9,7(120)	2,6(91)	2,0(86)	4,6(69)
VI	0,7	0,4(210)	3,6(193)	4,0(135)	3,6(97)	5,4(91)	2,5(86)	6,6(69)
VII	1,7	9,1(262)	4,5(191)	3,1(176)	3,7(119)	4,5(91)	3,4(86)	15,5(69)
VIII	1,1	5,3(292)	5,1(221)	1,5(2,6)	0,8(149)	4,2(91)	4,2(86)	9,2(69)

#### Диметил-N-[(циклогексен-1-ил)пропин-2-ил]амин(I).

В масс-спектре пик МИ ( $m/z$  163, табл. 1,2) самый максимальный. Второй по интенсивности пик отвечает иону  $\Phi_1$  ( $m/z$  162, схема 1), который наблюдается при отрыве водорода (H) из метильных радикалов с образованием устойчивого аммониевого иона ( $\Phi_1$  табл.2, схема 1).

Далее этот ион ( $\Phi_1$ ), повидимому выбрасывает молекулы этена ( $H_2C=CH_2$ ) из циклогексениловой части с образованием второго аммониевого иона  $\Phi_2$  (при  $m/z$  134), сохранением положительного заряда на атоме азота (N).

В средней части масс-спектра имеются несколько пиков ионов значительной ( $m/z$ : 121, 120, 92, 91, 81) и большой ( $m/z$  82) интенсивности.

Образование ионов с  $m/z$ : 121, 120 и 92, 91 связаны с отрывами аминных частиц из МИ ( $\Phi_3$ , схема 1;  $m/z$  121, табл. 1), а также из иона  $\Phi_2$  ( $\Phi_4$ ,  $\Phi_5$ , табл. 2схема1).

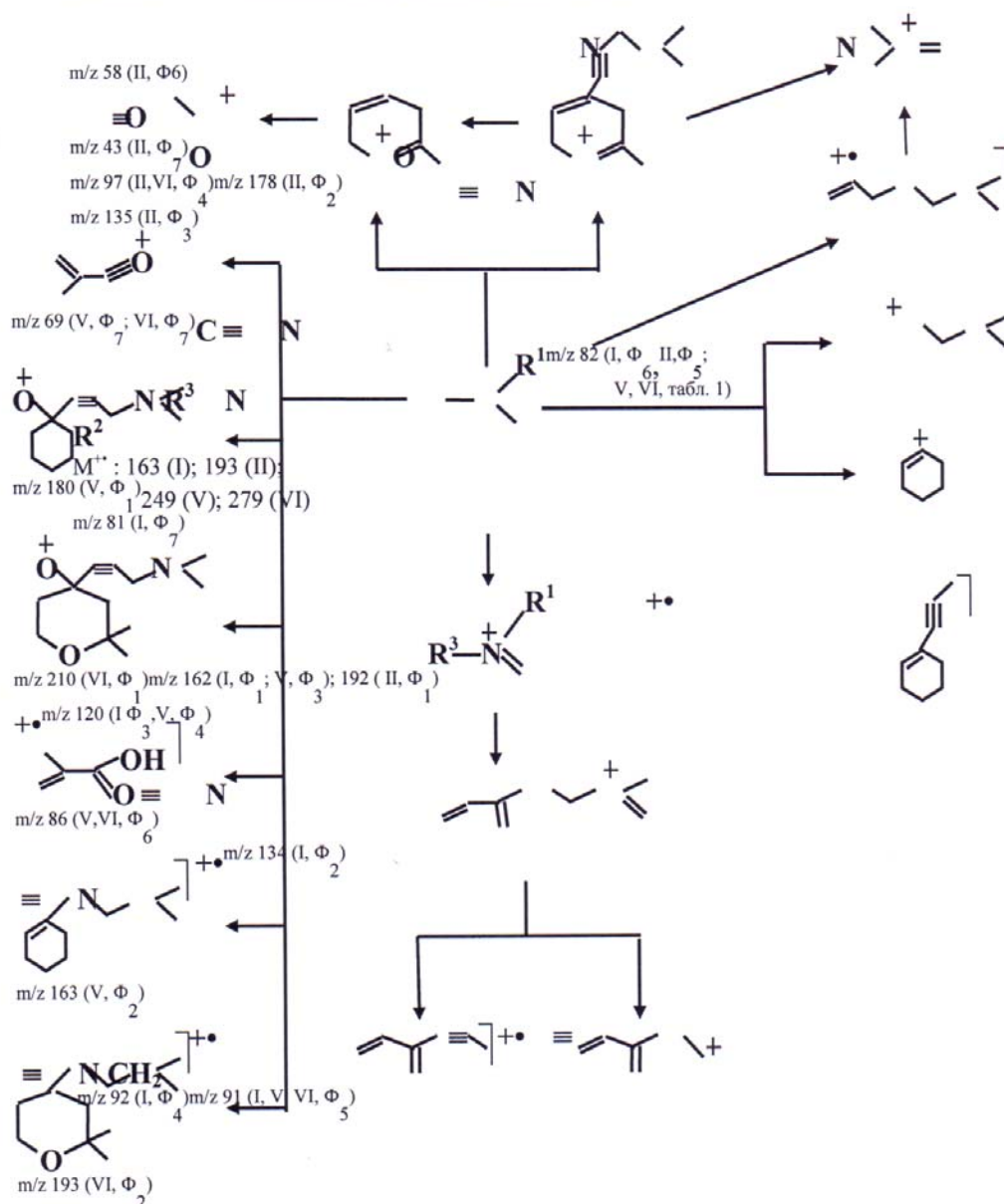
Следует отметить, что вышеупомянутые аминные частицы и небольшие осколочные углеводородные частицы наблюдается в нижней части масс-спектра в виде аммониевых ионов и карбкатионов с  $m/z$ : 44, 43, 42, 41 (табл. 1).

Происхождение ионов  $\Phi_6$  и  $\Phi_7$   $m/z$ : 82, 81 связаны, повидимому с разрывом связи C–C между циклогексенил- и этиниловыми радикалами.

В результате этого разрыва с большой вероятностью образуетсяион  $\Phi_6$  ( $m/z$  82, табл. 1,2; схема 1).  
**Диметил-N-[(2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -дигидропиранил-4)пропин-2-ил]амин(II).**



Схема 1 – Фрагментация аминов (I,II,V,VI)



В отличие от амина (I) выброс водорода (H) из метильных групп в результате  $\alpha$ -разрыва по отношению азота (N) с образованием аммониевого иона  $\Phi_1$  с  $m/z$  192 происходит с очень низкой вероятностью (табл. 1,2). А также в масс-спектре наблюдается небольшой пик иона  $\Phi_2$  ( $m/z$  178, табл. 1,2; схема 1), образование которого обусловлено за счет отрыва метильного радикала из 2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -дигидропираниловой части амина (II).

Далее в МС имеется пик значительной интенсивности, появление которого связано с образованием иона  $\Phi_3$  ( $m/z$  135) в результате распада 2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -дигидропираниловой части амина с элиминированием молекулы диметилкетона (схема 1).

Основным направлением распада МИ является образование иона  $\Phi_4$  с  $m/z$  97, пик которого в МС самый максимальный (табл. 1,2; схема 1). Процесс образования иона  $\Phi_4$ , по-видимому связан сложными перегруппировочными процессами: выброс  $\alpha$ -метила (по отношению O) из 2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -дигидропиранила; перенос электронов из тройной связи и разрыв C-C между двойным и тройным связями с последующей миграцией водорода из метиленовой группы пропириловой части амина (схема 1). А также происхождение иона  $\Phi_4$  подтверждается метастабильным ионом ( $m^*$ ) с  $m/z$  48,7 ( $M^+$  193 $m^*$   $m/z$  97). Кроме этого МС наблюдается метастабильные ионы ( $m^*$ ) с  $m/z$ :

49,8 и 19,1 подтверждающие образование следующих ионов  $\Phi_5, \Phi_7$  из ионов  $\Phi_3, \Phi_4$  соответственно ( $m/z 135^{m*} 82$ ) и ( $m/z 97^{m*} m/z 43$ ). Следует отметить, что аммониевый ион  $\Phi_6$  с  $m/z 58$  наблюдается аналогично амину (I) интенсивностью 28% (табл. 1,2; схема 1).

#### **Диэтил-N-[(циклогексен-1-ил)пропин-2-ил]амин(III).**

В отличие от аминов (I,II) самый максимальный пик в МС отвечает иону  $\Phi_2$  ( $m/z 176$ , табл. 1,2; схема 2) аналогично изученным производным диэтиламина [11].

Образование этого иона  $\Phi_2$  происходит за счет  $\alpha$ -разрыва (по отношению N) метильного радикала из этильных групп. Достоверность процесса подтверждена присутствием в МС метастабильного иона ( $m^*$ ) с  $m/z 162,2$  ( $m/z 191^{m*} m/z 176$ ). Далее в масс-спектре (МС) наблюдаются пики ионов:  $\Phi_3, \Phi_5, \Phi_6$ . Образование ионов  $\Phi_3$  и  $\Phi_5$  связано с последовательным выбросом из МИ  $(C_2H_5)_2N-$  ( $\Phi_3 m/z 119$ ) и молекулы этена ( $\Phi_5, m/z 91$ ). Следует отметить, что аммониевый ион  $\Phi_6$  с  $m/z 58$  наблюдается и в случае диэтиламина и его некоторых производных [11].

#### **Диэтил-N-[(2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -дигидропиранил-4)-пропин-2-ил]амин(IV).**

Основной распад МИ амина (IV) протекает аналогично амину (III) с образованием наиболее интенсивного аммониевого иона  $\Phi_3$  ( $m/z 206$ , табл. 1,2; схема 2), в результате отрыва метильного радикала и локализацией положительного заряда на азоте (N). Образование основного иона  $\Phi_1$  с  $m/z 206$  подтверждено присутствием в МС пика метастабильного иона ( $m^*$ ) с  $m/z 192,1$  ( $M^+ 221^{m*} m/z 206$ ).

Этот ион последовательно теряет аминную частицу ( $-N(C_2H_5)=CH_2$ ), а затем метильного радикала ( $-CH_3$ ) из дигидропираниловой части, превращаясь в ионы  $\Phi_2$  ( $m/z 149$ ) и  $\Phi_3$  ( $m/z 134$ ). Далее в МС IV аналогично II, III имеются пики ионов  $\Phi_4-\Phi_7$  ( $m/z$ ): 97, 91, 58 и 43 (табл. 2, схема 2).

#### **Диметил-N-[1-(2-метилпропеноат)циклогексил-1-пропин-2-ил]амин(V).**

Введение 2-метилпропеноата к амину (I) приводит к появлению новых направлений фрагментации МИ: отщепление радикала 2-метилпропеновой кислоты ( $CH_2=C(CH_3)-C(O)-$ ,  $m/z 69$ ); элиминирование молекулы 2-метилпропеновой кислоты ( $CH_2=C(CH_3)-COOH$ ,  $m/z 86$ ).

Следует особо отметить, что в результате элиминирования метакриловой кислоты образуется ион-радикал амина (I) пик которого в МС самый максимальный ( $\Phi_2$ ,  $m/z 163$ , табл. 1,2; схема 1). Далее фрагментация иона  $\Phi_2$  протекает аналогично распаду МИ амина (I).

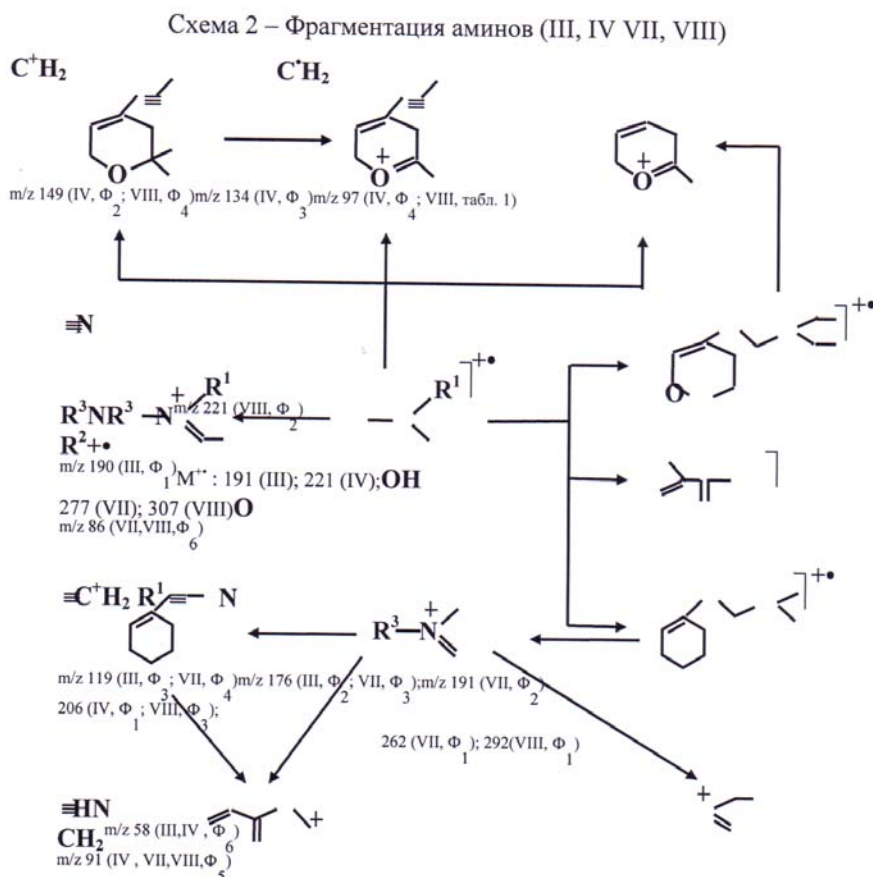
#### **Диметил-N-[4-(2-метилпропеноат)(2,2-диметил)тетрагидропиранил-4-пропин-2-ил]амин(VI).**

Введение метакрилата в молекулу амина (II) сильно снижает стабильность МИ к ЭИ (табл. 2). Первичные реакции распада МИ обусловлены выбросами радикала метакриловой кислоты ( $\Phi_1$ ,  $m/z 210$ ) и молекулы метакриловой кислоты ( $\Phi_2$ ,  $m/z 193$ ) аналогично амину (V), однако в меньшей степени (табл. 1,2; схема 1). Следует отметить, что в МС имеется метастабильный ион ( $m^*=133,5$ ) подтверждающий элиминирование метакриловой кислоты из МИ ( $M^+ 279^{m*} m/z 193$ ). Дальнейшее направление фрагментации катион-радикала  $\Phi_2$  протекает аналогично распаду МИ амина (II). Однако, в области низких массовых чисел аналогично амину (V) наблюдается пики ионов метакриловой кислоты ( $\Phi_6$ ,  $m/z 86$ ) и метакрилоила ( $\Phi_7$ ,  $m/z 69$ ). Следует еще отметить, что самый максимальный пик в МС, повидимому соответствуют аммониевому иону  $CH_2=N^+(CH_3)_2$  и ион-радикалу пропанона ( $[O=C(CH_3)_2]^+$ )  $m/z 58$  (табл. 1).

#### **Диэтил-N-[1-(2-метилпропеноат)циклогексил-1-пропин-2-ил]амин(VII).**

В отличие от диметиламинов (V,VI), основной первичный распад МИ обусловлен выбросом метильного радикала из этильных заместителей за счет  $\alpha$ -разрыва по отношению атома N, аналогично диэтиламинам (III, IV). В результате этого процесса образуется аммониевый ион  $\Phi_1$  ( $m/z 262$ , табл. 1,2; схема 2), пик которого в МС второй по интенсивности. Другое направление фрагментации МИ связано с элиминированием метакриловой кислоты за счет разрыва O – C (у четвертичного атома C циклогексила) с переносом электронов к связи 1C – 2C (циклогексила) и миграцией атома H (из 2C) к кислороду. В связи с этими процессами происходит образование катион-радикала ( $\Phi_2$ ) диэтил-N-(циклогексинил-1-пропин-2-ил)амин(III).

Далее этот ион  $\Phi_2$  ( $m/z 191$ , табл. 1,2; схема 2) распадается аналогично амину (III) и наблюдается характеристичные ионы  $\Phi_3, \Phi_4, \Phi_5$  ( $m/z$ : 176, 119, 91). Однако в отличие от амина (III) в области низких массовых чисел в масс-спектре имеются пики ионов  $\Phi_6$  ( $m/z 86$ , катион – радикал 2-метилпропеновой кислоты),  $\Phi_7$  ( $m/z 69$ , самый максимальный пик оксония 2-метилпропенола) аналогично амином (V, VI) и иона изопропенила ( $m/z 41$ ,  $CH_3-C^+=CH_2$ , табл.1).



### Диэтил-N-[4-(2-метилпропеноатил)-2,2-диметилтетрагидропиранил-4-пропин-2ил]амин(VIII).

Главное направление фрагментации амина (VIII) связано с отрывом из МИ  $\text{CH}_3$  радикала ( $\Phi_1, m/z$  292). Второй важный путь распада МИ – это элиминирование метакриловой кислоты, который приводит к образованию катион-радикала амина IV ( $\Phi_2, m/z$  221, табл.1,2; схема 2). Далее в МС имеются пики ионов характерные и для аминов (IV, VII).

Таким образом, основные направления фрагментации МИ изученных производных диметил-, диэтиламинов связаны  $\alpha$ -разрывом по отношению атома азота за исключением аминов (V, VI). В случае диметиламинов (I, II) за счет  $\alpha$ -разрыва отщепляется атом водорода, а в случае диэтиламинов (III, IV, VII, VII) – метильный радикал. В результате этих процессов образуются стабильные аммониевые ионы, которые являются диагностическими ионами для проведения надежной идентификации аминов. Для аминов (V, VI) первичные акты распада МИ обусловлены элиминированием радикала  $\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  и молекулы  $\text{HOOC}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ . Стабильность МИ к ЭИ аминов (I, III, V, VII), содержащие циклогексениловые или циклогексиловые радикалы выше, чем аминов (II, IV, VI, VIII), содержащие 2,2-диметил- $\Delta^{4,5}$ -дигидропиранил – или 2,2-диметил-тетрагидропираниловые радикалы. Введение  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{O}$  – сильно дестабилизирует МИ изученных аминов.

### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Досоян М.А., Пальмская И.А., Сахарова Е.В. Технология электрохимических покрытий. Л.: Машиностроение. 1989, 341 с.
- 2 Кудрявцов Н.Т. Электрохимические покрытия металлами. М.: Химия. 1979, 352 с.
- 3 Таран Л.А., Кешнер Т.Д. Получение блестящих никелевых покрытий в присутствии 2-окси-4,6-диметилпиримидина // Журн. прикл. химии, 1983, № 7. С. 1551-1554.
- 4 Авдеев Я.Г., Савиткин Н.И., Атанасян Т.К. Коррозионное и электрохимическое поведение железа в соляной и серной кислотах в присутствии 2-бутин-1,4-диола // Научные труды Московского педагогического гос. университета, Естественные науки. М.: Прометей. 2003. С. 351-356.
- 5 Авдеев Я.Г., Подобаев Н.И. Роль продуктов гидрирования в ингибировании ацетиленовыми соединениями кислотной коррозии железа // Коррозия: материалы, защита. 2004, № 2. С. 24-28.
- 6 Авдеев Я.Г., Подобаев Н.И. Ингибирование ацетиленовыми спиртами катодной реакции на железе в соляной кислоте в присутствии окислителей // Коррозия: материалы, защита. 2004, № 12. С. 25-27.

7 Lendvay-Gyorik G., Meszaros G., Lengyel B., Lendvay G. Electrochemical and quantum chemical studies on the formation of protective films by akynols on iron // Corros. Sci., V.45, № 8. P.1685-1702.

8 Avdeev Ya.G. Classification of acetylene inhibitors of acid corrosion of iron on the basis of protective mechanism // Physical-Chemical Foundations of High Technologies of the XXIst Century: International Conference Dedicated to 60<sup>th</sup> Anniversary of the Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences. Moscow, May 30-June 4, 2005: Abstracts. V. 2. Moscow. Frumkin Inst. Electrochem. Russ. Acad. Sci. 2005. – P. 428.

9 Авторское свидетельство №1817457 СССР, от 11.10.92 г. Диалкиламинопроизводные этинилциклогексена или 2,2-диметил-4-этинил- $\Delta^{4,5}$ -дигидропирана как ингибитора коррозии стали в кислой среде. // Гиладжов Е.Г., Джакияев Г.М., Абилхайров А.И., Годовиков Н.Н.

10 Предпатент 3195 РК. Аминопроизводные 1-метакрилокси-1-пропилциклогексана как блескообразователи при блестящем никелировании. // Абилхайров А.И., Гиладжов Е.Г., Джакияев Г.М. –Опубл. 15.03.1996. – Бюл. № 1, 1996.

11 Жумағалиев С.Ж., Оразова Г.А., Буканова А.С., Сағинаев А.Т. Сравнительный анализ масс-спектров некоторых производных диэтиламина // Известия НАН РК, серия химии и технологии, 2014, № 1. С. 30-38.

12 Заикин В.Г., Варламов А.В., Микая А.И., Простаков Н.С. Основы масс-спектрометрии органических соединений. М.: МАИК «Наука/Интерпериодка». 2001, 286 с.

## REFERENCES

1 Dosoyan M. A., Palmisky I.A., E.V. Tekhnologiya's Sakharov of electrochemical coverings. L. : Mechanical engineering. 1989, 341 p.

2 Kudryavtsov N. T. Electrochemical coverings metals. M: Chemistry. 1979, 352 p.

3 Taran L.A., Keshner T.D. Receiving brilliant nickel coverings in the presence of 2-oxi-4,6-dimethylpyrimidine // Magazine of applied chemistry, 1983, No. 7. P. 1551-1554.

4 Avdeev Ya.G., Savitkin N. I., Atanasyan T.K. Corrosion and electrochemical behavior of iron in hydrochloric and sulfuric acids in the presence of a 2-butin-1,4-diol//Scientific works the Moscow pedagogical state university, Natural sciences. M: Prometheus. 2003. P. 351-356.

5 Avdeev Ya.G., Podobayev N. I. Role of products of hydrogenation in inhibition acetylene connections of acid corrosion of iron//Corrosion: materials, protection. 2004, No. 2. – P. 24-28.

6 Avdeev Ya.G., Podobayev N. I. Inhibition acetylene alcohols of cathodic reaction on iron in hydrochloric acid in the presence of oxidizers//Corrosion: materials, protection. 2004, No. 12. – P. 25-27.

7 Lendvay-Gyorik G., Meszaros G., Lengyel B., Lendvay G. Electrochemical and quantum chemical studies on the formation of protective films by akynols on iron // Corros. Sci., V.45, № 8. P.1685-1702.

8 Avdeev Ya.G. Classification of acetylene inhibitors of acid corrosion of iron on the basis of protective mechanism // Physical-Chemical Foundations of High Technologies of the XXIst Century: International Conference Dedicated to 60<sup>th</sup> Anniversary of the Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences. Moscow, May 30-June 4, 2005: Abstracts. Vol. 2. Moscow. Frumkin Inst. Electrochem. Russ. Acad. Sci. 2005. – P. 428.

9 Patent No. 1817457 of the USSR, of 11.10.92 of Dialkylaminoderivative ethinylcyclohexene or 2,2-dimethyl-4-ethyl- $\Delta^{4,5}$ -dihydropirane as inhibitor of corrosion of steel in the sour environment. // Gilazhov E.G. Dzhakiyaev G. M., Abilkhayrov A.I. Godovikov N. N.

10 Prepatent 3195 RK. Amino derivatives 1-metacriloxi-1-propinylcyclohexane as bliskobrazovatel at brilliant nickel plating. // Abilkhayrov A.I. Gilazhov E.G. Dzhakiyaev G. M. – 15.03.1996. – Bulletin No 1, 1996.

11 Zhmagaliyev S. Zh. Orazova G. A. Bukanova A.S. Saginayev A.T. Comparative analysis of mass spectrums of some derivatives of diethyl amine//News Acad. Sci. RK, chemistry and technology series, 2014, No. 1. – P. 30-38.

12 Zaikin V. G., Varlamov A.V. Mikaya A.I. Prostakov N.S. Bases of mass spectrometry of organic compounds. M: MAIK "Science/Interperiodka". 2001, 286 p.

## Резюме

С. Ж. Жумағалиев, А. Т. Сағинаев, А. И. Әбілхайров,  
Е. Г. Гиладжов, А. С. Буканова, Г. Ә. Оразова

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

### 1-ЭТИНИЛЦИКЛОГЕКСЕН-1 ЖӘНЕ 2,2-ДИМЕТИЛ-4-ЭТИНИЛ- $\Delta^{4,5}$ -ДИГИДРОПИРАНДЫ ДИМЕТИЛ- ЖӘНЕ ДИЭТИЛАМИНДЕУ АРҚЫЛЫ АЛЫН-ҒАН ӨНІМДЕРДІ МАСС-СПЕКТРЛІК ЗЕРТТЕУ

1-этинилциклогексен-1 және 2,2-диметил-4-этинил- $\Delta^{4,5}$ -дигидропиранды аминалкілдеу арқылы алынған 8 туындылардың масс-спектрлері талқыланды. Аминдердің циклогексеніл және циклогексилді туындыларының электронды иондануға тұрақтылығы дигидропиранил және тетрагидропиранилді туындылардан жоғары екендігі байқалады. Метакрилат тобын енгізу молекулалық ионның тұрақсыздығын тудырады және фрагментацияның жаңа бағыттарының пайда болуына себепші болады.

**Тірек сөздер:** масс-спектр, N-орынбасқан диметиламиндер, N-орынбасқан диэтиламиндер, аммоний иондары, элиминирлену, фрагменттену, электронмен ионизациялау, молекулалық ион.

Поступила 14.08.2014 г.

Ә. А. Б. БАЕШОВ, Б.Э. МЫРЗАБЕКОВ, Н. С. ИВАНОВ

(«Д.В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ,  
«Қазақ-Британ техникалық н АҚ, университеті» АҚ, Алматы қ.)

## КОМПОЗИЦИЯЛЫ ЭЛЕКТРОДТЫҢ ҚҰРАМЫНДАҒЫ КҮКІРТТІҢ КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІ

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

**D. V. SOKOLSKY INSTITUTE OF ORGANIC CATALYSIS & ELECTROCHEMISTRY**

**Keywords:** Sulfur, electroreduction, sulfur-graphite electrode, the polarization curve.

**Abstract:** In this article was studied that the composition of sulfur-graphite electrode's reduction reaction with sulfuric acid the influence of main parameters (the density of current, the concentration of sulfuric acid, the temperature of electrolyte were researched and the reduction of sulfur was shown by the effect of hydrogen. While the polarization of cathode the production of hydrogen sulfide was checked up by the current transferable composition of electrode was able to red ox on the side of cathode in sulfuric acid).

Бұл мақалада композициялы күкірт-графит электродының күкірт қышқылы ерітіндісінде тотықсыздану реакциялары қарастырылған. Негізгі параметрлердің (ток тығыздығы, күкірт қышқылы концентрациясы, электролит температурасы электролиз ұзақтығының) әсерлері зерттелінді және күкірттің тотықсыздануы сутегінің қатысында жүретіндігі көрсетілді. Катодты поляризация кезінде күкірт қышқылы ерітіндісінде ток өткізетін композициялы электрод құрамындағы күкірт катодты тотықсызданып, күкіртсутек газы түзілетіндігі анықталды.

**Ключевые слова:** сера, серо-графитовый электрод, электровосстановление, поляризационная кривая.

**Тірек сөздер:** күкірт, күкірт-графит электроды, электртотықсыздану, поляризациялық қисық.

### Кіріспе

Күкірт-иондары мен оның қосылыстарының электрохимиялық қасиеттері туралы мәліметтер көптеген авторлардың ғылыми еңбектерінде және монографияларында жүйелі түрде қарастырылып, көптеген ғылыми мәліметтер келтірілген [1-4]. Солай бола тұра, элементті күкірттің электрохимиялық қасиеттері әлі күнге дейін толық зерттелінбеген, оның себебі элементті күкірт ток өткізбейді, сондықтан электрохимиялық активтілікке ие емес деп есептелініп келген.

Композициялы күкірт электродын катодты поляризациялау арқылы күкіртсутек газын алудың практикалық маңызы өте зор. Яғни, бұл зат арқылы фармацевтикада, радиотехникада (жартылай өткізгіш қосылыстар алуда) және басқа да өндірістерде қолданылатын, химиялық өте таза күкірт алуға мүмкіндік береді. Сонымен қатар кенді байыту процестерінде және түрлі-түсті бояулар жасау өндірістерінде жиі қолданылатын металл сульфидтерін алуға болады. Осыған байланысты күкірт электродының катодты қасиетін жан-жақты зерттеу өзекті мәселелердің бірі болып есептеледі. Бүгінгі күні элементті күкірт, мұнай өндірісінің қалдығы түрінде жинақталып, қоршаған ортаға теріс зардабын тигізуде [2]. Бұл техникалық таза емес қалдық түріндегі күкірттен өте таза күкірт, және оның таза қосылыстарын алу экономикалық тұрғыдан да өте тиімді.

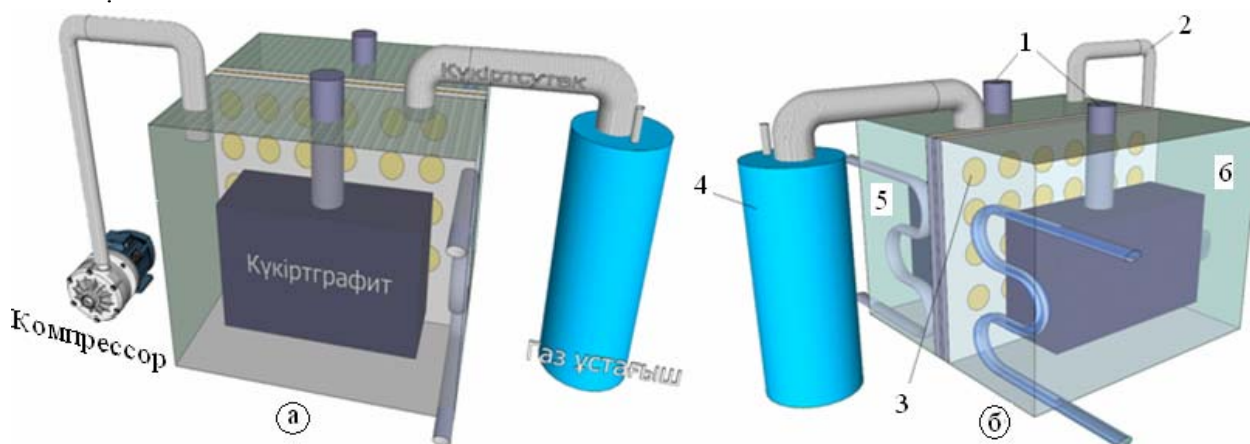
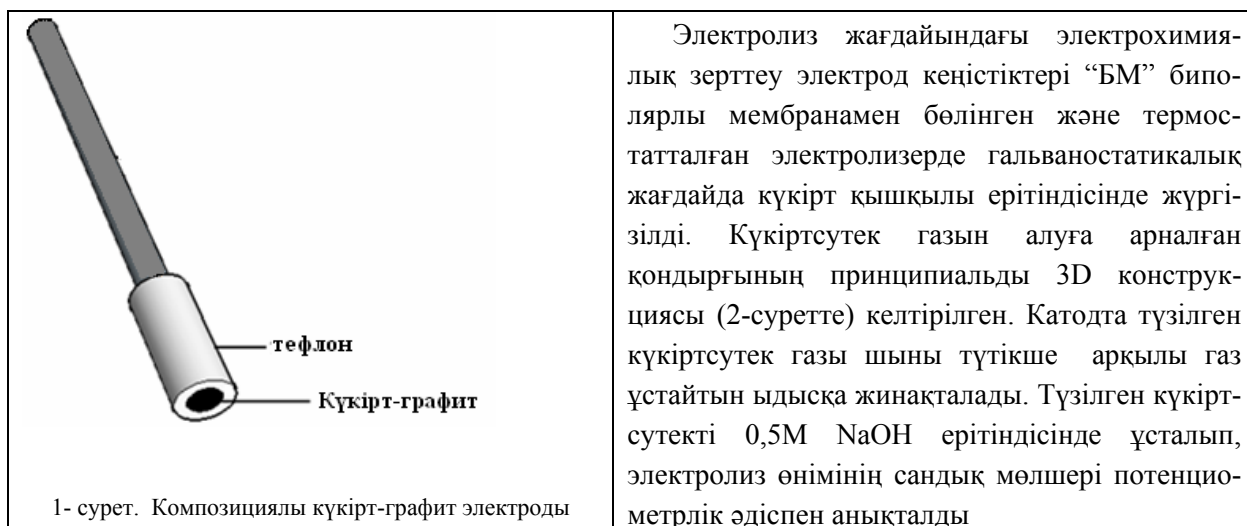
Осыған орай біздің жұмысымыздың мақсаты композициялы күкірт-графит электродын катодты поляризациялай отырып күкіртсутек газын алу және осы алынған газдан ары қарай күкірттің тағы бір маңызды қосылысы бояулар алу өндірісінде кеңінен қолданылатын – “литопон” пигментін алуға бағытталды.

### Зерттеу әдістемесі

Сулы ерітінділерде күкірттің электрохимиялық тотығу-тотықсыздануы потенциодинамикалық режимде поляризациялық қисықтар түсіру әдісі арқылы және гальваностатикалық жағдайларда электролиз жүргізу арқылы зерттелді. Вольтамперометрлік зерттеулер катод және анод кеңістігі бөлінген үш электродты, термостатталған электролизерде жүргізілді. Салыстырмалы электрод ретінде қаныққан КСІ ( $E=+203$  мВ) ерітіндісіне батырылған күміс-хлор электроды және көмекші электрод ретінде ауданы үлкен платина электроды қолданылды. Жұмысшы электрод ретінде

тефлонмен қапталған диаметрі – 4мм болатын 3:1 қатынастағы күкірт-графит электроды пайдаланылды (1-сурет).

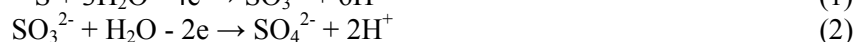
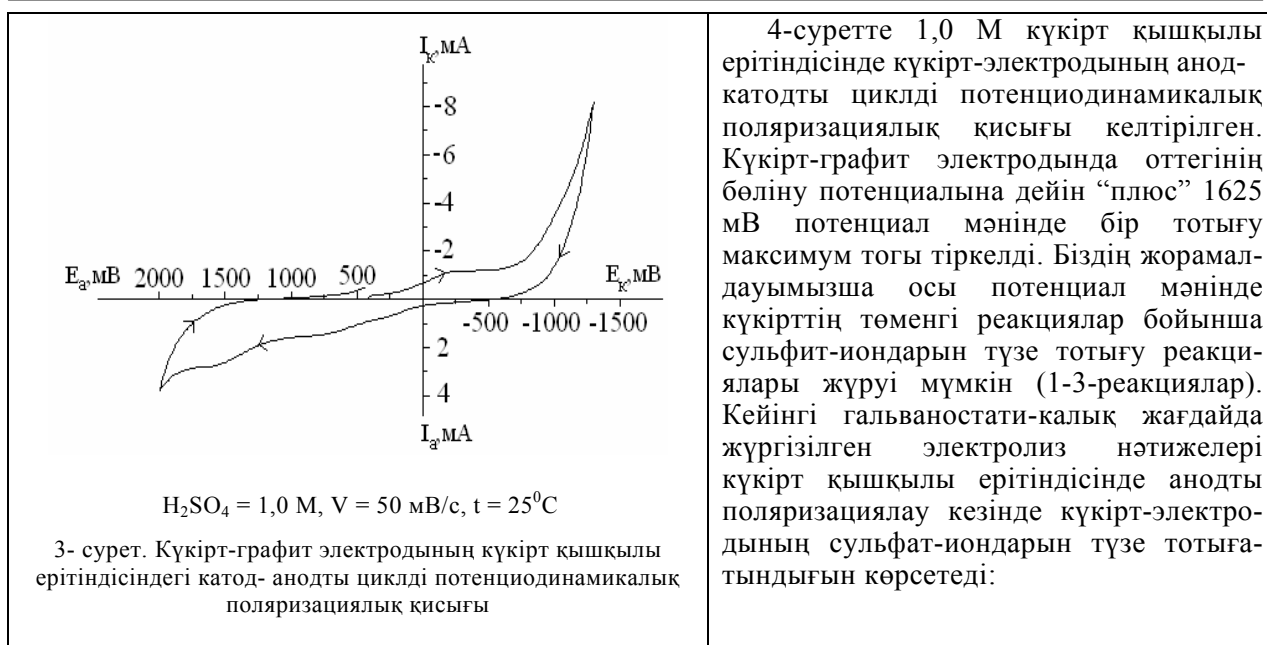
Әрбір тәжірибе алдында жұмысшы электродты ұнтақтылығы 2000 болатын түрпі (наждак) материалында тегістеп, майсыздандырып, сумен шайып соңынан фильтр қағазымен мұқият тазаладық.



2-сурет – Сулы ерітінділердегі элементарлы күкірттің электрохимиялық қасиетін зерттеуге арналған қондырғы (а - алдынан, б – артынан қарағандағы көрінісі): 1 – композициялы күкірт-графит электродтары, 2 – компрессор, 3 – БМ биполярлы мембрана, 4 – күкіртсутек газын ұстауға арналған “газ ұстағыш” қондырғысы, 5 – катод камерасы, 6 – анод камерасы

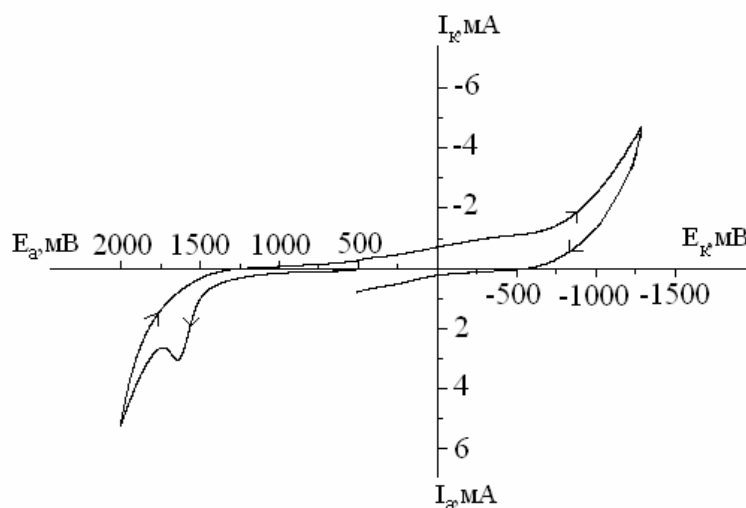
### Алынған нәтижелер және оларды талқылау

Композициялы күкірт-графит электродының күкірт қышқылы ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар түсіру әдісі бойынша зерттелді. Күкірт қышқылының 1,0М ерітіндісіндегі композициялы күкірт-графит электродының катод-анод циклді поляризациялық қисығы 3-суретте келтірілген. Катод-анод циклді поляризациялық қисығында, потенциал мәні катод бағытына ығысқанда полярограммада тек сутегінің бөлінуі ғана байқалады. Ары қарай катодтан анод аумағына қарай ығысқанда оттегінің бөліну потенциалына дейін “плюс” 1000-1750 мВ аралығында полярограммада аздап байқалатын тотығу тогы тіркеледі.



Жоғарғы ток тығыздықтарында күкірт-электроды сульфат-иондарында түзе тотығады. Бірақ бұл реакциялар оттегінің бөліну потенциалында жүреді [5].

Ал анодтан кері катод бағытына қарай ығыстырғанда потенциалдың «плюс» 1000 мВ – «минус» 500 мВ аралығында тотықсыздану тогы байқалады. Бұл түзілген сульфит-иондарының қайта элементті күкіртке дейін тотықсыздануына сәйкес келеді:



$H_2SO_4 = 1,0 \text{ M}, v = 50 \text{ мВ/с}, t = 25^\circ\text{C}$

4-сурет. Күкірт-графит электродының күкірт қышқылы ерітіндісіндегі анод-катодты циклді потенциодинамикалық поляризациялық қисығы

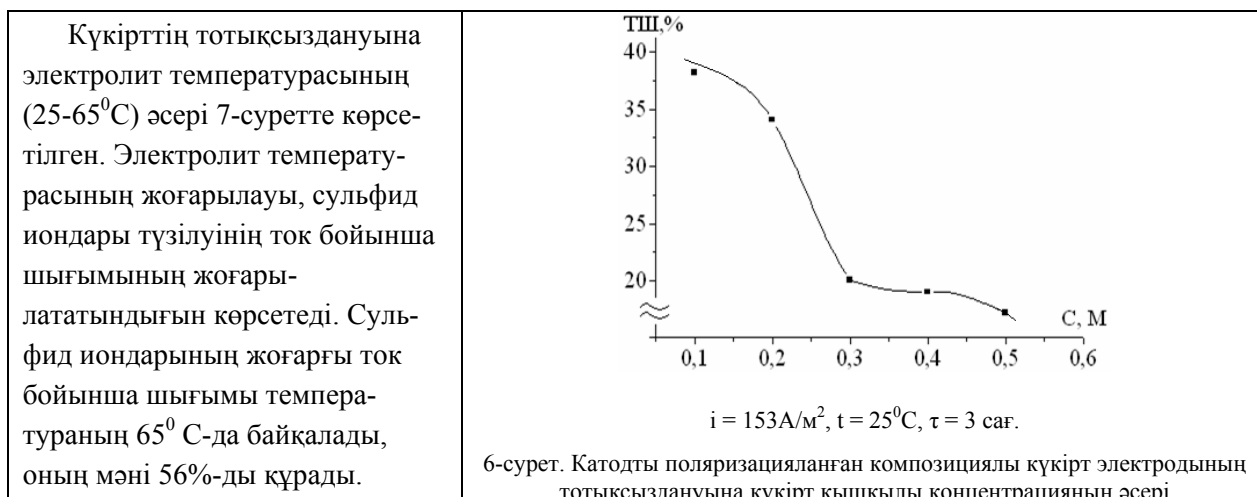
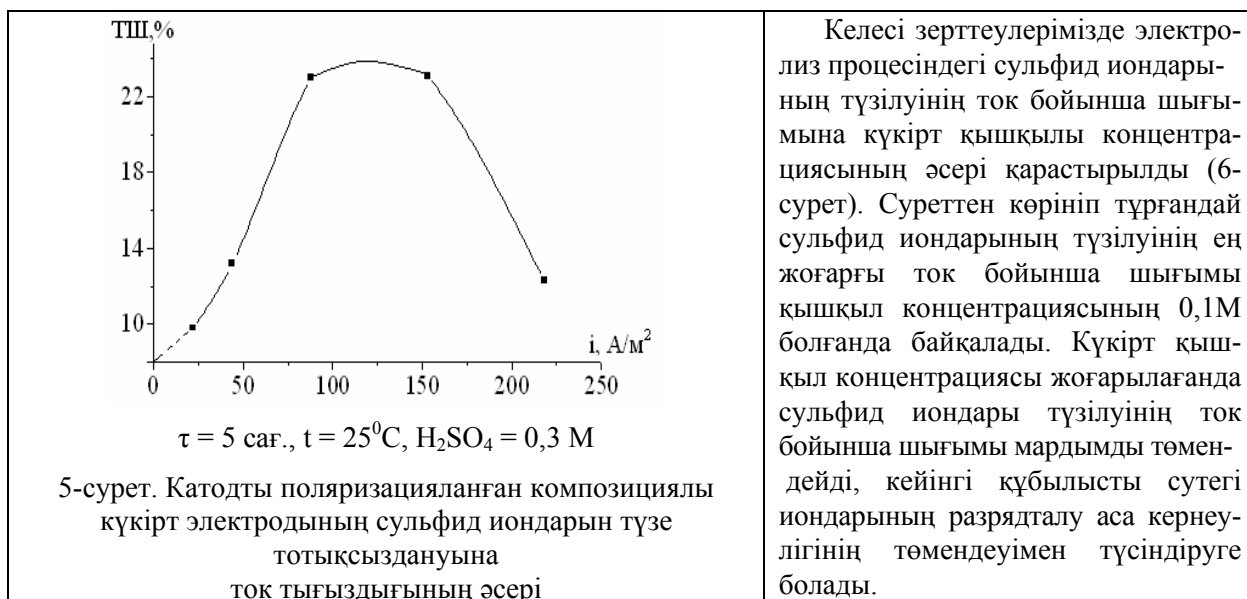


Потенциалдың «минус» 750мВ және жоғары потенциалдар аумағында сутегінің бөліну тогы байқалады. Сутегінің бөліну потенциалы кезінде күкіртсутектің жағымсыз иісінің бөлінуі байқалады, сондай-ақ химиялық анализ нәтижелері де бұл газдың түзілетіндігін көрсетеді. Күкіртсутек газының түзілуі төмендегі реакциялар бойынша жүре алады:



### Күкірт қышқылы ерітіндісінде элементті күкірттің катодты тотықсыздануы

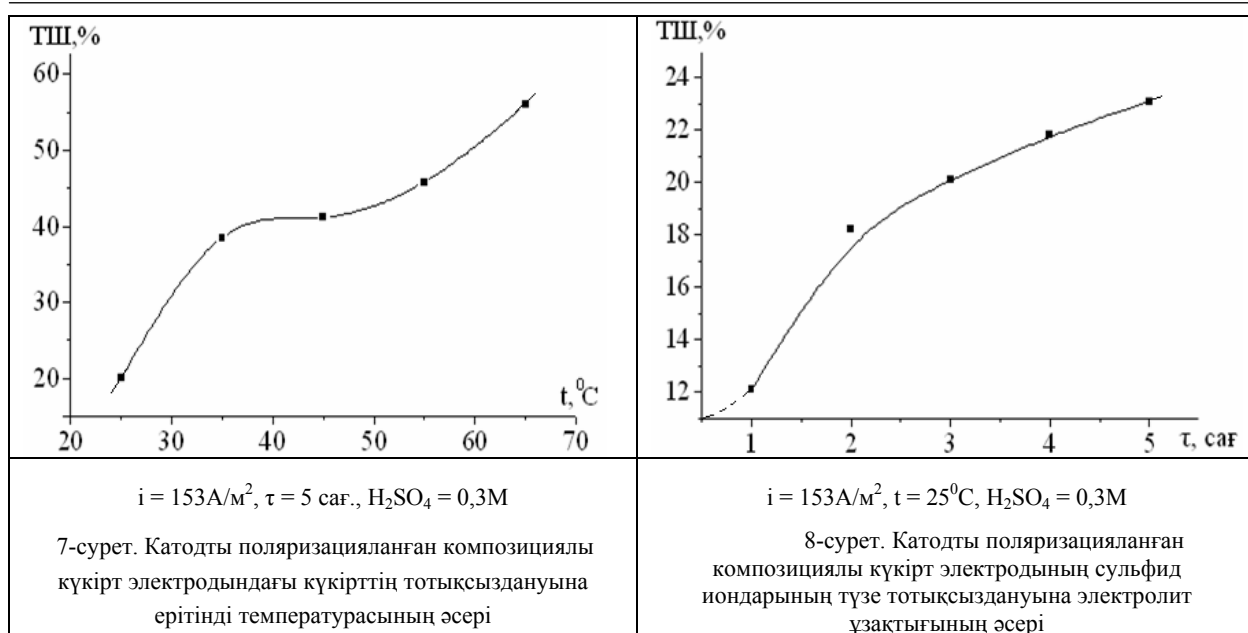
Электролиз кезіндегі күкірт электродының катодтағы ток тығыздығының сульфид иондарының түзілуінің ток бойынша шығымына әсері 25-250 A/m<sup>2</sup> интервалында, 0,3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ерітіндісінде зерттелінді (5-сурет). Күкірттің тотықсыздануының ең жоғарғы ток бойынша шығымы 150 A/m<sup>2</sup> ток тығыздықтарында байқалады және 23,1 %-ды құрайды. Ары қарай ток тығыздығының артуы, күкіртсутек түзілуінің ток бойынша шығымын төмендетеді, бұл қосымша процестері үлесінің көбеюімен, ал негізінен сутегі иондарының тотықсыздануымен түсіндіріледі.



Сондай-ақ осы тәжірибелердегі онтайлы мәндерді пайдалана отырып, электролиз ұзақтығының (8-сурет), күкірт электроды тотықсыздануының ток бойынша шығымына әсері зерттелінді.

Күкірт еруінің ток бойынша шығымы, 1 сағаттан 5 сағат аралығында қарастырғанымызда сульфид иондары түзілуінің ток бойынша шығымы, электролиз уақыты артқан сайын жоғарылайтындығы байқалады.





### Қорытынды

Сонымен қорыта айтқанда, күкірт қышқылы ерітіндісінде композициялы күкірт-графит электродының электрохимиялық қасиеті зерттелді. Циклді потенциодинамикалық поляризациялық қисықтар және электролизден кейінгі ерітінді анализдерінің нәтижелерінен күкірттің анодты тотығуы «плюс» 1625 мВ және оттегінің бөліну потенциал мәндерінде, ал катодты тотықсыздануы әйкесінше сутегінің бөліну потенциалдарында жүретіндігін көрсетеді.

Катодты поляризация кезінде, күкірт қышқылы ерітіндісінде, ток өткізетін композициялы электрод құрамындағы күкірттің катодты тотықсызданып, күкіртсутек газы түзілетіндігі анықталды.

Оңтайлы жағдайда күкірттің сульфид- иондарын түзе тотықсыздануының ток бойынша шығымы 56% жететіндігі көрсетілді. Бұл зерттеулердің нәтижесін қолдана отырып, техникалық элементті таза емес күкірттен күкіртсутек газын немесе металл сульфидтерін алу технологиясын жасауға болатындығын айтуға болады. Ал таза күкіртсутек газы, таза элементті күкірт алудың негізгі шикізаты болып табылады.

### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Башов А., Жданов С.И., Тулебаев А.К. и др. Электрохимия серы и ее соединений. -Алматы:Гылым, 1997. – 160 с.
- 2 Башов А.Б., Омарова А., Капсаямов Б. Экологические проблемы нефтяной промышленности Тенгизшевройл // Тр. Международной конф-ции «Ауезовские чтения-4» и третьей науч. Конф-ции вузов Южного Казахстана, Шымкент. – 2004, т.7. – С.65-69.
- 3 Башов А.Б., Омарова А., Башова С., Капсаямов Б. Электрохимическое поведение элементарной серы в щелочной среде при катодной поляризации // Тезисы Международной научно-практической конф-ции молодых ученых «Химия и химическая технология», Алматы. – 2004. С.70-72.
- 4 Башов Ә.Б., Асабаева З.Қ., Башова С.А., Ногербеков Б.Ю., Күкірттің натрий карбонат ерітіндісінде катодты тотықсыздануы / Труды «VI Международного Беремжановского съезда по химий и химической технологии» КарГУ им. Е.А. Букетова, Караганда. – 2008. С. 133-136.
- 5 Асабаева З.Қ. Электрохимиялық әдіспен күкірттің бейорганикалық қосылыстарын синтездеу әдістерін жасау: хим. ғыл. канд. дисс. жұмыс: 02.00.05; 11.17.10. – Алматы: «Д.В. Сокольский атындағы ОКЭИ» АҚ, 2010. – 114 б.

### REFERENCES

1. Bayeshov A., Zhdanov S.I., Tulebayev A.K. i dr. Elektrokhimiya sery i eye soyedineny. -Almaty:Gylym, 1997.-160 s.
2. Bayeshov A.B., Omarova A., Kapsalyamov B. Ekologicheskiye problemy neftyanoy promyshlennosti Tengizshevroyl // Tr. Mezhdunarodnoy konf-tsii «Aueyzovskiyе chteniya-4» i tretyey nauch. Konf-tsii vuzov Yuzhnogo Kazakhstana, Shymkent, - 2004, t.7,-s.65-69.

3. Bayeshov A.B., Omarova A., Bayeshova S., Kapsalyamov B. Elektrokhimicheskoye povedeniye elementnoy sery v shchelochnoy srede pri katodnoy polyarizatsii // Tezisy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konf-tsii molodykh uchenykh «Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya», Almaty, - 2004, s.70-72

4. Bayeshov A.B., Asabayeva Z.K., Bayeshova S.A., Nogerbekov B.Yu., Kүkirttiң natry karbonat eritindisinde katodty totyksyzdanuy /Trudy «VI Mezhdunarodnogo Beremzhanovskogo syezda po khimy i khimicheskoy tekhnologii» KarGU im. Ye.A. Buketova, Karaganda, 2008, s. 133-136.

5. Asabayeva Z.K. Elektrokhimiyalyk әdispen күкirttiң beyorganikalық kosylstaryn sintezdeu әdisterin zhasau: khim. ғыл. kand. diss. zhұmys: 02.00.05; 11.17.10. – Almaty: «D.V. Sokolsky atyndary OKEI» AҚ, 2010. – 114 b

### Резюме

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

(АО “Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского”, 050010, г. Алматы, ул. Кунаева, 142, Республика Казахстан,

Исследован реакции электровосстановления серы в составе серо-графитового электрода в сернокислой среде. Изучено влияние плотности тока, концентрация кислоты, температуры электролита и показано, что сера восстанавливается с образованием сероводородного газа.

Поступила 14.08.2014 г.

УДК 547.057

А. Н. ЖАКУПОВА<sup>1</sup>, А. В. БОЛДАШЕВСКИЙ<sup>1</sup>, А. Б. ТАТЕЕВА<sup>2</sup>,  
С. Д. ФАЗЫЛОВ<sup>2</sup>, Р. А. ТАЖЕНОВА<sup>2</sup>, З. С. ДӘУІТОВА<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Инновационный Евразийский университет, Павлодар, Қазақстан  
Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда)

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-БЕНЗОИЛ-N'-(2-ЦИАНО-4,5-R) ТИОМОЧЕВИН С ЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ ХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНО-СПИРТОВОЙ СРЕДЕ

A. N. Zhakupova<sup>1</sup>, A. V. Boldachevsky<sup>1</sup>, A. B. Tateeva<sup>2</sup>,  
S. D. Fazylov<sup>2</sup>, R. A. Tazhenova<sup>2</sup>, Z. S. Dautova<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Innovative University of Eurasia, Pavlodar, Kazakhstan

(<sup>2</sup>Institute of organic synthesis and coalchemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda)

## THE INTERACTION OF N-BENZOYL-N'-(2-CYANO-4,5-R)THIOUREAS WITH ETHYL ETHER OF CHLOROACETIC ACIDS IN AQUEOUS-ALCOHOLIC MEDIUM

**Keywords:** thiazolidinones, thiourea, alkylation, heterocyclization.

**Abstract:** The article contains the results of studies of the interaction of N-benzoyl-N'-(2-cyano-4,5-R)thioureas with ethyl ether of chloroacetic acids in aqueous-alcoholic environment. It is shown that depending on the nature of the water-alcohol environment reaction can proceed with the formation of thiazolidine-4-ones and(or) products of alkylation.

**Аннотация.** В статье приведены результаты исследования взаимодействия N-бензоил-N'-(2-циано-4,5-R)тиомочевин с этиловым эфиром хлоруксусной кислоты в водно-спиртовой среде. Показано, что в зависимости от характера водно-спиртовой среды реакция может идти с образованием тиазолидин-4-онов и(или) продуктов алкилирования.

**Ключевые слова:** тиазолидиноны, тиомочевины, алкилирование, гетероциклизация

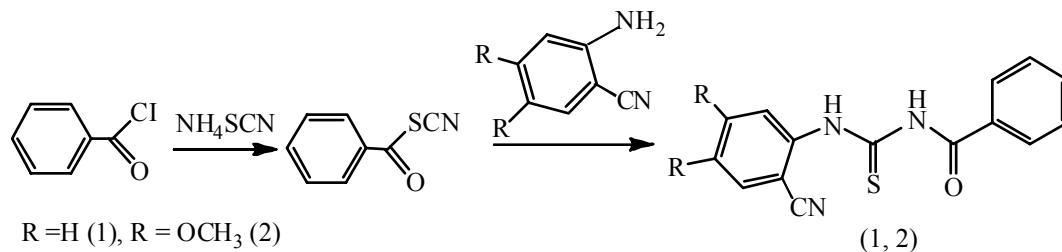
**Тірек сөздер:** тиазолидинондар, тиомочевиналар, алкилдеу, гетероциклизация.

За последние 15-20 лет химия тиазолидинонов получила существенное развитие, т.к. по мере изучения этих соединений постоянно выявляются ценные, а порой и уникальные свойства этих соединений, позволяющие использовать их для различных практических целей в промышленности, сельском хозяйстве и медицине [1]. Ряд оригинальных соединений с тиазолидиноновым фраг-

ментом находятся на разных стадиях клинических исследований как потенциальные антимикробные [2], тиромиметические, противовоспалительные [3], сердечно-сосудистые, противоишемические, тромболитические средства [4,5], противовирусные, противоопухолевые препараты [6-8]. С указанной точки зрения молекула 1,3-тиазолидон-4-она представляет несомненный Интерес в качестве так называемого «скаффолда» для создания разнообразных биологически активных молекул. Интерес к тиазолидиноновым производным обусловлен не только их биологической активностью, но и тем, что они являются удобными синтонами в органическом синтезе, особенно при получении новых гетероциклических соединений [4-9]. Основной акцент в этих исследованиях был сделан на создание новых синтетических направлений получения целевых соединений с целью дальнейшего исследования закономерностей взаимосвязи «структура-активность» в этом ряду соединений.

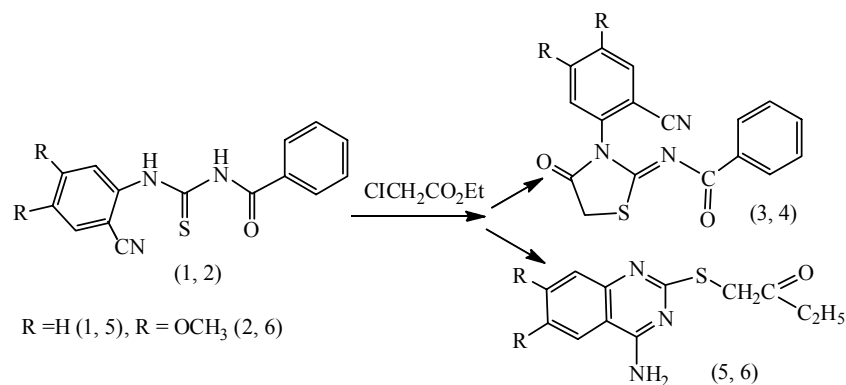
Описанные в научной литературе методы получения тиазолидинонов довольно разнообразны и зависят от характера реагирующих веществ. Основной синтетический способ получения 1,3-тиазолидин-4-онов включает взаимодействие трех основных компонентов – альдегидов (или кетонов), аминов и меркаптоуксусной кислоты, и осуществляется в одну или две стадии. Второе направление исследований 4-тиазолидинонов связано с использованием тиомочевины и её производных [1]. Этот способ предполагает взаимодействие тиомочевины с альдегидом с дальнейшим алкилированием промежуточно образующегося шиффового основания.

Одним из интересных в плане изучения реакционной способности и получения новых тиазолидинонов является N-бензоил-N'-(*o*-цианофенил)тиомочевина, структура которого обладает широкими возможностями для химической модификации. С целью получения новых тиазолидинонов нами проведены исследования синтеза N-бензоил-N'-(2-циано-4,5-R)тиомочевин (1, 2) и влияния условий реакции на характер протекания их алкилирования этиловым эфиром хлоруксусной кислоты. На первом этапе осуществлялось проведение синтеза исходных N-бензоил-N'-(2-циано-4,5-R)-тиомочевин (1, 2). Реакции синтеза (1, 2) осуществлялись в две стадии в среде абсолютного ацетона в условиях «one pot» без выделения бензоилизотиоцианата по схеме:



Синтезированные соединения (1, 2) получены с выходами 72 и 83% соответственно и представляют собой кристаллические вещества. В процессе изучения реакции алкилирования изучаемых бензоилтиомочевин (1,2) этиловым эфиром хлоруксусной кислоты в водно-спиртовом растворе KOH установлено, что в зависимости от условий проведения (соотношения водно-спиртовой среды и конц. щелочи) реакция может идти по двум альтернативным направлениям: с образованием тиазолидин-4-онов (3, 4) (выход 63,7, 61,4%) или продуктов алкилирования (5, 6) (49, 63%). Увеличение содержания спирта в растворе способствует образованию тиазолидин-4-онов (3,4).

Выход и чистота соединений (3, 4) варьировались в зависимости от скорости и порядка прибавления искомого реагента. При этом наиболее приемлемые выходы целевых продуктов (3, 4) были получены при медленном прикапывании алкилирующего агента к интенсивно перемешиваемому водно-спиртовому (соотношение щелочь-спирт 1:2÷3) раствору (1). Продукты реакции очищены путем перекристаллизации из этанола. Образованию (3, 4), по всей видимости, оказывает большое влияние присутствие сильного основания (KOH), способствующего заметному увеличению образования тиольной формы соединения, имеющего решающее значение в процессе алкилирования и внутримолекулярной гетероциклизации.



Состав и структура всех полученных продуктов (1-6) установлены данными ИК-, ПМР-спектроскопии и элементного анализа.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H записаны на спектрометре Bruker DRX500 с частотой 500 МГц в раст-ворах CDCl<sub>3</sub>, DMSO-d<sub>6</sub> относительно внутреннего стандарта TMS (погрешность измерений ±0,05 м.д.). Температура плавления определена на приборе "Boetius" (погрешность измерений ±0,1°C). ТСХ анализ выполнен на пластинках "Silufol UV-254" и «Sorbfil» (толуол-этилацетат, 4:1), проявление парами йода.

**Общая методика получения N-Бензоил-N'-(2-циано-4,5-R)тиомочевин (1 (H), 2 (OCH<sub>3</sub>)).** Бензоил хлорид (9.0 г, 0.064 моль) по каплям добавляют к раствору NH<sub>4</sub>SCN (6.0 г, 0.078 моль) в безводном ацетоне (20 мл) при 0°C. Смесь кипятят в течение 5-7 мин и затем охлаждают до комнатной температуры, выпавший в осадок NH<sub>4</sub>Cl удаляют вакуумной фильтрацией. В последующих синтезах с C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(O)NCS аналогично растворы охлаждают до 0÷5°C и по каплям добавляют растворы соответствующих (o-аминофенил)карбонитрилов (0.060 моль) в ацетоне. После завершения добавления реакционную смесь оставляют при комнатной температуре и перемешивают в течение 2-3 ч. После охлаждения выпавший продукт отфильтровывают и промывают холодным ацетоном (30 мл). Путем охлаждения оставшегося раствора получают дополнительное количество веществ.

**N-Бензоил-N'-(2-цианофенил)тиомочевина (1).** Белое кристаллическое вещество, выход 10.1 г (72%), т.пл. 169-171°C. R<sub>f</sub> = 0.61. ИК (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 3116, 2223, 1675. ЯМР-<sup>1</sup>H (500 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 7.45-7.50 (м, 1H, 4'/5'/6'-H), 7.55-7.60 (м, 2H, 3/5-H), 7.60-7.66 (м, 1H, 4-H), 7.77-7.84 (м, 2H, 4'/5'/6'-H), 7.91-7.95 (м, 1H, 3'-H), 7.91-8.00 (м, 2H, 2/6-H), 11.80 (с, 1H, NH), 12.60 (с, 1H, NH). Вычислено, %: C 64.04; H 3.94; N 14.94. C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>OS. Найдено, %: C, 64.10; H, 4.08; N, 14.81.

**N-Бензоил-N'-(2-циано-4,5-диметоксифенил)тиомочевина (2).** Желтое кристаллическое вещество, выход 14.6 г (83%), т.пл. 201-203°C, R<sub>f</sub> = 0.50. ИК (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 3070, 2225, 1765, 1672. ЯМР-<sup>1</sup>H (500 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 3.80 (с, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.37 (с, 1H, 3'/5'-H), 7.40 (с, 1H, 3'/5'-H), 7.50-7.55 (м, 2H, 3/5-H), 7.63-7.67 (м, 1H, 4-H), 7.96-8.00 (м 2H, 2/6-H), 11.85 (с, 1H, NH), 12.50 (с, 1H, NH). Вычислено, %: C 59.81; H 4.43; N 12.31. C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S. Найдено, %: C 59.92; H 4.38; N 12.46.

**Общая методика синтеза N-[3-(2-циано-4,5-R)-4-оксо-1,3-тиазолидин-2-илиден]бензамидов (3-6).** К раствору N-бензоил-N'-(o-цианофенил)тиомочевин (1, 2) (0.05 моль) в этаноле добавляют раствор KOH (1M). К полученному раствору медленно прикапывают этилового эфира хлоруксусной кислоты (1.0 г, 0.06 моль). После нагревания раствора при 50°C в течение 1-1,5 ч, смесь охлаждают до комнатной температуры и добавляют 10-15 мл H<sub>2</sub>O. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают H<sub>2</sub>O (50 мл) и высушивают в вакууме. Чистый продукт получают перекристаллизацией из этанола.

**N-[3-(2-цианофенил)-4-оксо-1,3-тиазолидин-2-илиден]бензамид (3)** получают взаимодействием N-бензоил-N'-(2-цианофенил)тиомочевин (1) с этилхлорацетатом (соотношение щелочь-спирт 3:1). Продукт получают в виде желтых игольчатых кристаллов, выход 0.21 г (63.7%), т.пл. 196-198°C (этанол). R<sub>f</sub> = 0.51. ИК (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 2240, 1758, 1632. ЯМР-<sup>1</sup>H (500 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м.д.: 4.20 (д, J = 18.2 Гц, 1H, 50-H), 4.45 (д, J = 18.3 Гц, 1H, 50-H), 7.38-7.45 (м, 2H, 3/5-H), 7.52-

7.55 (м, 1H, 4-H), 7.723–7.77 (м, 2H, 4"/6"-H), 7.78–7.80 (м, 2H, 2/6-H), 7.91–7.93 (м, 1H, 5"-H), 8.10–8.12 (м, 1H, 3"-H). Вычислено, %: С 63.54; Н 3.45; N 13.08. C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S. Найдено, %: С 63.32; Н 3.38; N 13.36.

**N-[3-(2-циано-4,5-диметоксифенил)-4-оксо-1,3-тиазолидин-2-илиден]-бензамид (4)** получают аналогично взаимодействием N-бензоил-N''-(2-циано-4,5-диметоксифенил)тиомочевинны (2) с этилхлорацетатом в виде оранжевых кубических кристаллов, выход 0.23 г (61,4%), т.пл. 215–217<sup>0</sup>С; R<sub>f</sub> = 0.30. ИК (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 2937, 2230, 1765, 1638. ЯМР-<sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ, м.д.: 4.31 (д, 1H, 5'-H, J = 18.2 Гц), 4.45 (д, J = 18.3 Гц, 1H, 50-H), 7.50 (с, 1H, 3"/6"-H), 7.42–7.46 (м, 2H, 3/5-H), 7.50–7.55 (м, 1H, 4-H), 7.61 (с, 1H, 3"/6"-H), 7.80–7.87 (м, 2H, 2/6-H). Вычислено, %: С 59.83; Н 3.96; N 11.02. C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S. Найдено, %: С 59.87; Н 4.10; N 11.26.

**Этил[(4-аминохиназолин-2-ил)сульфанил]ацетат (5)** получают взаимодействием N-бензоил-N''-(2-цианофенил)тиомочевинны (1) этилхлор-ацетатом (соотношение щелочь-спирт 1: 3) в виде белых игольчатых кристаллов, выход 0.39 г (49%), т.пл. 152–154<sup>0</sup>С, R<sub>f</sub> = 0.82 (этилацетат). ИК (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 3410, 3170, 2981, 1725, 1651. ЯМР-<sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ, м.д.: 1.2 (т, J = 7.3 Гц, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.92 (с, 2H, SCH<sub>2</sub>), 4.06(кв, J = 7.2 Гц, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.28 (дд, J = 8.0, 7.0, 1.1 Гц, 1H, 6'-H), 7.51 (дд, J = 8.0, 1.2 Гц, 1H, 8'-H), 7.71 (дд, J = 7.9, 7.1, 1.6 Гц, 1H, 7'-H), 7.82 (с, 2H, NH<sub>2</sub>), 8.16 (дд, J = 8.3, 1.7 Гц, 1H, 5<sub>0</sub>-H). Вычислено, %: С 54.74; Н 4.98; N 15.96. C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S. Найдено, %: С 54.71; Н 4.78; N 15.47.

**Этил[(4-амино-6,7-диметоксихиназолин-2-ил)сульфанил]ацетат (6)** получают взаимодействием N-бензоил-N''-(2-циано-4,5-диметоксифенил)-тиомочевинны (2) с этилхлорацетатом (соотношение щелочь-спирт 1:3) в виде игольчатых кристалликов, выход 0,61 г (63%), т.пл. 179–181<sup>0</sup>С, R<sub>f</sub> = 0.30. ИК (KBr), ν, см<sup>-1</sup>: 3120, 2910, 1731, 1661. ЯМР-<sup>1</sup>H (500 МГц, ДМСО-d<sub>6</sub>) δ, м.д.: 1.22 (т, J = 7.3 Гц, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.10 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.80 (с, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.93 (с, 2H, SCH<sub>2</sub>), 4.25 (кв, J = 7.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.68 (с, 1H, 5'/8'-H), 7.45 (с, 2H, NH<sub>2</sub>), 7.55 (с, 1H, 5'/8'-H). Вычислено, %: С 52.00; Н 5.30; N 12.99. C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S. Найдено, %: С 52.22; Н 5.47; N 12.86.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Фазылов С.Д., Болдашевский А.В., Журинов М.Ж., Нухулы А. 1,3-Тиазолидин-4-оны: методы синтеза и свойства // Докл. НАН РК. –2012. – № 3. – С. 17-26.
- 2 Vicini P., Geronikaki A. et. al. Synthesis and antimicrobial activity of novel 2-thiazolylimino-5-arylidene-4-thiazolidinones // Bioorganic and Medicinal Chemistry. – 2006. – V.14. –P.3859-3864.
- 3 Kato T., Ozaki T., Tamura K., Suzuki Y., Akima M., Ohi N. Novel calcium antagonist with both calcium overload inhibition and anti-oxidant activity. 2. Structure activity relationship of thiazolidinone derivatives // J. Med. Chem. – 1999. – V.42. – P.3134.
- 4 Abhinit M., Ghodke M., Pratima N.A. Exploring potential of thiazolidinone: a brief review // International J. of Pharmacy and Pharm. Sciences. – 2009. – V.1. – № 1. – P.47-64.
- 5 Ulusoy N., Ergen N., Ekinci A.C. Ozer H. Synthesis and anticonvulsant activity of some new arylidenehydrazides and 4-thiazolidinones // Monatshefte fur Chemie. –1996. – V.127. – P.1197-1202.
6. Rahman V. P. M., Mukhtar S., Ansari W. H., Lemiere G. Synthesis, stereochemistry and biological activity of some novel long alkyl chain substituted thiazolidin-4-ones and thiazan-4-one from 10-undecenoic acid hydrazide // Eur.J.Med.Chem. – 2005. – V.40. – P.173-184.
- 7 Solomon V.R., Haq W., Srivastava K., Puri S.K., Katti S.B. Synthesis and antimalarial activity of side chain modified 4-aminoquinoline derivatives // J. Med. Chem. –2007. – V.50(2). – P.394-398.
- 8 Sriram D., Yogeewari P., Kumar T.G.A. Chemistry and biological activities of 1,3-thiazolidin-4-ones // J. Pharm. Pharmaceut. Sci. – 2005. – № 8. – P.426-428.
- 9 Larent D.R.St., Dedong Wu Q.G., Serrano-Wu H. Regioselective synthesis of 3-(heteroaryl)-iminothiazolidin-4-ones // Tetrahedron letters. –2004. – V.45. – №. 9. – P.1907-1910.

#### REFERENCES

- 1 Fazylov S.D., Boldachevsky A.B., Zhurinov M.Zh., Nuchuly A. // DOKL. NAN RK., **2012**. №3. 17.
- 2 Vicini P., Geronikaki A. et. al. // Bioorganic and Medicinal Chemistry, **2006**. 14. 3859.
- 3 Kato T., Ozaki T., Tamura K., Suzuki Y., Akima M., Ohi N. // J. Med. Chem., **1999**. 42. 3134.
- 4 Abhinit M., Ghodke M., Pratima N.A. // International J. of Pharmacy and Pharm. Sciences, **2009**. 1. 47.
- 5 Ulusoy N., Ergen N., Ekinci A.C. Ozer H. // Monatshefte fur Chemie, **1996**. 127. 1197.
- 6 Rahman V. P. M., Mukhtar S., Ansari W. H., Lemiere G. // Eur.J.Med.Chem. 2005. 40. 173.
- 7 Solomon V.R., Haq W., Srivastava K., Puri S.K., Katti S.B. // J. Med. Chem., **2007**. 50(2). 394.
- 8 Sriram D., Yogeewari P., Kumar T.G.A. // J. Pharm. Pharmaceut. Sci., **2005**. 8. 426.
- 9 Larent D.R.St., Dedong Wu Q.G., Serrano-Wu H. // Tetrahedron letters. **2004**. 45. 9. 1907.

## Резюме

*А. Н. Жақыпова*<sup>1</sup>, *А. В. Болдашевский*<sup>1</sup>, *А. Б. Татеева*<sup>2</sup>,  
*С. Д. Фазылов*<sup>2</sup>, *Р. А. Таженова*<sup>2</sup>, *З. С. Дәуітова*<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Инновациялық Евразиялық университет, Павлодар, Қазақстан,  
<sup>2</sup>ҚР Органикалық синтез және көлгірхимиясы институты, Қарағанды)

### N-БЕНЗОИЛ-N'-(2-ЦИАНО-4,5-R)ТИОМОЧЕВИНАНЫҢ ХЛОРСІРКЕ ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ ЭТИЛДІ ЭФИРІМЕН СУЛЫ-СПИРТТІ ОРТАДА ӘРЕКЕТТЕСУІ

В статье приведены результаты исследования взаимодействия N-бензоил-N'-(2-циано-4,5-R)тиомочевин с этиловым эфиром хлоруксусной кислоты в водно-спиртовой среде. Показано, что в зависимости от характера водно-спиртовой среды реакция может идти с образованием тиазолидин-4-онов и(или) продуктов алкилирования.

Мақалада 4 N-бензоил-N'-(2-циано-4,5-R)тиомочевинаның хлорсірке қышқылының этилді эфирімен сулы-спиртті ортада әрекеттесуін зерттеу нәтижелері келтірілген. Сулы-спиртті ортаның табиғатына байланысты реакция тиазолиндер және (немесе) алкилденген өнімдер түзу бағытында жүретіні көрсетілген.

**Тірек сөздер:** тиазолидинондар, тиомочевиналар, алкилдеу, гетероциклизация.

*Поступила 14.08.2014 г.*

УДК 544; 661.852

*А. Б. БАЕШОВ, А. Ж. ЕРНАЗАРОВА, Т. Э. ГАИПОВ, У. А. АБДУВАЛИЕВА,  
Д. А. АБИЖАНОВА, З. М. МУСИНА*

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

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦОВОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

*A. B. Baeshov, A. Zh. Ernazarova, T. E. Gaipov, U. A. Abduvalieva,  
D. A. Abizhanova, Z. M. Mussina*

(JSC, D.V.Sokolskii Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry, 050010,  
Almaty, Republic of Kazakhstan)

### STUDYING THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF LEAD ELECTRODE POLARIZED BY INTRINSIC CURRENT IN SULFURIC ACID SOLUTION

**Keywords:** lead electrode, the intrinsic current, electrolyses.

**Abstract:** The electrochemical behavior of lead electrode was investigated in sulfuric acid solution at polarized by industrial alternating current with a frequency of 50 Hz. The influence for oxidation of lead electrode which the density of current on electrodes, the concentration of sulfuric acid and the sulfate of sodium, the temperature of electrolyte, the electrolysis duration were studied. It is shown that the lead electrode which polarized by non stationary current in the sulfuric acid was dissolved by the formation of PbSO<sub>4</sub>.

**Аннотация.** Исследовано электрохимическое поведение свинца в сернокислом растворе при поляризации промышленным переменным током частотой 50 Гц. Изучено влияние плотности тока на электродах, концентрации серной кислоты и сульфата натрия, температуры электролита, продолжительности электролиза, на выход по току (ВТ) окисления металла. Показано, что при поляризации нестационарным током свинец в сернокислой среде растворяется с образованием PbSO<sub>4</sub>.

**Ключевые слова:** свинцовый электрод, переменный ток, электролиз.

**Тірек сөздер:** қорғасын электроды, айнымалы ток, электролиз.

На сегодняшний день исследования в области электрохимии приобретают все большую значимость в развитии научно-технического прогресса. Преимущество электрохимических методов электросинтеза неорганических соединений перед другими способами заключается в возможности проведения процесса без образования токсичных продуктов, ухудшающих условия труда, а также в применении переменного тока промышленной частоты – более дешевого источника энергии по сравнению с другими. Преимущество использования переменного тока может быть показано на примере титана, который, как известно химически нерастворим в серной кислоте и пассивируется при анодной поляризации вследствие образования полупроводниковой оксидной пленки, в результате чего протекание тока в цепи прекращается. Нами показано, что при поляризации двух титановых электродов промышленным переменным током частотой 50 Гц происходит их растворение с образованием трехвалентного титана с выходом по току более 80% (при пересчете на анодный полупериод переменного тока) [1-4]. В этой связи проведение всесторонних исследований процессов растворения металлов под действием переменного тока в водных растворах имеет и практическое, и теоретические значение.

В данной работе приведены результаты исследования электрохимического растворения свинца при поляризации переменным током в сернокислой среде.

Исследование электрохимического поведения свинца проводили методом электролиза. Для этой цели в качестве рабочих электродов использовали две свинцовые пластинки, которые поляризовали переменным током в сернокислой среде. Эксперименты проводили в двухэлектродной стеклянной ячейке с неразделенными пространствами.

Основным критерием интенсивности растворения служил выход по току, рассчитанный на анодный полупериод переменного тока на каждом свинцовом электроде.

На рисунке 1 представлена зависимость выхода по току (ВТ) растворения свинца от плотности тока в 5,5 М серной кислоте при поляризации переменным током. При этом, с увеличением плотности тока на свинцовом электроде от 1 кА/м<sup>2</sup> до 5 кА/м<sup>2</sup> наблюдается линейное увеличение ВТ растворения свинца.

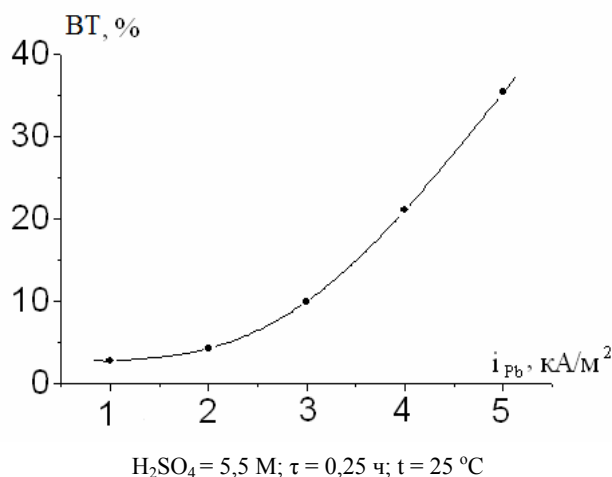
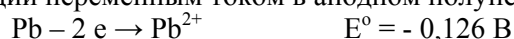
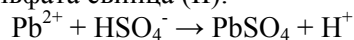


Рисунок 1 – Влияние плотности тока на свинцовом электродах на его ВТ растворения

При электрохимическом растворении свинцового электрода в сернокислой среде при поляризации переменным током в анодном полупериоде образуются ионы свинца (II):



В сернокислой среде ионы свинца (II) взаимодействуют с сульфат-ионами с образованием сульфата свинца (II):



Формирование нерастворимых соединений  $PbSO_4$  связано с его низким произведением растворимости.

Полученные после электролиза продукты идентифицированы рентгенофазовым анализом. На рисунке 2 изображена рентгенограмма  $PbSO_4$ . Установлено, что рефлексы ( $4,25^\circ$ ;  $3,81^\circ$ ;  $3,65^\circ$ ;  $3,46^\circ$ ;  $3,34^\circ$  и т.д.) соответствуют фазе  $PbSO_4$  (ASTM 36-1461).

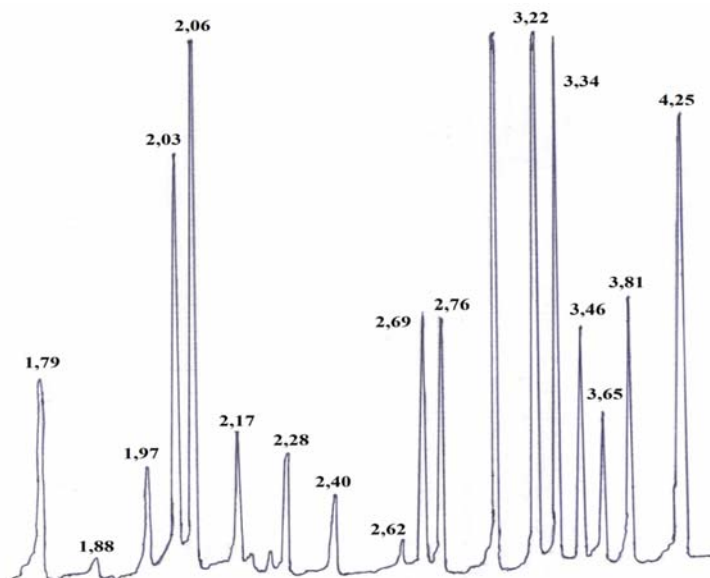
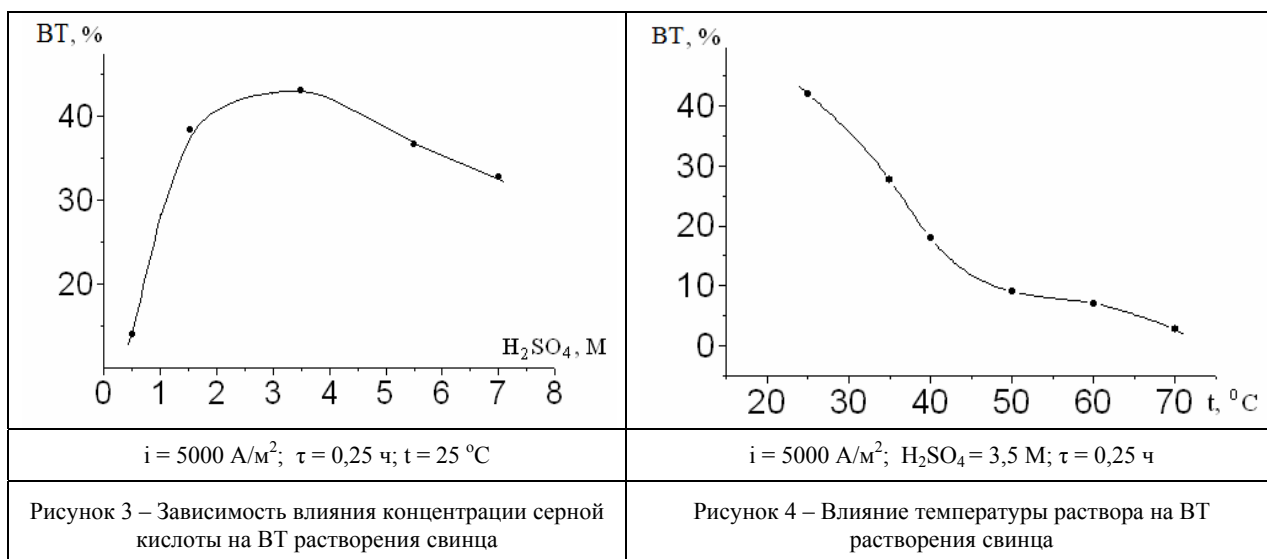


Рисунок 2 – Рентгенограмма полученного осадка после электролиза

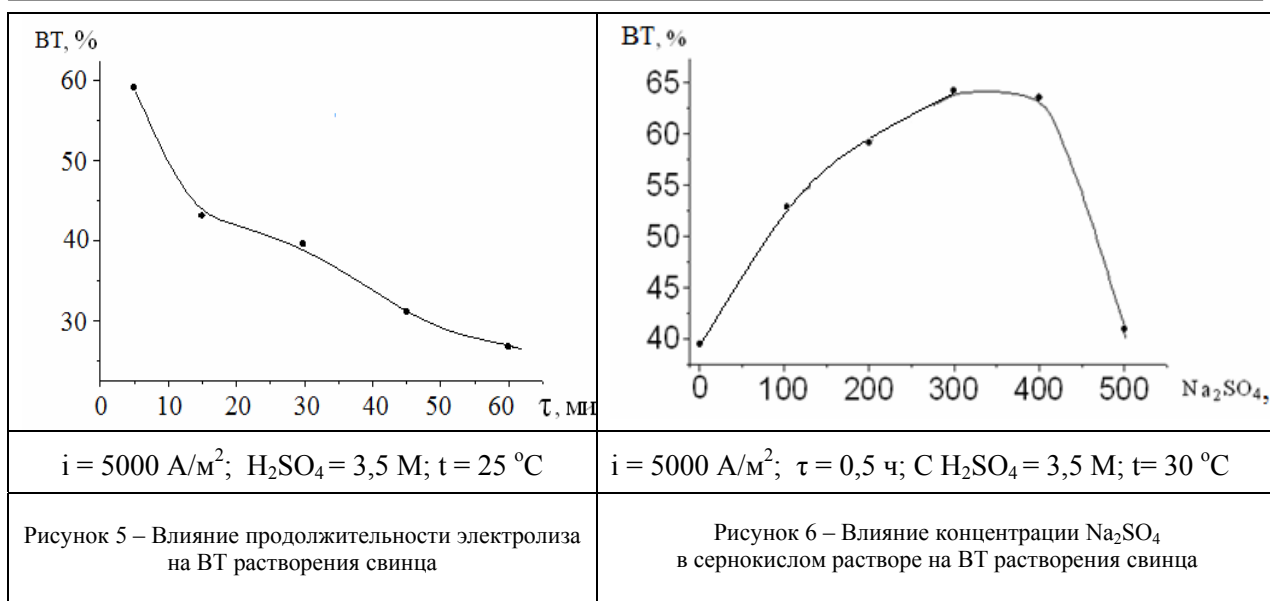
Исследовано электрохимическое поведение поляризованного переменным током свинца в зависимости от концентрации серной кислоты (0,5 М – 7,0 М). Результаты исследований представлены на рисунке 3. С увеличением концентрации кислоты до 3,5 М наблюдается повышение ВТ растворения свинца с 8 % до 43 %, дальнейшее ее увеличение до 7,0 М приводит к снижению ВТ до 34 %. Данное обстоятельство связано с тем, что при высоких концентрациях серной кислоты на поверхности свинца слой образующегося его сульфата утолщается, что препятствует растворению металла с образованием ионов. Это является подтверждением того, что свинец в сернокислом растворе малорастворим. Как видно из рисунка 4, с изменением температуры электролита с 25 °С до 70 °С наблюдается anomальное снижение ВТ растворения свинца. Если при  $t=25^{\circ}\text{C}$  ВТ составляет 43 %, то при 70 °С – 2-3 %.

Такое anomальное поведение ранее нами уже наблюдалось [3], при исследовании электрохимического поведения некоторых металлов.



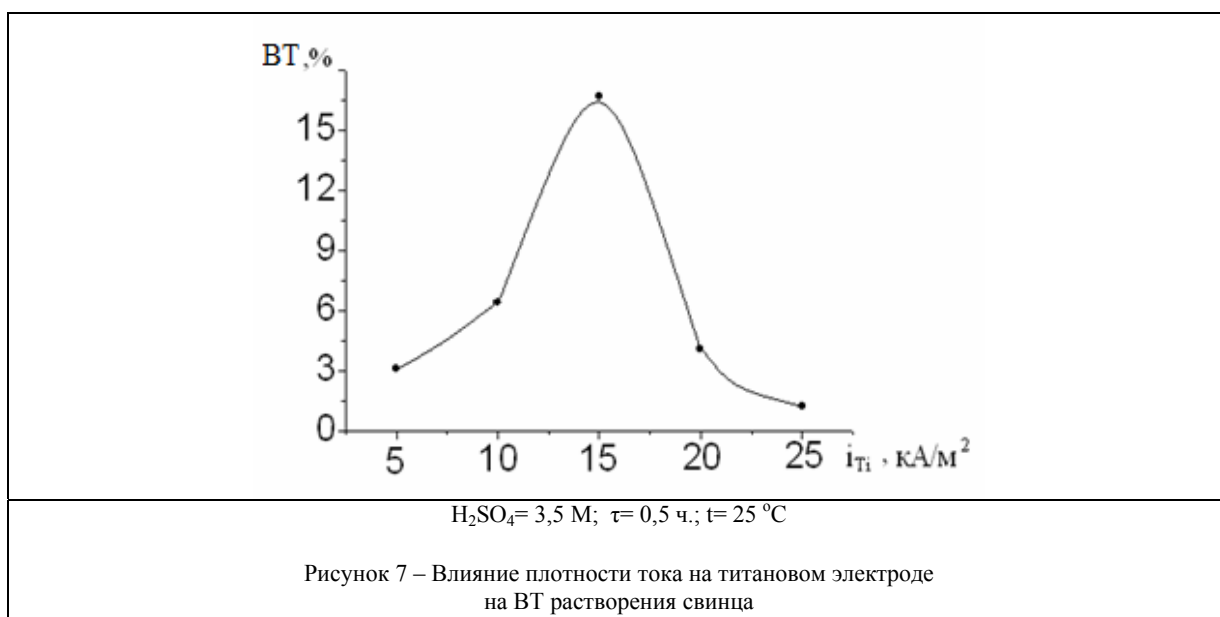
Влияние продолжительности электролиза на электрохимическое растворение свинца исследовалось в пределах 5-60 минут (рисунок 5). С увеличением продолжительности электролиза ВТ растворения свинца снижается. С течением времени происходит пассивация электродов, что приводит к уменьшению скорости процесса растворения свинца в анодном полупериоде переменного тока.





На рисунке 6 представлены результаты по исследованию электрохимического поведения свинца в 3,5 М серной кислоте с добавлением сульфата натрия различной концентрации (от 100 г/л до 500 г/л). Показано, что сначала с увеличением концентрации последнего в растворе со 100 г/л до 300 г/л наблюдается увеличение ВТ растворения свинца, дальнейшее его снижение при увеличении концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  до 500 г/л связано с образованием прочных мелкокристаллических пленок  $\text{PbSO}_4$ , которое препятствует растворению. Следует отметить, что небольшое увеличение концентрации сульфата натрия привело к увеличению ВТ. Так для сравнения: если при одинаковых условиях ВТ растворения свинца в 3,5 М серной кислоте без добавления сульфата натрия составил 43 %, то в растворе кислоты той же концентрации, но с добавлением 300 г/л сульфата натрия его значение достигло 63 %.

Для сравнения проведены исследования по электрорастворению свинца в паре с титаном (рисунок 7). Для этой цели в качестве второго вспомогательного электрода использовали титановый проволочный электрод, рабочая площадь которого меньше, чем пластинчатого свинцового электрода.



Как показали результаты данных исследований, ВТ растворения свинца с повышением плотности тока на титане с 5 до 15 кА/м<sup>2</sup> растет с 3 до 16,5 %, с дальнейшим повышением до 25 кА/м<sup>2</sup> его значение снижается до 0,5 %.

Таким образом, на основании полученных результатов по исследованию электрохимического поведения свинца в сернокислой среде методом электролиза переменным током, установлено, что он растворяется с образованием сульфата свинца (II). Максимальный ВТ растворения свинца составляет 63 %. Как известно, сульфат свинца (II) является основным реагентом при изготовлении кислотных свинцовых аккумуляторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Баяшова А.К. Электрохимический способ получения титана (III) / Новости науки – 2007. № 2. С. 47-51.
- 2 Баяшов А.Б., Мусина З.М., Абдувалиева У.А. Исследование электрохимического растворения титана в солянокислом растворе фторида натрия и серной кислоты / Сб. трудов «Проблема инновационного развития нефтегазовой индустрии» IV Международная научно-практическая конференция, Алматы, 2012. С.109
- 3 Баяшов А. Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтез их соединений // Наука КазССР, 1990. С.107.
- 4 Баяшов А., Баяшова А.К. Электрохимические способы получения неорганических веществ / Lambert, Academic publishing, 2012. 72 с.

#### References

- 1 Bayeshova A.K. Novosti nauki, **2007**, 2, 47-51(in Russ.).
- 2 Bayeshov A.B. Mussina Z.M. Abduvaliyeva U.A. Sb.Trudov "Problema innovationnogo razvitiya neftegazovoi industryi" IV Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferenciya, Alma-Ata, **2012**, 109(in Russ.).
- 3 Bayeshov A. Nauka KAZSSR , **1990**, 107(in Russ.).
- 4 Bayeshov A., Bayeshova A.K. Lambert, Academic publishing, **2012**, 72(in Russ.).

#### Резюме

Ә. Б. Баяшов, А. Ж. Ерназарова, Т. Ә. Гаипов, У. А. Абдувалиева,  
Д. Ә. Әбіжанова, З. М. Мусина

(«Д.В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ,  
050010, Алматы қ., Кунаева, 142, Қазақстан Республикасы)

#### АЙНЫМАЛЫ ТОКПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН ҚОРҒАСЫН ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТІН КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕ ЗЕРТТЕУ

Күкірт қышқылы ерітіндісінде жиілігі 50 Гц айнымалы токпен поляризацияланған қорғасынның электрохимиялық қасиеті зерттелді. Қорғасын электродының тотығуына электродтардағы ток тығыздықтарының, күкірт қышқылы және натрий сульфатының концентрациясының, электролит температурасының, электролиз ұзақтығының әсері зерттелді. Айнымалы токпен поляризацияланған қорғасын электроды күкірт қышқылында PbSO<sub>4</sub> қосылысын түзе ерітіндігі анықталды.

**Тірек сөздер:** қорғасын электроды, айнымалы ток, электролиз.

Поступила 14.08.2014 г

УДК: 541.13

*А. А. АДАЙБЕКОВА, Ә. Б. БАЕШОВ, Т. Э. ГАИПОВ*

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

## **АНОДТЫ ИМПУЛЬСТІ ТОҚПЕН ПОЛЯРИЗАЦИЯЛАНҒАН АЛЮМИНИЙ ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ ФОСФОР ҚЫШҚЫЛЫ ЕРІТІНДІСІНДЕГІ ЕРУ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫ**

*A. A. Adaibekova, A. B. Bayeshov, T. E. Gaipov*

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

### **DISSOLUTION OF THE ALUMINUM ELECTRODE IN PHOSPHORIC ACID, THE ANODE CURRENT PULSE POLARIZATION**

**Key words:** electrolysis, not stationary current, polarization, aluminium, electrood.

**Abstract:** In this paper, was studied that the regularities of the process of dissolution of the aluminum electrode in phosphoric acid when the anode current polarization pulse frequency of 50 Hz. At the current output of aluminum dissolution was investigated with the influence of various parameters such as current density, the concentration of phosphoric acid, of the temperature solution, the duration of electrolysis. It is shown that the dissolution of the aluminum electrode with a high current efficiency accompanied by the formation of aluminum dihydrogen phosphate.

Бұл ғылыми еңбекте фосфор қышқылы ерітіндісінде алюминий электродының жиілігі 50 Гц импульсті анодты тоқ қатысындағы еру заңдылықтары зерттелді. Алюминий еруінің тоқ бойынша шығымына: тоқ тығыздығының, фосфор қышқылы концентрациясының, ерітінді температурасының, электролиз уақытының әсерлері қарастырылды. Алюминий электродының жоғары тоқ бойынша шығыммен алюминий дигидрофосфатын түзе ерітіндігі көрсетілді.

**Тірек сөздер:** электролиз, импульсті анодты тоқ, стационарлы емес тоқ, поляризация, алюминий, электрод.

Ғылым мен техниканың осы заманғы қарқынды дамуына ғылымның электрохимия саласы өз үлесін қосып отырғаны белгілі. Бұл сала – таза өнім алуға, әртүрлі қалдықсыз технологиялар жасауға мүмкіндік береді. Электрохимия ғылымы уақыт өте келе біртіндеп өркендеп – химия, металлургия өндірістерінде және экология проблемаларын шешуде, жоғары деңгейдегі жетістіктерімен ерекшеленуде.

Жаратылыстану ғылымдары саласының тез дамуы, зерттеудің жаңа әдістерінің пайда болуын қажет етеді. Өндіріс тұрғысынан, электролиздің жүру жағдайы – тиімді, қарапайым және оңай болуы тиіс. Мұндай мүмкіндіктер, электролизді стационарлы емес режимде жүргізгенде орын алады. Атап айтсақ, оларға – симметриялы, реверсивті, импульсті, асимметриялы және де басқа олардың түрлеріндегі айнымалы тоқтар жатады [1-5].

Импульсті тоқ – тек анодты немесе тек катодты жартылай периодта жүретін тоқтардың бір түрі. Мысалы, оның тұрақты анодты тоқтан ерекшелігі, анодты тоқ тұрақты түрде жүрсе, ал импульсті анодты тоқ – бір бағытта белгілі бір периодты үзіліс уақыттар арқылы іске асырылады. Мысалы, жиілігі 50 Гц айнымалы тоқ 1 секундта 50 рет анод жартылай периодында, 50 рет катод жартылай периодында болады. Егер осы айнымалы тоқ тізбегіне жартылайөткізгішті (диодты) тізбектеп жалғасақ, жиілігі 50 Гц-ке тең импульсті тоқ алуға болады.

Стационарлы емес тоқтардың бейорганикалық заттарды синтездеудегі мүмкіндіктері [6-7] жұмыстарда көрсетілген.

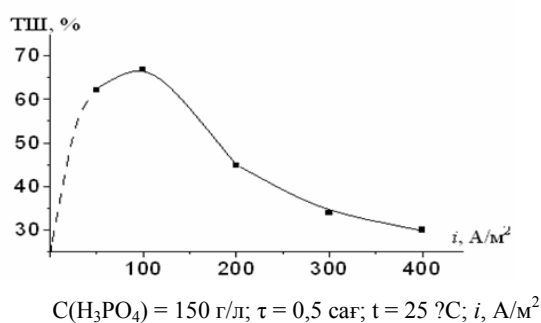
Алюминий электродын күкірт қышқылы ерітіндісінде анодты поляризациялағанда оның мардымды еруі байқалмайды. Біздің бұрын жүргізген эксперименттерімізде, үш фазалы айнымалы

тоқпен поляризацияланған алюминий электродтарының жоғары жылдамдықпен еритіндігі көрсетілген болатын [8-9].

Бұл зерттеуде алюминий электродтарын жиілігі 50 Гц импульсті анодты тоқпен поляризациялау кезіндегі, фосфор қышқылы ерітіндісіндегі еру заңдылықтары зерттелді. Электролиз сыйымдылығы 200 мл электролизерда жүргізілді. Электродтар ретінде аудандары ( $S = 10,5 \text{ см}^2$ ) бірдей екі алюминий пластинкалар қолданылды. Жиілігі 50 Гц импульсті анодты тоқ, TDGC<sub>2</sub> 1 kVA маркалы ЛАТР және тізбекке жалғанған Д412 маркалы диод арқылы алынды. Тоқ күші Э525 модельді амперметрмен өлшенді. Еріген алюминийдің өзгеру массасы PA214С маркалы электронды таразымен өлшенді. Алюминий электроды еруінің тоқ бойынша шығымы (ТШ) үш электронды реакция бойынша есептелінді:



Алдымен алюминий электродтарының фосфор қышқылы ерітіндісінде анодты импульсті тоқпен поляризациялау кезінде, оның еруінің ТШ, электродтағы тоқ тығыздығының әсері қарастырылды (1-сурет). Мұнда тоқ тығыздығын 100 дейін жоғарылатқанда алюминий еруінің ТШ өсетіндігін, ал одан жоғары тоқ тығыздықтарында – біртіндеп төмендейтіндігі анықталды.



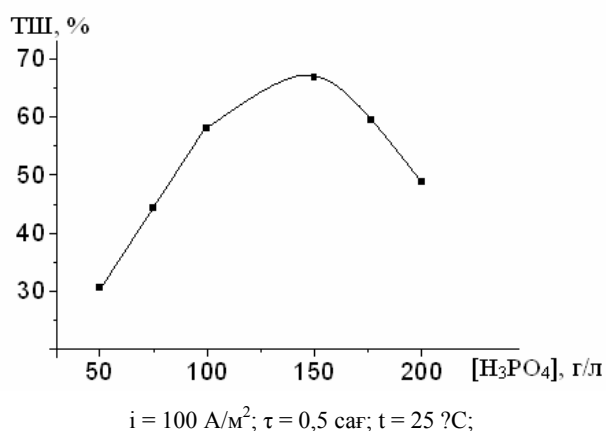
1-сурет – Анодты импульсті тоқпен поляризацияланған алюминий электродтарының фосфор қышқылы ерітіндісінде еруінің тоқ бойынша шығымына электродтағы тоқ тығыздығының әсері

электродтар бетінде алюминий фосфаттарының түзіліп, тұзды пассивациялану әрекетімен және қосымша оттегі газының бөлінуімен түсіндіруге болады.

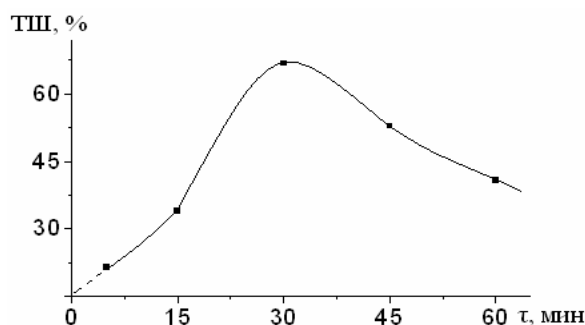
Зерттеу жұмыстарында электролиз уақытын жоғарылатқан сайын алюминий электродының еруінің тоқ бойынша шығымы алғашында артып, ал 30 минуттан соң оның төмендейтіндігін көруге болады (3-сурет). Бұл құбылысты да электрод бетінің біртіндеп тұзды пассивациялануымен түсіндіруге болады.

Тоқ бойынша шығымның төмендеуін, металдық тотық қабаттың түзілу жылдамдығының артуымен және қосымша реакциялардың жүруімен түсіндіруге болады.

Анодты импульсты тоқпен поляризацияланған алюминий электродының электрохимиялық еру ерекшелігі фосфор қышқылы концентрациясы 5 – 200 г/л аралығында зерттелді (2-сурет). Фосфор қышқылының концентрациясын 5 – 150 г/л аралығында жоғарылатқан сайын, алюминий еруінің тоқ бойынша шығымының күрт жоғарылағандығын, ал одан жоғары концентрацияларда – төмендейтіндігі көрсетілді. Бұл құбылысты



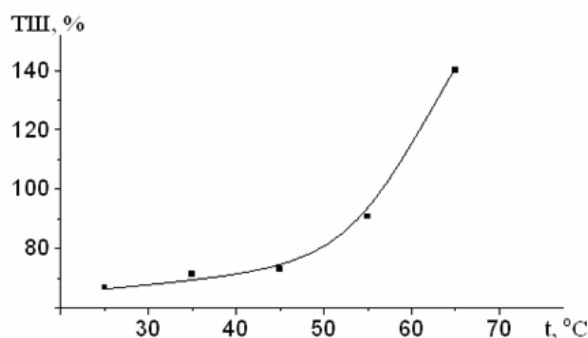
2-сурет – Анодты импульсті тоқпен поляризацияланған алюминий электродтары еруінің тоқ бойынша шығымына фосфор қышқылы концентрацияның әсері



$$C(\text{H}_3\text{PO}_4) = 150 \text{ г/л}; i = 100 \text{ А/м}^2; t = 25 \text{ }^\circ\text{C};$$

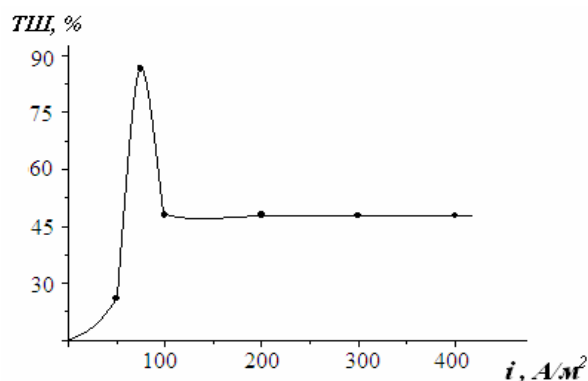
3- сурет – Анодты импульсті токпен поляризацияланған алюминий электродының фосфор қышқылы ерітіндісінде еруінің ток бойынша шығымға электролиз уақытының әсері

Келесі тәжірибелерде анодты импульстық токпен поляризациялау кезіндегі алюминий еруінің ток бойынша шығымға температураның әсері зерттелінді. Анодты импульсті токпен поляризациялау барысында электролит температурасын  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  дейін жоғарылатқанда, алюминий электродының еруінің ток бойынша шығымсы  $140 \text{ \%}$ -ға дейін өсетіндігін көрсетті. Бұл құбылысты жоғары температураларда алюминий беті тотықтық пленкадан толық арылып, алюминийдің электрохимиялық еруімен қатар химиялық еруі жылдамдығының артуымен түсіндіруге болады:



$$C(\text{H}_3\text{PO}_4) = 150 \text{ г/л}; i = 100 \text{ А/м}^2; \tau = 0,5 \text{ с};$$

4-сурет – Анодты импульсті токпен поляризациялау кезіндегі алюминий электродтары еруінің ток бойынша шығымға температураның әсері



$$C(\text{H}_3\text{PO}_4) = 150 \text{ г/л}; \tau = 0,5 \text{ с}; t = 25 \text{ }^\circ\text{C};$$

5-сурет – Анодты токпен поляризацияланған алюминийдің фосфор қышқылында еруінің ток бойынша шығымсына ток тығыздығының әсері

Анодты импульсті тоқпен поляризациялаудың өндірістік тиімділігін салыстыру мақсатында, анодты поляризацияланған алюминийдің фосфор қышқылында еруінің максималды ток бойынша шығымы  $75 \text{ A/m}^2$  ток тығыздығында 90 % құрады (5-сурет). Одан кейін ТШ 48 % түсіп,  $400 \text{ A/m}^2$  дейін өзгеріссіз қалады. Анодты тоқпен поляризациялағанда электродтар арасындағы кернеу мәні  $\sim 21 \text{ В}$  тең болса, ал анодты импульстық тоқпен поляризациялағанда кернеу мәні  $\sim 1,3 \text{ В}$  құрап отыр. Демек, анодты импульсті тоқпен поляризациялау кезінде электр энергиясының шығыны 16 еседен аса аз болатындығын көрсетті.

Сонымен жүргізілген зерттеу жұмыстарын қорытындылай келе, алынған нәтижелерге сүйене отырып, анодты импульсті тоқта поляризацияланған алюминий электродын фосфор қышқылында еру заңдылықтары зерттелді және электролизден кейін алынған ерітіндіні буландырып, тұнба алынды. Кейінгінің рентгенофазаның анализі, алюминийдің дигидрофосфатының түзілетінің көрсетті. Ал бұл қосылыс әлемдік нарықта аса үлкен сұранысқа ие. Олар – отқа төзімді формаланған материалдар, тозуға төзімді керамика, төзімділігі жоғары бетондар өндірісінде қолданылады. Оңтайлы жағдайда, алюминийді фосфор қышқылда айнымалы токпен поляризациялағанда, ток бойынша шығым бөлме температурасында 66,8 % құрады, ал жоғары температурада 100 % асады.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. – М.: Наука, 1973. – 128 с.
2. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. – Киев: Наукова думка, 1989. – 167 с.
3. Винник А.Ф., Бойко А.В., Слюсарская Т.В. Некоторые вопросы теории и практики импульсного электролиза. // Прикл. электрохимия. Теория технологии и защитные свойства гальванических покрытий. Казанский хим. техн. ин - т. – Казань, 1991. – С.31-35.
4. Марков Л.Е., Образцов С.В. Применение нестационарных методов в электрохимической технологии. – Томск, 1988. – 81 с.
5. Van den Bossche B., Deconinek J., Flondor G., Van den Winkel P., Hubin A. Steady-state and pulsed current multi-ion reaction simulations for a thallium electrodeposition process. // 53 Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Dusseldorf. – 2002. – P.74.
6. Баешов А.Б. Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами // Известия НАН РК. 2011. № 2. С. 3-23.
7. Баешов А.Б. Баешова А.К. Электрохимические способы получения неорганических веществ, Lambert, Academic Publishing, Германия, 2012. – 7 с.
8. Сарбаева М.Т. Баешов Ә.Б. Сарбаева Г.Т. Үш фазалы өндірістік айнымалы поляризацияланған алюминий электродының наноразмерлі  $\text{Al}(\text{OH})_3$  түзе еруі // Химия және химиялық инженерия саласындағы жоғары білім мен ғылымның қазіргі мәселелері. «Халықаралық симпозиум материалдары». Алматы., 2013. 134-б.
9. Баешов Ә.Б. Сарбаева М.Т. Сарбаева Г.Т. Өндірістік үш фазалы айнымалы токпен поляризацияланған алюминий электродының еруі // Материалы международной научно-практической конференции «Наука и образование в Центральном Казахстане». Караганда, 2013. С. 176.

#### REFERENCES

1. Ukshe E. A. Electrochemical AC circuit. - Moscow: Nauka, 1973. P. 128.
2. Kostin N. A., Kublanovsky V. S., Zabudovsky V. A. Pulse electrolysis. – Kiev: Naukova Dumka, 1989. P. 167.
3. Vinnik A. F., Boiko A. V., Slusarski T. V. Some problems in the theory and practice of pulsed electrolysis. // J. Appl. electrochemistry. Theory of technology and protective properties plating. Kazan chemical. tehn. in - so - Kazan, 1991. P. 31-35.
4. Markov L. E., Obrazsev S. V. Application of non-stationary methods in electrochemical technology. -Tomsk, 1988. P. 81.
5. Van den Bossche B., Deconinek J., Flondor G., Van den Winkel P., Hubin A. Steady-state and pulsed current multi-ion reaction simulations for a thallium electrodeposition process. // 53 Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Dusseldorf, 2002. - P.74.
6. Baeshov A. B. Izvestiya NAN RK, seriya khimii i tehnologii, 2011, № 2. P. 3-23.
7. Baeshov A. B. Baeshova A. K. Electrochemical methods poluchenich inorganic substances, Lambert, Academic Publishing, Germany, 2012. P. 7.
8. Sarbayeva M. T. Baeshov A. B. Sarbayeva G. T. *Materiali mezhdunar. Symposiuma*. Almaty, 2013. P. 134.
9. Sarbayeva M. T. Baeshov A. B. Sarbayeva G. T. *Materiali mezhdunar. nauchno – prakt. Conferencia*. Karaganda, 2013. P. 176.

Резюме

А. А. Адайбекова, А. Б. Баешов, Т. Э. Гаипов

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

РАСТВОРЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА  
В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ  
ИМПУЛЬСНЫМ АНОДНЫМ ТОКОМ

В данной работе исследованы закономерности процесса растворения алюминиевого электрода в фосфорной кислоте при поляризации импульсным анодным током частотой 50 Гц. На выход по току растворения алюминия были исследованы влияние различных параметров таких как: плотность тока, концентрация фосфорной кислоты, температура раствора, продолжительность электролиза. Показано, что растворение алюминиевых электродов с высоким выходом по току сопровождается образованием дигидрофосфата алюминия.

**Ключевые слова:** электролиз, импульсный анодный ток, нестационарный ток, поляризация, алюминий, электрод.

Поступила 14.08.2014 г.

УДК 543.21:543.544.43:631.423.4:631.895

Н. С. МУХАМЕДОВА<sup>1</sup>, Б. ИСЛАМБЕКУЛЫ<sup>1</sup>, Д. Т. ИДРИСОВА<sup>1</sup>, А. С. ТАПАЛОВА<sup>2</sup>  
Ж. Ш. ЖУМАДИЛОВА<sup>1</sup>, Н. О. АППАЗОВ<sup>2</sup>, Е. Ж. ШОРАБАЕВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Филиал «Прикладная микробиология» Института микробиологии и вирусологии, г. Кызылорда,  
<sup>2</sup>Кызылординский государственный университет им. Коркыт Ата, г. Кызылорда)

ИЗУЧЕНИЕ ДЕСТРУКЦИИ НЕФТИ ПРИ ОБРАБОТКЕ  
ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫМИ УДОБРЕНИЯМИ  
НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННОЙ ПОЧВЫ

N. S. Muhammedova<sup>1</sup>, B. Islambekuly<sup>1</sup>, D. T. Idrisova<sup>1</sup>, A. S. Tapalova<sup>2</sup>,  
Zh. Sh. Zhumadilova<sup>1</sup>, N. O. Appazov<sup>2</sup>, E. Zh. Shorabaev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Branch «Applied microbiology» of Institute of Microbiology and Virology, Kyzylorda,  
<sup>2</sup>Kyzylorda state university named after Korkyt Ata)

STUDY OF THE DESTRUCTION OF OIL PROCESSING ORGANIC MINERAL  
FERTILIZER OIL-CONTAMINATED SOIL

**Keywords:** bioremediation, oil pollution, soil, organic fertilizer, gas chromatography-mass spectrometry, gravimetry.

**Abstract:** The content of oil in the oil-contaminated soil Akshabulak. The influence of organic fertilizers on the rate of oil degradation in soil. The process of oil degradation in soil monitored by gravimetric and gas chromatography-mass spectrometry methods. Found that introduction of the oily soil organic fertilizers and conduct farming activities helps reduce oil in the soil.

**Аннотация.** Изучено содержание нефти в почве загрязненной нефтью месторождения Акшабулак. Исследовано влияние органоминеральных удобрений на скорость деструкции нефти в почве. Процесс деструкции нефти в почве контролировали гравиметрическим и газовой хромато-масс спектрометрическим методами. Найдено, что внесение в нефтезагрязненную почву органоминеральных удобрений и проведение агротехнических мероприятий способствует снижению нефти в почве.

**Ключевые слова:** биоремедиация, нефтяное загрязнение, почва, органоминеральные удобрения, хромато-масс спектрометрия, гравиметрия.

**Тірек сөздер:** биоремедиация, мұнаймен ластану, топырақ, органоминералды тыңайтқыштар, хромато-масс спектрометрия, гравиметрия.

Нефть и нефтепродукты являются приоритетными загрязнителями природной среды. В результате развития нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих производств повышается риск аварийных нефтеразливов и как следствие этого, негативных экологических эффектов, проявляющихся в изменении физических, химических и биологических свойств окружающей среды [1].

Микробиологический анализ нефтезагрязненных почв на месторождениях показывает снижение численности всех исследованных групп микроорганизмов, за исключением угле-водородокисляющих микроорганизмов (УОМ). Так, к примеру, наблюдаются снижение общей микробной численности, численности мицелиальных грибов, спорообразующих микроорганизмов, актиномицетов, аэробных и анаэробных азотфиксирующих бактерий, нитрифицирующих, денитрифицирующих, аммонифицирующих бактерий, аэробных и анаэробных целлюлозоразрушающих микроорганизмов, олиготрофов [2, 3].

Процессы рекультивации могут успешно проходить лишь при наличии в почве полноценного микробного сообщества, обеспечивающего пополнение питательных элементов, биологически активных веществ, факторов и субстратов для УОМ.

Попадая в почву, нефть изменяет структуру почвенной микробиоты, а нефтезагрязненные отходы и вовсе лишены сбалансированного микробного сообщества. Поэтому поиск эффективных способов активизации микроорганизмов очищаемой почвы и создание полноценного микробного сообщества в техногенных субстратах являются актуальной проблемой. Одним из методов ускорения процессов деструкции углеводородов может стать интродукция в очищаемый объект совместно с микроорганизмами-нефтедеструкторами бактерий, способствующих стимуляции жизнедеятельности всего микробного сообщества [4].

Известно, что обработка почвы, а также внесение минеральных и органических удобрений оказывает сильное влияние на микрофлору почвы [5]. Целью исследования было выявить деструкцию нефти в почве, влияние на нее внесения органоминеральных удобрений и применения агротехнических мероприятий, таких как увлажнение и рыхление.

### **Материалы и методы исследования**

Объектом исследования являлись почвы, искусственно загрязненные нефтью месторождения Акшабулак со внесением органоминеральных удобрений ОМУ-1 (навоз – 1,60 кг, птичий помет – 0,16 кг, нитроаммофоска – 13 г, аммиачная селитра – 6,5 г), ОМУ-2 (навоз – 2,50 кг, птичий помет – 0,25 кг, нитроаммофоска – 20 г, аммиачная селитра – 10 г), ОМУ-3 (навоз – 3,30 кг, птичий помет – 0,33 кг, нитроаммофоска – 26 г, аммиачная селитра – 13 г).

Содержание нефти в почве определяли известным гравиметрическим методом [6].

Пробы анализировали на газовом хромато-масс спектрометре Agilent 7890A/5975С (США, 2008 г. в.) в лаборатории инженерного профиля «Физико-химические методы анализа» Кызылординского государственного университета им. Коркыт Ата в условиях, приведенных в работах [7-9].

Условия хроматографирования: газовый хроматограф 7890А с масс-селективным детектором 5975С фирмы Agilent; подвижная фаза (газ носитель) – гелий; температура испарителя 350<sup>0</sup>С, сброс потока (Split) 50:1; температура термостата колонки, начало 70<sup>0</sup>С, подъем температуры 4<sup>0</sup>С в минуту, конец 270<sup>0</sup>С, при этой температуре удерживается 30 мин, общее время анализа 80 мин; режим ионизации масс-детектора методом электронного удара. Капиллярная хроматографическая колонка HP-5MS, длина колонки 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, неподвижная фаза диметил-полисилоксан.

### **Результаты и их обсуждение**

В полевых условиях на нефтезагрязненную почву были внесены приготовленные нами органоминеральные удобрения ОМУ-1, ОМУ-2, ОМУ-3 на 4 м<sup>2</sup>.

До внесения органоминеральных удобрений в экспериментальном участке определяли содержание нефти в почве гравиметрическим методом. Результаты исследования приведены в таблице 1.



Таблица 1 – Содержание нефти в почвах экспериментального участка

Наименование пробы	Исходное содержание нефти, г/кг	Содержание нефти, г/кг (1 мес)	Процент деструкции нефти, % (1 мес)	Содержание нефти, г/кг (2 мес)	Процент деструкции нефти, % (2 мес)	Содержание нефти, г/кг (3 мес)	Процент деструкции нефти, % (3 мес)
1	2	3	4	5	6	7	8
Контроль	30,95	29,6	4,36	26	15,9	23,7	23,42
Загр. почва + (ОМУ-1)		24,8	19,8	20	35,3	17,96	41,9
Загр. почва + (ОМУ-2)		23,7	23,4	17,7	42,8	16,4	47,01
Загр. почва + (ОМУ-3)		23,3	24,71	16,6	46,3	14,92	51,7

Результаты исследования показали, что исходное содержание нефти в почве до внесения органоминеральных удобрений составляло 30,95 г/кг, после внесения органоминеральных удобрений содержание нефти снизилось до 14,92 г/кг.

Для изучения детального химического состава извлеченной нефти проводили газохроматографический анализ. На рисунке приведена хроматограмма оптимального варианта деструкции нефти.

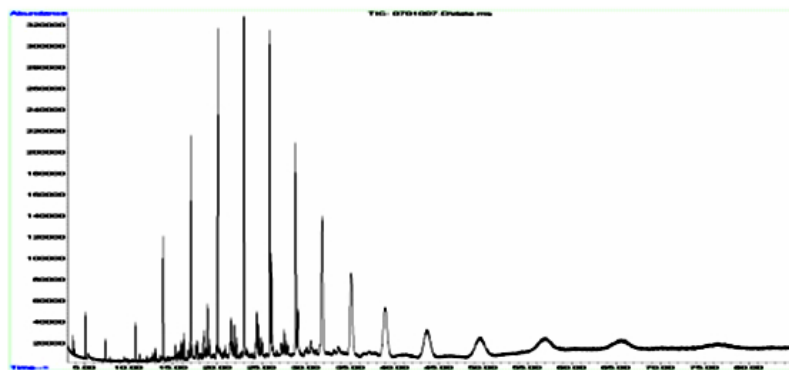


Рисунок – Хроматограмма извлеченной нефти из почвы обработанной ОМУ-3

Результаты исследований деструкции алканов нефти через 4 месяца в варианте с внесением органоминеральных удобрений ОМУ-1 составил 51,6%, а ОМУ-2 – 64,9%. Наибольшая степень деструкции алканов в почве отмечена в варианте с внесением органоминерального удобрения ОМУ-3, которая составила 70,4%.

Химический анализ исследуемых почвенных образцов, показал высокую степень деструкции алканов и других компонентов нефти, так как нефтеокисляющие микроорганизмы в первую очередь питаются алканами, и только после этого приступают к другим компонентам нефти. Результаты исследований приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Содержание углеводов в нефтезагрязненных почвах

Наименование пробы	Углеводороды			
	Алканы, г/кг	Арены, г/кг	Нафтены, г/кг	Другие соединения, г/кг
Исходное содержание компонентов нефти	27,7	0,75	1,3	1,2
Контроль	17,8	1,17	1,2	2,38
Обработанный ОМУ1	13,4	1	1,18	1,75
Обработанный ОМУ2	9,7	0,9	1,1	3,6
Обработанный ОМУ3	8,2	0,83	0,74	2,23
Фон	1,39	0,06	0,41	0,05

Снижение содержания алканов подтверждает очистку почвы от нефти, так как уменьшается содержание нефти в почве по сравнению с исходным содержанием. Как видно в таблице 2, в варианте с внесением ОМУ-3 по сравнению с контрольным и другими вариантами содержание компонентов нефти показывает самое меньшее содержание, так как в ОМУ-3 самая большая доза органоминеральных удобрений.

Таким образом, изучение влияния доз органоминеральных удобрений на деструкцию нефти в исследуемом образце почвы показало, что наибольшая деструкция нефти отмечалась в варианте с внесением органоминерального удобрения ОМУ-3 и составляла 51,7%. Хроматографический анализ нефти извлеченного из почвенных образцов, отобранных на экспериментальном участке через 4 месяца, показал высокую степень деструкции алканов нефти: ОМУ-1 – 51,6%, ОМУ-2 – 64,9%, ОМУ-3 – 70,4%. Внесение в нефтезагрязненную почву органоминеральных удобрений и проведение агротехнических мероприятий (увлажнение и рыхление) способствуют к значительному снижению нефти в почве. Результаты могут найти применение для очистки нефтезагрязненных почв.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Арене В.Ж., Саушин А.З., Гридин О.М., Гридин А.О. Очистка окружающей среды от углеводородных загрязнений. – М.: Интербук, 1999. – 180 с.
- 2 Ибрагимова С.Т. Биологическое диагностирование нефтезагрязненных почв месторождений Казахстана: Дис. ... к.б.н. – Алматы, 2009. – С.7-8.
- 3 Тарасова Ж.Е. Гигиеническая оценка влияния нефти на почвенный микробиоценоз и самоочищающую способность почвы: Дис. ... к.м.н. – М., 2006. – 217 с.
- 4 Биккинина А.Г. Разработка технологии рекультивации нефтезагрязненных объектов с использованием комплекса микробиологических препаратов. – Уфа: Биотехнология, 2007. – 113 с.
- 5 Мишустин Е.Е. Ассоциации почвенных микроорганизмов. – М.: Наука, 1975. – 109 с.
- 6 Методические указания. Определение массовой доли нефтепродуктов в почвах. Методика выполнения измерений гравиметрическим методом. РД 52.18.647-2003. Дата введения 2003.06.01.
- 7 Аппазов Н.О., Ниязова Д.Ж., Акылбеков Н.И., Сыздыкбаев М.И., Нарманова Р.А. Исследование состава и свойств нефти Акшабулакского месторождения // Вестник ЕНУ. Серия естественно-технических наук. – 2013. – № 4(95) II ч. – С. 345-349.
- 8 Н.О. Аппазов, Н.И. Акылбеков, Д.Ж. Ниязова, М.И. Сыздыкбаев, Р.А. Нарманова. Исследование состава и свойств нефти Кумкольского месторождения // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. – 2013. – № 6. – С. 52-57.
- 9 Н.О. Аппазов, Н.И. Акылбеков, Д.Ж. Ниязова, М.И. Сыздыкбаев, Р.А. Нарманова. Исследование состава и свойств нефти месторождения Нуралы // Вестник КарГУ. Серия химическая. – 2014. – № 1(73). – С. 3-7.

#### REFERENCES

- 1 Arene V.Zh., Saushin A.Z., Gridin O.M., Gridin A.O. *Ochistka okruzhajushhej sredy ot uglevodorodnyh zagrjaznenij*. M.: Interbuk, **1999**. 180 (in Russ.).
- 2 Ibragimova S.T. *Biologicheskoe diagnostirovanie neftezagrjaznennyh pochv mestorozhdenij Kazahstana*: Dis. ... k.b.n. Almaty, **2009**. 7-8 (in Russ.).
- 3 Tarasova Zh.E. *Gigienicheskaja ocenka vlijanija nefiti na pochvennyj mikrobocenozi i samoochishhajushhuju sposobnost' pochvy*: Dis. ... k.m.n. M., **2006**. 217 (in Russ.).
- 4 Bikkinina A.G. *Razrabotka tehnologii rekul'tivacii neftezagrjaznennyh obektov s ispol'zovaniem kompleksa microbiologicheskikh preparatov*. Ufa: Biotehnologija, **2007**. 113 (in Russ.).
- 5 Mishustin E.E. *Associacii pochvennyh mikroorganizmov*. M.: Nauka, **1975**. 109 (in Russ.).
- 6 *Metodicheskie ukazanija. Opredelenie massovoj doli nefteproduktov v pochvah. Metodika vypolnenija izmerenij gravimetricheskim metodom*. RD 52.18.647-2003. Data vvedenija **2003.06.01** (in Russ.).
- 7 Appazov N.O., Nijazova D.Zh., Akylbekov N.I., Syzdykbaev M.I., Narmanova R.A. *Vestnik ENU. Serija estestvenno-technicheskikh nauk*. **2013**. № 4(95) II ch. 345-349 (in Russ.).
- 8 N.O. Appazov, N.I. Akylbekov, D.Zh. Nijazova, M.I. Syzdykbaev, R.A. Narmanova. *Izvestija NAN RK. Serija himii i tehnologii*. **2013**. № 6. 52-57 (in Russ.).
- 9 N.O. Appazov, N.I. Akylbekov, D.Zh. Nijazova, M.I. Syzdykbaev, R.A. Narmanova. *Vestnik KarGU. Serija himicheskaja*. **2014**. № 1(73). 3-7(in Russ.).

## Резюме

Н. С. Мұхамедова<sup>1</sup>, Б. Исламбекұлы<sup>1</sup>, Д. Т. Идрисова<sup>1</sup>, Ә. С. Тапалова<sup>2</sup>,  
Ж. Ш. Жұмаділова<sup>1</sup>, Н.О.Аппазов<sup>2</sup>, Е.Ж. Шорабаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Микробиология және вирусология институтының «Қолданбалы микробиология»  
филиалы, Қызылорда қ.,  
<sup>2</sup>Қорқыт Ата атындағы Қызылорда мемлекеттік университеті, Қызылорда қ.)

МҰНАЙМЕН ЛАСТАНҒАН ТОПЫРАҚТЫ ОРГАНОМИНЕРАЛДЫ  
ТЫҢАЙТҚЫШТАРМЕН ӨНДЕУ АРҚЫЛЫ МҰНАЙДЫҢ  
ДЕСТРУКЦИЯСЫН ЗЕРТТЕУ

Ақшабұлақ кен орны мұнаймен ластанған топырақтағы мұнайдың мөлшері анықталды. Топырақтағы мұнайдың деструкция жылдамдығына органоминералды тыңайтқыштардың әсері зерттелді. Топырақтағы мұнайдың деструкция үдерісі гравиметриялық және хромато-масс спектрометриялық әдістер көмегімен бақыланды. Мұнаймен ластанған топыраққа органоминералды тыңайтқыштарды ендіру және агротехникалық іс-шараларды жүргізу топырақтағы мұнайдың мөлшерін төмендететіндігі табылды.

**Тірек сөздер.** биоремедиация, мұнаймен ластану, топырақ, органоминералды тыңайтқыштар, хромато-масс спектрометрия, гравиметрия.

**Keywords:** bioremediation, oil pollution, soil, organic fertilizer, gas chromatography-mass spectrometry, gravimetry.

Поступила 14.08.2014 г.

УДК 530.145;542.971.3

И. А. ШЛЫГИНА, И. С. ЧАНЫШЕВА., Б. К. МУСАЕВ, А. Р. БРОДСКИЙ

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

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИИ  
МОЛЕКУЛЫ – ЗОНДА СО НА КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ  
ПОВЕРХНОСТЯХ МОНОКРИСТАЛЛА  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

I. A. Shlygina, I. S. Chanysheva, B.K.Musaev, A.R.Brodskii

(“D.V.Sokolskii Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry”, AS)

**QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF CO ADSORPTION ON THE FACES  
OF  $\alpha$ -AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MONO-CRYSTAL**

**Key words:** Quantum-chemical modeling of CO adsorption on the faces of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mono-crystal.

**Abstract:** The models of CO adsorption on (0 0  $\bar{1}$ )O and ( $\bar{1}$  0 0)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faces of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mono-crystal were designed using the method of digital modeling (Material Studio, Accelrys software). Quantum chemical calculations (Gaussian-09 software) were made for surface fragments of the relevant faces with CO. The geometry of CO on the fragments of the faces was optimized using ONIOM software (MP2/6-31G(d',p'):PM6).

The forms of CO adsorption on fragments of (0 0  $\bar{1}$ )O and ( $\bar{1}$  0 0)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, were determined, the frequencies of stretching vibrations of CO were calculated. It was shown that in the framework of the adsorption models the frequencies in the IR spectra of adsorbed CO depends on the face. The results were compared with known experimental data.

**Аннотация.** Построены модели адсорбции СО на гранях (0 0  $\bar{1}$ )О и ( $\bar{1}$  0 0)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> монокристалла  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с применением методов численного моделирования (программный пакет Material Studio, Accelrys) Для фрагментов поверхности соответствующих граней с адсорбатом проведены квантово-химические расчеты

(программный пакет Gaussian-09). Геометрия адсорбата на фрагментах граней оптимизирована методом ONIOM (MP2/6-31G(d',p'):PM6).

Определены формы адсорбции CO на фрагментах граней  $(0\ 0\ \bar{1})O$  и  $(\bar{1}\ 0\ 0)Al_2O_3$ , рассчитаны частоты валентных колебаний CO. Показано, что в рамках полученных моделей адсорбции частоты полос поглощения в ИК-спектрах адсорбированного монооксида углерода зависят от грани, на которую осуществляется адсорбция. Проведено сравнение результатов с известными экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** квантово-химическое моделирование адсорбции молекулы – зонда CO.

**Тірек сөздер:** CO молекула-зондының адсорбциясын квант-механикалық модельдеу.

Квантово-химическое моделирование процессов адсорбции – один из важнейших методов их исследования [1]. Наиболее распространены модели в приближении супер-молекулы, которая представляет собой комплекс адсорбента, представленного небольшим количеством атомов, и молекулы-адсорбата. Расчеты периодических структур использовались для исследования адсорбции значительно реже, поскольку в этих процессах наиболее существенны локальные изменения, которые плохо описываются периодическими волновыми функциями. В последнее время использование атомных базисов в расчетах периодических структур привело к появлению работ по исследованию адсорбции на периодических структурах [2]. Ранее зависимость адсорбции CO от типа грани рассматривалась теоретически только для поверхности граней монокристаллических металлов [3], а для монокристаллов оксидов алюминия не принималась во внимание. В то же время она может иметь существенное значение при исследовании активных центров катализаторов, нанесенных на оксиды алюминия, так как свойства активных центров определяются по адсорбции молекул-зондов. Кроме того, адсорбция и активация CO может иметь самостоятельное значение, в виду того, что CO является одним из реагентов в процессе Фишера-Тропша.

Экспериментально адсорбция CO на  $\alpha-Al_2O_3$  исследовалась методом ИК-спектроскопии. В [4] приводятся следующие значения частот поглощения валентных колебаний CO в молекулах, адсорбированных на различных центрах. Молекулярная адсорбция дает полосы поглощения с частотой  $\nu(CO) = 2203, 2230\text{ см}^{-1}$ , при этом экспериментальное значение частоты валентного колебания CO свободной молекулы составляет  $2127\text{ см}^{-1}$ . В работе [4] отмечается, что адсорбированный кислород способствует образованию карбонатных структур. При этом полосы поглощения в области 1415-1470 относят к поверхностному карбонатному иону, монодентатной карбонатной структуре приписаны полосы  $1560$  и  $1345\text{ см}^{-1}$ , бидентатной – полосы поглощения в области 1650-1640, 1230-1215 и 1100-1000  $\text{см}^{-1}$ .

В настоящей работе для исследования адсорбции CO на разных гранях монокристалла  $\alpha-Al_2O_3$  использовался смешанный подход. Расчет преимущественных центров адсорбции на поверхности различных граней монокристалла оксида алюминия проводился для периодических структур с использованием методов молекулярной механики (MMM) и Монте-Карло (модули Forcite и Adsorption Locator, лицензионный программный пакет Material Studio, Accelrys). Фрагменты поверхностного слоя, включающие активный центр с адсорбированной молекулой CO, содержащие в целом до 120 атомов, рассматривались как стартовая структура для оптимизации геометрии адсорбированной молекулы с помощью квантово-химических расчетов (лицензионный пакет GAUSSIAN 09). Большой размер фрагмента позволял учесть структуру грани кристалла. Квантово-химические расчеты проводились методом ONIOM на двух уровнях. Высокий уровень описания (HF/6-31G(d',p')), с учетом электронной корреляции во втором порядке по Мёллеру-Плессету, использовался для молекулы-зонда CO, геометрия и ориентация которой по отношению к подложке оптимизировались. Низкий уровень (полуэмпирический квантово-химический метод PM6) применялся для подложки – фрагмента поверхности с фиксированными («замороженными») координатами атомов одной из выбранных граней кристалла  $\alpha-Al_2O_3$ .

Пакет Material Studio, Accelrys дает возможность построить трехмерную периодическую структуру. В построенной периодической структуре  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> элементарная ячейка обладает симметрией R-3C, её параметры:  $a=b=4.759$ ,  $c=12.991 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ . Для построения модели поверхности были выбраны грани  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $(00\bar{1})\text{O}$  и  $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$ . Эти грани соответствуют основанию и боковой поверхности правильной шестигранной призмы - одной из форм, которые характерны для природных кристаллов корунда [5]. Для учета периодических условий в модели с выбранной поверхностью в пакете Material Studio используется чередование поверхностного слоя выбранной грани монокристалла и слоя вакуума с заданными толщинами. В расчете толщина поверхностного слоя для обеих граней составляла величину  $\sim 15$  ангстрем, толщина слоя вакуума  $\sim 25$  ангстрем, таким образом, период по нормали к исследуемой поверхности составил величину  $\sim 40$  ангстрем.

При моделировании поверхности выбранной грани необходимо определять, через какие атомы будут проведены плоскости  $(00\bar{1})\text{O}$  и  $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$ . В направлении  $(00\bar{1})\text{O}$  лежат плотноупакованные слои атомов кислорода. Их разделяют два слоя атомов алюминия, условно Al1 и Al2, которые занимают октаэдрические пустоты. Таким образом, поверхность грани  $(00\bar{1})$  может быть покрыта атомами кислорода, а также одним или двумя слоями атомов алюминия. Предполагалось, что в обычной среде, которая имеет окислительный характер, поверхность  $(00\bar{1})\text{O}$  покрыта атомами кислорода. Плоскости  $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$  в кристалле идентичны и проходят через атомы алюминия и кислорода.

Атомы поверхности испытывают воздействие от других атомов только «снизу», поэтому их положение может меняться по сравнению с положением на аналогичной плоскости внутри кристалла. Для учета этого эффекта оптимизировалось положение атомов в верхнем слое поверхности толщиной  $\sim 5.6 \text{ \AA}$   $(00\bar{1})$ , что составляет 9 слоев атомов, и  $\sim 6.9 \text{ \AA}$   $(\bar{1}00)$ , соответственно 6 слоев атомов. Оптимизация проводилась в рамках модуля Forcite с применением МММ и силового поля Universal. Для корректного использования силового поля учитывались заряды на атомах решетки. Формально степень окисления атомов в химическом соединении Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответствует +3(Al) и -2(O), но электростатические заряды на атомах могут отличаться от этих величин. Оценка зарядов на атомах осуществлялась, с помощью квантово-химических расчетов. Для фрагмента Al<sub>6</sub>O<sub>9</sub> проводилась полная оптимизация геометрии полуэмпирическим квантовохимическим методом PM6, и затем делался простой расчет методом HF/6-31G(d,p) для полученного фрагмента. Заряды на атомах алюминия и кислорода выбирались как среднеарифметические значения, они составляют для атомов Al +1.3875 и для атомов O – -0.925 от единицы заряда электрона (e).

Оптимизация положения атомов в верхней части слоя (Forcite, МММ) показала, что на поверхности грани  $(00\bar{1})\text{O}$  уменьшаются расстояния между слоями (это явление известно, как релаксация поверхности [6]), и изменяется симметрия элементарных ячеек поверхности (реконструкция поверхности). Модели поверхности приведены на рисунке 1. При оптимизации поверхности  $(\bar{1}00)$  в верхней части слоя также наблюдаются релаксация и реконструкция. При этом на поверхности формируются «валы» и «канавы», которые хорошо видны на рисунке 1(г).

Вид сверху соответствует площадке, на которую осуществляется адсорбция одной молекулы CO. Для поверхности  $(00\bar{1})\text{O}$  это 9 поверхностных элементарных ячеек с площадью  $176.6 \text{ \AA}^2$ , для поверхности  $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$  – 3 поверхностных элементарных ячейки с площадью  $185.5^2$ .

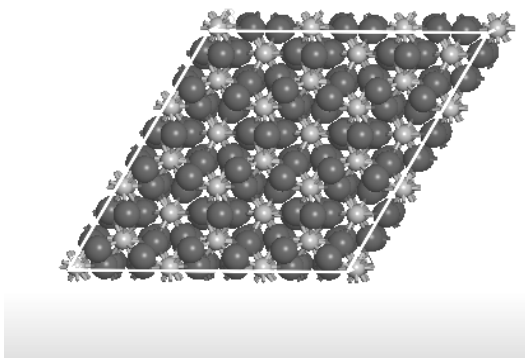
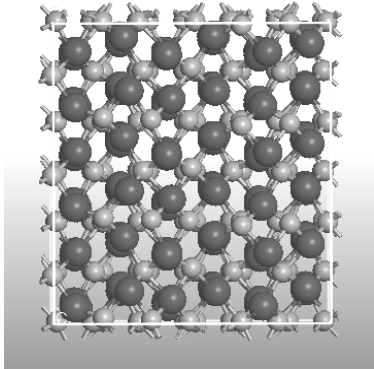
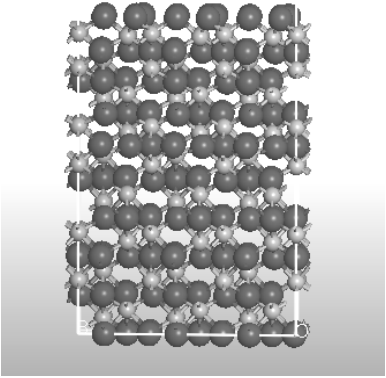
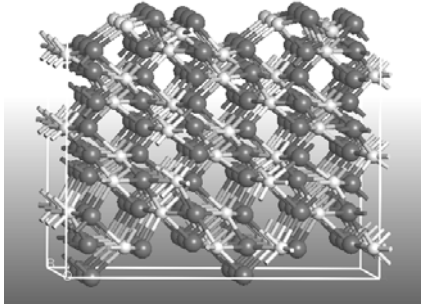
Грань	$(00\bar{1})\text{O}$	$(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$
Вид сверху, опт. МММ	 <p style="text-align: center;">(а)</p>	 <p style="text-align: center;">(в)</p>
Вид сбоку,	 <p style="text-align: center;">(б)</p>	 <p style="text-align: center;">(г)</p>

Рисунок-1 – Грани  $(00\bar{1})\text{O}$  и  $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$  оксида алюминия

В результате оптимизации в приближении метода молекулярной механики происходит релаксация и реконструкция поверхности. (Темные кружки – атомы кислорода, светлые – атомы алюминия).

Центры адсорбции молекулы-зонда  $\text{CO}$  из слоя вакуума на поверхностный слой выбранной грани определялись с помощью модуля Adsorption Locator, в котором применяются методы молекулярной механики (МММ) и Монте-Карло. При этом в силовое поле Universal включены заряды на атомах в молекуле  $\text{CO}$ , полученные из квантовохимического расчета методом (MP2/6-31G(d',p')). Они составляют +0.268 (C) и -0.268 (O).

На рисунке 2 приведено распределение плотности вероятности энергий адсорбции  $\text{CO}$  на кристаллографических гранях  $(00\bar{1})\text{O}$ (а)  $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$ (б). В обоих случаях наблюдается основной пик, интенсивность которого существенно превосходит интенсивность второго пика, соответствующего центру адсорбции с меньшей энергией. Максимум в распределении для плоскости  $(00\bar{1})\text{O}$  (а) соответствует центрам с энергией адсорбции, составляющей 54.85 ккал/моль. Для центров на плоскости  $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$  (б) энергия адсорбции значительно меньше, она составляет величину около 12.45 ккал/моль. Таким образом, в приближении МММ энергия адсорбции  $\text{CO}$  на разных гранях имеет существенно разную величину.

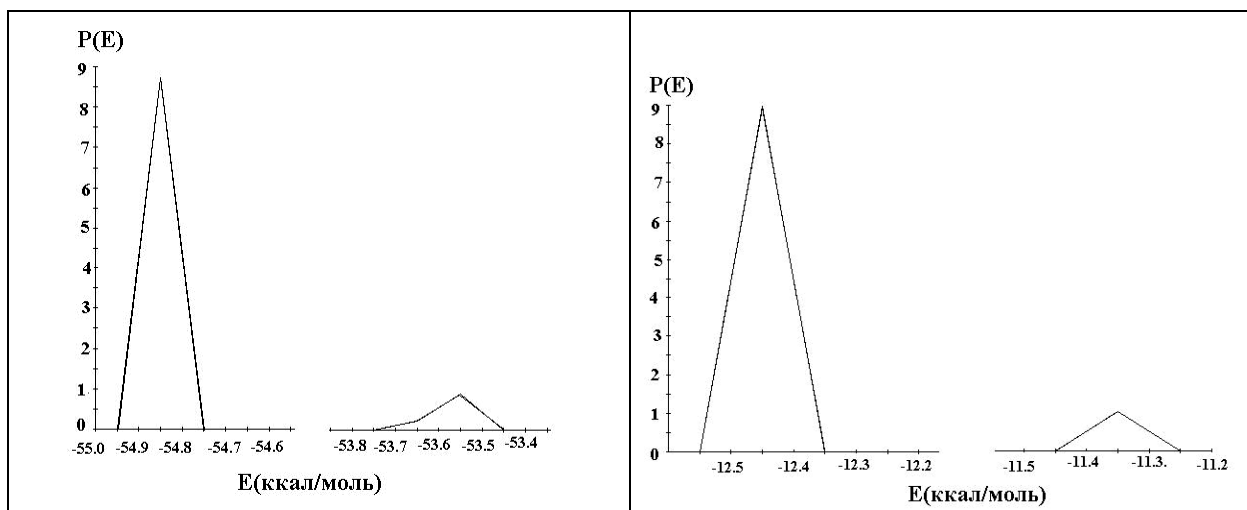


Рисунок-2 – Распределение плотности вероятности энергий адсорбции молекулы-зонда CO по кристаллографическими поверхностям  $(00\bar{1})\text{O}$  – (а),  $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$  – (б)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (расчеты с помощью программного модуля Adsorption Locator)

Положение атомов, которые можно рассматривать как активный центр, на поверхности также существенно различается для двух рассматриваемых граней (рисунок 3). На грани  $(00\bar{1})\text{O}$  молекула CO обращена атомом углерода вниз. Ближайшими к атому углерода являются 6 атомов кислорода поверхности, «внизу», под атомом углерода, находится атом алюминия. Таким образом, на грани  $(00\bar{1})\text{O}$  молекула CO занимает место над октаэдрической пустотой. На грани  $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$  молекула CO обращена атомом кислорода «вниз». Ближайшими к этому атому оказываются атомы алюминия, лежащие на «валах» поверхности. Формально эту ситуацию можно рассматривать как адсорбцию на катионах решетки, а активные центры адсорбции – как льюисовские кислотные. Однако даже при учете только электростатических и вандерваальсовых взаимодействий, который осуществляется в расчетах методом МММ, взаимодействия CO с поверхностью оказываются более сложными.

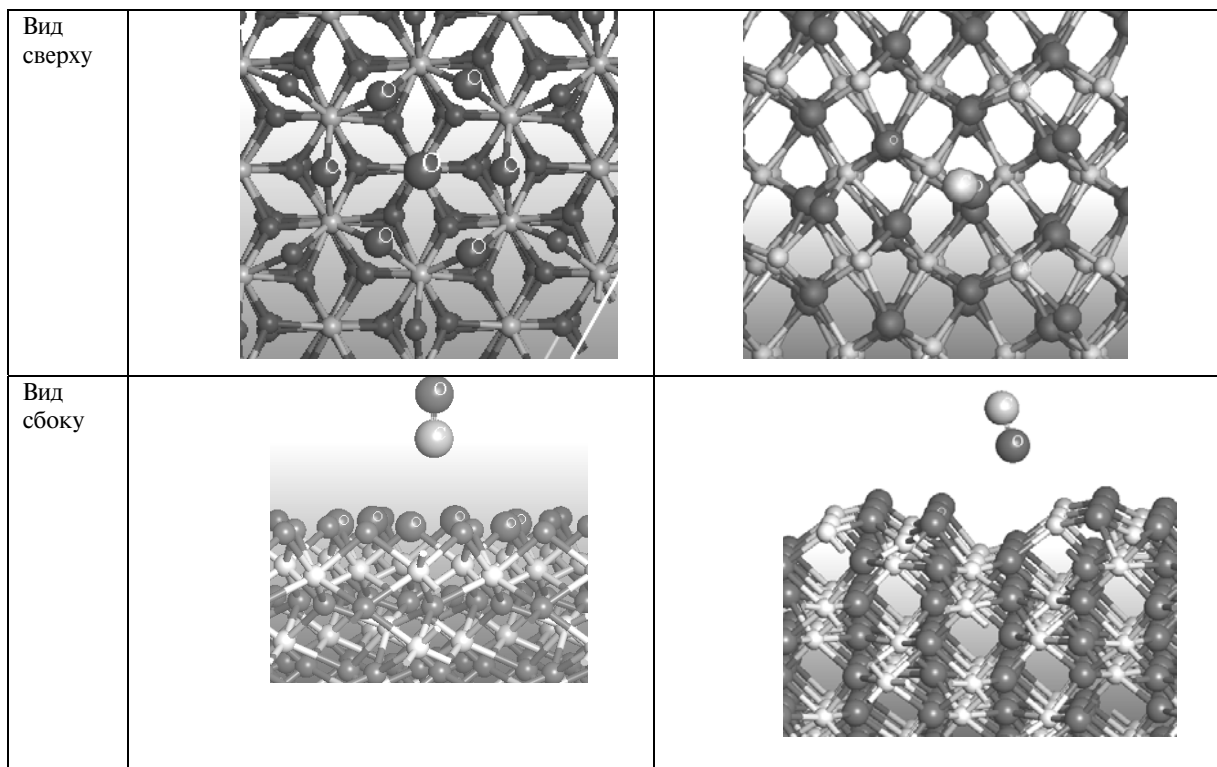


Рисунок-3 – Адсорбция Adsorption Locator (молекулярная механика) CO на гранях оксида алюминия, расчет с помощью модуля

Маленькие кружки в решетке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : темные – атомы кислорода, светлые – атомы алюминия. Большие кружки в молекуле CO: светлый – атом углерода, большой – атом кислорода.

Квантово-химические расчеты проведены для фрагментов поверхности, имеющих формулы  $\text{Al}_{16}\text{O}_{22}\text{CO}$  и  $\text{Al}_{44}\text{O}_{60}\text{CO}$ , в которых соотношение числа атомов алюминия и кислорода в решетке близко к стехиометрическому для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Различие в размерах фрагмента связано с тем, что площадь элементарной ячейки поверхности  $(00\bar{1})\text{O}$  существенно меньше соответствующей площади поверхности  $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$ .

На рисунке 4 приведены результаты оптимизации положения молекулы CO над фрагментами граней  $(00\bar{1})\text{O}$  и  $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$ . Квантово-химический расчет проведен в приближении ONIOM (MP2/6-31G(d',p') : PM6). Положение атомов Al и O во фрагментах решетки фиксировалось.

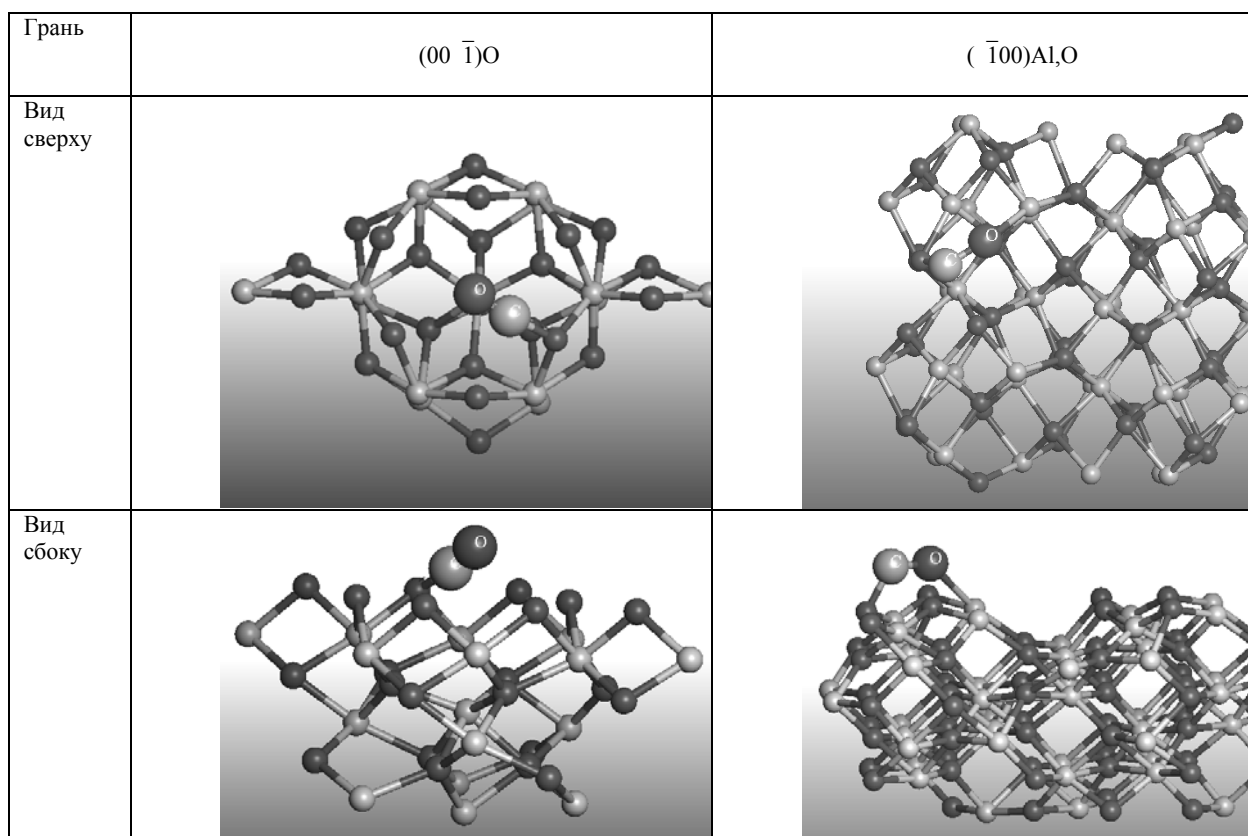


Рисунок-4 – Квантово-химический расчет. Оптимизация геометрии и положения молекулы CO над поверхностью граней  $(00\bar{1})\text{O}$  и  $(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$

Маленькие кружки в решетке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : темные – атомы кислорода, светлые – атомы алюминия. Большие кружки в молекуле CO: светлый – атом углерода, темный – атом кислорода.

Полученные в квантово-химических расчетах фрагментов с адсорбатом длины связей C-O, заряды на атомах в молекуле CO и частоты валентных колебаний CO приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Длины связей R(C-O), заряды на атомах в адсорбате Q(C,O) и частоты валентных колебаний  $\nu$  (C-O)

Грань	$(00\bar{1})\text{O}$	$(\bar{1}00)\text{Al}_2\text{O}_3$
R(CO), Å	1.106	1.352
Q(C), e	+0.802	+0.342
Q(O), e	-0.017	-0.885
Q(CO), e	+0.785	-0.543
$\nu$ (CO) $\text{cm}^{-1}$	2254.4	1012.7



Адсорбция CO на поверхности  $(\bar{1}00)Al_2O_3$  сопровождается образованием мостиковой структуры  $Al - O = C - O_{\text{решетки}}$ . При этом, возникает существенный перенос электронной плотности на молекулу CO. Длина связи CO увеличивается до 1.352 Å, а частота валентных колебаний CO составляет величину 1012.7  $cm^{-1}$ . Для сравнения R(CO) свободной молекулы в расчете MP2/6-31G(d',p') составляет 1.145 Å, а  $\nu(CO)=132.8 cm^{-1}$ . На поверхности грани  $(00\bar{1})O$  длина связи CO адсорбированной молекулы уменьшается до 1.106 Å, а частота увеличивается до 2254.  $cm^{-1}$ . Полученное расчетное значение частоты для грани  $(00\bar{1})O$  и форма адсорбционного комплекса соответствуют экспериментальному значению частот, которые относят к молекулярной адсорбции [4]. Для грани  $(\bar{1}00)Al_2O_3$  частота колебания CO и форма адсорбционного комплекса близки к экспериментальным данным ИК-спектроскопии для карбонатно-карбоксилатных структур.

Проведенное моделирование адсорбции CO показало, что для разных гранях монокристаллического  $\alpha-Al_2O_3$  характерны разные формы адсорбции, разная степень активации молекулы CO, и, соответственно, разные частоты валентного колебания CO. Таким образом, из полученных результатов следует, что для корректной интерпретации полос поглощения в ИК-спектрах необходимо учитывать различия адсорбционных комплексов и соответствующих колебательных частот, обусловленные возможным наличием кристаллической огранки у частиц с размерами порядка нескольких нанометров.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Дункен Х., Лыгин В.И. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980, 288 с.
- 2 Хоффман Р. Строение твердых тел и поверхности. М.: Мир, 1990, 436 с.
- 3 Bleakley K. and Hu P. A density functional theory study of the interaction between CO and O on Pt surface. / J.Am.Chem.Soc, 1999, № 121. P.7644 -7651.
- 4 Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений М.: Наука, 1972, 459 с.
- 5 Бетехтин А.Г. Минералогия. М.: Госиздат геологической литературы, 1950, 956 с.
- 6 Бухтияров В.И., Слинько М.Г. Металлические наносистемы в катализе. / Успехи химии. – 2001. – Т.70, № 2. С.167-181.
- 7 Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов обессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010, 288 с.

#### REFERENCES

- 1 Dunken H., Lygin V. I. Kvantovaja khimija adsorbicii na poverhnosti tverdyh tel. M.: Mir, 1980, 288 (in Russ.).
- 2 Hofman R. Stroenie tverdyhtel i poverhnosti. M.: Mir, 1990, 436 (in Russ.).
- 3 Bleakley K. and Hu P. A density functional theory study of the interaction between CO and O on Pt surface. / J.Am.Chem.Soc, 1999, №121, 7644 -7651 (in Eng.).
- 4 Kiselev A. V., Lygin V. I. Infkrasnye spektry poverhnostnyh soedinenij. M.: Nauka, 1972, 459 (in Russ.).
- 5 Betehtin F G. Mineralogija. M.: Gosizdat geologicheskoy literatury, 1950, 956 (in Russ.).
- 6 Buhtijarov V. L., Slinko M. G. Uspehi himii. 2001, T.70, № 2. 167-181 (in Russ.)
- 7 Chukin G. L. Stroenie oksida aluminija i katalizatorov obesserivanija. Mehanizmi reakcii. M.: Tipografija Paladin, ООО "Printa", 2010, 288 (in Russ.).

#### Резюме

*И. А. Шлыгина, И. С. Чанышева Б. К., Мусаев, А.Р. Бродский*

("Д. В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты" АҚ)

#### $\alpha-Al_2O_3$ МОНОКРИСТАЛЫНЫҢ ТҮРЛІ КРИСТАЛЛОГРАФИЯЛЫҚ БЕТІНДЕ СО МОЛЕКУЛА –ЗОНДЫНЫҢ АДСОРБИЦИЯСЫН КВАНТ-ХИМИЯЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ

$\alpha-Al_2O_3$  монокристалының CO  $(00\bar{1})O$  және  $(\bar{1}00)Al_2O_3$  жиектеріндегі адсорбциясын сандық модельдеу әдістерін (Material Studio, Accelerlys программа пакеті) қолданып, модельдер құрылған. Адсорбатпен жіктің лайықты бет үзінділеріне квант-химиялық есептер жүргізілген (Gaussian-09 программа пакеті). Адсорбаттың жіктің үзінділер геометриясы ONIOM (MP2/6-31G (d',p'):PM6) әдісімен оңтайландырылған.

CO адсорбциясының  $(00\bar{1})O$  және  $(\bar{1}00)Al_2O_3$  жиектеріндегі пішіні және энергиясы анықталған, сонымен қатар CO валенттік тербеліс жиіліктері есептелінген. Көміртек монооксидтің адсорбциясы, ИК-спектр жиіліктері бойынша, адсорбция жасалатын жіктен тәуелді болатыны көрсетілген. Белгілі эксперименттік нәтиже деректерімен салыстыру өткізілген.

**Тірек сөздер:** Со молекула - зондының адсорбцияның квант: механикалық модельдеу.

Поступила 14.08.2014 г.

*Л. Р. САСЫКОВА, А. Т. МАСЕНОВА, Ж. Т. БАШЕВА,  
А. З. АБИЛЬМАГЖАНОВ Д. Ш. КАСЕНОВА М. К. КАЛЫКБЕРДИЕВ,  
Е. А. БАЙТАЗИН, А. К. УСЕНОВ, О. А. ФРОЛОВА*

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

## СИНТЕЗ СЕЛЕКТИВНЫХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

*L. R. Sassykova, A. T. Massenova, Zh. T. Basheva, A. Z. Abil'magzhanov,  
D. Sh. Kassenova, M. K. Kalykberdiyev, E. A. Baitazzin, A. K. Ussenov, O. A. Phrolova*

(JSC D.V.Sokol'skii Institute of Organic Catalysis&Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan)

### SYNTHESIS OF THE SELECTIVE CATALYSTS FOR HYDRO-GENATION OF THE AROMATIC HYDROCARBONS UNDER PRESSURE

**Keywords:** reduction, aromatic hydrocarbons, platinum metals, catalyst.

**Abstract:** The mono- and bimetallic catalytic systems on the basis of metals of platinum group with the various contents of the active metals (from 0.5 weight of % and above) are synthesized. Reduction of benzene, toluene, isopropyl benzene and isopropyl toluene is studied under pressure of hydrogen and various temperatures of process. The optimum conditions (2.0-6.0 MPa and 273, 373) for hydrogenation of benzene and aromatic hydrocarbons to 80-98 % are selected.

**Аннотация.** Синтезированы моно- и биметаллические каталитические системы на основе металлов платиновой группы с различным содержанием активных металлов (от 0,5 вес % и выше). Изучено восстановление бензола, толуола, изо-пропилбензола и кумола при повышенном давлении водорода и различных температурах процесса. Подобраны оптимальные условия (2,0-6,0 МПа и температура – 273-350 К, 373 К) для гидрирования бензола и ароматических углеводородов до 80-98%.

**Ключевые слова:** восстановление, ароматические углеводороды, платиновые металлы, катализатор.

**Тірек сөздер:** тотығу, ароматты көмірсутектер, платиналы металдар, катализатор.

Углеводородный состав в значительной степени влияет на качество топлив. Ароматические углеводороды в топливах могут быть в виде моноароматических соединений: бензол, толуол, изомеры ксилола, и полиароматических – нафталин, тетралин, бензпирен и другие конденсированные ароматические соединения. При повышенном содержании ароматических углеводородов, особенно бициклических, понижаются скорость и полнота сгорания топлива, что приводит к науглероживанию в системе сгорания двигателя и в дальнейшем ухудшает экологическую обстановку в мире. Уменьшение содержания ароматических углеводородов в нефтях и нефтепродуктах можно достигнуть различными методами. Основными каталитическими процессами для этой цели являются гидрирование и алкилирование ароматических углеводородов, которые позволяют изменить химическую структуру углеводородов в необходимом для исследователя направлении. Самые эффективные и селективные катализаторы для реакций гидро-дегидрогенизации – каталитические системы на основе металлов платиновой группы (Pt, Pd, Rh и Ru). Целью работы являлся синтез селективных катализаторов гидрирования бензола и ароматических соединений.

В работе синтезированы катализаторы на основе металлов платиновой группы с различным содержанием активных металлов (от 0,5 вес % и выше): моно- и биметаллические каталитические системы на основе Pt, Pd, Rh, Ru с различным атомным соотношением металлов от 9:1 до 1:9 ( $\Sigma me =$  от 0,5 до 5 мас%). При приготовлении катализаторов использовали соли  $PdCl_2$  марки “ч”,  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ ,  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ,  $RuOCl_3$ ,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  марки “х.ч.”. В процессе приготовления некоторых образцов катализаторов на основе палладия проводилось осаждение катализаторов раствором  $Na_2CO_3$  (до pH=8). Растворы соответствующих соединений наносились адсорбционным методом на подготовленные носители. После проведения этой процедуры образцы катализаторов отмывали от ионов  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  горячей дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Степень отмывки ионов хлора контролировалась реакцией с  $\text{AgNO}_3$ , сульфата – с  $\text{BaCl}_2$ . Образцы катализаторов отфильтровывали и сушили при 383-393К до постоянного веса. Восстановление нанесенных катализаторов осуществляли в кварцевой трубке с электрообогревом в токе водорода при 473К в течение 4-х часов, затем катализаторы охлаждали в токе водорода до комнатной температуры. Катализаторы отличались непирофорностью и хранились в бюксе в эксикаторе над хлоридом кальция.

Приготовленные катализаторы исследовались физико-химическими методами анализа: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), инфракрасная спектроскопия (ИКС), измерение поверхности катализатора (БЭТ), термопрограммированная десорбция водорода (ТПД), кондуктометрия и электронная микроскопия (ЭМ). Поверхность катализаторов определяли методом БЭТ по адсорбции азота на приборе "Accusorb". Электронная микроскопия образцов исследовалась при помощи электронного микроскопа ЭМ-125К методом реплик с экстракцией с применением микродифракции (увеличение 160 тыс.). Для проведения эксперимента использовали кинетическую установку высокого давления (КУВД), состоящую из усовершенствованного автоклава Вишневского с интенсивным перемешиванием и измерительной части. Обогрев автоклава осуществляется электропечью посредством хромель-копелевой термодпары. Эксперимент проводили в изобарно-изотермическом режиме. Анализ исходных соединений и продуктов реакции проводили на хроматографе КРИСТАЛЛЮКС 4000М: колонка Zebron ZB-1, заполненная диметил-силоксаном, длина колонки 30мм, диаметр колонки 0,53 мм. Исследовано гидрирование бензола, толуола, кумола, этилбензола, бензол, толуол хроматографически чистых, предварительно очищенных. В качестве растворителей использовали спирты (этанол, изо-пропанол) и гексан марки «хч», физико-химические данные которых соответствовали справочным.

Изучено гидрирование бензола и ароматических углеводородов в растворителях. Установлено, что наибольшая скорость реакции гидрирования ароматических углеводородов, в частности бензола, наблюдается на Pt- и Pd-катализаторах (табл. 1). Конверсия бензола и выход циклогексана также оказались максимальны на  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Таблица 1 – Гидрирование бензола на 2%-ных катализаторах на основе металлов 8 группы. Растворитель-этанол, давление водорода-1,5 Мпа,  $T=373\text{K}$ ,  $q_{\text{кат-ра}}=0,2\text{г}$ .

№ п/п	Катализатор	Конверсия, %	Скорость, моль/мин	Выход циклогексана, %
1	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	78	34,2	76
2	$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	76	28,2	75
3	$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	72	23,7	65
4	$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$	60	12,2	40+15*

\* – выход циклогексена.

На Ru-катализаторах происходит неполное восстановление бензола до циклогексена (15%), выход циклогексана достигает всего лишь 40%. По скорости, конверсии бензола и выходу циклогексана катализаторы образуют ряд :  $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Rh} \gg \text{Ru}$ . Максимальная активность, конверсия бензола (82%) и выход циклогексана (76%) наблюдаются у 5%  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Установлено, что биметаллические катализаторы на основе металлов VIII группы проявляют более высокую активность, чем монометаллические. Среди них максимальные величины конверсии (91%) и выход нафтенового углеводорода (88%) наблюдаются на  $\text{Pt-Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pt-Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (табл. 2).

По уменьшению скорости реакции, конверсии бензола и толуола, выходу циклогексана (метилциклогексана) катализаторы расположены в ряд:



Таблица 2 – Гидрирование бензола на биметаллических катализаторах на основе металлов 8 группы в этаноле при 1,5 МПа, 373К,  $\tau_{\text{кат-ра}} = 0,2$  г.

№ п/п	Катализатор	Конверсия, %	Скорость, моль/мин	Выход циклогексана, %
1	2,0%Pt-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2:8)	90	49,8	88
2	2,0%Rh-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2:8)	78	42,1	73
3	2,0%Ru-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2:8)	70	35,2	62
4	2,0%Pt-Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2:8)	91	49,2	88
5	2,0%Pt-Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2:8)	81	38,4	75

Наилучшими оказались катализаторы с соотношением Pt:Pd = 2-8 и 1-9, так как именно на них наблюдаются максимальные конверсия бензола (80-82%) и выход циклогексана (75-76%). На катализаторе состава Pt:Pd(9:1) реакция протекает с наибольшей скоростью, но выход продукта невысок.

Как следует из результатов термопрограммированной десорбции водорода (ТПД), в случае смешанных металлических катализаторов на носителях сохраняется число форм сорбированного водорода, характерных для каждого из компонентов, а количественные соотношения между ними претерпевают значительные изменения при варьировании состава. Так, водород, десорбированный с платина-палладиевых катализаторов на окиси алюминия, выделяется в виде двух форм: растворенный – и прочно адсорбированный. Растворимость водорода уменьшается с увеличением количества платины в сплаве и при 30 ат.% Pt равна нулю. Термодесорбционные данные показывают преимущественное присутствие однородного водорода, десорбирующегося при 495-500К, и незначительный пик водорода при 680К. Для гидрирования ароматических соединений, как и для многих реакций гидрогенизации, максимум активности наблюдается при небольшом содержании платины -10-20% относительно палладия.

В работе была исследована стабильность катализаторов. На катализаторе Pt-Pd(9:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> было проведено многократное восстановление бензола. Первые 3 навески бензола гидрировались без изменения активности катализатора. Далее, с каждой навеской активность уменьшается на 5-10%. После 7-8 загрузки бензола активность резко уменьшилась. Однако, после удаления реакционного раствора и загрузки свежей порции растворителя, активность его опять возрастает. Полученные данные говорят о долгосрочной службе катализатора. По-видимому, продукты реакции десорбируются с поверхности катализатора и освобождают ее для следующей навески бензола. Результаты эксперимента свидетельствуют о достаточно легкой регенерации синтезированных катализаторов.

В работе бензол, этилбензол и кумол были прогидрированы до циклогексана, этилциклогексана и изо-пропил-циклогексана в отсутствие растворителя. При сравнении различных каталитических систем, как моно- так и биметаллических, нанесенных на различные носители (С, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, сибунит) выявлено, что катализаторы состава Rh-Pt /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- наиболее активные и селективные для этих процессов. При гидрировании бензола процесс проводили при комнатной температуре и не было необходимости нагрева. Давление водорода варьировали в пределах 2,8-4,0 МПа. Гидрирование этилбензола проводили как без нагревания так и при повышении температуры процесса (не выше 323 К) при давлении водорода, равном 3,0-3,3 МПа. Для гидрирования кумола требовалось повышение температуры до 323 – 350 К. Давление водорода-3,2-4,0 МПа.

Скорость реакции и каталитическая селективность уменьшались в следующем ряду: Rh-Pt > Rh-Pd » Pd-Ru > Rh. Скорость реакции уменьшается с усложнением структуры углеводородов в ряду: бензол » этилбензол > кумол. Выход соответствующих циклопродуктов составлял 80-98%.

Таким образом, в работе были синтезированы и исследованы селективные высокоэффективные стабильные моно- и биметаллические катализаторы на основе металлов платиновой группы и подобраны оптимальные условия (2,0-6,0 МПа и температура – 273-350 К, 373 К) для гидрирования бензола и ароматических углеводородов до 80-98%.

## Резюме

Л. Р. Сасыкова, А. Т. Масенова, Ж. Т. Башева, А. З. Әбілмағжанов, Д. Ш. Қасенова,  
М. К. Қалықбердиев, Е. А. Байтазин, А. К. Үсенов, О. А. Фролова

(«Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты» АҚ. Алматық.)

ХОШ ИІСТІ КӨМІРСУТЕКТЕРДІ ЖОҒАРЫ ҚЫСЫМДА ГИДРЛЕУДІҢ  
ҚОНДЫРЫЛҒАН СЕЛЕКТИВТІ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫН СИНТЕЗДЕУ

Құрамында платина топ металдар негізінде түрлі беленді металдары бар (салмағы 0,5 % және жоғары) моно- және биметалды каталитикалық жүйесі синтезделді. Түрлі температурада және жоғары сутек қысымда бензолды, толуолды, изо-пропилбензолды және кумолды тотықтыруы процесі зерттелді. Хош көмірсутектермен 80-90% дейін және бензолды гидрлеуде ықтималды: жүру шарттары (2,0-6,0 МПа және температура-273-350К, 373К) анықталды.

**Тірек сөздер:** тотығу, хош иістікөмірсутектер, платиналы металдар, катализатор.

Поступила 14.08.2014 г.

УДК 662.742

Б. Т. ЕРМАГАМБЕТ, Н. У. НУРГАЛИЕВ, Ж. М. КАСЕНОВА, Л. Н. БИЖАНОВА

(ТОО «Институт химии угля и технологии», г.Астана)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ  
ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ УГЛЯ  
МАЙКУБЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

**Keywords:** Research of kinetics of process of thermal destruction of organic mass of coal.

**Abstract:** The study of kinetics of organic mass thermal decomposition of coal of Maykuben deposit

*Study objective:* identification of dependences of kinetic parameters of thermal degradation of coal organic mass (COM) on heat velocity and temperature, and fractional composition of coal using derivatographic method.

*Study method:* derivatographic analysis.

*Results:* during the study we identified three stages of main decomposition of COM on the curves of differential thermogravimetric analysis (DTG) and differential thermal analysis (DTA) with two endothermic and exothermic peaks with the maximum rate of weight loss at temperatures  $T_{max}$  in intervals 140-240 °C, 470-570°C and 360-460 °C respectively. An increase in the heat up rate  $\beta$  from 3 to 15 degrees C/min resulted in a shift of the temperature  $T_{max}$  towards high values on the value  $\Delta T_{max} \approx 100^{\circ}\text{C}$  for all stages of COM decomposition.

The following kinetic parameters: the rate constants  $k_{max}$  (corresponding to the highest rates of mass loss, i.e. to the maximums of the main decomposition on the DTG curves); loss of the masses of coal samples, the pre-exponential factor  $k_0$  and activation energy  $E_{ACT}$  were calculated using developed computer program with Fortran algorithmic language (using the compiler "Compaq Visual Fortran) for main stages of thermal decomposition of COM. These parameters describe the overall processes of thermal decomposition of COM, so they are considered as "effective parameters" of formal kinetics.

Activation barriers of substances decomposing at different stages of thermal destruction of coal increase approximately in 2 times at temperature increase, while the probability of rupture of certain types of bonds increases considerably in the process of degradation, as evidenced by the differences between the velocity constants  $k_0$  of 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> stages (1-2 orders). At the same time  $E_{act}$  related to the 2nd stage of decomposition slightly reduces (up 9%) with increasing of heating rate.

With increasing of  $v_{max}$ , process velocity of destruction of COM in all stages of decomposition of COM with increasing of heating rate  $\beta$ , the latter has more significant impact on the rupture of bonds with greater activation energy  $E_{ACT}$ . However, the relationship between  $v_{max}$ ,  $\Delta v_{max}$  and beta describes by functions that are close to linear ( $\Delta v_{max}$  is the difference between the  $v_{max}$  values at the points of inflection  $\Delta v_{max}$  on the 1st and 2nd stages).

Thus, the results of thermal analysis can be used for investigation of the mechanisms and determining of the optimal technological parameters of process of coal thermal processing as hydrogenation, coking, semi-coking, gasification and etc.

*Целью работы* является изучение влияния скорости и температуры нагрева, а также фракционного состава угля на кинетические параметры термической деструкции ОМУ Майкубенского месторождения.

*Метод исследования:* дериватографический анализ.

*Результаты работы:* Изучено влияние скорости и температуры нагрева и фракционного состава ОМУ на кинетические параметры процесса термической деструкции ОМУ, рассчитанные с использованием разработанной компьютерной программы на алгоритмическом языке Fortran. Выявлены основные стадии разложения ОМУ. Установлено, что скорость нагрева образцов угля заметно влияет на значения температуры и скорости процесса, соответствующие максимумам основного разложения на дифференциальных кривых ДТГ. Проанализирована зависимость между кинетическими параметрами термодеструкции угля в интервале температур основного разложения ОМУ от скорости и температуры нагрева и фракционного состава, а также между кинетическими параметрами на разных стадиях основного разложения угля.

*Область применения:* результаты проведенного термического анализа могут быть использованы при исследовании механизмов таких процессов термической переработки углей как гидрогенизация, коксование, полукоксование, газификация и др.

**Ключевые слова:** дериватографический анализ, уголь, термическая деструкция, кривые ДТГ, кинетические параметры, стадии разложения, скорость нагрева.

**Тірек сөздері:** дериватографилық талдау, көмір, термиялық бұзылу, ДТГ қисықтары, кинетикалық параметрлер, ыдырау кезендері, қыздыру жылдамдағы.

## Вводная часть

Изучение процессов, протекающих в температурном интервале основного разложения ОМУ, позволяет понять как общие закономерности, так и специфику разложения твердых топлив. Этот температурный интервал используется для расчета кинетических параметров процесса, которые несут важную информацию как о характере структурно-химических превращений, так и о структуре и направлении термодеструкции ОМУ. При этом, состав и свойства продуктов термической переработки углей зависят не только от их структурно-химических характеристик, природы различных химических добавок, температуры, давления, состава среды, но и от размера угльных частиц и характера нагрева (медленный, скоростной) [1].

Целью данной работы является изучение влияния скорости и температуры нагрева, а также фракционного состава угля на кинетические параметры термической деструкции ОМУ Майкубенского месторождения.

## Методика

В ходе исследования проведено термохимическое исследование процесса термической деструкции органической массы угля Майкубенского месторождения. Эксперименты проводили на дериватографе «Thermoster Eltra» (Германия) при разных скоростях нагрева в пределах 3-15 град/мин и фракциях углей с размерами гранул  $d=0,2-5$  мм. Нагрев образцов проводился в керамических тиглях в интервале температур 30-900 °С в инертной среде азота. Навеска образцов составляла 1 грамм.

Для характеристики процесса термической деструкции ОМУ выбраны следующие показатели: потери масс образцов в различных температурных интервалах; температуры  $T_{max}$ , скорости  $v_{max}$ , константы скорости  $k_{max}$ , соответствующие наибольшей скорости потери массы, т.е. максимумам основного разложения на кривых DTG в точках перегиба; предэкспоненциальный множитель  $k_0$  и энергия активации  $E_{акт}$ , относящиеся к стадиям основного термического разложения угля. В силу многообразия и сложности физико-химических превращений данные кинетические параметры описывают не определенные реакции, а суммарные процессы термического разложения ОМУ, поэтому они рассматриваются как «эффективные параметры» формальной кинетики [1].

Математическую обработку дериватограмм проводили по следующему алгоритму. Кинетические параметры основного термического разложения ОМУ определяли на основе уравнений неизотермической формальной кинетики [2]. В качестве исходного уравнения используется закон Аррениуса, описывающий зависимость константы скорости реакции ( $k$ ) от температуры:

$$k = k_0 e^{\frac{E}{RT}} \quad (1)$$

где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $E$  – энергия активации;  $T$  – абсолютная температура.  
Уравнение (1) можно представить в дифференциальной форме:

$$v \quad (2)$$

где  $v$  – скорость процесса,  $\alpha$  – степень превращения ОМУ,  $f(\alpha)$  – функция степени превращения.

Согласно экспериментальным данным [3], процессы основного термического разложения угля протекают по первому порядку, поэтому функция  $f(\alpha) = 1 - \alpha$ . Тогда при помощи логарифмирования уравнение (2) преобразуется к виду:

$$\ln \left[ \frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} \right] = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

Уравнение (3) представляет собой линейное уравнение  $y = b + a \cdot x$ , в котором  $y = \ln \left[ \frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \right]$ ,

$b = \ln k_0$ ,  $a = -E$ ,  $x = 1/RT$ , что позволяет уложить экспериментальные точки на прямую, по тангенсу угла наклона которой к оси абсцисс можно вычислить энергию активации процесса, а по отрезку, отсекаемому по оси ординат, – предэкспоненту.

Для получения надежных результатов экспериментальные данные рассчитывают по методу наименьших квадратов, согласно которому коэффициенты  $a$  и  $b$  равны:

$$a = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2}, \quad b = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - a \sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (4)$$

Среднеквадратичные ошибки определения  $a$  и  $b$  (а значит и энергии активации и предэкспоненты) рассчитывают как:

$$S_a = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - ax_i - b)^2}{(n-2) \sum_{i=1}^n (x_i - x_{cp})^2}}, \quad S_b = \sqrt{\left( \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - ax_i - b)^2 - x_i}{(n-2)} \right) \left( \frac{1}{n} + \frac{x_{cp}^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{cp})^2} \right)} \quad (5)$$

Исходя из (4) определяют энергию активации и предэкспоненту:

$$E = \frac{\sum_{i=1}^n \ln \left( \frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} \right) \cdot \sum_{i=1}^n \frac{1}{RT} - n \sum_{i=1}^n \ln \left( \frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} \right) \cdot \frac{1}{RT}}{n \sum_{i=1}^n \left( \frac{1}{RT} \right)^2 - \left( \sum_{i=1}^n \frac{1}{RT} \right)^2} \quad (6)$$

$$k_0 = \exp \left[ \frac{\sum_{i=1}^n \ln \left( \frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} \right) - a \sum_{i=1}^n \ln \frac{1}{RT}}{n} \right] \quad (7)$$

Для расчета кинетических параметров термической деструкции ОМУ с использованием вышеприведенных уравнений (1-7) была разработана компьютерная программа на алгоритмическом языке Fortran (с использованием компилятора «Compaq Visual Fortran»), в которой исходными данными являются: массивы значений массы (навесок неразложившегося

угля), времени, температуры, а также значения порядковых номеров точек начала и конца стадий разложения на кинетических кривых DTG и количество этих точек.

### Результаты и их обсуждение

При анализе дериватограмм выявлены три стадии основного разложения ОМУ на дифференциальных кривых DTG и DTA, где наблюдаются пики с максимумами скорости потери массы (точки перегиба).

Первая стадия, где фиксируется эндотермический эффект на кривой DTA с максимумом при температурах  $T_{\max}$  в интервале 140-240 °С, связана с испарением воды, выделением кислородсодержащих газов за счет разложения боковых групп макромолекул, (т.к. углерод-кислородные связи наименее стабильны в термическом отношении). На данной стадии происходят преимущественно разрыв связей между основными структурными звеньями, отщепление и частичный распад боковых цепей, частично удаляются  $O_2$ , N, S [4]. Выход летучих веществ в этой области температур невелик. Во 2-й стадии наблюдается экзотермический пик с максимумом при 360-460 °С, который отвечает за возрастание интенсивности группы реакций термосинтеза вследствие повышения реакционной способности веществ нагреваемой ОМУ. При этом могут происходить реакции распада оксиароматических и гетероциклических фрагментов, а также термохимические превращения гуминовых веществ и синтез на их основе новых более термоустойчивых соединений, увеличение числа непредельных связей, скорость образования летучих веществ при этом увеличивается [5]. На третьей стадии с эндотермическим пиком с максимумом при 470-570° С развиваются реакции термораспада наиболее термостабильных органоминеральных комплексов, к концу данной стадии наблюдается выделение основной массы смолы и газообразных углеводородов, процесс завершается с образованием полукочка. При дальнейшем повышении температуры реакции ароматизации и полициклизации интенсифицируются (с отщеплением газообразных продуктов, преимущественно  $H_2$ , и в меньшем количестве –  $CH_4$ , CO,  $N_2$ ), происходит формирование более высокомолекулярных полициклических систем сетчатого строения [6].

Результаты обработки дериватограмм и расчета по вышеуказанной методике с использованием данной компьютерной программы представлены в таблицах 1 и 2.

При скоростях нагрева  $\beta$  от 6 до 15 град/мин (кроме скорости 3 град/мин) на стадии разложения ОМУ при температурах  $T_{\max}$  в интервале 360-460 °С пики с максимумом скорости потери массы слабо выражены, что сопряжено с наложением нескольких процессов и невозможностью их отдельной оценки для проведения расчета кинетических параметров.

Незначительный пик (относительно пиков других стадий разложения) при более медленной скорости нагрева 3 град/мин позволил рассчитать следующие кинетические параметры:  $E_{\text{акт}} = 166 (\pm 5,7)$  кДж/моль,  $k_0 = 1,01 \cdot 10^9 (\pm 2,1 \cdot 10^7) \text{ c}^{-1}$ ,  $k_{\max} = 1,41 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ .

Таблица 1 – Потери масс образцов угля в различных температурных интервалах и значения  $T_{\text{пер}}$  на стадиях разложения

Скорость нагрева, °С /мин	Потеря массы от навески, %				$T_{\max}$ , °С		
	30- 300°С	300-600°С	600-900°С	30-900°С	Стадии разложения		
					1	2	3
3	12,15	24,78	11,97	48,90	146	364	471
6	11,72	25,66	10,04	47,42	181	403	508
9	12,84	26,36	10,18	49,38	205	429	533
12	11,34	26,03	10,75	48,12	223	448	552
15	11,09	24,53	10,64	46,26	238	460	567



Таблица 2 - Кинетические параметры термической деструкции угля

Скорость нагрева, °С /мин	Стадии основного разложения					
	1 стадия			2 стадия		
	$k_{\max},$ $10^{-3} \text{ c}^{-1}$	$k_0,$ $10^2 \text{ c}^{-1}$	$E_{\text{акт}},$ кДж/моль	$k_{\max},$ $10^{-3} \text{ c}^{-1}$	$k_0,$ $10^4 \text{ c}^{-1}$	$E_{\text{акт}},$ кДж/моль
3	1,33	2,82±0,11	42,0±0,8	1,12	1,77±0,05	92,0±3,4
6	1,81	8,53±0,72	49,3±2,2	1,16	2,81±0,14	90,8±2,7
9	1,23	1,61±0,12	39,1±2,7	1,21	0,52±0,03	85,6±3,3
12	1,74	2,61±0,14	44,0±2,3	1,43	0,28±0,07	80,3±3,9
15	1,46	1,35±0,12	38,3±1,7	1,40	0,12±0,01	81,0±5,6

Анализ полученных данных показывает, что для всех образцов в температурных интервалах 30-300 °С и 600-900 °С потери массы ОМУ почти одинаковы (таблица 1). Однако в интервале температур 300-600 °С, где наблюдается второй и третий максимумы, наблюдаются более высокие потери массы ОМУ. По видимому, это связано с выделением основной массы паров смолы и газообразных углеводородов с одновременным образованием паров так называемой пирогенетической воды.

Увеличение размера угольных частиц  $d=0,2-5$  мм приводит к небольшому повышению степени разложения ОМУ (9-10%) и не оказывает существенного влияния на кинетику исследуемого процесса. Вместе с тем, при переходе от одной стадии основного разложения к другой при повышении температуры при различных скоростях нагрева отмечается заметное увеличение энергии активации (почти в 2 раза), что видно на примере скорости нагрева 3 град/мин:  $E_{\text{акт}1} = 42,0$  кДж/моль  $\rightarrow E_{\text{акт}2} = 92,0$  кДж/моль  $\rightarrow E_{\text{акт}3} = 166,0$  кДж/моль. Разница между активационными барьерами 1-й и 2-й стадий в пределах одинаковых скоростей нагрева составляет 36-48 кДж/моль (таблица 2). При этом, вероятность разрыва определенных типов связей в процессе деструкции заметно возрастает, о чем свидетельствуют различия между предэкспоненциальными множителями 1-й и 2-й стадий (на 1-2 порядка, т.е.  $k_{01} \sim 10^2 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_{02} \sim 10^3-10^4 \text{ c}^{-1}$ ).

Повышение скорости нагрева  $\beta$  от 3 до 15 град/мин на всех стадиях разложения ОМУ приводит к сдвигу значений температур  $T_{\max}$  (соответствующих максимальному разложению) в сторону больших величин ( $\Delta T_{\max} \approx 100^0 \text{ C}$ ) и увеличению скорости  $v_{\max}$  процесса деструкции ОМУ (рисунки 1,2). При этом, аппроксимация точек прямой линией позволяет получить приблизительные зависимости между  $v_{\max}$  и  $\beta$ , показанные на рисунке 2 ( $R^2$  - достоверность аппроксимации). Вместе с тем, разница между величинами скоростей в точках перегиба  $\Delta v_{\max}$  на 1-й и 2-й стадиях также растет с повышением скорости нагрева  $\beta$  и взаимосвязь между  $\Delta v_{\max}$  и  $\beta$  описывается аналогичной функцией, близкой к линейной ( $y = 0,010 \cdot x - 0,027$ ,  $R^2 = 0,971$ ).

Таким образом, повышение скорости нагрева оказывает на скорость реализации процесса с более высоким активационным барьером  $E_{\text{акт}2}$  более существенное влияние, способствуя при этом незначительному снижению величин  $E_{\text{акт}2}$  (92,8-80,3 кДж/моль). Однако это не оказывает заметного влияния на общую степень разложения угля, что по всей видимости, связано с компенсацией более высокой скорости меньшей длительностью процесса термолитиза (и наоборот).

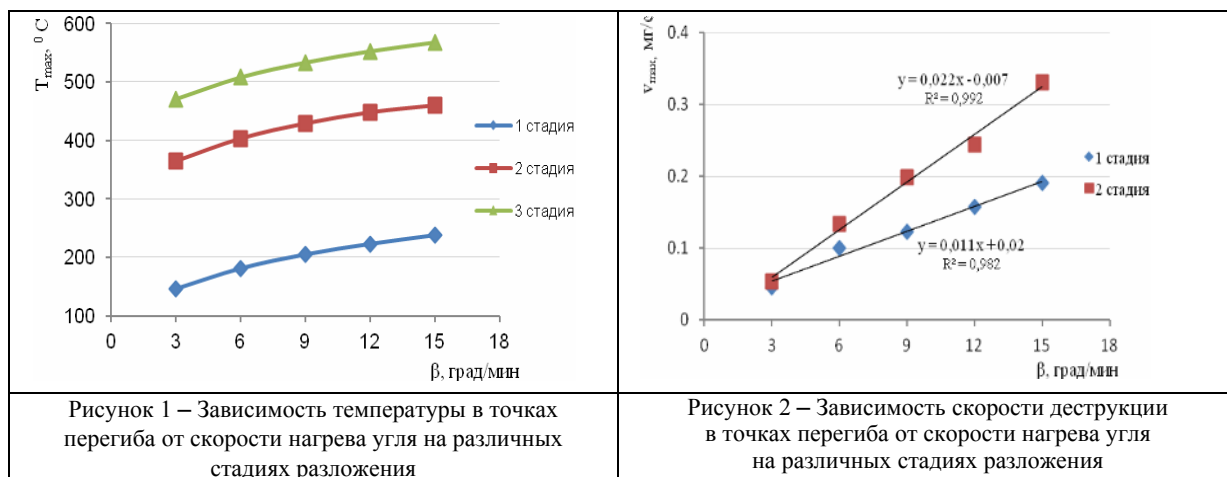


Рисунок 1 – Зависимость температуры в точках перегиба от скорости нагрева угля на различных стадиях разложения

Рисунок 2 – Зависимость скорости деструкции в точках перегиба от скорости нагрева угля на различных стадиях разложения

### Выводы

Изучено влияние скорости и температуры нагрева, фракционного состава ОМУ Майкубенского месторождения на кинетические параметры процесса термической деструкции, рассчитанные с использованием разработанной компьютерной программы на алгоритмическом языке Fortran. Увеличение размера угольных частиц с 0,2 до 5 мм приводит к небольшому повышению степени разложения ОМУ (9-10%) и не оказывает существенного влияния на кинетику процесса. Установлено, что скорость нагрева образцов угля заметно повышает значения температуры  $T_{max}$  и скорости  $v_{max}$  термодеструкции в точках перегиба на кривых ДТГ, а также снижает активационные барьеры  $E_{акт}$  процесса на 2-й стадии основного разложения. Температура нагрева приводит к значительному увеличению параметров  $E_{акт}$  и  $k_0$ . Выявлено, что взаимосвязи между величинами  $v_{max}$ ,  $\Delta v_{max}$  и  $\beta$  описываются функциями, близкими к линейным.

### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. – М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2003. – 556 с.
- 2 Шевкопляс В.Н. Расчет основных кинетических параметров твердых топлив по данным дериватографического анализа // Вопр. химии и хим. технологии. – 2007. – № 2. – С. 179-183.
- 3 Porat Y.R., Sunavala P.D. // Indian J. Chem. Tech. – 1999. – V. 6. – P.247.
- 4 Скляр М.Г. Физико-химические основы спекания углей. – М.: Металлургия, 1984. – 201 с.
- 5 Фалюшин П.Л., Дударчик В.М., Крайко В.М., Ануфриева Е.В., Смолячкова Е.А. Термоустойчивость бурых углей Лельчицкого месторождения // Природопользование. 2010. Вып. 21. Минск, 2012. – С. 305-311.
- 6 Алексеев А.Д. Физика угля и горных процессов. Киев: Наукова думка, 2010. – 423 с.

Б. Т. Ермагамбет, Н. У. Нұрғалиев, Ж. М. Қасенов, Л. Н. Бижанова  
 («Комір химиясы және технологиясы институты» ЖШС, Астана қ.)

### Резюме

#### МАЙКҮБІ КЕНОРНЫ КӨМІРІ ОРГАНИКАЛЫҚ МАССАСЫНЫҢ ТЕРМИЯЛЫҚ БҰЗЫЛУ ПРОЦЕСІНІҢ КИНЕТИКАСЫН ЗЕРТТЕУ

Берілген жұмыста дериватографиялық талдауды қолдану арқылы Майкүбі кенорны көмірінің фракциялық құрамы мен қыздыру жылдамдығының термиялық бұзылу процесінің кинетикалық параметрлеріне әсері Fortran алгоритмі тілінде жасалған компьютерлік бағдарламаны қолдану арқылы есептелген. Тағайындалғандай, көмір үлгілерінің қыздыру жылдамдығына ДТГ дифференциалды қисықта-рындағы негізгі ыдырау максимумдарына сәйкес келетін, процесінің температурасы мен жылдамдығы белгілі түрде әсер етеді.

**Тірек сөздер:** дериватографиялық талдау, көмір, термиялық бұзылу, ДТГ қисықтары, кинетикалық параметрлер, ыдырау кезендері, қыздыру жылдамдағы.

### Резюме

#### ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ УГЛЯ МАЙКУБЕНСКОГО

В данной работе с использованием дериватографического анализа изучено влияние скорости нагрева и фракционного состава угля Майкубенского бассейна на кинетические параметры процесса термической деструкции, рассчитанные с использованием разработанной компьютерной программы на алгоритмическом языке Fortran. Установлено, что скорость нагрева образцов угля заметно влияет на температуру и скорость процесса, соответствующие максимумам основного разложения на дифференциальных кривых ДТГ.

Поступила 14.08.2014 г.

*А. К. ОСПАНОВА, Н. С. АШИМХАН, Г. БЕРДИБЕК, Н. ТАСТАНОВ*

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

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ**

A. K. Ospanova, N.S. Ashymhan, G. Berdybek, N. Tastanov

(Kazakh Nationality University at. al-Faraby, chemistry and chemical  
technology faculty, Almaty, Kazakhstan)

**Keywords:** polyacrylic acid, polyethyleneimine, poly (4-vinylpyridine), ions of transition metals, polyelectrolyte, complex formation, thermodynamics.

**Abstract.** This article presents the results of physico – chemical study of complex formation processes of transition metal ions with polyelectrolyte's . The study was proved education systems Ni(II)- PAA , Pd(II)- PAA , Fe (III)- PAA , Cu(II)- PVP , Pd (II)- PEI complex particles, the composition of which corresponds to M : L = 1 : 4, 1:4 , 1:6 and 1:2 . Based on the modified method of Bjerrum stability constants were found, as well as thermodynamic parameters of complex formation found influence of ionic strength, nature of the solvent, temperature and pH on the polymer metallic complexes formation.

Confirming whether the reaction of complex formation in these systems in the forward direction are negative in sign value of the Gibbs energy of the investigated processes. Observed changes in Gibbs free energy depend on enthalpic and entropic factors. The relative contribution of each of these factors depends on the nature of the ligand and the central metal ion, the nature of the indifferent salt (NaCl), creating the ionic strength of the solution as well as on its value.

**Аннотация.** В данной статье приводятся результаты по физико-химическому исследованию процессов комплексообразования ионов переходных металлов с полиакриловой кислотой (ПАК), полиэтиленимином (ПЭИ) и поли-(4-винилпиридином) (ПВП). По результатам исследования было доказано образование в системах Ni(II)-ПАК, Pd(II)-ПАК, Cu<sup>2+</sup>-ПВП, Fe(III)-ПАК, Pd(II)-ПЭИ комплексных частиц, состав которых соответствует M : L = 1:4, 1:4, 1:4, 1:6 и 1:2. На основании модифицированного метода Бьеррума были найдены константы устойчивости, а также термодинамические параметры процесса комплексообразования, установлено влияние ионной силы, природы растворителя, температуры и pH среды на процесс формирования полимерметаллических комплексов.

Подтверждением возможности протекания реакции комплексообразования в данных системах в прямом направлении служат отрицательные по знаку величины энергии Гиббса исследованных процессов. Наблюдаемые изменения свободной энергии Гиббса зависят от энтальпийного и энтропийного факторов. Относительный вклад каждого из этих факторов зависит от природы лиганда и центрального иона металла, природы индифферентной соли (NaCl), создающей ионную силу раствора, а также от ее значения.

**Ключевые слова:** полиакриловая кислота, полиэтиленимин, поли (4-винилпиридин), ионы переходных металлов, полиэлектролит, комплексообразования, термодинамика

**Тірек сөздер:** полиакрил қышқылы, полиэтиленимин, поли (4-винилпиридин), ауыспалы металл иондары, полиэлектролит, комплекс түзілу, термодинамика.

В последние годы один из важных и актуальных вопросов в химии – получение композиций с определенными физико-химическими характеристиками. Для целенаправленного синтеза новых полимерных материалов, обладающих различными полезными свойствами, важно знать термодинамические характеристики объектов исследования, химизм формирования новых соединений, совмещающих свойства исходных реагентов с вновь приобретенными. Особый интерес вызывает целенаправленное связывание ионов переходных металлов с функциональными группами полимеров методом LBL, который дает возможность для получения ультратонких пленок с контролируемой толщиной и поверхностью, а также обладающих особыми прикладными свойствами [1-7]. Полученные ультратонкие пленки могут обладать рядом ценных физико-химических свойств, в частности, биоактивными, каталитическими характеристиками.

Объектами исследования данной работы являются переходные металлы ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ), которые могут потенциально обладать каталитическими свойствами, а также полиэлектролиты (ПЭИ, ПАК и ПВП), которые могут быть использованы как полимерные матрицы для полислоев.

### Методика эксперимента

Объекты исследования: поли (этиленимин) (ПЭИ; Mw 65kDa), поли (4-винилпиридин) (ПВП; Mw 160kDa), поли (акриловая) кислота (ПАК; Mw 450 kDa), соляная кислота, гидроксид натрия, хлорид меди(II), железа (III), никеля (II), натрия тетрахлооропалладат(II). Уксусная кислота от фирмы Fluka.

*Потенциометрические исследования* проводили в термостатированных условиях на иономере рХ-150МИ с использованием хлорсеребряного и стеклянного электродов.

*Вискозиметрические исследования* вязкости выполнены с помощью вискозиметра Убеллоде с висячим уровнем, в качестве растворителя использована дистиллированная вода. Эксперимент проведен в термостатированных условиях, время истечения ( $\tau$ ) измерено с помощью секундомера.

*Кондуктометрические исследования* проводили на кондуктометре Анион 4100 фирмы Инфраспак-аналит в термостатированных условиях.

Комплексы были получены методом смешения водных растворов исходных компонентов при определенном их соотношении и рН среды.

### Результаты исследований

Полиакриловая кислота, полиэтиленимин и поли-4-винилпиридин содержат в своем составе атомы азота и кислорода, способствующие образованию стабильных хелатных комплексов с такими ионами как  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  [8-10]. Авторами были установлены предварительные составы координационных соединений, однако для практического применения результатов необходимо знать термодинамические параметры процессов комплексообразования. В связи с этим потенциометрическим, кондуктометрическим и вискозиметрическими методами были исследованы процессы комплексообразования вышеперечисленных полиэлектролитов с ионами металлов, некоторые кривые титрования из которых приведены на рисунках 1-3.

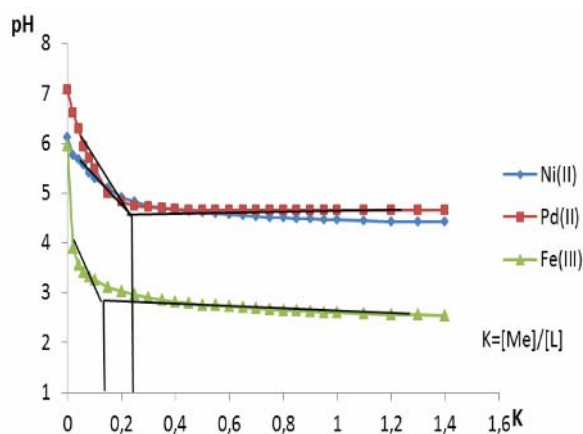


Рисунок 1 – Кривые потенциометрического титрования ПАК солями никеля(II), железа(III) и палладия(II)

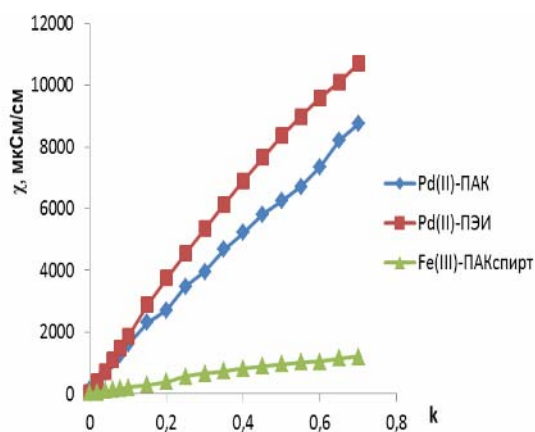


Рисунок 2 – Кривые кондуктометрического титрования ПЭИ и ПАК солью палладия(II) в водной среде, ПАК солью железа (III) в водно-спиртовой среде

Из кривых титрований найдены оптимальные мольные соотношения реагирующих компонентов  $k$  ( $k = [\text{M}^{n+}]/[\text{L}]$ ). Для систем  $\text{Pd}^{2+}$ -ПАК,  $\text{Ni}^{2+}$ -ПАК,  $\text{Cu}^{2+}$ -ПВП оптимальным мольным соотношением компонентов является  $k=0,25$ , что указывает на образование комплексных частиц состава  $\text{M:L}=1:4$ ; для систем  $\text{Fe}^{3+}$ -ПАК в водной и водно-органических средах оптимальным мольным соотношением компонентов является  $k=0,15$ , что указывает на образование комплексных частиц состава  $\text{M:L}=1:6$ ; а для системы  $\text{Pd}^{2+}$ -ПЭИ в водной и водно-органических средах оптимальным мольным соотношением компонентов является  $k=0,5$ , что указывает на образование комплексной частицы состава  $\text{M:L}=1:2$ . Под лигандами (L) подразумевается мономерное звено полиэлектролитов.

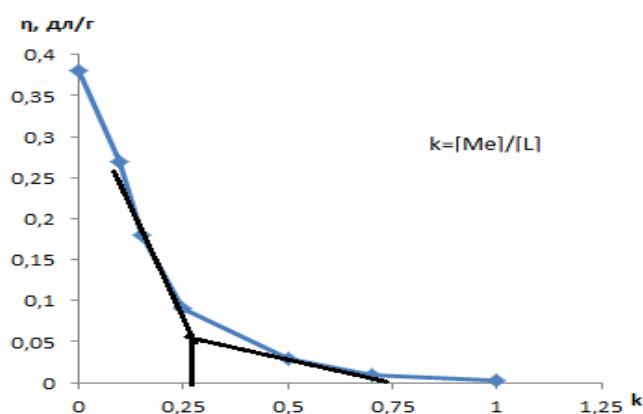


Рисунок 3 – Зависимость приведенной вязкости систем ПАК-Ni(II), ПАК-Pd(II) от мольного соотношения компонентов

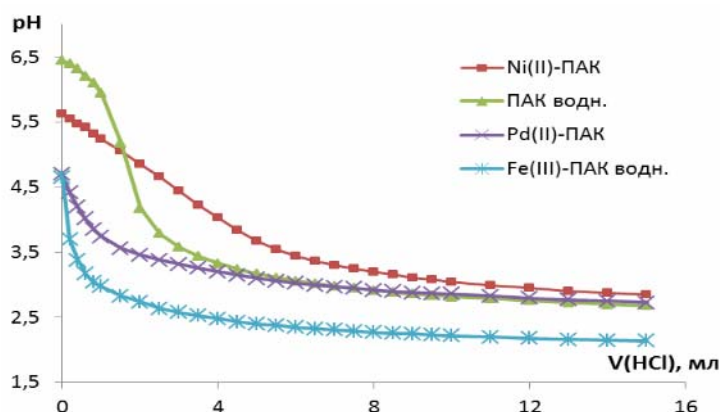
Для уточнения состава и определения прочности образующихся ПМК указанных ионов металлов с полимерами был использован модифицированный метод Бьеррума. При этом полимерные лиганды были оттитрованы потенциометрически кислотой в отсутствие и при наличии ионов

данных металлов в этих системах в интервале температур 298 – 318К, при трех значениях ионной силы раствора 0,1; 0,5; 1,0 (NaCl).

На рисунке 4 представлены кривые потенциометрического титрования ПАК кислотой в отсутствие и при наличии ионов металла при T=298К, I=1,0 (кривые потенциометрического титрования для других систем и при других значениях температуры и ионной силы раствора имеют аналогичный вид).

Рисунок 4 – Кривые потенциометрического титрования ПАК и систем M<sup>n+</sup>-ПАК (M<sup>n+</sup>=Ni<sup>2+</sup>; Fe<sup>3+</sup>; Pd<sup>2+</sup>) соляной кислотой

Экспериментальные данные показали, что кривые титрования в присутствии ионов металла-комплексобразователя находятся в более кислой области, чем в их отсутствии, что является подтверждением наличия процесса комплексобразования, причем, чем больше сдвиг кривых титрования систем ПЭИ-ион металла относительно чистого полимера, тем выше



устойчивость образующихся полимер-металлических комплексов, что согласуется с результатами, полученными в работе [11]. Анализ потенциометрических кривых титрования вышеперечисленных систем позволил рассчитать некоторые физико-химические характеристики.

Экспериментальные данные показали, что кривые титрования в присутствии ионов металла-комплексобразователя находятся в более кислой области, чем в их отсутствии, что является подтверждением наличия процесса комплексобразования, причем, чем больше сдвиг кривых титрования систем ПЭИ-ион металла относительно чистого полимера, тем выше устойчивость образующихся полимерметаллических комплексов, что согласуется с результатами, полученными в работе [11]. Анализ потенциометрических кривых титрования вышеперечисленных систем позволил рассчитать некоторые физико-химические характеристики.

Таблица 1 – Значения констант устойчивости полимерметаллических комплексов никеля(II), железа(III), палладия(II) с ПЭИ и ПАК

T, К	I	Ni(II)-ПАК	Fe(III)-ПАК	Pd(II)-ПАК	Pd(II)-ПЭИ
		k=0,25	k=0,15	k=0,25	k=0,50
		3	4	4	6
298	0	8,80 ± 0,09	13,94 ± 0,15	12,02 ± 0,12	11,90 ± 0,11
	0,1	8,71 ± 0,09	13,88 ± 0,14	12,04 ± 0,12	11,94 ± 0,12
	0,5	8,93 ± 0,09	13,16 ± 0,14	12,05 ± 0,12	11,75 ± 0,12
	1,0	8,70 ± 0,09	12,69 ± 0,13	12,13 ± 0,12	12,01 ± 0,12

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6
308	0	8,64 ± 0,09	13,01 ± 0,15	11,69±0,12	12,30 ± 0,12
	0,1	8,55 ± 0,09	13,02± 0,15	11,78±0,12	12,10± 0,13
	0,5	8,53 ± 0,09	12,82 ± 0,14	11,62±0,12	11,64 ± 0,11
	1,0	8,19 ± 0,08	12,79 ± 0,14	11,90±0,12	11,54 ± 0,11
318	0	8,12 ± 0,08	12,13 ± 0,13	11,67±0,12	12,60 ± 0,13
	0,1	8,13 ± 0,08	12,74 ± 0,13	11,73±0,12	12,40± 0,13
	0,5	7,93 ± 0,08	12,89 ± 0,13	11,64±0,12	11,00 ± 0,11
	1,0	7,90 ± 0,08	12,99 ± 0,13	11,67±0,12	11,07 ± 0,11

В таблице 1 представлены рассчитанные из значений ступенчатых констант общие константы устойчивости ( $\lg\beta$ ) данных полимерметаллических комплексов, соответствующие значениям ионной силы раствора 0,1; 0,5; 1,0 при температурах 298К, 308К, 318К, а также стандартные термодинамические константы устойчивости ( $\lg\beta^0$ ), полученные экстраполяцией к нулевой ионной силе экспериментально найденных констант по уравнению Васильева [12].

Анализ констант устойчивости ПМК в изученных системах показывает, что полиакриловый комплекс с ионами железа(III), по сравнению с ионами никеля(II) и палладия(II), характеризуется максимальной прочностью, что, вероятно, связано с химической природой этого иона. В частности, с низкомолекулярными лигандами ион  $\text{Fe}^{3+}$ , по сравнению с исследуемыми двухзарядными катионами ( $\text{M}^{2+}$ ), образует более прочные комплексы, так как влияние его электрического поля (плотности заряда) на электронную плотность лиганда больше [13].

Наличие высокого положительного заряда и небольшого ионного радиуса создает большую напряженность электрического поля таблица 2, и потому силы электростатического притяжения между центральным ионом и лигандом будут больше, что и приводит к хорошо выраженному полихелатному эффекту.

Таблица 2 – Некоторые физико-химические характеристики ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  в растворе

$\text{M}^{n+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Pd}^{2+}$
Ионизационные потенциалы, эВ	20,29	18,15	30,64	19,42
Ионный радиус R-10, нм	0,80	0,74	0,67	0,88
Электроотрицательность	1,90	1,91	1,83	2,20

Для более детального понимания процессов комплексообразования высокомолекулярных лигандов с ионами металлов необходимо рассмотреть наблюдаемые при этом изменения термодинамических параметров: энергии Гиббса, энтальпии и энтропии. При этом можно допустить, что системы, содержащие макромолекулы, подчиняются тем же законам термодинамики, что и системы, состоящие только из низкомолекулярных молекул. Такой подход применяется многими исследователями при изучении процессов с участием полимерных соединений [11].

В таблице 3 представлены термодинамические параметры образования полимерметаллических комплексов. Подтверждением возможности протекания реакции комплексообразования в данных системах в прямом направлении служат отрицательные по знаку величины энергии Гиббса исследованных процессов. Наблюдаемые изменения свободной энергии Гиббса зависят от энтальпийного и энтропийного факторов. Относительный вклад каждого из этих факторов зависит от природы лиганда и центрального иона металла, природы индифферентной соли ( $\text{NaCl}$ ), создающей ионную силу раствора, а также от ее значения. Как видно из данных таблицы 3, наибольший вклад в общее изменение свободной энергии вносит энтальпийный фактор при незначительном изменении энтропийного. При расчете термодинамических параметров учитывается как процесс образования координационного узла, включающий возникновение внутренних координационных узлов (в результате взаимодействия отдельных функциональных

групп полимера с  $\text{MX}_n$ ), так и процесс изменения цепи в целом. Другими словами, присоединение каждого иона металла рассматривается как «сшивание» макромолекулы [14]. Для исследованных процессов с увеличением температуры происходит незначительное изменение энергии Гиббса.

Таблица 3 – Термодинамические характеристики процессов комплексообразования ионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  с полиэлектролитами

Системы	T, К	$\lg\beta_0$	$-\Delta_r G^0$ , кДж/моль	$\Delta_r H^0$ , кДж/моль	$\Delta_r S^0$ , Дж/моль·К
Ni(II)-ПАК (водная среда)	298	$8,80 \pm 0,08$	$50,22 \pm 0,50$	$-62,36 \pm 0,63$	$-38,24 \pm 0,38$
	308	$8,64 \pm 0,08$	$50,96 \pm 0,51$		
	318	$8,12 \pm 0,08$	$49,44 \pm 0,50$		
Fe(III)- ПАК (водная среда)	298	$13,94 \pm 0,15$	$79,53 \pm 0,80$	$-108,43 \pm 1,02$	$-103,97 \pm 1,11$
	308	$13,0 \pm 0,15$	$76,72 \pm 0,77$		
	318	$12,13 \pm 0,13$	$74,69 \pm 0,75$		
Pd(II)- ПАК (водная среда)	298	$12,02 \pm 0,12$	$19,09 \pm 0,20$	$-31,13 \pm 0,33$	$-39,23 \pm 0,40$
	308	$11,69 \pm 0,12$	$19,19 \pm 0,20$		
	318	$11,67 \pm 0,12$	$19,78 \pm 0,20$		
Pd(II)- ПЭИ (водная среда)	298	$11,90 \pm 0,11$	$67,91 \pm 0,68$	$63,27 \pm 0,63$	$440,70 \pm 4,41$
	308	$12,30 \pm 0,12$	$72,54 \pm 0,73$		
	318	$12,60 \pm 0,13$	$76,72 \pm 0,77$		
Cu(II)-ПВП (водно-спиртовая среда)	298	$16,62 \pm 0,17$	$94,82 \pm 0,95$	$-226,54 \pm 2,26$	$442,84 \pm 4,42$
	308	$15,52 \pm 0,16$	$86,99 \pm 0,87$		
	318	$15,01 \pm 0,15$	$85,62 \pm 0,86$		
Fe(III)- ПАК (водно-спиртовая среда)	298	$15,02 \pm 0,15$	$85,67 \pm 0,86$	$164,77 \pm 1,70$	$844,04 \pm 0,85$
	308	$16,23 \pm 0,17$	$95,69 \pm 0,96$		
	318	$16,85 \pm 0,17$	$102,61 \pm 1,03$		
Pd(II)- ПЭИ (водно-спиртовая среда)	298	$13,50 \pm 0,14$	$77,03 \pm 0,77$	$-67,90 \pm 0,68$	$30,76 \pm 0,31$
	308	$13,10 \pm 0,13$	$77,26 \pm 0,77$		
	318	$12,75 \pm 0,13$	$77,62 \pm 0,77$		

Реакции комплексообразования ионов палладия с ПЭИ в водной среде и железа с ПАК в водно-спиртовой среде сопровождаются эндоэффектами, по этой причине с ростом температуры увеличивается устойчивость образуемых ПМК. Для остальных систем реакция образования ПМК сопровождается экзоэффектами, то есть с ростом температуры устойчивость ПМК уменьшается. Для объяснения особенности каждой реакции необходимо рассмотреть энергии сольватации ионов переходных металлов в водной и в спиртовой среде, таблица 4.

Таблица 4 – Энергии сольватации некоторых ионов в водной и спиртовой среде

Ион	Водная среда $-\Delta G_r$ , кДж/моль	Спиртовая среда, $-\Delta G_s$ , кДж/моль
$\text{Pd}^{2+}$	3021,07	3110,89
$\text{Cu}^{2+}$	3400,50	3300,35
$\text{Ni}^{2+}$	3675,60	3570,45
$\text{Fe}^{3+}$	9134,35	8860,23

По возрастанию энергии сольватации ионы располагаются в следующий ряд:  $\text{Pd}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$ , что объясняет возрастание количества выделившейся теплоты при комплексообразовании этих ионов с ПАК (таблица 3) и согласуется с вышеприведенной последовательностью изменения констант устойчивости:  $\text{Pd}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$ .

Реакция комплексообразования ионов палладия(II) с ПЭИ в водной среде сопровождается эндотермическими эффектами, а в водно-спиртовой среде – имеет экзотермический характер. Это

различие может быть объяснено разницей энергией сольватации данного иона в водной и спиртовой средах:  $|\Delta G_s| > |\Delta G_r|$ ; а также выделением дополнительной энергии при образовании новых водородных связей между молекулами воды и спирта, так как при перемешивании воды и спирта выделяется тепло. Энтальпия реакции комплексообразования ионов железа(III) с ПАК в водной и водно-органической средах отличается: в водной среде – реакция экзотермична, а в водно-органической среде – эндотермична. Причины последнего могут быть связаны конкуренцией вхождения молекул этилового спирта во внутреннюю сферу ПМК и затратой энергии для стабилизации комплекса  $Fe^{3+}$ -ПАК.

Важным для понимания природы устойчивости комплексов является анализ изменения энтропии. Процесс комплексообразования ионов никеля(II), железа(III) и палладия(II) с ПАК в водной среде характеризуется отрицательными значениями энтропии в отличие от реакций образования полимерметаллических комплексов ионов железа(III) с ПАК, меди(II) с ПВП в водно-спиртовой среде и палладия(II) с ПЭИ в водной и водно-спиртовых средах.

Изменение энтропии систем при комплексообразовании связано с разрушением гидратных оболочек лигандных групп ПЭИ, ПВП, ПАК, вытеснением молекул воды из первой координационной сферы иона металла и образованием хелатных структур. Положительный вклад первых двух факторов для одних систем в уменьшение упорядоченности систем, вероятно, не перекрывает уменьшение энтропии вследствие потери конфигурационной энтропии из-за увеличения жесткости полимерной цепи при внедрении функциональных групп полимеров в первую координационную сферу ионов металлов с образованием достаточно стабильных полихелатных структур. Отрицательные значения энтропии говорят об упорядоченности системы в результате процесса комплексообразования.

Таким образом, анализ полученных экспериментальных данных показывает, что в системах ПАК, ПЭИ и ПВП с ионами  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Pd^{2+}$  происходит образование координационных соединений разных составов. Устойчивость которых зависит от природы иона-комплексообразователя, растворителя, ионной силы и температуры. На основе анализа термодинамических характеристик установлена потенциальная возможность протекания исследуемых реакций в направлении образования ПМК, а также рассчитаны значения энтальпии и энтропии для процесса комплексообразования в водной и в водно-спиртовой средах, установлено влияние ионной силы, температуры, природы растворителя на устойчивость ПМК.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Tieke B., Toutianoush A., Jin, W. Selective transport of ions and molecules across layer-by-layer assembled membranes of polyelectrolytes, p-sulfonato-calix[n]arenes and Prussian Blue-type complex salts // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2005. – V. 116. – P. 121–131.
- 2 Wang F., Wang J., Zhai Y., Li G., Li D., Dong, S. J. Layer-by-layer assembly of biologically inert inorganic ions/DNA multilayer films for tunable DNA release by chelation // *Controlled Release.* – 2008. – V. 132. – P. 65–73.
- 3 Wang, T. C., Rubner M. F., Cohen R. E. Polyelectrolyte multilayer nanoreactors for preparing silver nanoparticles composites. Controlling metal concentration and nanoparticle size // *Langmuir.* – 2002 – V. 18. – P. 3370–3375.
- 4 Generalova A. N., Oleinikov V. A., Zarifullina M. M., Lankina E. V., Sizova, S. V., Artemyev M. V., Zubov V. P. Optical sensing quantum dot-labeled polyacrolein particles prepared by layer-by-layer deposition technique // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – V. 357. – P. 265–272.
- 5 Kotov N. A., Dekany I., Fendler, J. H. Layer-by-layer self-assembly of polyelectrolyte-semiconductor nanoparticle composite films // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. – P. 13065–13069.
- 6 Wang T.C., Chen B., Rubner M.F., Cohen R.E. Selective electroless nickel plating on polyelectrolyte multilayer platforms // *Langmuir* – 2001. – V.17. – P. 6610–6615.
- 7 Mentbayeva F., Ospanova A., Tashmuhambetova Zh., Sokolova V., Sukhishvili S. Polymer–Metal Complexes in Polyelectrolyte Multilayer Films as Catalysts for Oxidation of Toluene // *Langmuir.* – 2012. – V. 28. – P. 11948–11955.
- 8 Осипова Е. А., Водорастворимые комплексообразующие полимеры // *Соросовский общеобразовательный журнал.* – 1999. № 8. – С. 40–47.
- 9 [Linden, Lars-Ake, Rabek, Jan F.](#) Structures and mechanisms of formation of poly(acrylic acid)-iron(II and III) chloride gels in water and hydrogen peroxide // [Journal of Applied Polymer Science](#). 1993. – V. 50, Issue 8. – P. 1331–1341.
- 10 Yu Zhengkun, Liao Shijian, Xu Yun Facile hydrodebromination of organic bromides with dihydrogen and polymer-anchored palladium catalyst under mild conditions // *React. and Funct. Polym.* – 1996. – № 3. – Т.29. – P. 151–157.
- 11 Ергожин Е.Е., Менлигазиев Е.Ж. Полифункциональные ионообменники. – Алма-Ата: Наука, 1986. – С. 224–230.
- 12 Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. – М.: Химия, 1971. – 203 с.
- 13 Краткий справочник физико-химических величин. Под редакцией К.П. Мищенко и А. А. Равделя, 7-е изд., Л.: Химия, 1974 г. – 200 с.
- 14 Помогайло А.Д. Полимер-иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. – М.: Наука, 1988. – 303 с.



## REFERENCES

- 1 Tieke B., Toutianoush A., Jin, W. Selective transport of ions and molecules across layer-by-layer assembled membranes of polyelectrolytes, p-sulfonato-calix[n]arenes and Prussian Blue-type complex salts. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2005**. V. 116. P. 121–131.
- 2 Wang F., Wang J., Zhai Y., Li G., Li D., Dong, S. J. Layer-by-layer assembly of biologically inert inorganic ions/DNA multilayer films for tunable DNA release by chelation. *Controlled Release.* **2008**. V. 132. P. 65–73.
- 3 Wang, T. C., Rubner M. F., Cohen R. E. Polyelectrolyte multilayer nanoreactors for preparing silver nanoparticles composites. Controlling metal concentration and nanoparticle size. *Langmuir.* **2002**. V. 18. P. 3370–3375.
- 4 Generalova A. N., Oleinikov V. A., Zarifullina M. M., Lankina E. V., Sizova, S. V., Artemyev M. V., Zubov V. P. Optical sensing quantum dot-labeled polyacrolein particles prepared by layer-by-layer deposition technique. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**. V. 357. P. 265–272.
- 5 Kotov N. A., Dekany I., Fendler, J. H. Layer-by-layer self-assembly of polyelectrolyte-semiconductor nanoparticle composite films. *J. Phys. Chem.* **1995**. V. 99. P. 13065–13069.
- 6 Wang T.C., Chen B., Rubner M.F., Cohen R.E. Selective electroless nickel plating on polyelectrolyte multilayer platforms. *Langmuir.* **2001**. V.17. P. 6610-6615.
- 7 Mentbayeva F., Ospanova A., Tashmuhambetova Zh., Sokolova V., Sukhishvili S. Polymer–Metal Complexes in Polyelectrolyte Multilayer Films as Catalysts for Oxidation of Toluene. *Langmuir.* **2012**. V. 28. P. 11948–11955.
- 8 Osipova E. A., Vodorastvorimye kompleksobrazujushhie polimery. *Sorosovskij obshheobrazovatel'nyj zhurnal.* **1999**. № 8. P. 40-47. (in Russ)
- 9 Linden, Lars-Ake, Rabek, Jan F. Structures and mechanisms of formation of poly(acrylic acid)-iron(II and III) chloride gels in water and hydrogen peroxide. *Journal of Applied Polymer Science.* **1993**. V. 50. Issue 8. P. 1331-1341.
- 10 Yu Zhengkun, Liao Shijian, Xu Yun Facile hydrodebromination of organic bromides with dihydrogen and polymer-anchored palladium catalyst under mild conditions. *React. and Funct. Polym.* – **1996**. – № 3. – Т.29. – P.151-157.
- 11 Ergozhin E.E., Menligaziev E.Zh. Polifunkcional'nye ionoobmenniki. *Alma-Ata: Nauka.* **1986**. P. 224-230. (in Russ).
- 12 Vasil'ev V.P. Termodinamicheskie svoystva rastvorov jelektrolitov. *M.: Himija.* **1971**. 203 p. (in Russ)
- 13 Kratkij spravochnik fiziko-himicheskikh velichin. Pod redakciej K. P. Mishhenko i A. A. Ravdelja. 7-e izd. *L.: Himija.* **1974**. 200 p. (in Russ)
- 14 Pomogajlo A.D. Polimer-immobilizovannye metallokompleksnyye katalizatory. *M.: Nauka.* **1988**. 303 p.

## Резюме

Ә. Қ. Оспанова, Н. С. Әшімхан, Г. Бердібек, Н. Тастанов

(әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, химия және химиялық технология факультеті, Алматы қ., Қазақстан)

АУЫСПАЛЫ МЕТАЛЛ ИОНДАРЫНЫҢ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТТЕРМЕН  
КОМПЛЕКСТҮЗІЛУ ПРОЦЕСТЕРІНІҢ  
ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫ

Ұсынылып отырған мақалада ауыспалы металл иондарының полиэлектrolиттермен комплекстүзілу процестерінің физика-химиялық зерттеу нәтижелері келтірілген. Зерттеу нәтижелері бойынша Ni(II)-ПАҚ, Pd(II)-ПАҚ, Cu<sup>2+</sup>-ПВП, Fe(III)-ПАҚ, Pd(II)-ПЭИ комплекстік бөлшек түзілгендігі дәлелденді, олардың құрамы сәйкесінше M : L = 1:4, 1:4, 1:4, 1:6 және 1:2 тең. Бьеррумның түрленген әдісімен түзілген комплекстердің тұрақтылық константалары анықталды, сонымен қатар комплекс түзілу процесінің термодинамикалық параметрлері есептелді, полимерметалды комплекстің түзілу процесіне иондық күштің, температураның, еріткіштің табиғаты және ортаның рН әсері зерттелді.

Зерттелініп отырған жүйелердегі комплекстүзілу реакциясының тура бағытта жүру мүмкіндігі Гиббс энергия өзгерісінің теріс мәні дәлелдейді. Гиббс энергиясының өзгерісі энтальпиялық және энтропиялық факторлардың үлесіне байланысты болады. Осы факторлардың салыстырмалы үлесі лиганд табиғатына және орталық металл ионына, ерітіндінің иондық күшін жасайтын индифферентті тұздың (NaCl) табиғатына және оның мәніне тәуелді болып табылады.

**Тірек сөздер:** полиакрил қышқылы, полиэтиленмин, поли (4-винилпиридин), ауыспалы металл иондары, полиэлектrolит, комплекстүзілу, термодинамика.

Поступила 14.08.2014 г.:

\* Ж. Ж. ЖОЛДАСОВА<sup>1</sup>, С. Ж. ТОКМОЛДИН<sup>2</sup>, А. А. ЕСПЕМБЕТОВ<sup>2</sup>,  
А. ИГНАТЬЕВ<sup>3</sup>, Р. ЭБРАХИМ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

<sup>2</sup>Физико-технический Институт, Казахстан, г. Алматы

<sup>3</sup>Хьюстонский университет, США, г. Хьюстон)

## СИНТЕЗ ПОЛИПИРРОЛА ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Zh. Zh. Zholdasova, S. Zh. Tokmoldin, A. A. Yespembetov,  
A. Ignatiev, R. Ebrahim

### SYNTHESIS OF POLYPYRROLE TO HYDROGEN POWER ENGINEERING

**Keywords:** pyrrole, polypyrrole, polymerization, sorption, desorption, X-Ray diffraction.

**Abstract.** In this moment more efforts of scientific researches were directed to development of the materials to hydrogen storage in large amount. Efficiency storage and transportation of hydrogen is a key to his usage as a power energy source. As storage objects was used polymer materials such as polypyrrole and polyaniline and etc. In this work was synthesized polypyrrole (PPY) by chemical methods of oxidation of pyrrole with hexahydrate of iron chlorides (III). PPY was investigated sorption of hydrogen on the surface of polypyrrol on the Testing Chamber equipment.

**Аннотация.** В настоящее время значительные усилия научно-исследовательских работ направлены на создание материалов для хранения водорода в большом количестве. Эффективное хранение и транспортировка водорода – ключ его использованию как источник энергии. В качестве объектов хранения обычно используют полимерные материалы, такие как полипиррол, полианилин и т.д. В этой работе был синтезирован полипиррол (ППИ) химическим методом окисления пиррола с гексагидратом хлорида железа (III). ППИ был исследован на сорбцию водорода на оборудовании Testing Chamber.

**Ключевые слова:** пиррол, полипиррол, полимеризация, сорбция, десорбция, рентгенофазовый анализ.

**Тірек сөздер:** пиррол, полипиррол, полимерлену, сорбция, десорбция, рентгендіфазалық толдау.

### Введение

Как известно, запасы нефти и природного газа нашей планеты не безграничны. По некоторым оценкам, часть горючих ископаемых может быть исчерпана уже через одно – два поколения. В связи с истощением запасов энергетических ресурсов сегодня все чаще в качестве идеального альтернативного энергоносителя рассматривается водород [1–3]. Водород является перспективным энергоносителем, содержащим огромное количество возобновляемой и экологически чистой энергии [4,5]. Водород является удобным, универсальным источником топлива, который может быть легко преобразован в требуемый вид энергии без выделения вредных выбросов. Водород, использующийся в топливных элементах, непосредственно преобразует химическую энергию водорода в воду, электричество и тепло [6]. Интенсивные исследования в этом направлении ведут практически все крупные научные центры развитых государств.

Переход на перспективную водородную энергетику невозможен без решения основных проблем, которые сконцентрированы в области хранения и транспортировки данного вида энергоносителя [7]. Хранение водорода важно как при производстве, так и при использовании и тем самым берет на себя важную роль в создании водородной экономики [8]. Критические свойства материалов, предназначенных для хранения водорода, должны быть оценены со следующих позиций: малый вес; низкая себестоимость и доступность; высокая объемная плотность; быстрая динамика зарядки (аккумуляции, сорбции) и разрядки (десорбции); простота активации; низкая температура десорбции, долгосрочная циклическая стабильность и высокая степень обратимости процессов зарядки и высвобождения сорбированного водорода [9–13].

Одним из способов хранения водорода является полимерный материал полипиррол (ППИ). ППИ – химическое соединение образованная из числа соединенных колец пиррола (рисунок 1), являющаяся проводящим полимером за счет меж цепочных электронов. Сам ППИ показывает малый процент сорбции водорода, но его композитные соединения доходят до 7-8% от массы тела.

### Экспериментальная часть

Полипиррол (ППИ) был синтезирован химическим методом путем смешивания раствора Пиррола (Alpha Asser, чистота 98%) и окислительного раствора  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (Alpha Asser, чистота 98%). Синтез проводился в боксе в азотной атмосфере.

К 0.732 г Пиррола (ПИ) был добавлен 100 мл  $H_2O$ , полученный 0.086M раствор ПИ был охлажден до температуры  $0-5^{\circ}C$ . К 5.406 г  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  был добавлен 100 мл  $H_2O$ , полученный 0.2M раствор  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  был медленно добавлен к раствору ПИ с магнитным стерлингом. Стерлинг проводился 2 часа, раствор был оставлен на 24 часа в боксе. Полученный ППИ был собран путем фильтрации и промыт большим количеством дистиллированной воды. Профильтрованный и промытый ППИ был высушен при комнатной температуре 48 часов.

Определения структуры и поверхности ППИ проводилось методами СЭМ (сканирующая электронная микроскопия), КРС и ИК спектроскопии (спектроскопии комбинационного рассеяния света и инфракрасная спектроскопия).

Исследование сорбции водорода проводили на оборудовании Testing Chamber (Хьюстонский Университет, Хьюстон, Техас, США) (рис. 2).

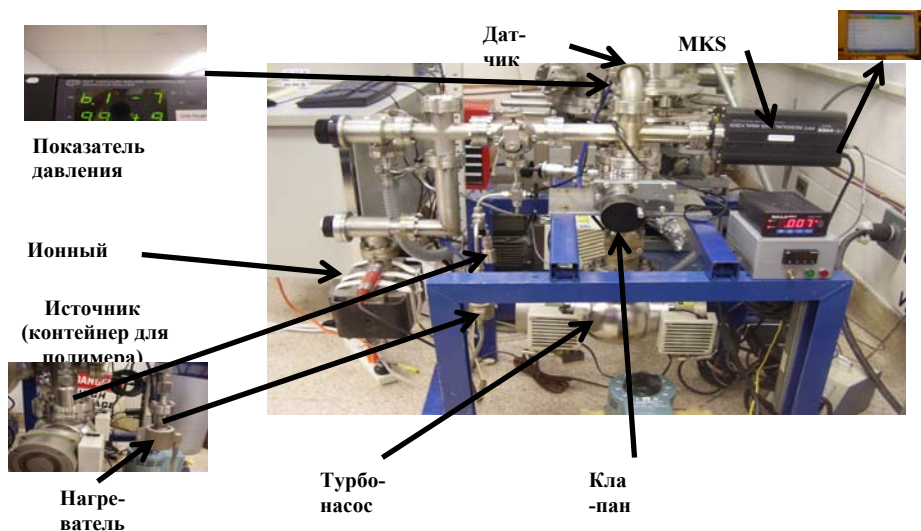


Рисунок 2. Testing Chamber. Оборудование для сорбции водорода.  
На оборудовании Testing Chamber были проведены три основных процесса:

### 1. Процесс сушения:

Контейнер для образцов ППИ (рисунок 21) был сначала хорошо прочищен метиловым спиртом и ацетоном. Затем этот контейнер наполняем 1 г ППИ. Соединяем контейнер с образцом ППИ к вакуумной камере. Нагреваем контейнер под вакуумом при постоянной температуре  $120^{\circ}C$  на 12 часов. При окончании нагрева даем остыть до комнатной температуры.

Так оборудование очищается от лишних газов, воздуха и примесей. Создается идеальное условие для сорбции водорода полипирролом.

### 2. Процесс сорбции:

Соединенный к вакуумной линии контейнер переключаем к линии водорода. Пропускаем водород и нагреваем контейнер при температуре  $60^{\circ}C$  на четыре часа, давление водорода 1200 Па. После нагревания под давлением водорода контейнер даем остыть до комнатной температуры и сжигаем на линии водород. Переключаем обратно контейнер к вакуумной камере.

### 3. Процесс десорбции и процесс тестирования остаточным газоанализатором:

Вакуумная линия должна показать  $2 \times 10^{-6}$  Торр. Нагреваем контейнер до  $120^{\circ}C$  за 25 мин. Проводим тестирование остаточным газоанализатором (температура и масса с давлением в течении этого времени). После проведения тестирования даем остыть контейнеру до комнатной температуры.

## Обсуждение результатов

Поверхность полипиррола была исследована при помощи сканирующего электронного микроскопа. В качестве примера представлена микрофотография поверхности промытого полипиррола (рис. 3). Микрофотографии показали наличие пористой структуры, которые могут обуславливаться адсорбцией водорода за счет развитой поверхности.

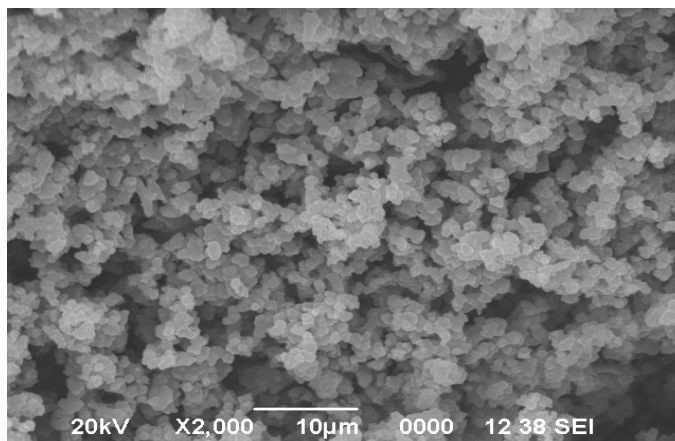


Рисунок 3 – Морфология поверхности промытого ППИ

Определения структуры КРС и ИК спектроскопии показали следующие данные: 1) Спектроскопия КРС (рис. 4) показала два характеристических пика в  $1557$  и  $1334$   $\text{cm}^{-1}$  которых можно отнести что  $\text{C}=\text{C}$  основа растяжения и растяжения полипиррольных колец [14].

2) ИК спектроскопия (рис. 5) показала слабые полосы при  $1100$ ,  $1125$  и в  $1150$   $\text{cm}^{-1}$ , которые появляются на фоне пиррольных полос

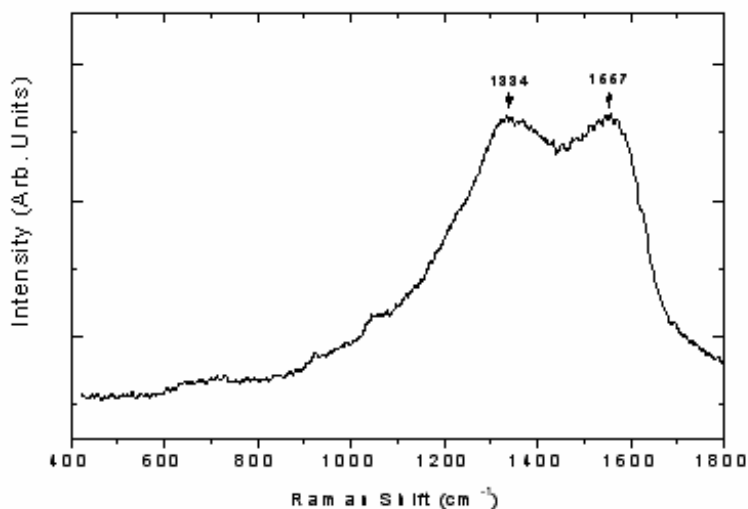


Рисунок 4 – КРС спектра ППИ

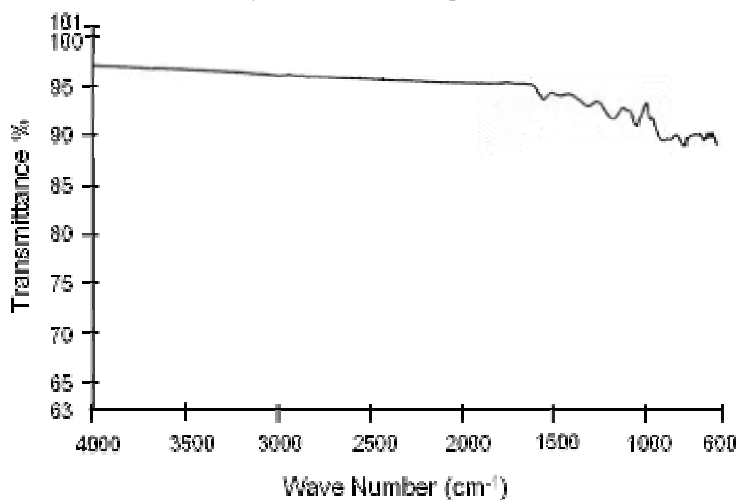


Рисунок 5 – ИК спектра ППИ

На оборудовании Testing Chamber процесс сушения, сорбции и десорбции повторяется для каждой температуры при  $70^{\circ}\text{C}$ ,  $80^{\circ}\text{C}$  и  $90^{\circ}\text{C}$  отдельно. При помощи сканера остаточного газоанализатора были получены кривые полипиррола, которые показывают что сорбция водорода зависит от температуры насыщения (рис 6). Как видно из рисунка, насыщения при комнатной температуре практически не наблюдается. Образцы, насыщенные при разных температурах (от 60 до  $90^{\circ}\text{C}$ ), при нагревании показывают максимальное давление при  $\sim 80^{\circ}\text{C}$ , затем происходит его снижение и наблюдается процесс десорбции.

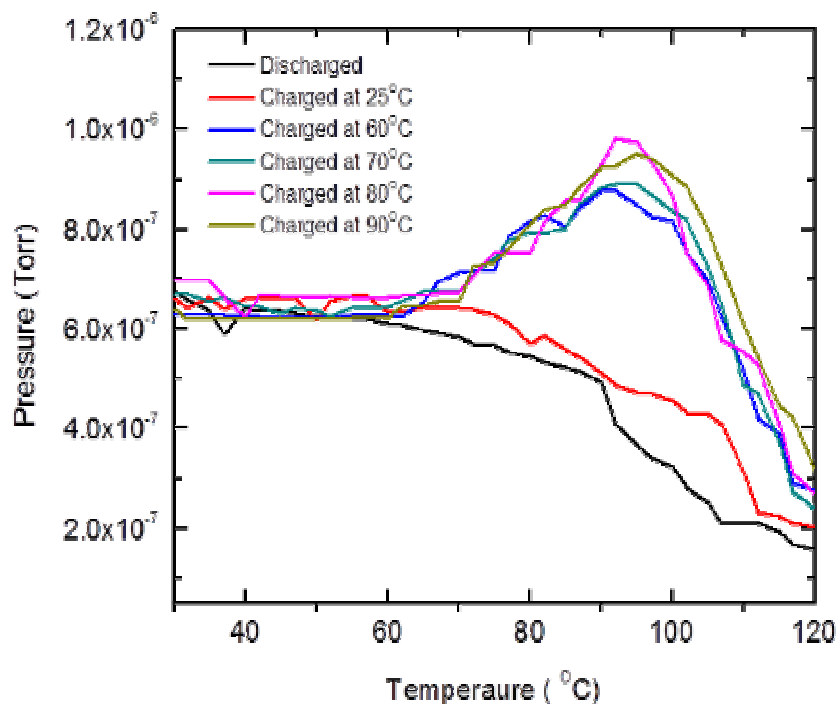


Рисунок 6 – Зависимость поглощения водорода ППИ от температуры насыщения

Термогравиметрический анализ образца ППИ при насыщении водородом при  $60^{\circ}\text{C}$  и  $80^{\circ}\text{C}$  был проведен на оборудовании TGA701 Thermogravimetric Analyzer from LECO (Хьюстонский Университет, Хьюстон, Техас, США). Полученные данные при помощи термогравиметрического анализа показывает 1,3 % насыщения водорода при  $80^{\circ}\text{C}$ .

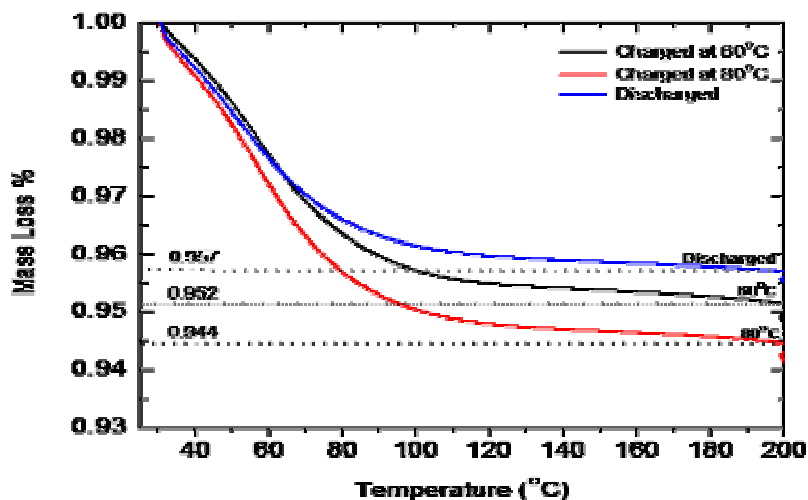


Рисунок 7 – Термогравиметрический анализ образцов ППИ при температуре насыщения  $60^{\circ}\text{C}$  и  $80^{\circ}\text{C}$

## Заключение

Были получены наночастицы полипиррола химическим методом получения наноструктурированные полимерные образцы полипиррола. Затем были охарактеризованы образцы современными физико-химическими методами, такие как ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовые исследования, электронно-парамагнитные резонанс и рамановская спектроскопия. Были проведены процессы адсорбции и десорбции водорода на поверхности наночастиц полипиррола, полученные разными методами. Оценены температура стойкости образцов при разных температурах методом термогравиметрического анализа и найдена оптимальная температура, которая равна 80<sup>0</sup>С. Результаты данного исследования указывают на возможность хранения водорода на полученных образцах полипиррола.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Везироглу Т.Н., Бокрис Д. О'М, Смит Д. Солнечно-водородная энергия сила, способная спасти мир // М. : МЭИ, 2002. – 165 с. – ISBN 5-7046-0904-X.
- 2 Баклицкая-Каменева О. Водородная энергетика обречена на успех? // Российский нанотехнологии. — 2009. – Т. 84, № 11-12 - P. 14-19.
- 3 Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее виды на будущее // Рос. Хим. Ж.. — 2006. – Т. L, № 6. – С. 5–18.
- 4 S.Satyapal, J.Petrovic, G.Thomas. Gassing up with hydrogen // Scientific American. – 2007. – V.296, N 4. – P.80-87.
- 5 M. S. Dresselhaus, L. Thomas. Alternative energy technologies // Nature. – 2001. V.414, N 6861. – P.332-337.
- 6 E. Fontes, E. Nilsson. Modeling the fuel cell // The Industrial Physicist. – 2001. – V.7, N 4. – P.14-19.
- 7 Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водород для производства энергии: проблемы и перспективы // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» АЭЭ. – 2006. – Т. 40, № 8. – С. 72–90.
- 8 R. H. Jones, G. J. Thomas. Materials for the Hydrogen Economy // CRC Press, Boca Raton, Fla, USA. – 2007. – Catalog N 5024.
- 9 L. Schlapbach. A. Zuttel. Hydrogen-storage materials for mobile applications // Nature. – 2001. – V.414, N 6861. – P.353–358.
- 10 A.Zuttel. Materials for hydrogen storage // Materials Today. – 2003. - Vol.6, N 9, P.24–33.
- 11 D. Chandra, J. J. Reilly, R. Chellappa. Metal hydrides for vehicular applications: the state of the art. JOM. – 2006. – V.58, N 2. – P.26–32.
- 12 F. Sch?th. Technology hydrogen and hydrates // Nature. – 2005. – V.434, N 7034. – P.712–713.
- 13 F. Sch?th, B. Bogdanovi?, M. Felderhoff. Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage // Chemical Communications. – 2004. – V.10, N.20. – P. 2249–2258.
- 14 G. Han, J. Yuan, G. Shi, F. Wei, Thin Solid Films 474, 64 (2005).

## Referenses

- 1 Veziroglu T.N., Bokris D. O'M, Smit D. Solnechno-vodorodnaja jenergija sila, sposobnaja spasti mir // M. : MJeI, 2002. – 165 s. – ISBN 5-7046-0904-X.
- 2 Baklickaja-Kameneva O. Vodorodnaja jenergetika obrechena na uspeh? // Rossijskij nanotehnologii. — 2009. – Т. 84, № 11-12. – P. 14–19.
- 3 Tarasov B.P., Lotockij M.V. Vodorodnaja jenergetika: proshloe, nastojashhee vidy na budushhee // Ros. Him. Zh.. – 2006. – Т. L, № 6. – S. 5–18.
- 4 S.Satyapal, J.Petrovic, G.Thomas. Gassing up with hydrogen // Scientific American. – 2007. – V.296, N 4. – P.80-87.
- 5 M. S. Dresselhaus, L. Thomas. Alternative energy technologies // Nature. – 2001. – V.414, N 6861. – P.332-337.
- 6 E. Fontes, E. Nilsson. Modeling the fuel cell // The Industrial Physicist. – 2001. – V.7, N 4. – P.14-19.
- 7 Tarasov B.P., Lotockij M.V. Vodorod dlja proizvodstva jenergii: problemy i perspektivy // Mezhdunarodnyj nauchnyj zhurnal «Alternativnaja jenergetika i jekologija» AJeJe. – 2006. – Т. 40, № 8. – S. 72–90.
- 8 R. H. Jones, G. J. Thomas. Materials for the Hydrogen Economy // CRC Press, Boca Raton, Fla, USA. – 2007. – Catalog N 5024.
- 9 L. Schlapbach. A. Zuttel. Hydrogen-storage materials for mobile applications // Nature. – 2001. – V.414, N 6861. – P.353–358.
- 10 A.Zuttel. Materials for hydrogen storage // Materials Today. – 2003. – V.6, N 9. P.24–33.
- 11 D. Chandra, J. J. Reilly, R. Chellappa. Metal hydrides for vehicular applications: the state of the art. JOM. – 2006. — V.58, N 2. – P.26–32.
- 12 F. Sch?th. Technology hydrogen and hydrates // Nature. – 2005. – V.434, N 7034. – P.712–713.
- 13 F. Sch?th, B. Bogdanovi?, M. Felderhoff. Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage // Chemical Communications. – 2004. – V.10, N 20. – P. 2249–2258.
- 14 G. Han, J. Yuan, G. Shi, F. Wei, Thin Solid Films 474, 64 (2005).

Ж. Ж. Жолдасова<sup>1</sup>, С. Ж. Тоқмолдин<sup>2</sup>, А. А. Еспембетов<sup>2</sup>, А. Игнатьев<sup>3</sup>, Р. Әбрахим

(<sup>1</sup>ӘлеФараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.

<sup>2</sup>Физика-техникалық институт, Қазақстан, Алматы қ.

<sup>3</sup>Хьюстон университеті, АҚШ, Хьюстон қ.)

### Резюме

#### СУТЕКТІК ЭНЕРГЕТИКА ҮШІН ПОЛИПИРРОЛДЫ СИНТЕЗДЕУ

Қазіргі кезде, ғылыми зерттеулердің күш қуаты, сутекті үлкен мөлшерде арнайы заттарда сақтауға негізделген. Сутекті сақтау және тасымалдау, энергия көзі ретінде сутекті қолдану жолы. Сутекті сақтау объектісі ретінде полимерді материалдар, полипиррол, полианилин және т.б материалдар қолданылады. Бұл жұмыста полипиррол(ППИ) химиялық әдіс бойынша синтезделді, тотықтырғыш ретінде темір (III) хлоридінің гексагидраты қолданылды. ППИ сутекті сіңіруі Testing Chamber құралында жасалынды.

**Тірек сөздер:** пиррол, полипиррол, полимерлену, сорбция, десорбция, рентгенофазды талдау.

Поступила 14.08.2014 г

УДК 552. 578.2

<sup>1</sup>А. Д. ҚАЛИМУҚАШЕВА, <sup>2</sup>Б. Қ. ҚҰСПАНОВА, <sup>1</sup>Қ. А. АЛТАЙ, <sup>1</sup>Р. НАСИРОВ

(<sup>1</sup>Х.Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті

<sup>2</sup>Атырау мұнай және газ институты)

## МҰНАЙДЫҢ ЖӘНЕ ОНЫҢ ӨНІМДЕРІНІҢ СЫРТҚЫ ОРТАҒА ӘСЕРІ ТУРАЛЫ

### EFFECTS OF OIL ON THE ECOLOGY OF THE ENVIRONMENT

**Keywords:** environment, Caspian sea, transgression, regression

**Abstract.** This work shows that oil toxic compounds and Caspian Sea level changes effect on ecology of the environment of western Kazakhstan.

**Аннотация.** Бұл жұмыста мұнайдағы улы заттардың және Каспий теңізі деңгейі өзгерісінің қоршаған ортаға әсері сөз болады.

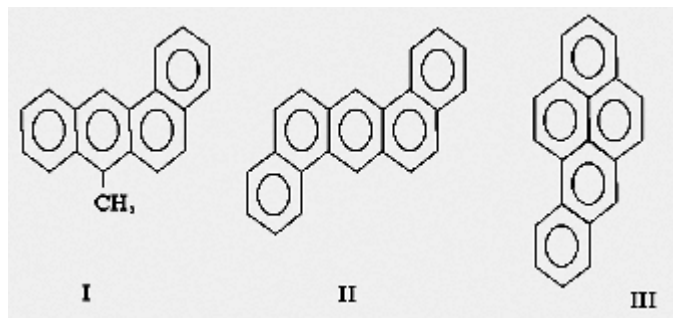
**Ключевые слова:** нефть, окружающая среда, Каспийское море, трансгрессия, регрессия.

**Тірек сөздер:** мұнай, сыртқы орта, Каспий теңізі, трансгрессия, регрессия.

Қазіргі кезде қауіпті ісіктердің (рак) пайда болуының негізгі себебінің бірі – ол тірі организмге еркін радикалдардың әсері екендігін дәлелдейтін көптеген фактілер жинақталды. Бұл ұйғарым көпке белгілі құбылыстарға негізделген. Мәселен үлкен қалаларда ауадағы автомобильдің және өндірістің түтінді газдарымен, күйемен ластану мөлшерімен онкологиялық ісіктер таралуы арасындағы тәуелділік тағайындалды. Конденсацияланған 1 г мөлшеріндегі темекі түтінінде  $6 \cdot 10^{15}$  спин/г мөлшерінде еркін радикалдар болса, ал үлкен қалалардағы атмосферадағы күйеде, темекі түтініне қарағанда еркін радикалдар мөлшері 100 еседей көп болады.

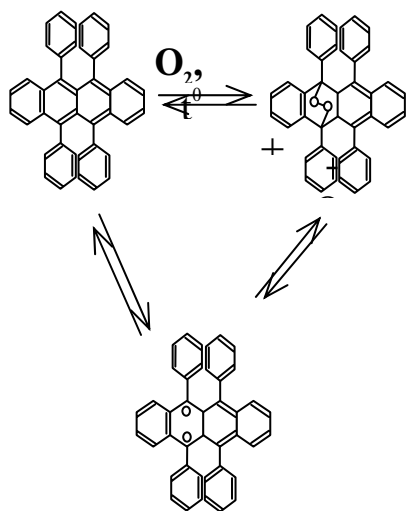
Ресей академигі Н.М.Эмануэльдің көзқарасы бойынша осындай “сырттан” келетін еркін радикалдар тірі организм клеткасына (жасуша) түскен кезде, оның маңызды биохимиялық компоненттеріне, мәселен белок молекуласына, дезоксирибонуклеин (ДНК) және рибонуклеин (РНК) қышқылдарына әсер етіп, оларды бұзады. Сонымен қатар организмге енген еркін радикалдар, тірі организм жасушасында жүретін тотығу-тотықсыздану процестерін реттейтін табиғи ингибиторлардың мөлшерін азайтады. Екінші жағынан тірі организмде еркін радикалдар үсәуле әсерінен де пайда болады. ДНК молекуласын үсәуле әсеріне ұшыратқанда еркін радикалдардың пайда болатыны тікелей ЭПР әдісімен дәлелденді. Сонымен қатар ЭПР-радиоспектроскопия көмегімен радиацияның көп мөлшерінің биологиялық жүйелерде реакциялық қабілеті өте жоғары еркін радикалдарды тудырып, организмге тән емес биохимиялық процестердің жүруіне жағдай жасайтындығы айқындалды. Жануарлар мен адамдарда қан рагы (лейкемия) дамиды. Хиросима және Нагасаки қалаларында болған ядролық жарылыстан кейін лейкемиямен ауыратын адамдардың үлес салмағы осы кезеңге дейін өте жоғары болуда.

Екінші жағынан мұнай құрамында кездесетін көп сақиналы арендердің кейбіреулері: 10-метилбензантрацен (I), дибензантрацен (II) және бензпирен (III) денсаулыққа зиянды канцерогенді заттарға жатады. Мұнай өнімдерінің, керосиннің, мазуттың толық жанбауы кезінде өте күшті канцероген бензпирен (III) т.б. зиянды органикалық қосылыстар авто-мобильдің және өндірістің түтінді газдарымен ауаға таралады. АҚШ-та жыл сайын ауаға 1300 т бензпирен жіберіледі, ал адам терісінің және өкпенің рагын тудыру үшін бұл заттың бірнеше миллиграммы жеткілікті [1]. Бұл зиянды заттар ауадан топыраққа, суға және өсімдікке еніп, тамақты ластайды. Бензпирен темекі түтінінде кездеседі, сондықтан шылым шегушілердің өкпе рагіне жиі ұшырайтын себебі де осыдан.



Канцерогенді қасиеті зерттеліп, анықталған мұнай құрамындағы конденсацияланған бензолдық ядролары бар арендердің басқа да түрлері баршылық [2]. Мұндай конденсацияланған бензолдың ядролары бар арендердің барлығына тән ерекше қасиет, олардың жарық энергиясы әсерінен бирадикалдарға айналуы. Мысалы, бензолда ерітілген хош иісті көмірсутек рубрен күн жарығы түскен кезде, бирадикалды күйге өтіп, өзіне оттегін оңай қосып алады:

Бұндай реакцияға нафтацен, конденсацияланған бензол ядролары бар антрацен және басқада арендер және олардың туындылары өте қабілетті. Ал сақиналы қаныққан көмірсутектерінің ішінде канцерогендік қасиеті анықталғаны, ол әзірге адамнан болып табылады. Ал, күкіртті және азотты қосылыстардың ішінде канцерогенді қасиеті бар көмірсутектер, олар құрамында конденсацияланған бензолдық ядролары бар хош иісті көмірсутектер және олардың туындылары болып табылады.



Қазіргі кезде мұнай химиясы – хош иісті көмірсутектерді (арендер) алудың негізгі көзі. АҚШ-та бүкіл өндірілетін бензолдың 90%-ы, толуолдың 97%-ы және ксилолдың 99%-ы мұнайдан алынады.

Соңғы жылдары экологиялық зардаптарды азайту бағытында мұнай өнімдерінің жану технологиясын зерттеп жетілдіру, үлкен өндірістердегі бөлінген түтіндік газдарды тазарту т.б. көптеген экологиялық шаралар қолға алынуда.

Тағы да бір айтар жай: жақын жылдарда осы тұйық теңіз астынан мұнай өндіру кең ауқымда жүзеге асырылмақ, бұл процесс Каспий теңізінің мұнаймен ластануына әкеп соқтыртады. Бұған мысал ретінде АҚШ –та жыл

сайын мұнайдың ағып кетуінің 13000 оқиғасы болып тұрады, осының нәтижесінде жыл сайын 12 млн т мұнай теңізге қосылады. Ұлыбританияда жыл сайын нәжістерді ағызатын құбырларға 1 млн т машина майлары жіберіледі.

Мұнай оның ішінде улы қосылыстар болғандықтан, олардың аз мөлшерінің өзі суда тіршілік ететін жануарларға аса қауіпті. Ғалымдар 1 л суда мұнайдың 15мг болуы жануарлардың демалу жолдарына қатерлі шама екенін анықтады [3].

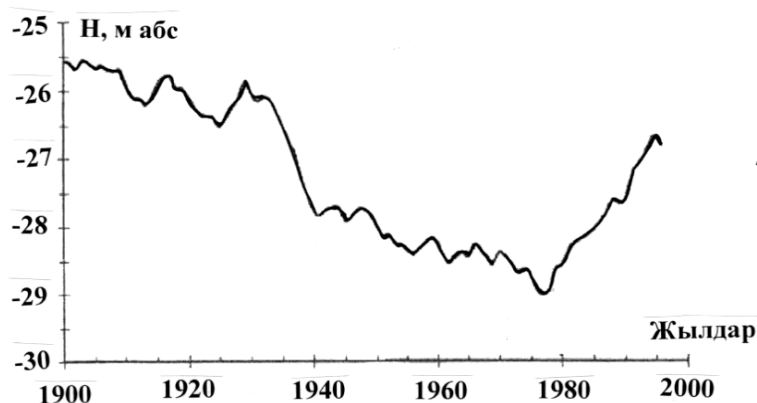
Еліміздің Батыс аймағында орналасқан осы мұнайлы аймақтың табиғатының өзгерісі Каспий теңізі деңгейінің периодты түрде өзгеруіне тікелей байланысты. Каспий теңізі деңгейінің периодты түрде өзгеруінің себептері шешімін анықтау – осы заманғы өзекті проблемалардың бірі болып қалуда [4].



*Каспий теңізі деңгейі өзгерісінің қоршаған ортаға әсері.* Енді Каспий маңы ойпатының гелогиялық даму тарихын көз жүгіртсек немесе антропогендік дәуірде Каспий теңізінің бұл аймақ көлемінде бірнеше трансгрессиясы (үлкен тасулары) мен регрессиялары (кері кетулері) болған, осылардың нәтижесінде көне Каспий шөгінділері төрт қабатқа бөлінеді: Баку, Хазар, Хвалын және жаңа Каспий. Бұларға сәйкесті гелогиялық кезеңдер төменгі плейстоцен, аралық плейстоцен жоғарғы плейстоцен және голоцен. Осылардың ішінде Хвалын трансгрессиясы кезінде пайда болған Хвалын теңізінің шөгінділер қабаты солтүстік Каспий маңы ойпатын түгел дерлік қамтып жатыр (қалыңдығы мұхит, теңіздермен, жалғасып жатқан Балтық теңізінің абсолютті нөл деңгейінен жоғары болып, 40-50 метрге жетеді). Ал ең соңғы голоцен кезеңінде пайда болған жаңа Каспий теңізі шөгіндісі шектеулі аймақты ғана, теңіз жағалауындағы абсолюттік нөл деңгейінен 22 метр төмен жерлерді қамтыған.

Каспий теңізі деңгейіне жүргізілген бақылаулар, тек өткен ғасырдың 100 жылы ішінде ғана, Каспий теңізінің деңгейінің төмендеуі және көтерілуі байқалды (сурет). 1929 жылдан бастап 1941 жылдар аралығында теңіз деңгейі 2 метрге дейін түсіп кетті. Келесі жылдарда да теңіз деңгейінің түсуін тоқтатпады, шамамен 1,2 метрге төмендеп, 1977 жылдағы бақылау уақыты кезеңінде –29,01 м. абс. болды. Сонан соң теңіз деңгейі тез көтеріле бастады да, 1995 жылы 2,35 м. көтеріліп –26,66 м. абс. белгісіне дейін жетті. Келесі екі жылда теңіздің орташа деңгейі –26,95 м. абс. дейін төмендеді.

Осы сурет негізінде Каспий теңізі деңгейінің қоршаған ортаға тигізетін зардаптарын қысқаша қарастырайық. 1929–1970 жылдары Каспий теңізі деңгейінің төмендеуі жағалау жиегінің теңіз жағына қарай ығысуына, кең ашық жерлердің көптеп пайда болуына әкелді. Теңіз деңгейінің күрт төмен түсуі Солтүстік Каспийдегі балықтардың қоректенетін орнының азаюына әкелді.



Сурет – Каспий теңізі деңгейінің 1900 – 1997 жылдар аралығындағы өзгеріс (В.Н. Михайлов бойынша, 1998)

Жайық өзенінің төменгі жағалауында су өсімдіктері қарқынды өсе бастағандықтан, балықтардың уылдырық шашатын жеріне өтетін жолы нашарлады. Әсіресе бекірке балықтары секілді бағалы балықтарды аулау көрсеткіші төмендеп кетті. Теңіздің батыс және солтүстік жағалауындағы көптеген балық шаруашылығы жабылды. 1956 жылдары халықтың бір бөлігі теңіз жағалауынан Жайықтың екінші жағына, оның теңізге құяр сағасына қоныс аударып, жаңа балық аулайтын колхоздар құрылды. 1978–1995 жылдардағы теңіз деңгейінің көтерілуі күтпеген жағдай ғана болып қоймай, сонымен қатар көптеген жағымсыз зардаптар әкелді.

Ал теңіз суына араласқан мұнай ондағы тіршілікке қолайсыз жай туғызатындығы жақсы белгілі. Ең бастысы құстар теңізге қона алмай, күнге күйіп, тамақтан айырылады. Мұнай суда тіршілік ететін итбалықты, басқа да итбалық тұқымдас сүтқоректі жануарларды соқыр етеді. Мұнай жарықтың сіңуін азайтып су температурасының жоғарылауына соқтырады. Бұл белгілі температурада өмір сүретін организмдер үшін аса қауіпті.

#### ӘДЕБИЕТ

- 1 Насиров Р. Жалпы және аорганикалық химия. – Алматы: Ғылым, 2003. 360 б.
- 2 Большаков Г.Ф. Экологические проблемы в нефтехимии. Томск. 1989. 112 с.
- 3 Насиров Р. Осы заманғы жаратылыстану концепциялары. Алматы. ТОО «НурайПринтСервис», 2010. 126 б.
- 4 Nasirov R. Dating shells of bivalve mollusks taken from marine terraces of the Caspian hollow by their spectra EPR. Доклады НАН РК. 1997. № 3. P.62.

**Резюме**

*А. Д. Калимукашева, Б. К. Куспанова, К. А. Алтай, Р. Насиров*

**ВЛИЯНИЕ НЕФТИ НА ЭКОЛОГИЮ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

В данной работе показано, что на экологию окружающей среды Западного Казахстана влияют токсичные соединения нефти и изменения уровня Каспийского моря.

**Ключевые слова:** нефть, окружающая среда, Каспийское море, трансгрессия, регрессия.

*Поступила 14.08.2014 г*

УДК541.16:546.281

*Ж. Б. БАКЕНОВ*

(КГУ им. Арабаева, г. Бишкек, Кыргызстан)

**ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ  
СИСТЕМЫ SIC-AL МЕТОДОМ  
ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ**

**OPPORTUNITIES OF NANOCOMPOSITES SYSTEM SIC-AL- PRODUCTION  
BY ELECTRIC-SPARK DISPERSION METHOD**

**Keywords:** nanocomposite, x-ray phase analysis, electron microscopy, derivatography, silicon carbide, aluminium, electric-dispersion, product, dispersion.

**Abstract.** The research results suggest the possibility of obtaining nano-composite material consisting of metallic aluminum and silicon carbide electric-spark by dispersion method. The phase composition and dispersion product of joint electric spark dispersion of silicon carbide and aluminum metal in hexane are set by methods of x-ray phase and derivatographical analysis and electron microscopy. It is shown that the resulting product is a multi-phase, nanodispersed system the main phases of which are silicon carbide, aluminum metal, elemental silicon. The product consists of spherical particles with the size of 20-40 nm.

**Аннотация.** Результаты данного исследования показывают возможности получения нанодисперсного композиционного материала, состоящего из металлического алюминия и карбида кремния методом электроискрового диспергирования. Методами рентгенофазового и дериватографического анализов и электронной микроскопии установлен фазовый состав и дисперсность продукта совместного электроискрового диспергирования карбида кремния и металлического алюминия в гексане. Показано, что полученный продукт представляет собой многофазную, нанодисперсную систему, основными фазами которой являются карбид кремния, металлический алюминий, элементарный кремний. Продукт состоит из сферических частиц с размерами 20-40 нм.

**Ключевые слова:** нанокompозит, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, дериватография, карбид кремния, алюминий, электроискровое диспергирование, продукт, дисперсность.

**Тірек сөздөр:** нанокompозит, рентгенфазалық талдау, электрондық микроскопия, дериватография, кремний карбиді, алюминий, электрұшқындық диспергірлеу, дисперстлік.

Композиционные материалы, в которых металлы упрочняют частицами карбида кремния, являются перспективной группой металлокомпозитов, поскольку они характеризуются высокой жесткостью, прочностью и износостойкостью. В работе [1] показано, что у металлокомпозита алюминия, армированного наночастицами карбида кремния с уменьшением размера частиц карбида и увеличением их процентного содержания микротвердость, износостойкость и прочность на разрыв и сжатие, значительно возрастают. Применение металлических композиционных

материалов на основе алюминия, дисперсно-армированного частицами карбида кремния, позволяет уменьшить массу деталей и элементов конструкций, повысить их жесткость и усталостные характеристики по сравнению металлическими материалами. В работе [2] методом механического легирования получен композиционный материал системы Al-SiC. При этом отмечается, что при механическом легировании высокая энергия, подводимая в атриторе к частицам порошков, способствует установлению прочной связи между частицами алюминия и SiC.

В настоящее время основным методом получения металлокомпозитных материалов является метод механолегирования, т.е. совместная обработка порошковых смесей в высокоэнергетических мельницах, а широкое применение этих материалов зависит от разработки эффективных и экономичных методов получения. Поэтому актуальным является расширение методов получения металлокомпозитов. В этом плане определенный интерес представляет изучение возможности получения металлических композиционных материалов методом электроискрового диспергирования. Метод электроискрового диспергирования отличается простотой аппаратного оформления и получением высокодисперсных порошков любого токопроводящего материала [3].

Целью данного исследования является изучение возможности получения нанодисперсных композитов при совместном электроискровом диспергировании карбида кремния и алюминия. Для получения продукта электроискрового диспергирования карбида кремния в паре с алюминием использована лабораторная установка с одиночными электродами, где искровой разряд создается с помощью РС – генератора. В качестве электродов использовались стержни из карбида кремния и металлического алюминия размерами 7x30 мм. В качестве жидкой среды использовался гексан. Искровой разряд создавался при следующих условиях:  $U=220\text{В}$ ,  $C = 2 \text{ мкф}$ ,  $E = 0,05\text{дж}$ .

Продукт электроискрового диспергирования карбида кремния в паре с алюминием находится в составе твердой фазы, поэтому твердая фаза отделялась от жидкой фазы декантацией, промывалась гексаном и высушивалась.

Фазовый состав продуктов изучался методами рентгенофазового анализа. Дифрактограмма продукта снималась на дифрактометре ДРОН – 2 с отфильтрованным медным излучением. Расчет дифрактограммы проводился по методике приведенной в работе [4]. Дисперсность продуктов совместного электроискрового диспергирования карбида кремния и алюминия изучена методом электронной микроскопии на эмиссионном сканирующем электронном микроскопе JOELJSM-7600F. Для изучения термических свойств продукта использовался дериватографический анализ. Дериватографический анализ продуктов проводили на дериватографе системы Р. Паулик, М. Паулик и Л. Эрдеи. Образец нагревался в платиновом тигле на воздухе до  $1000^\circ\text{C}$  скоростью 10 град/мин.

На рисунке 1 представлена дифрактограмма продукта электроискрового диспергирования системы SiC-Al.

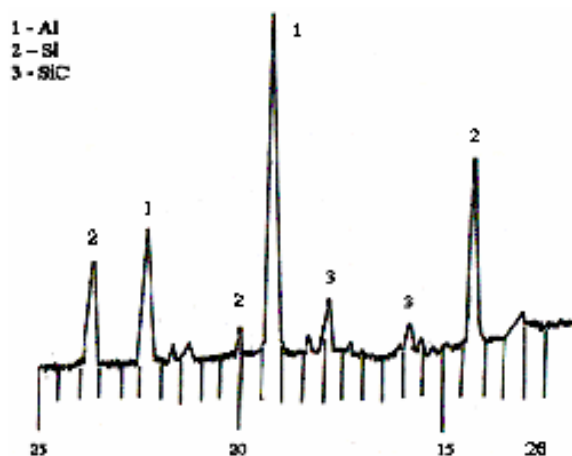


Рис.1 – Дифрактограмма продукта электроискрового диспергирования SiC-Al в гексане

Результаты расчета дифрактограммы показывают, что продукт представляет собой многофазную систему. Основными фазами являются металлический алюминий, кремний и карбид кремния (таблица). На дифрактограмме имеются пики небольшой интенсивности, которые не были идентифицированы. Мы предполагаем, что эти отражения, возможно, связаны с присутствием в составе продуктов силицидов алюминия.

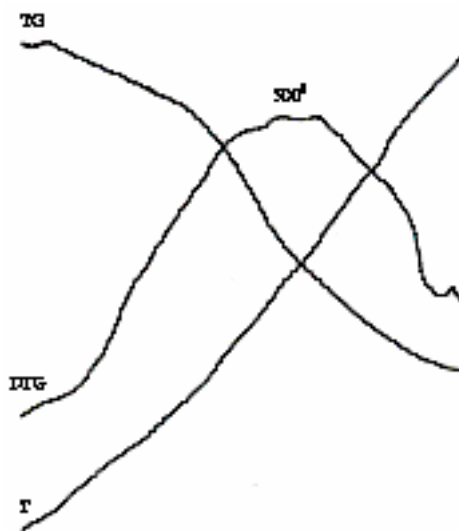
Таблица. Результаты расчета дифрактограммы электроискрового диспергирования системы SiC-Al в гексане

№	Экспериментальные данные		Фазовый состав						
	I	d, Å	Al		Si		SiC		
			hkl	a, Å	hkl	a, Å	hkl	a, Å	C, Å
1	55	3,135			111	5,430			
2	16	2,519						006	15,096
3	100	2,337	111	4,048				103	3,076
4	10	2,157						104	3,076
5	39	2,024	200	4,046					
6	31	1,919			220	5,426			

Для изучения термических свойств продукта электроискрового диспергирования вышеуказанной системы была снята дериватограмма этого продукта (рис.2).

Рис.2 – Дериватограмма продукта электроискрового диспергирования SiC-Al в гексане

Кривые ДТА дериватограммы продукта электроискрового диспергирования системы SiC-Al характеризуются интенсивным широким экзотермическим эффектом с максимумом при 500<sup>0</sup>С, который сопровождается значительным уменьшением массы образца. На кривой ДТА имеется второй экзотермический пик небольшой интенсивности при 900<sup>0</sup>С.



При протекании этого экзотермического процессане наблюдается изменение массы. Результаты рентгенофазового анализа показывают, что в составе продукта электроискрового диспергирования системы SiC-Al находятся металлический алюминий. Поэтому на дериватограмме должен был наблюдаться экзотермический эффект связанный с окислением алюминия, и он должен был сопровождаться с увеличением массы. Согласно расчетам

из кривых TG при нагревании продуктов до 1000<sup>0</sup>С уменьшение массы образцов составляет 38 %. Микрофотографии продукта электроискрового диспергирования системы SiC-Al в гексане представлены на рис.3.

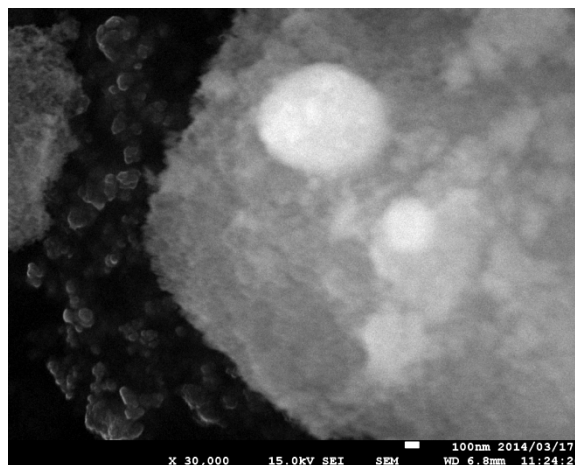
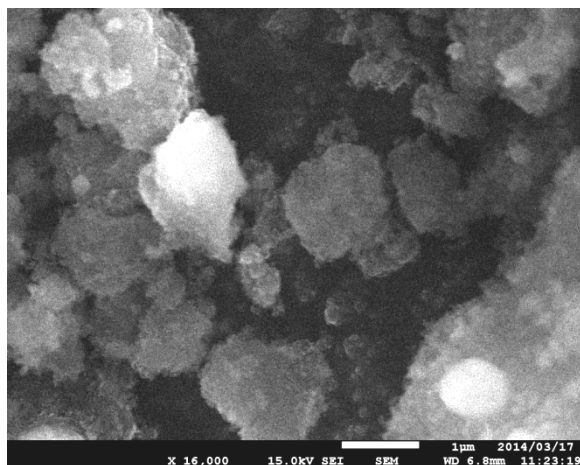


Рис.3 – Микрофотографии продукта электроискрового диспергирования системы SiC-Al в гексане

Анализ микрофотографий показывает, что продукт электроискрового диспергирования системы SiC-Al в гексане состоит из агрегатов частиц сферической формы с размерами 20-40 нм.

Таким образом, результаты рентгенофазового и дериватографического анализов, и электронной микроскопии показывают возможности получения нанодисперсного композиционного материала, состоящего из металлического алюминия и карбида кремния методом электроискрового диспергирования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Гульбин В., Попов В., Севостьянов И. металломатричные композиты, упрочненные высокотвердыми нанопорошками // Наноиндустрия, 2007, № 1. – С.16-19.

2 Вишняков Л.Р., Ониськова Н.П., Гриков А. Н., Ромашко И.М., Ромашко И.М. Влияние механического легирования на свойства порошковых металлкомпозиционных систем Al-SiC // Порошковая металлургия, 1997, № 11/12. – С.38-43.

3 Сатывалдиев А.С., Асанов У.А. Электроэрозионный синтез соединений переходных металлов. – Бишкек: КГНУ, 1995. – 187 с.

*Ж. Б. Бакенов*

(Аралбаев атындагы КМУ, Қазақстан, Бішкек қ.  
Электрұшқынды диспергирлеу әдісі арқылы SiC-Al  
мүмкіндіктері нанокөмірлер жүйесін алу)

**Тірек сөздер:** нанокөмір, рентгенфазалық талдау, электрондық микроскопия, дериватография, кремний карбиді, алюминий, электрұшқындық диспергирлеу, дисперстлік.

*Поступила 14.08.2014 г.*

УДК: 546.87;(575.2)(04)

*А. А. МАТКАСЫМОВА\*, Х. И. ГАФФОРОВА\*\**

(\* – Институт химии и химической технологии НАН КР, Бишкек, Кыргызстан;

\*\* – Медицинский колледж Ошского Государственного Университета, г. Ош, Кыргызстан)

### ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР ВИСМУТА

*А. А. MATKASYMOVA\*, H. I. GAFFOROVA\*\**

(\* Institute of Chemistry and Chemical Technology, National Academy of Sciences  
of Kyrgyz Republic, Bishkek, Kyrgyzstan;

\*\* Medicine College in Osh State University, Osh, Kyrgyzstan )

### INFLUENCE OF ENVIRONMENT ON FORMATION OF NANOSTRUCTURES BISMUTH

**Key words:** nanoparticles, nanotubes, bismuth, pulsed plasma.

**Abstract:** This paper considers influence of the medium on formation of nanostructural bismuth particles with sizes ranging from 3 nm to 500 nm using a pulsed plasma with a single pulse energy of 0.05 J in different liquids at room temperature.

**Аннотация.** В данной работе рассматривается влияние среды на формирование наноструктурных частиц висмута с размерами от 3 нм до 500 нм с использованием импульсной плазмы при энергии единичного импульса 0,05 Дж в различных жидкостях при комнатной температуре.

**Ключевые слова:** наночастицы, нанотрубки, висмут, импульсная плазма.

**Тірек сөздер:** нанобөлшектер, нанотүтіктер, висмут, импульсті плазма.

Для формирования наноструктур необходимы способы, позволяющие насыщать энергией вещество. Самыми приемлемыми для формирования наноструктурных материалов представляются условия, возникающие при действии разнообразных видов концентрированной энергии (плазменные струи, ускоренные электронные потоки, ударные волны, лазерные лучи и другие виды излучений). Но все эти уже известные методы получения наноматериалов требуют больших затрат из-за потерь энергии в окружающую среду, громоздкого аппаратного оформления и низкого выхода конечных продуктов.

Одним из самых локализованных и эффективных высокоэнергетических воздействий для наноструктурирования твердого тела является импульсная плазма, создаваемая в жидкостях [1].

В данной работе рассматривается влияние среды на формирование наноструктурных частиц висмута в импульсной плазме в жидкостях при комнатной температуре.

Полученные данные были исследованы рентгенофазовому Rigaku RINT-2500 с  $\text{CuK}\alpha$  – излучением ( $\lambda=1,54187 \text{ \AA}$ ) и электронно-микроскопическому анализу на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM-6490LA и просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ПЭМ) JEOL-200FX.

Рентгенофазовый анализ продукта диспергирования висмута в дистиллированной воде показал образование двух фаз: металлического висмута (89,97%) в ромбоэдрической сингонии (пространственная группа  $R\bar{3}m, 166$ ) с параметрами кристаллической решетки:  $a=4,55 \text{ \AA}$  и  $c=11,86 \text{ \AA}$  и следов оксида висмута (10,03 %) –  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (моноклинной модификации, структурный тип  $P2_1/c(14)$ ). Отчистку от оксидов проводили обработкой продуктов диспергирования 20% раствором винной кислоты, после чего были обнаружены линии металлического висмута (99,5%) с ромбоэдрической структурой ( $a=4,546 \text{ \AA}$  и  $c=11,86 \text{ \AA}$ ).

На электронно-микроскопических снимках (рис.1), полученных при помощи СЭМ и ПЭМ ВР, видны различные нанотрубки (НТ) металлического висмута: общий вид (а,б) и многослойные прямые нанотрубки с открытыми (в,г) и закрытыми концами (д,е) со средним диаметром 300 – 500 нм и длиной до 1 мкм. Данные рентгенофазового и электронно-микроскопического анализов, полученные нами, совпадают с результатами авторов, синтезировавших НТ висмута гидротермальным методом [2-4] и методом химического восстановления с использованием боргидрида натрия [5-6].

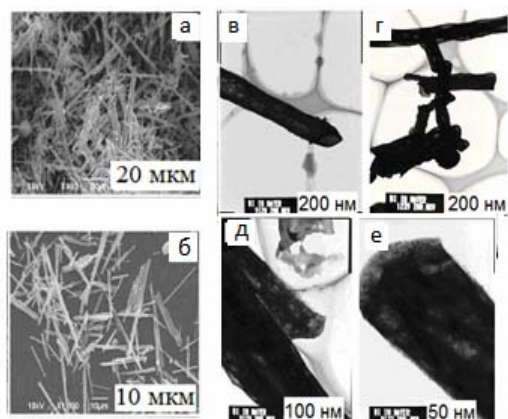


Рисунок 1 – СЭМ снимки (а,б) и ПЭМ снимки (в,г,д,е) нанотрубок висмута, полученные из импульсной плазмы в воде после очистки раствором винной кислоты (а), закрученные (б) и прямые (в) с диаметром 3 - 10 нм и длиной до 200 нм. Из диаграммы распределения частиц по размерам (рис.2) видно, что средний размер нанотрубок висмута составляет 70 - 80 нм.

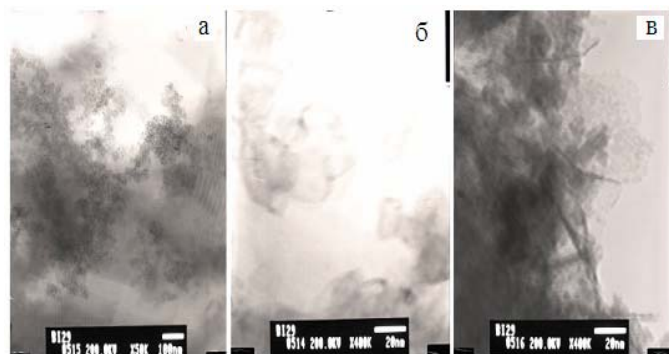
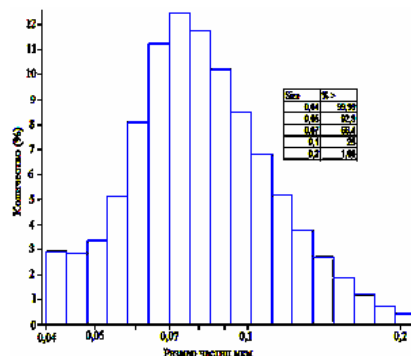


Рисунок 2 – ПЭМ снимки и диаграмма распределения по размерам нанотрубок, полученных диспергированием висмута в этиловом спирте

На дифрактограмме продукта наноструктурирования висмута в этиловом спирте обнаружены линии металлического висмута в моноклинной модификации (пространственная группа  $P2_1/m, 11$ ) с параметрами кристаллической решетки:  $a=6,696 \text{ \AA}$ ,  $b=4,145 \text{ \AA}$ ,  $c=4,704 \text{ \AA}$ ,  $\beta=86,55^\circ$ . В обычных условиях висмут имеет ромбоэдрическую кристаллическую решетку, но при высоких давлениях (2,72 ГПа) переходит в моноклинную III модификацию с параметрами кристаллической решетки:  $a=6,65 \text{ \AA}$ ,  $b=4,20 \text{ \AA}$ ,  $c=4,65 \text{ \AA}$ ,  $\beta=85,33^\circ$  [7].

На ПЭМ снимках продукта диспергирования висмута в этиловом спирте (рис.2) обнаружены следующие нанотрубки: общий их вид



Диспергирование висмута чистотой 99,97 % проводили в импульсной плазме, создаваемой в бензоле марки «х.ч.» и в абсолютном бензоле (высушенном металлическим натрием).

Металлический висмут может существовать в нескольких кристаллических модификациях (ромбоэдрический I, моноклинный в двух формах II и III, кубический и тетрагональный) [7-8]. При атмосферном давлении устойчива только модификация I, которая при высоких давлениях 2,57 ГПа и 25 °С переходит в моноклинную II модификацию с параметрами кристаллической решетки:  $a=6,724\text{?}$ ,  $b=6,117\text{?}$ ,  $c=3,304\text{?}$ ,  $\beta=110,30^\circ$  [9].

На дифрактограмме продукта диспергирования висмута в бензоле обнаружены линии двух фаз: металлического висмута и оксида висмута –  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Частицы металлического висмута проиндцированы в ромбоэдрической сингонии (пространственная группа  $R3m,166$ ) с параметрами решетки:  $a=4,552\text{?}$  и  $c=11,856\text{?}$ . Рефлексы с индексами hkl (221, 002, 400, 223) мы отнесли к метастабильной тетрагональной модификации  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (структурный тип  $P42_1c(114)$  с параметрами кристаллической решетки:  $a=7,743\text{?}$  и  $c=5,630\text{?}$ ).

Авторами [10-11] наночастицы ромбоэдрического висмута размером менее 10 нм были получены восстановлением растворенных в воде солей висмута внутри обращенных мицелл на основе диизооктилсульфосукцината натрия. Смешивание растворенного в изооктане АОТ с определенным количеством водного раствора  $\text{Bi}(\text{OCiO})_4$  приводило к образованию обращенных мицелл. Второй мицеллярный раствор  $\text{NaBH}_4$  готовили аналогичным образом при таком же соотношении  $w=[\text{H}_2\text{O}]:[\text{АОТ}]$ . Оба раствора смешивали в атмосфере аргона. После выдерживания такой смеси в течение нескольких часов при комнатной температуре осаждались наночастицы висмута.

На ПЭМ ВР снимке (рис.3) продукта диспергирования висмута в бензоле видны сферические наночастицы металлического висмута. Анализ диаграммы распределения частиц по размерам показал, что 99,5 % частиц имеют размеры - 3-7 нм. Выход продукта составляет 86,30 %.

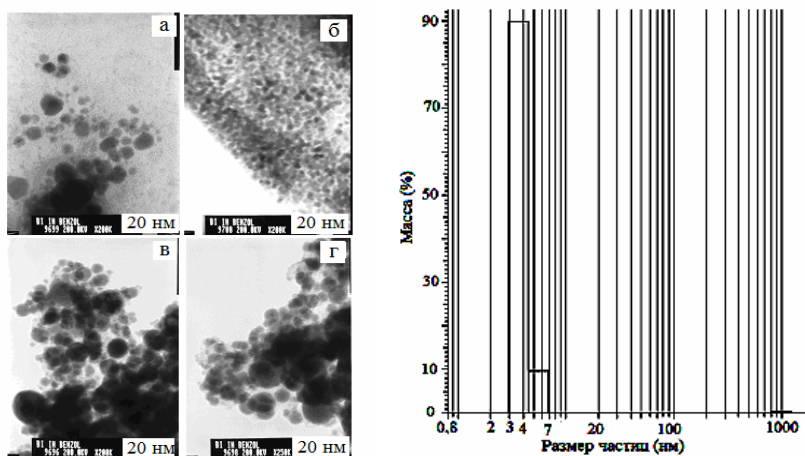


Рисунок 3 – ПЭМ снимок сферических наночастиц висмута, полученных в бензоле, и диаграмма распределения частиц по размерам

На дифрактограмме (рис.4) продукта наноструктурирования висмута в абсолютном бензоле (высушенном металлическим натрием) обнаружены линии металлического висмута в моноклинной модификации  $C2/m(12)$  с параметрами кристаллической решетки:  $a=6,721\text{?}$ ,  $b=6,125\text{?}$ ,  $c=3,274\text{?}$ ,  $\beta=111,65^\circ$ . Результаты ПЭМ ВР анализа показали присутствие огранных наночастиц данным образце (рис.4) со средним размером 50 - 70 нм.

Расшифровка дифрактограммы показала, что при диспергировании висмута в абсолютном бензоле образуется фаза чистого металлического висмута – наночастицы висмута с моноклинной структурой.

При диспергировании металлического висмута в импульсной плазме в толуоле формируются частицы металлического висмута, что следует из данных рентгенофазового анализа (рис.5). Металлический висмут кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии (пространственная группа  $R3m,166$ ) с параметрами решетки:  $a=4,55\text{?}$  и  $c=11,86\text{?}$ . ПЭМ ВР снимки образцов, полученных диспер-

гированием висмута в толуоле (рис.5а,б), позволили установить, что образуются короткие прямые нанотрубки металлического висмута (98,7 %) с диаметром 10 - 16 нм и с длиной 40 - 125 нм.

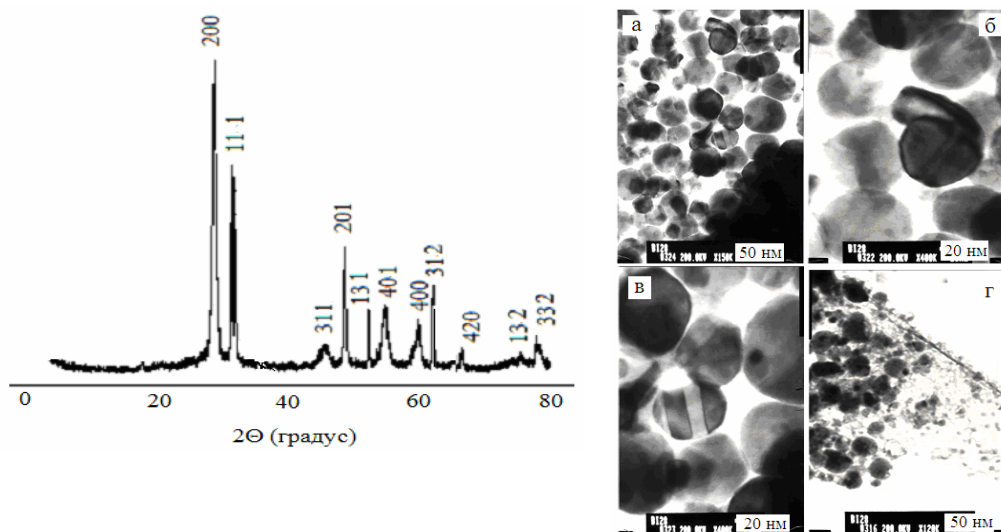


Рисунок 4 – Дифрактограмма и ПЭМ снимок наночастиц висмута в абсолютном бензоле

По результатам ПЭМ снимка (рис.5в) авторами [2] установлено, что при гидротермальном восстановлении оксида висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с этиленгликолем при температуре 200 °С образуются нанотрубки металлического висмута с ромбоэдрической структурой (пространственная группа  $R\bar{3}m, 166$ ) с параметрами кристаллической решетки:  $a=4,541\text{?}$ ,  $c=11,855\text{?}$ , с диаметром  $\sim 3 - 6$  нм и длиной до 500 нм, что совпадает с нашими данными.

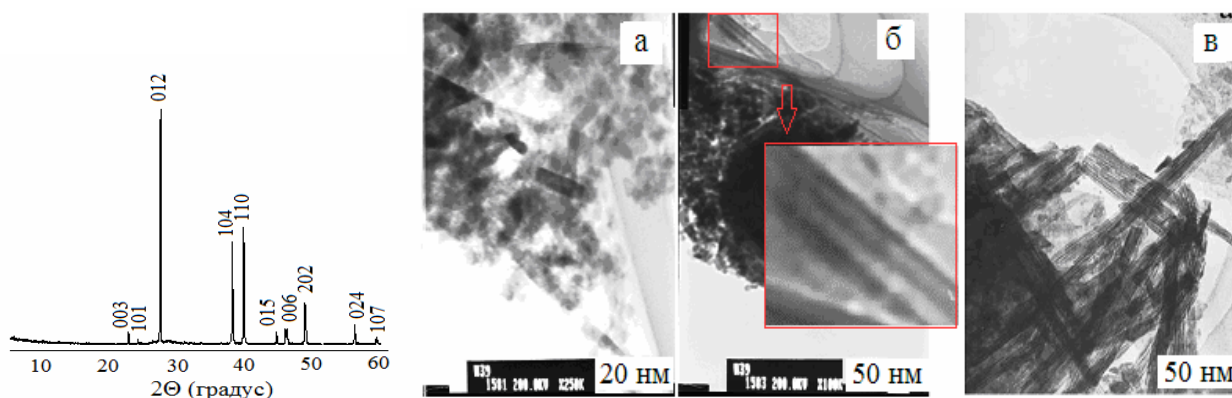


Рисунок 5 – Дифрактограмма и ПЭМ снимки нанотрубок висмута из импульсной плазмы в толуоле (а,б); ПЭМ снимок нанотрубок висмута, полученных гидротермальным методом (в) [2]

На дифрактограмме (рис.6а) продукта диспергирования висмута в диметилсульфоксиде (ДМСО) обнаружены  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , кристаллизующийся в орторомбической сингонии (пространственная группа  $Pbnm, 62$ ) с параметрами кристаллической решетки:  $a=11,06\text{?}$ ,  $b=11,37\text{?}$ ,  $c=4,01\text{?}$ , и моноклинный  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , имеющий две линии, отмеченные звездочками. ПЭМ снимки показали наличие нанотрубок сульфида висмута (рис.6б) с диаметром 20 - 25 нм и длиной 500 – 1000 нм.

Авторами [12-14] были получены нанопроволоки и наностержни сульфида висмута сольвотермальным методом.  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  кристаллизуется в (220) плоскостях в орторомбической сингонии.



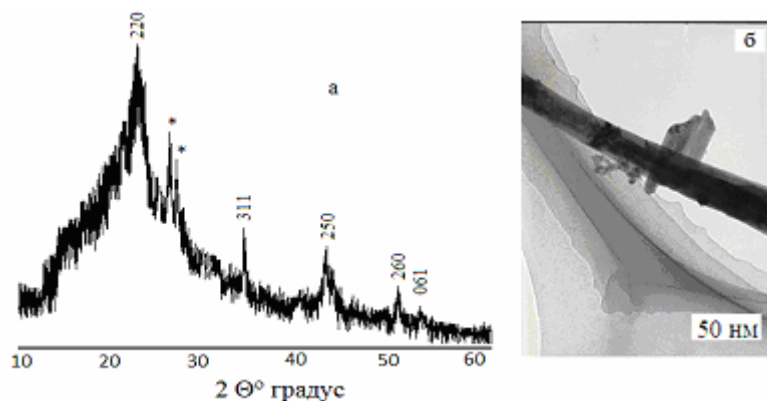


Рисунок 6 – Дифрактограмма и ПЭМ снимки продукта диспергирования висмута в ДМСО

На дифрактограмме продукта диспергирования висмута в  $N,N'$ -диметилформамиде (ДМФА), обнаружена фаза (рис.7) металлического висмута моноклинной сингонии (пространственная группа  $P2_1/m, 11$ ) с параметрами кристаллической решетки:  $a=6,55\text{ \AA}$ ,  $b=4,18\text{ \AA}$ ,  $c=4,45\text{ \AA}$ , и две линии, принадлежащие  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  моноклинной сингонии (пространственная группа  $P2_{1/c} (14)$ ), отмеченные звездочкой. ПЭМ ВР снимки показали наличие нанотрубок (рис.7) металлического висмута моноклинной сингонии с диаметром 80 - 160 нм и длиной до 1 мкм.

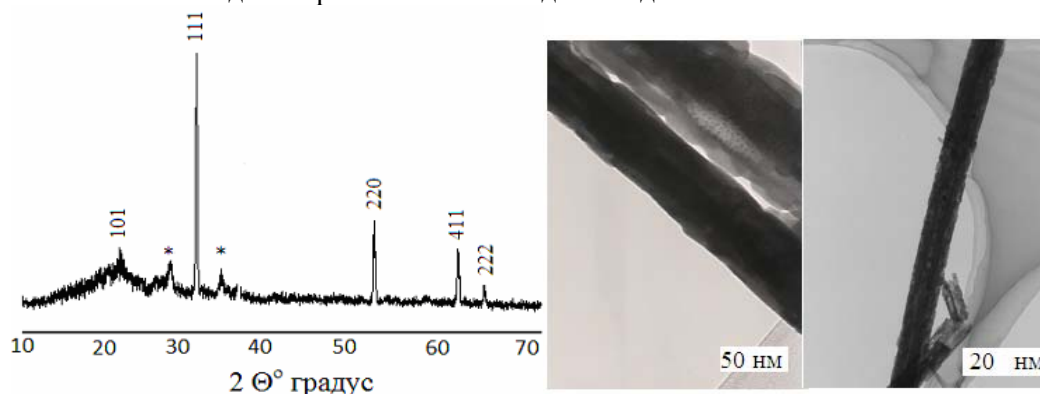


Рисунок 7 – Дифрактограмма и ПЭМ ВР изображение нанотрубок металлического висмута, полученного диспергированием висмута в ДМФА

Металлический висмут также имеет слоистую ромбоэдрическую (тригональную) кристаллическую структуру (рис.8), очень близкую к кубической гранецентрированной с гофрированными гексагональными слоями, подобными плоским слоям в графите [15-16]. Поэтому с полной уверенностью мы предположили, что для данных элементов возможен прямой синтез нанотрубок энергонасыщением в импульсной плазме.

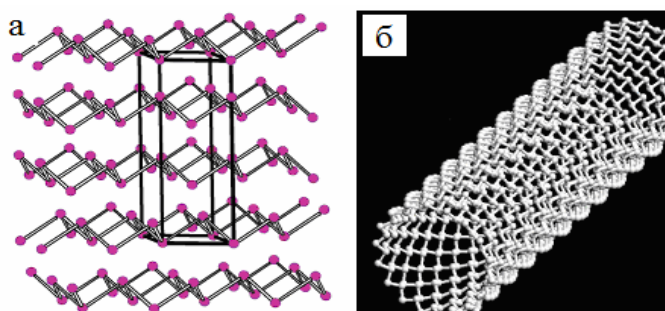


Рисунок 8 – Ромбоэдрическая структура металлического висмута (а) и нанотрубки висмута (б) [16]

Висмут – серебристо-серый металл с розоватым оттенком, может существовать в нескольких кристаллических модификациях. При обычном атмосферном давлении существует только одна ромбоэдрическая модификация висмута с пространственной группой  $R3m$  (параметры кристаллической решетки:  $a=0,4746\text{ нм}$  и  $\alpha=57^\circ$ ). Ромбоэдрическая модификация I при давлении 2,57 ГПа и температуре 25°C переходит в модификацию II – моноклинную пространственной группы  $C2m$  с параметрами решетки:  $a=0,6674\text{ нм}$ ,

$a=0,6117$  нм,  $c=0,3304$  нм и  $\beta=110,33^\circ$ . При давлении 2,72 ГПа происходит переход моноклинной II в моноклинную III (пространственная группа  $P2_1/m$  с параметрами кристаллической решетки:  $a=0,6650$  нм,  $b=0,420$  нм,  $c=0,4650$  нм,  $\beta=85,33^\circ$ ). Кроме изменения модификации, давление влияет на температуру плавления висмута. С ростом давления температура плавления висмута понижается, а у большинства металлов растет. Это необычное свойство считают следствием способности висмута расширяться при затвердевании и уплотняться при расплавлении. И это не удивительно: для всех физических тел характерна определенная корреляция изменений, происходящих под действием температуры и давления [17].

Каждый атом висмута образует ковалентные связи с тремя атомами в слое (парами  $6p^3$ -электронов) и связи с тремя атомами в соседнем слое на расстояниях  $r_1=3,07\text{?}$ , и связи с тремя атомами в соседнем слое на расстояниях  $r_2=3,30\text{?}$ , чтобы сформировать тригональную пирамиду. Эти пирамиды далее формируют свернутый слой висмута с разделением вершины [18-19].

Таким образом, благодаря полиморфизму висмута возможно формирование как нанотрубок висмута, так и наночастиц сферической и других форм в различных кристаллических модификациях. Это касается и соединений этих элементов.

Действительно, при наноструктурировании висмута, кроме уже известных ромбоэдрических нанотрубок, были получены нанотрубки сульфида висмута, моноклинные нанотрубки и наночастицы металлического висмута [20].

Понижение симметрии металлического ромбоэдрического висмута, при переходе в качестве среды от дистиллированной воды к чистому этанолу, до моноклинной мы объясняем внедрением атомов углерода в кристаллическую решетку ромбоэдрического висмута и формированием моноклинных нанотрубок висмута.

При диспергировании висмута в бензоле марки «х.ч.», кроме металлических наночастиц висмута, образуются наночастицы  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , что объясняется присутствием воды в бензоле. В абсолютном бензоле формируются ограниченные наночастицы металлического висмута с пониженной моноклинной симметрией.

Понижение симметрии нанокристаллов висмута при переходе из бензола марки «х.ч.» в абсолютный бензол мы объясняем внедрением атомов углерода в кристаллическую решетку висмута. Формирование более совершенных сферических ромбоэдрических наночастиц висмута в не высушенном бензоле связано с тем, что углерод в газовом пузыре реагирует с водой с образованием  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  и покидает зону реакции.

Может возникнуть вопрос, почему в кристаллическую решетку висмута не может быть внедрен атом водорода. Атомы водорода самые мелкие из всех атомов элементов Периодической системы, т.е. при формировании наноструктур в условиях ИПЖ (высокие давления в газовом пузыре) водород просто выбрасывается из кристаллической решетки формирующихся нанокристаллов. По этой причине мы считаем, что понижение симметрии ромбоэдрического висмута является следствием внедрения атомов углерода.

В природе висмут, в основном, встречается в виде минерала висмутит ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) из-за высокого сродства этого металла к сере. Импульсная плазма приближается по своим свойствам к процессам, протекающим в природе, т.е. при диспергировании висмута в ДМСО, содержащем как серу, так и кислород, предпочтительно формирование сульфида висмута. Действительно, продукт диспергирования висмута в ДМСО по результатам энергодисперсионного и электронно-микроскопического анализа состоит на 92,8% из нанотрубок  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

Таким образом, при наноструктурировании твердого тела в импульсной плазме в жидкостях формируются наноструктуры. Предлагаемый нами метод получения наноструктур одностадийен, прост в аппаратурном оформлении, при этом нет потерь подводимой к электродам энергии во внешнюю среду, благодаря быстротечности единичного импульса.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Сулайманкулова С.К., Асанов У.А. Энергонасыщенные среды в плазме искрового разряда. – Б.: Кыргызпатент, 2002. – 264 с.
- 2 Liu X., Zeng J., Zhang S. et al. Novel bismuth nanotube arrays synthesized by solvothermal method // Chem. Phys. Lett. – 2003. – V. 374. – P. 348 - 352.
- 3 Yang B., Li C., Hu H. et al. A room-temperature route to bismuth nanotube arrays // Eur. J. Inorg. Chem. – 2003. – № 21. – P. 3699 - 3702.

- 4 Li Y., Wang J., Deng Z. et al. Bismuth nanotubes: aration allow-temperature synthetic route // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V.123. – P. 9904 - 9905.
- 5 Derrouiche S., Zoican Loebick C., Pfefferle L. Optimization of routes for the synthesis of bismuth nanotubes: implications for nanostructure form and selectivity // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. – № 8. – P. 3431 - 3440.
- 6 Derrouiche S., Zoican Loebick C., Wang C. et al. Energy-induced morphology changes in bismuth nanotubes // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V.114. – № 10. – P. 4336 - 4339.
- 7 Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2001. – 360 с.
- 8 Химическая энциклопедия / гл. ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия. – 1988. – Т. 1. – С. 379.
- 9 Brugger R.M., Bennion R.B., Worlton T.G. The crystal structure of bismuth – II at 26 kbar // *Phys. Lett. A.* – 1967. – V. 24. – № 13. – P. 714 - 717.
- 10 Edward E. Foos, Rhonda M. Stroud, Alan D. Berry et al. Synthesis of nanocrystalline bismuth in reverse micelles // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V.122. – № 29. – P. 7114 - 7115.
- 11 Fang J., Stokes K.L., Wiemann J. et al. Nanocrystalline bismuth synthesized via an in situ polymerization microemulsion process // *Mater. Lett.* – 2000. – V.42. – P. 113 - 120.
- 12 Sigman M.B., Korgel B.A. Solvent lesssyn the sis of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (bismuthinite) nanorods, nanowires, and nanofabric // *Chem. Mater.* – 2005. – V.17. – № 7. – P. 1655 - 1660.
- 13 Lou W., Chen M., Wang X. et al. Novel single-source precursors approach to prepare highly uniform Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanorods via a solvothermal treatment // *Chem. Mater.* – 2007. – V.19. – P. 872 - 878.
- 14 Ye C., Meng G., Jiang Z. et al. Rational growth of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanotubes from quasi-two-dimensional precursors // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V.124. – № 51. – P. 15180 -15181.
- 15 Данильчик Л.Н., Окунев А.О., Тимофеева Ю.В. и др. Изучение дефектов структуры монокристаллических сплавов Bi+Sb методом двухкристалльной топографии в геометрии Брэгга // *Электронный научный журнал «Исследовано в России»*. – 2005. – С. 2307 - 2314. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/224>.
- 16 Wang X., Li Y. Solution-based synthetic strategiesfor 1-Dnanostructures // *Inorg. Chem.* – 2006. – V. 45. – № 19. – P. 7522 - 7534.
- 17 Висмут. [http://i-think.ru/wikimet/?typemetall&section\\_id=393](http://i-think.ru/wikimet/?typemetall&section_id=393).
- 18 Попель С.И., Спиридонов М.А., Жукова Л.А. Атомное упорядочение в расплавленных и аморфных металлах. – Екатеринбург: УГТУ, 1997. – 383с.
- 19 Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. – М.: Наука, 1988. – 296 с.
- 20 Маткасымова А.А. Наноструктуры на основе висмута и сурьмы из импульсной плазмы: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. – Бишкек, 2012. – 105 с.

## REFERENCES

- 1 Sulaymankulova S.K., Asanov U.A. Powersaturated environment spark plasma of the spark category. – Bishkek. Kyrgyzpatent. 2002. 264 p. (in Russ.).
- 2 Liu X., Zeng J., Zhang S. et al. Novel bismuth nanotube arrays synthesized by solvothermal method // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V. 374. – P. 348 - 352.
- 3 Yang B., Li C., Hu H. et al. Aroom-temperature route to bismuth nanotube arrays // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2003. – № 21. – P. 3699 - 3702.
- 4 Li Y., Wang J., Deng Z. et al. Bismuth nanotubes: aration allow-temperature synthetic route // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V.123. – P. 9904 - 9905.
- 5 Derrouiche S., Zoican Loebick C., Pfefferle L. Optimization of routes for the synthesis of bismuth nanotubes: implications for nanostructure form and selectivity // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. – № 8. – P. 3431 - 3440.
- 6 Derrouiche S., Zoican Loebick C., Wang C. et al. Energy-induced morphology changes in bismuth nanotubes // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V.114. – № 10. – P. 4336 - 4339.
- 7 Yukhin Y.M., Mikhailov Y.I. Chemistry of bismuth compounds and materials. – Novosibirsk: Publishing House of SB RAS, 2001. – 360 p.
- 8 Chemical encyclopedia /*Ch. Ed. I.L. Knunyants.* – Moscow: Soviet Encyclopedia. – 1988. – Т. 1. – P. 379.
- 9 Brugger R.M., Bennion R.B., Worlton T.G. The crystal structure of bismuth – II at 26 kbar // *Phys. Lett. A.* – 1967. – V. 24. – № 13. – P. 714 - 717.
- 10 Edward E. Foos, Rhonda M. Stroud, Alan D. Berry et al. Synthesis of nanocrystalline bismuth in reverse micelles // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V.122. – № 29. – P. 7114 - 7115.
- 11 Fang J., Stokes K.L., Wiemann J. et al. Nanocrystalline bismuth synthesized via an in situ polymerization microemulsion process // *Mater. Lett.* – 2000. – V.42. – P. 113 - 120.
- 12 Sigman M.B., Korgel B.A. Solvent lesssyn the sis of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (bismuthinite) nanorods, nanowires, and nanofabric // *Chem. Mater.* – 2005. – V.17. – № 7. – P. 1655 - 1660.
- 13 Lou W., Chen M., Wang X. et al. Novel single-source precursors approach to prepare highly uniform Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanorods via a solvothermal treatment // *Chem. Mater.* – 2007. – V.19. – P. 872 - 878.
- 14 Ye C., Meng G., Jiang Z. et al. Rational growth of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanotubes from quasi-two-dimensional precursors // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V.124. – № 51. – P. 15180 -15181.
- 15 Danilchik L.N., Okunev A.O., Timofeeva Y. et al. Study of defects of structure monocrystalline Bi+Sb of alloys the method double-crystal topography in the Bragg geometry // *Electronic scientific journal "Investigated in Russia"*. – 2005. – С. 2307 – 2314. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/224>.

16 Wang X., Li Y. Solution-based synthetic strategies for 1-D nanostructures // Inorg. Chem. – 2006. – V. 45. – № 19. – P. 7522 - 7534.

17 Bismuth. [http://i-think.ru/wikimet/?typemetall&section\\_id=393](http://i-think.ru/wikimet/?typemetall&section_id=393).

18 Popel S.I., Spiridonov M.A., Zhukova L.A. Atomic ordering in molten and amorphous metals. – Yekaterinburg: USMU, 1997. – 383 p.

19 Grigorovich V.K. The metallic bond and structure of metals. – Moscow: Nauka, 1988. – 296 p.

20 Matkasymova A.A. Nanostructures based on bismuth and antimony from pulsed plasma: diss. ... cand. chem. sciences: 02.00.01. – Bishkek, 2012. – 105 (in Russ.).

### Резюме

(\* – Институт химии и химической технологии НАН КР, Бишкек, Кыргызстан;  
\*\* – Медицинский колледж Ошского Государственного Университета, г. Ош, Кыргызстан)

*А. А. Маткасымова\**, *Х. И. Гаффорова\*\**

### ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР ВИСМУТА

В данной работе рассматривается влияние среды на формирование наноструктурных частиц висмута с размерами от 3 нм до 500 нм с использованием импульсной плазмы при энергии единичного импульса 0,05 Дж в различных жидкостях при комнатной температуре.

**Ключевые слова:** наночастицы, нанотрубки, висмут, импульсная плазма.

*Поступила 14.08.2014 г.*

УДК:546:682:532.574.7(575.2)(04)

*Д. С. КУДАЙБЕРГЕНОВА*

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

## НАНОЧАСТИЦЫ ИНДИЯ ИЗ ИМПУЛЬСНОЙ ПЛАЗМЫ В ОДНОАТОМНЫХ СПИРТАХ

*D. S. KUDAYBERGENOVA*

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

### THE INDIUM NANOPARTICLES OF PULSED PLASMA IN THE OF MONOHYDRIC ALCOHOLS

**Key words:** nanoparticles, indium, pulsed plasma.

**Abstract.** Spherical nanoparticles of indium with an average size 5-10 nm were obtained by dispersing the metallic indium in of monohydric alcohols using the pulsed plasma with single pulse energy of 0.05 J.

**Аннотация.** Сферические наночастицы индия со средним размером 5-10 нм были получены при диспергировании металлического индия в одноатомных спиртах с использованием импульсной плазмы, при энергии единичного импульса 0,05 Дж.

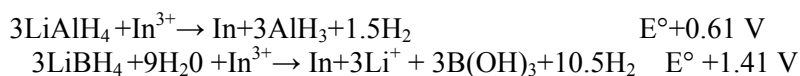
**Ключевые слова:** наночастицы, индий, импульсная плазма.

**Тирек сөздөр:** нанобөлшектер, индий, импульсті плазма.

К настоящему времени разработано большое количество методов и способов получения наночастиц индия [1-5], что обусловлено их уникальными физическими и химическими свойствами.

В работе [1] впервые предложен простой способ гидридного восстановления индия органическими соединениями в алкилаmine, который позволяет провести одностадийный синтез монодисперсных ограниченных металлических наночастиц индия тетрагональной сингонии и

размером 10 нм с высоким выходом при контроле выбора растворителей, количества поверхностно-активных веществ и температуры реакции. Ниже приведены теоретические электрохимические реакции восстановления солей индия алюмогидридом лития ( $\text{LiAlH}_4$ ) и боргидридом лития ( $\text{LiBH}_4$ ):



С использованием лазерной абляции были получены металлические и оксидные наночастицы индия [2-3]. Этот метод позволяет получать наночастицы на основе индия разных размеров и форм из массивного индия в жидкостях.

Авторами [4-5] предложен новый одностадийный способ получения наночастиц металлического индия электрохимическим восстановлением с использованием индия в органических соединениях при низких температурах. Наночастицы индия были получены по схеме (рис.1) восстановления в ионной жидкости при  $70^\circ\text{C}$  добавлением метанольного раствора боргидрида натрия. Наночастицы индия образуют стабильные суспензии в ионной жидкости, которая может быть отделена после растворения метанола и последующего центрифугирования.

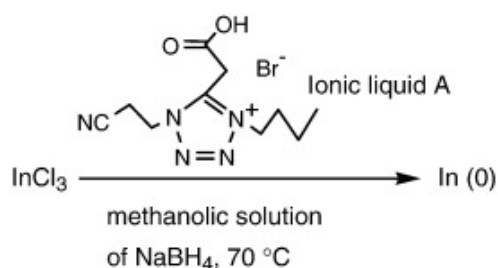


Рисунок 1 – Схема снижения хлорида индия к индию (0) [5]

Электронно-микроскопический снимок и рентгенофазовый анализ (рис.2) показали образование сферических наночастиц индия (0) с размерами 20 нм (рис.2а). На рис.2б приведена дифрактограмма наночастиц индия тетрагональной сингонии с параметрами решетки:  $a = 3,250\text{ \AA}$  и  $c = 4,944\text{ \AA}$ , что совпадает с аналогичными данными для массивного индия ( $a = 3,251\text{ \AA}$  и  $c = 4,954\text{ \AA}$ ) и свидетельствует о схожести их кристаллической структуры. На дифрактограмме видны слабые пики оксида индия (222, 431, 622), подтверждающие окисление поверхности наночастиц индия [5].

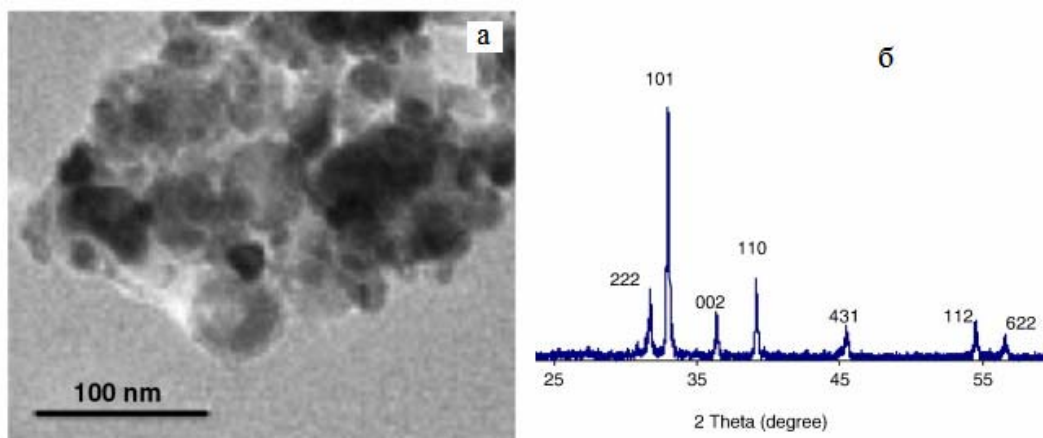


Рисунок 2 – Электронно-микроскопический снимок (а) и дифрактограмма (б) наночастиц индия в метаноле [5]

Нами синтез наночастиц индия был проведен диспергированием металлического индия в одноатомных спиртах (этиловом/изопропиловом) с использованием импульсной плазмы при энергии единичного импульса  $0,05\text{ Дж}$  [6].

На дифрактограмме продукта диспергирования индия в этиловом спирте (рис.3) обнаружено, что все линии принадлежат металлическому индию, кристаллизующемуся в тетрагональной сингонии (пространственная группа  $14/mmm$  (139)) с параметрами решетки:  $a = 3,256\text{ \AA}$  и  $c = 4,951\text{ \AA}$ . Аналогичные параметры  $a = 3,256\text{ \AA}$  и  $c = 4,950\text{ \AA}$  получены и в изопропиловом спирте, которые совпадают с данными картотеки JCPDF, файл № 85-1409. Также виден один пик

(отмечен звездочкой), принадлежащий оксиду индия кубической сингонии  $2\Theta = 30,68$ , полученный в обоих средах.

На снимках продукта диспергирования индия в этиловом (рис.4а) и изопропиловом (рис.4б) спиртах, выполненном на электронном растровом микроскопе (РЭМ) с энергодисперсионным анализатором марки JEOLJXA-8230, виден рыхлый Конгломерат, в котором не просматриваются наночастицы.

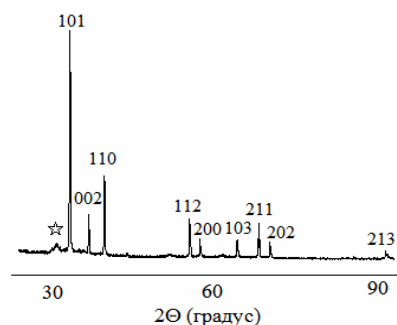


Рисунок 3 – Дифрактограмма продукта диспергирования индия в этиловом спирте

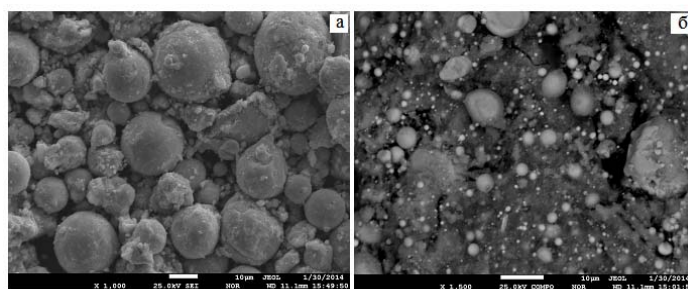


Рисунок 4 – РЭМ снимки продукта диспергирования индия в этиловом (а) и изопропиловом (б) спиртах

Энергодисперсионный анализ обоих образцов приведен на рис.5. На микроснимках видны распределение и график процентного содержания элементов продукта диспергирования индия в этиловом спирте: а – металлического индия – 79,84%; б – кислорода – 19,12%; в – примесей в виде меди – 1,03%; г – искомый график. Аналогичные данные получены и при диспергировании индия в изопропиловом спирте.

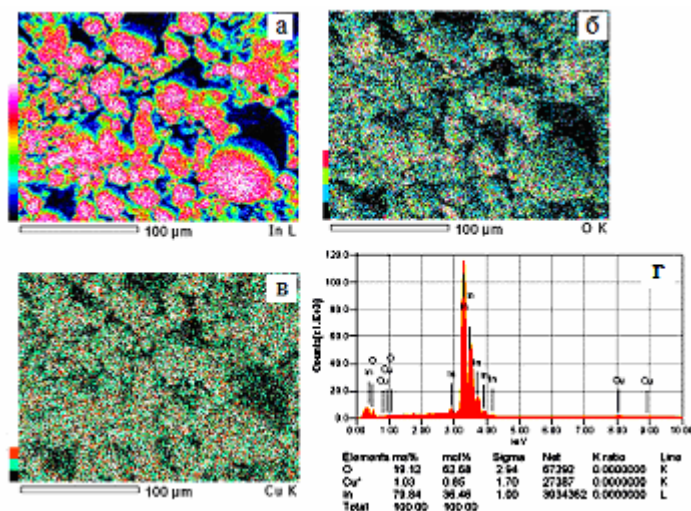


Рисунок 5 – Энергодисперсионный анализ наночастиц индия в этиловом спирте

Микроснимки продуктов диспергирования индия в этиловом и изопропиловом спиртах (рис.6), выполненные на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ПЭМ) JEOL-200FX, показали формирование сферических наночастиц индия средним размером 5-10 нм. При анализе снимков видно, что в изопропиловом спирте (рис.6в,г) сформировались более мелкие однородные наночастицы индия с размерами 0,5 -20 нм, а в этиловом спирте (рис.6а,б) – более крупные с размерами от 1,5 нм до 100 нм.

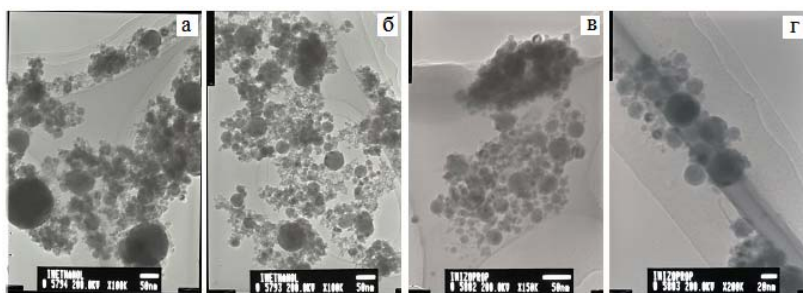


Рисунок 6 – ПЭМ снимки наночастиц индия (а,б) – в этиловом спирте; (в,г) – изопропиловом спирте

На основании проделанных исследований установлено, что при диспергировании индия с использованием импульсной плазмы, создаваемой в одноатомных спиртах (этиловом/изопропиловом), получены сферические наночастицы металлического индия средним размером 5-10 нм тетрагональной модификации.

Предлагаемый нами метод получения наночастиц индия одностадийн, прост в аппаратурном оформлении, при этом нет потерь подводимой к электродам энергии во внешнюю среду, благодаря быстротечности единичного импульса.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 TeckH. Lim, Bridget Ingham, Khadijah H. Kamarudin et al. Solution Synthesis of Monodisperse Indium Nanoparticles and Highly Faceted Indium Polyhedra // *Crystal Growth, Design*. – 2010. – V.10. – № 9. – P.3854-3858.
- 2 Ganeev R.A., Rysnyanskiy A.I., Chakravarty U. et al. Structural, Optical, and Nonlinear Optical Properties of Indium Nanoparticles Prepared by Laser Ablation // *J. of Applied Physics B: Lasers and Optics*. – 2007. – V. 86. – № 2. – P. 337-341.
- 3 [Acacia N.](#), [Barreca F.](#), [Barletta E.](#) et al. Laser ablation synthesis of indium oxide nanoparticles in water // [Applied Surface Science](#). – 2010. – V.256. – № 22. – P. 6918 – 6922.
- 4 Julien Estager, Peter Nockemann, Kenneth R. Seddon et al. Electrochemical Synthesis of Indium (0) Nanoparticles in Haloindate (III) Ionic Liquids // *ChemSusChem*. – 2012. – [V.5.](#) – [№ 1.](#) – P.117–124.
- 5 [Prashant Singh](#), [Sunil Kumar](#), [Anju Katyal](#) et al. A novel route for the synthesis of indium nanoparticles in ionic liquid // [Materials Letters](#). – 2008. – V.62. – № 25. – P. 4164 – 4166.
- 6 Сулайманкулова С.К., Асанов У.А. Энергонасыщенные среды в плазме искрового разряда. – Бишкек: Кыргызпатент, 2002. – 264 с.

#### REFERENCES

- 1 TeckH. Lim, Bridget Ingham, Khadijah H. Kamarudin et al. Solution Synthesis of Monodisperse Indium Nanoparticles and Highly Faceted Indium Polyhedra // *Crystal Growth, Design*. – 2010. – V.10. – № 9. – P.3854-3858.
- 2 Ganeev R.A., Rysnyanskiy A.I., Chakravarty U. et al. Structural, Optical, and Nonlinear Optical Properties of Indium Nanoparticles Prepared by Laser Ablation // *J. of Applied Physics B: Lasers and Optics*. – 2007. – V 86. – № 2. – P. 337-341.
- 3 [Acacia N.](#), [Barreca F.](#), [Barletta E.](#) et al. Laser ablation synthesis of indium oxide nanoparticles in water // [Applied Surface Science](#). – 2010. – V.256. – № 22. – P. 6918 – 6922.
- 4 Julien Estager, Peter Nockemann, Kenneth R. Seddon et al. Electrochemical Synthesis of Indium (0) Nanoparticles in Haloindate (III) Ionic Liquids // *ChemSusChem*. – 2012. – [V.5.](#) – [№ 1.](#) – P.117–124.
- 5 [Prashant Singh](#), [Sunil Kumar](#), [Anju Katyal](#) et al. A novel route for the synthesis of indium nanoparticles in ionic liquid // [Materials Letters](#). – 2008. – V.62. – № 25. – P. 4164 – 4166.
- 6 Sulaymankulova S.K., Asanov U.A. Powersaturated environment spark plasma of the spark category. – Bishkek. Kyrgyzpatent, 2002. – 264p (in Russ.).

#### Резюме

*Д. С. Күдайбергенова*

(КР ҰТА Химия және химия технологиялары институты, Кыргызстан, Бишкек қ.)

#### БІРАТАМДЫ СПИРТТЕГІ ИМПУЛЬСТІК ПЛАЗМАДАҒЫ ИНДИЙ НАНОБӨЛШЕКТЕРІ

Орташа мөлшері 5-10 нм индийдің сфералық нанобөлшектері жекелеген импульсі 0,05 Дж энергиядағы импульстік плазманы қолдына отарып біратомды спирте индий металын диспергирлеу арқылы алынды.

**Тірек сөздер:** нанобөлшектер, индий, импульстік плазма.

*Поступила 14.08.2014 г.*

МАЗМҰНЫ

<i>Закарина Н.А., Волкова Л.Д.</i> Мазут крекингінде түрлендірілген каолиниттер мен монтмориллониттер.....	3
<i>Тажбаев Е.М., Фазылов С.Д., Нұркенов О.А., Сатпаев Ж.Б., Животова Т.С., Қажымұратова А.Т., Жұмағалиева Т.С., Жақыпова А.Н.</i> Антисептик метамині бар эксперименталды жабындардың сапалық сипаттамаларын зерттеу.....	9
<i>Жұмағалиев С.Ж., Сағынаев А.Т., Әбілхайыров А.И., Ғилажов Е.Ғ., Буканова А.С., Оразова Г.Ә</i> 1-этинилциклогексен-1 және 2,2-диметил-4-этинил- $\Delta^{4,5}$ -дигидропиранды диметил- және диэтиламиндеу арқылы алынған өнімдерді масс-спектрлік зерттеу.....	14
<i>Баешов Ә.Б., Мырзабеков Б.Э., Иванов Н.С.</i> Композициялы электродтың құрамындағы күкірттің күкіртқышқылы ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті.....	21
<i>Жақыпова А.Н., Болдашевский А.В., Татеева А.Б., Фазылов С.Д., Таженова Р.А., Дәуітова З.С., N-бензоил-N' (2-циано-4,5-R)тиомочевинаның хлорсірке қышқылының этилді эфирімен сулы-спиртті ортада әрекеттесуі.....</i>	26
<i>Баешов Ә.Б., Ерназарова А.Ж., Гаипов Т.Э., Абдувалиева У.А., Әбіжанова Д.Ә, Мусина З.М.</i> Айнымалы токпен поляризацияланған қорғасын электродының электрхимиялық қасиетін күкірт қышқылы ерітіндісінде зерттеу.....	30
<i>Адайбекова А.А., Баешов Ә.Б., Гаипов Т.Э.</i> Анодты импульсті токпен поляризацияланған алюминий электродының фосфор қышқылы ерітіндісіндегі еру заңдылықтары.....	35
<i>Мұхамедова Н.С., Исламбекұлы Б., Идрисова Д.Т., Тапалова Ә.С., Жұмаділова Ж.Ш., Аппазов Н.О., Шорабаев Е.Ж.</i> Мұнаймен ластанған топырақты органоминералды тыңайтқышгармен өңдеу арқылы мұнайдың деструкциясын зерттеу.....	39
<i>Шлыгина И.А., Чанышева И.С., Мусаев Б.К., Бродский А.Р.</i> $\alpha$ - $Al_2O_3$ Монокристалының түрлі кристаллографиялық бетінде СО молекула – зондының адсорбциясын квант-химиялық модельдеу.....	43
<i>Сасықова Л.Р., Масенова А.Т., Башева Ж.Т., Әбилмағжанов А.З., Қасенова Д.Ш., Қалықбердиев М.К., Байтазин Е.А., Усенов А.К., Фролова О.А.</i> Хош иісті көмірсутектерді жоғары қысымда гидрлеудің қондырылған селективті катализаторларын синтездеу.....	50
<i>Ермагамбет Б.Т., Нұрғалиев Н.У., Қасенова Ж.М., Бижанова Л.Н.</i> Майкүбі кенорны көмірі органикалық массасының термиялық бұзылу процесінің кинетикасын зерттеу.....	53
<i>Оспанова Ә.Қ., Әшімхан Н.С., Бердібек Г., Тастанов Н.</i> Ауыспалы металл иондарының полиэлектролиттермен комплекс түзілу процестерінің физика-химиялық сипаттамалары.....	59
<i>Жолдасова Ж.Ж., Тоқмолдин С.Ж.<sup>2</sup>, Еспембетов А.А., Игнатъев А., Эбрахим Р.</i> Сутектік энергетика үшін полипирролды синтездеу.....	66
<i>Қалимұқашева А.Д., Құспанова Б.Қ., Алтай Қ. А., Насиров Р.</i> Мұнайдың және оның өнімдерінің сыртқы ортаға әсері туралы.....	71
<i>Бәкенов Ж.Б.</i> Электроұшқынды диспергирлеу әдісі арқылы SiC-Al нанокөміртер жүйесін алудың мүмкіндіктері.....	74
<i>Матқасымова А.А., Гаффорова Х.И.</i> Висмут нанокұрылымының қалыптасуына ортаның әсері.....	77
<i>Құдайбергенова Д.С.</i> Біратомды спирттегі импульстік плазмадағы индий нанобөлшектері.....	84



## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Закарина Н.А., Волкова Л.Д.</i> Модифицированные монтмориллониты и каолиниты в крекинге мазута.....	3
<i>Тажбаев Е.М., Фазылов С.Д., Нуркенов О.А., Сатпаева Ж.Б., Животова Т.С., Кажмуратова А.Т., Жумагалиева Т.С., Жакупова А.Н.</i> Изучение качественных характеристик экспериментальных пленок с антисептиком метамином.....	9
<i>Жумагалиев С.Ж., Сагинаев А.Т., Абилхайров А.И., Гиладжов Е.Г., Буканова А.С., Оразова Г.А.</i> Масс-спектрометрическое исследование продуктов диметил-, диэтиламинирования 1-этинилцикло-гексена-1 и 2,2-диметил-4-этинил-Δ4,5-дигидропирана.....	14
<i>Баешов А.Б., Мырзабеков Б.Э., Иванов Н.С.</i> Электрохимическое поведение серы в составе композиционного электрода в сернокислой среде.....	21
<i>Жакупова А.Н., Болдашевский А.В., Татеева А.Б., Фазылов С.Д., Таженова Р.А., Даутова З.С.</i> Взаимодействие п-бензоил-N'-(2-циано-4,5-R)гиомочевин с этиловым эфиром хлоруксусной кислоты в водно-спиртовой среде.....	26
<i>Баешов А.Б., Ерназарова А.Ж., Гаипов Т.Э., Абдувалиева У.А., Абижанова Д.А., Мусина З.М.</i> Электрохимическое поведение свинцового электрода при поляризации переменным током в кислой среде.....	30
<i>Адайбекова А.А., Баешов А.Б., Гаипов Т.Э.</i> Растворения алюминиевого электрода в фосфорной кислоте при поляризации импульсным анодным током.....	35
<i>Мухамедова Н.С., Исламбекулы Б., Идрисова Д.Т., Тапалова А.С., Жумадилова Ж.Ш., Аппазов Н.О., Шорабаев Е.Ж.</i> Изучение деструкции нефти при обработке органоминеральными удобрениями нефтезагрязненной почвы.....	39
<i>Шлыгина И.А., Чанышева И.С., Мусаев Б.К., Бродский А.Р.</i> Квантово-химическое моделирование адсорбции молекулы – зонда со на кристаллографических поверхностях монокристалла α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	43
<i>Сасыкова Л.Р., Масенова А.Т., Башева Ж.Т., Абилямагжанов А.З., Касенова Д.Ш., Калыкбердиев М.К., Байтазин Е.А., Усенов А.К., Фролова О.А.</i> Синтез селективных нанесенных катализаторов для гидрирования ароматических углеводородов под давлением.....	50
<i>Ермагамбет Б.Т., Нургалиев Н.У., Касенова Ж.М., Бижанова Л.Н.</i> Исследование кинетики процесса термической деструкции органической массы угля Майкубенского месторождения.....	53
<i>Оспанова А.К., Ашимхан Н.С., Бердибек Г., Тастанов Н.</i> Физико-химические характеристики процессов комплексообразования ионов переходных металлов с полиэлектролитами.....	59
<i>Жолдасова Ж.Ж., Токмолдин С.Ж.<sup>2</sup>, Еспембетов А.А., Игнатъев А., Эбрахим Р.</i> Синтез полипиррола для водородной энергетики.....	66
<i>Калимукашева А.Д., Куспанова Б.К., Алтай К. А., Насиров Р.</i> Влияние нефти на экологию окружающей среды.....	71
<i>Бакенов Ж.Б.</i> Возможности получения нанокompозитов системы SiC-Al методом электроискрового диспергирования.....	74
<i>Маткасымова А.А., Гаффорова Х.И.</i> Влияние среды на формирование наноструктур висмута.....	77
<i>Кудайбергенова Д.С.</i> Наночастицы индия из импульсной плазмы в одноатомных спиртах.....	84

CONTENTS

<i>Zakarina N.A, Volkova L.D.</i> Cracking of black oil over modified montmorillonites and kaolinites.....	3
<i>Tazhbaev E.M., Fazylov S.D., Nurkenov O.A., Satpaeva Zh.B., Zhihotova, T.S, Kazhuratova A.T., Zhumagalieva T.S., Zhakupova A.N.</i> Study qualitative characteristics of experimental film with antiseptic methamine.....	9
<i>Zhumagaliev S.Zh., Saginayev A.T., Abilkhairov A.I., Gilazhov E.G., Bukanova A.S., Orazova G.A.</i> Mass spectrums Study of 8 derivatives dimetil-, dietilaminirovanny 1-etiniltsiklogeksena-1 and 2,2-dimetil-4-etinil-D4,5-digidropirana.....	14
<i>Baeshov A.B, Myrzabekov B.E, Ivanov N.S</i> Studying the electrochemical behaviour of sulfur's of composition electrode in sulfuric acid solution.....	21
<i>Zhakupova A.N, Boldachevsky A.B., Tateeva A.B., Fazylov S.D., Tazhenova R.A., Dautova Z.S.</i> The interaction of N-benzoyl-N'-(2-cyano-4,5-R)thioureas with ethyl ether of chloroacetic acids in aqueous-alcoholic medium.....	26
<i>Baeshov A.B., Ernazarova A.Zh., Gaipov T.E., Abduvalieva U.A., Abizhanova D.A., Mussina Z.M.</i> Studying the electrochemical behaviour of lead electrode polarized by intrinsic current in sulfuric acid solution.....	30
<i>Adaibekova A.A., Bayeshov A. B., Gaipov T. E.</i> Dissolution of the aluminum electrode in phosphoric acid, the anode current pulse polarization.....	35
<i>Muhammedova N.S., Islambekuly B., Idrisova D.T., Tapalova A.S., Zhumadilova Zh.Sh, Appazov N.O., Shorabaev E.Zh.</i> Study of the destruction of oil processing organic mineral fertilizer oil-contaminated soil.....	39
<i>Shlygina I.A., Chanysheva I.S., Musaev B.K., Brodskii A.R.</i> quantum-chemical modeling of co adsorption on the faces of $\alpha$ - $Al_2O_3$ mono-crystal.....	43
<i>Sassykova L.R., Massenova A.T., Basheva Zh.T, Abil'magzhanov A.Z., Kassenova D.Sh., Kalykberdiyev M.K., Baitazzin E.A., Usenov A.K., Phrolova O. A.</i> Synthesis of the selective catalysts for hydro-genation of the aromatic hydrocarbons under pressure.....	50
<i>Ermagambet B.T., Nurgaliyev N.U., Kassenova Zh.M., Bizhanova L.N.</i> The study of kinetics of organic mass thermal decomposition of coal of Maykuben deposit.....	53
<i>Ospanova A.K., Ashymhan N.S., Berdybek G., N. Tastanov</i> Results of physico – chemical study of complex formation processes of transition metal ions with polyelectrolyte's.....	59
<i>Zholdasova Zh.Zh., Tokmoldin S.Zh., Yespembetov A.A., Ignatiev A., Ebrahim R.</i> Synthesis of polypyrrole to hydrogen power engineering.....	66
<i>Qalimuqasheva A. D., Quspanova B.Q., Altay A., Nasirov R.</i> Munayding jane oning onimderining SiC-Al ortagha aseri.....	71
<i>Matkasymova A. A., Gafforova H. I.</i> Influence of Environment on formation of nanostructures bismuth.....	74
<i>Kudaybergenova D. S.</i> The indium nanoparticles of pulsed plasma in the of monohydric alcohols.....	84

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ ЖУРНАЛОВ НАН РК

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

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

Представленные для опубликования материалы должны удовлетворять следующим требованиям:

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

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

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

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

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

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

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

**ВНИМАНИЕ!!!**

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

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

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

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

Пример ссылки на статью из российского переводного журнала:

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

На сайте <http://www.translit.ru/> можно бесплатно воспользоваться программой транслитерации русского текста в латиницу, используя различные системы. Программа очень простая, ее легко использовать для готовых ссылок. К примеру, выбрав вариант системы Библиотеки Конгресса США (LC), мы получаем изображение всех буквенных соответствий. Вставляем в специальное поле весь текст библиографии на русском языке и нажимаем кнопку «в транслит».

Преобразуем транслитерированную ссылку:

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

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

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

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

Подписано в печать 14.08.2014.  
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.

6,2 п.л. Тираж 3000. Заказ 2.