

ӘОЖ 547.494+661.222

И. Н. ӘНУАРБЕКОВА¹, Н. О. ӘКІМБАЕВА², Қ. Б. ЕРЖАНОВ², Б. Г. СУХОВ³

ЕКІНШІЛІК АМИНДЕР НЕГІЗІНДЕ КСАНТОГЕНАТТАР СИНТЕЗДЕУ

¹Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан,

²«Ә. Б. Бектұров» АҚ, Алматы, Қазақстан,

³Иркутск А. Е. Фаворский атындағы химия ғылымдары институты, Иркутск, Россия

Аннотация. Мақалада жергілікті шикізаттар – алкандар, аммиак және күкіртті қосылыстардан алкилксантогенаттарды синтездеу жолдары келтірілген. Синтезделген қосылыстар беттік белсенді заттар қатарына жатады және олар байытқыштық кендерде қолданылуы мүмкін.

Тірек сөздер: диэтаноламин, алкил, күкіртті көміртек, флотация.

Техника мен өнеркәсіптің қазіргі заманауи даму жағдайында ғылыми-техникалық прогресте түсті және асыл металдарға сұраныс артып, олардың сапасына деген талаптар жоғарылауда. Жалпы кендегі бағалы компоненттердің құрамы мен сапасы жылдан жылға білінбей төмендеп барады, сондықтан қиынбайытылатын, шламды және майдасеппелі кендер қайта өңдеуге жіберілуде. Бұл бір жағынан шығарылатын және қайта өңделетін массаның көлемін өсіруді талап етеді, екінші жағынан флотациядан бұрын кенді аса жұқа ұсақтауды қажет етеді және сонымен қатар флотореагенттердің салыстырмалы шығымының жоғарылауына әкеледі [1, 2].

Полиметалды сульфидті кендерді тиімді қайта өңдеуге мүмкіндік беретін флотореагенттердің жарамдылығына көңіл бөлу түсті металдар гидрометаллургиясының нақтылы және өзекті мәселесі болып табылады.

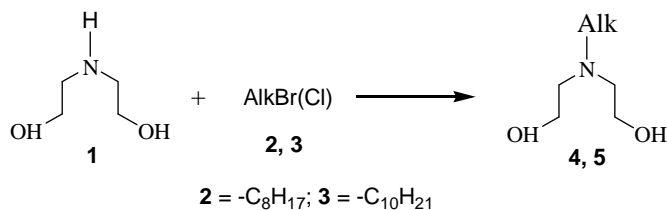
Қазақстанның кен байыту фабрикаларында полиметалды сульфидті кендерді қайта өндіру үшін негізінен шетелдік қымбат кенбайытқыш реагенттер қолданылады. Бұл кәсіпорындар тиімділігінің төмендеуінің негізгі себебі [3] болып табылады.

Соңғы кездері көптеген жұмыстарда төменмолекулалы реагенттерді қолданудың технологиялық тиімділігі мен экономикалық пайдалылығы дәлелденген. Мысалы, молекуласында полярлы және полярсыз радикалдары бар әртүрлі органикалық жинағыштар ксантогенаттар [4, 5] болып табылады.

Алайда, тиімділігі жоғары төменмолекулалы реагенттердің полифункционалды жоғарымолекулалы қосылыстармен үйлесімділігі туралы мәліметтер өте шектеулі [6].

Соңғы әдебиеттерде органикалық немесе бейорганикалық қосылыстар және олардың ерітінділері немесе қоспалары флотациялық реагент бола алатыны көрсетілген. Онда жинағыш ретінде көптеген органикалық қосылыстар ұсынылған және әртүрлі минералды шикізаттарды флотациялауда кеңінен қолданылатын жинағыштардың негізгі топтық классификациясы жасалған [7].

Сонымен, тиімділігі жоғары беттік-активті жаңа заттарды синтездеу мақсатымен біздер диэтаноламинді ұзынтізбекті бромоктан және хлордеканмен алкилдеу реакциясын зерттедік. Алкилдеу реакциясының оңтайлы жағдайларын анықтау үшін оларды әртүрлі ерітінділерде және агенттер қатысында, ал тиімді температуралық режимді анықтау үшін бөлме температурасынан 100 °С-қа дейін аралықта жүргізіп көрдік. Онда диэтанолды алкилдеу реакциясының оңтайлы жағдайы калий ацетаты катализаторы, 40 °С температура екені анықталды.



Реакция нәтижесінде синтезделген қосылыстардың **4, 5** құрамы элементтік микроанализ, жұқа қабатты хроматография және физика-химиялық сипаттамалары, ал құрылысы ИҚ-, ЯМР ^1H және ^{13}C спектроскопия әдістері арқылы анықталып дәлелденді.

Синтезделген N-октилдиэтаноламин **4** және N-децилдиэтаноламин **5** қосылыстарының ИҚ спектрінде CH_3 , CH_2 топтарының жұтылу жолақтары 2955-2853 cm^{-1} аймақтарында, OH тобының жұтылу жолағы 3363 cm^{-1} аймағында көрінді. Сондай-ақ, 1642-1640 cm^{-1} аймағында C–N тобының жұтылу жолағының пайда болуы, ал N–H тобының жұтылу жолағының көрінбеуі реакцияның аминтобы бойынша жүргенін дәлелдейді.

Сонымен қатар, синтезделген N-октилдиэтаноламин **4** қосылысының ЯМР ^1H спектрінде CH_3 - протонның синглеті, $-(\text{CH}_2)_7$ - гептил тобының протондары 0,88 және 1,27 м.ү. аралығында көрінді. Ал, NCH_2 тобының протондары 2,62- 2,70 м.ү. (м) аймағында, OCH_2 тобының протондары 4,17 м.ү. (м) аймағында туындаса, OH тобындағы сутегі атомы 3,65 м.ү. аймағында резонанс беретіні байқалды.

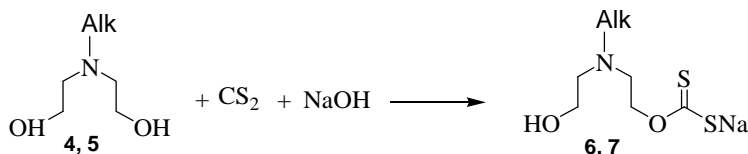
Синтезделген **4** қосылыстың ЯМР ^{13}C спектрінде CH_3 - және $-(\text{CH}_2)_7$ - тобына тиесілі C атомының жұтылу жолағы 14,10 және 22,65-27,47 м.ү. аймақтарында көрінсе, 59,30 м.ү. аймағында CH_2OH тобындағы C атомы, 29,48 және 31,38 м.ү. аймақтарында жұтылған жолақтар $\text{C}_7\text{H}_{15}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{N}$ және $-\text{N}(\underline{\text{C}}\text{H}_2)$ тобындағы көміртегі атомына сәйкес келеді.

Сол сияқты, алынған N-децилдиэтанолламин **5** қосылысының ЯМР ^1H спектрінде симметриялық этил фрагментінің жұтылу жолағы байқалады. Онда Н-2 және Н-6 протондары 3,38 м.ү. аймағында триплет түрінде резонанс беретіні көруге болады. Ал, Н-3 және Н-5 протондары 2,46-2,49 м.ү. аймағында триплет түрінде жарықшақтануға сай көрінсе, 4,12 м.ү. аймағындағы жұтылу жолағы химиялық ығысумен қаралып отырған фрагменттің гидроксид тобына сәйкес келетіні анықталды.

Спектрдің төменжиілікті облысында алкил радикалының жұтылу жолағы байқалады. Онда 0,82 м.ү. аймағындағы орталықты триплет метил тобының С-17 атомына сәйкес келсе, 1,21 м.ү. аймағында С-11, С-12, С-13, С-14, С-15 және С-16 екіншілік көміртегі атомдарының протондары байқалады. Н-9 және Н-10 метилен протондары 1,34-1,36 м.ү. аймағында мультиплетке бөлшектенеді. Ал 2,40 м.ү. аймағындағы химиялық ығысудың триплетті сигналы Н-8 протонына жататыны анықталды.

Синтезделген N-децилдиэтанолламин **5** қосылысының ЯМР ^{13}C спектрін қарау барысында С-3,5 және С-2,6 эквиваленттік сигналдары спектрдің әлсіз аймағында (57,24 және 59,91 м.ү.) байқалады. Алкил радикалының метилен топтары спектрдің күшті аймағында резонанс береді: $\delta(\text{C-16})=22,60$ м.ү.; $\delta(\text{C-9,10})=27,40-27,60$ м.ү.; $\delta(\text{C-11,14})=29,29$ м.ү.; $\delta(\text{C-12,13})=29,57$ м.ү.; $\delta(\text{C-15})=31,86$ м.ү.; $\delta(\text{C-8})=55,47$ м.ү., метилен тобы 14,20 м.ү. аймақта көрінеді.

Сонымен қатар, жаңа беттік белсенді заттар – алкилксантогенаттың натрий тұздарын алу үшін N-алкилдиэтанолламиндердің **4**, **5** күкірткөміртектен әрекеттесу реакциясы жүргізілді.

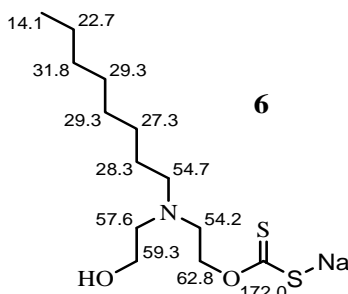


Реакциялардың нәтижесінде N-(октил)-N-(2-гидроксиэтил)амино-2-этилксантогенат натрий **6** 36% шығыммен және N-(децил)-N-(2-гидроксиэтил)амино-2-этилксантогенат натрий **7** 40% шығыммен алынды. Алынған қосылыстардың құрылысы ИҚ-, ЯМР ^1H және ^{13}C спектроскопия-лардың көмегімен анықталып дәлелденді.

Синтезделген **6**, **7** ИҚ спектрінде 1269 және 621 cm^{-1} аймақтарында валенттік ауытқу С=S және С-S байланыстарына сәйкестігін көрсетсе, 2845 және 2929 cm^{-1} аймақтарында интенсивті жұтылу жолақтары қаныққан көмірсутек С-Н байланысына тән валенттік ауытқулар байқалды, сонымен қатар ішкімолекулалық сутектік байланысты қоса алғанда 3412 cm^{-1} аймағында ОН тобына сәйкес келетін интенсивті жұтылу жолағы көрсетілген.

Синтезделген **6**, **7** қосылыстарының ПМР спектрінде CH_3 - тобындағы протонның жұтылу жолағы синглет түрінде 0,86-0,89 м.ү., $-(\text{CH}_2)_7$ -гептил және $-(\text{CH}_2)_9$ -нонил радикалының протондары сәйкесінше 1,22-1,41 м.ү. және 1,25-1,47 мультиплет түрінде көрінді. Ал, NCH_2 тобының протоны 2,50 м.ү. және 2,54 м.ү. аймақтарында резонанс берсе, OCH_2 тобы 3,43-

3,60 м.ү.(м) аймағында, ОН тобындағы сутегі протоны кеңейтілген синглет түрінде 4,60-4,72 м.ү.аймағында жұтылатыны байқалды.



Синтезделген N-(октил)-N-(2-гидроксиэтил)амино-2-этилксантогенатының натрий тұзы **6** ЯМР ^{13}C спектрінде CH_3 - және $-(\text{CH}_2)_7$ -гептил радикалының топтарындағы сәйкес көміртегі атомдары 14,1 және 22,7-28,3 м.ү. аймақтарында резонанс береді. Ал, 59,32 м.ү. - CH_2OH тобындағы көміртегі атомына сәйкес, 54,7 м.ү. - CH_2N және 54,2 $-\text{N}(\text{CH}_2)$ топтарындағы көміртегі атомы аталған аймақта жұтылу жолағы көрінді. Сонымен қатар, $\text{S}-\text{C}=\text{S}$ байланысындағы көміртегі спектрдің әлсіз шегінде 172,0 м.ү. аймағында резонанс береді. Бұл анықталған дәлелдер біздің жүргізген реакцияларымыздың тура бағытта жүргенін және синтезделген жаңа **5-7** қосылыстарымыздың құрылысының дұрыстығын көрсетеді.

Әдебиет

- [1] Промышленность Республики Казахстан и его регионов. Статистический сборник 1998-1999. – Алматы: Агентство Республики Казахстан по статистике, 2000. – 231 с.
- [2] Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения. – 3-е изд. перераб. и доп. – М.: Изд-во МГГУ, 2008. – 708 с.
- [3] Горячев Б.Е., Николаев А.А. Взаимодействие галенита с ксантогенатами щелочных металлов в щелочной среде // ФТПРПИ. – 2012. – № 6. – С. 140-147.
- [4] Чантурия В.А. Новые технологические процессы комплексного извлечения ценных компонентов из минерального сырья: современное состояние и основные направления развития // Геология рудных месторождений. – 2007. – Т. 49, № 3. – С. 235-242.
- [5] Шубов Л.Я., Иванков С.И., Н.К. Шеглова С.И. Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья. – Кн. 1. – М.: Недра, 1990. – 263 с.
- [6] Чантурия В.А. Современное состояние и основные направления развития флотации // Обогащение руд. – 2005. – № 6. – С. 8-11.
- [7] Чантурия Е.Л., Иванова Т.А., Зимбовский И.Г. О повышении селективности флотации сульфидов колчеданных руд // Физ.-тех. проблемы разработки полезных ископаемых. – 2013. – № 1. – С. 146-152.

Резюме

И. Н. Ануарбекова, Н. О. Акимбаева, К. Б. Ержанов, Б. Г. Сухов

СИНТЕЗ КСАНТОГЕНАТОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ

В статье приведены пути синтеза алкилксантогенатов из отечественных продуктов – алканов, аммиака и серосодержащих соединений. Синтезированные соединения относятся к ряду поверхностно-активных веществ и могут быть использованы при обогащении руд.

Ключевые слова: диэтиламин, алкил (бромоктан, хлордекан), сероуглерод, флотация.

Summary

I. N. Anuarbekova, N. O. Akimbaeva, K. B. Erzhanov, B. G. Suhov

SYNTHESIS OF XANTHATES BASED ON SECONDARY AMINES

The synthesis ways of alkylxanthates from domestic products - alkanes, ammonia and sulfur containing compounds are shown. The synthesized compounds belong to the row of surfactants and can be used in ore enrichment.

Key words: diethanolamine, alkyl (bromooctane, chlorinedecane), carbon disulfide, flotation.