

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

1 (65)

ЯНВАРЬ – МАРТ 2019 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2019



Журналдың негізін қалаушы және бас редакторы – Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының академигі, ғылым және техника саласындағы Мемлекеттік сыйлықтың лауреаты, ғылымға еңбек сіңірген қайраткер, Қазақстан Республикасының еңбек сіңірген өнертапқышы, химия ғылымдарының докторы, профессор, Еңбек Қызыл Ту орденді Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институтының Бас директоры
ЕДІЛ ЕРГОЖАҰЛЫ ЕРГОЖИН

Основатель и главный редактор Журнала – академик Национальной академии наук Республики Казахстан, лауреат Государственной премии в области науки и техники, Заслуженный деятель науки, Заслуженный изобретатель Республики Казахстан, доктор химических наук, профессор, Генеральный директор ордена Трудового Красного Знамени Института химических наук имени А.Б. Бектурова **ЕДИЛ ЕРГОЖАЕВИЧ ЕРГОЖИН**

The founder and Editor-in-Chief of the Journal is the Academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Laureate of the State prize in science and technics, Honored scientist, Honored inventor of the Republic of Kazakhstan, Doctor of Chemical Sciences, Professor, General Director of A.B. Bekturov Institute of chemical sciences awarded by the Order of Red Banner of Labor **EDIL ERGOZHAEVICH ERGOZHIN**

Журналдың негізін қалаушы және бас редакторы
Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының академигі
ЕДІЛ ЕРҒОЖАҰЛЫ ЕРҒОЖИН

Редакция алқасы:

Ө.Ж. Жүсіпбеков – Еңбек Қызыл Ту орденді Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты Бас директорының бірінші орынбасары, ҚР ҰҒА корреспондент-мүшесі, бас редактордың орынбасары

Б.Н. Абсадыков – Еңбек Қызыл Ту орденді Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты Бас директорының орынбасары, ҚР ҰҒА корреспондент-мүшесі, бас редактордың орынбасары

Жауапты хатшы:

А.Е. Малмакова – Еңбек Қызыл Ту орденді Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институтының бас ғылыми хатшысы, PhD докторы

Редакция кеңесінің мүшелері:

А.Р. Хохлов – Ресей ғылым академиясының (РФА) вице-президенті, РФА академигі; **М.П. Егоров** – РФА Н.Д. Зелинский атындағы Органикалық химия институтының директоры, РФА академигі; **В.С. Солдатов** – Беларусь Ұлттық ғылым академиясының академигі; **Е.Ф. Панарин** – РФА корреспондент-мүшесі; **М.Ж. Жұрынов** – «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» республикалық қоғамдық бірлестігінің президенті («ҚР ҰҒА» РҚБ), ҚР ҰҒА академигі; **И.К. Бейсембетов** – Қ.И. Сәтпаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университетінің ректоры, ҚР ҰҒА академигі; **Қ.Ж. Пірәлиев** – ҚР ҰҒА академигі; **Д.Х. Халиков** – Тәжікстан Республикасы Ғылым академиясының академигі; **М.А. Аскаров** – Өзбекстан Республикасы Ғылым академиясының академигі; **Э.Б. Зейналов** – Әзірбайжан Ұлттық ғылым академиясының корреспондент-мүшесі; **Брахим Елоуди** – Де Ла Рошель университетінің профессоры (Франция Республикасы); **В.М. Дембицкий** – РФА Н.Д. Зелинский атындағы Органикалық химия институты, Ресей жаратылыстану ғылымдары академиясының академигі, химия ғылымдарының докторы, профессор; **Х. Темель** – Дикле университеті Табиғи және қолданбалы ғылымдары жоғары мектебінің директоры және фармацевция факультетінің деканы, профессор (Түркия Республикасы); **Б.С. Закиров** – Өзбекстан Республикасы Ғылым академиясының Жалпы және бейорганикалық химия институтының директоры, химия ғылымдарының докторы, профессор (Өзбекстан Республикасы); **Г.А. Мун** – химия ғылымдарының докторы, профессор (Қазақстан Республикасы); **К.Б. Ержанов** – химия ғылымдарының докторы, профессор (Қазақстан Республикасы); **Д.С. Бержанов** – техника ғылымдарының докторы, профессор (Қазақстан Республикасы); **Б.Т. Өтелбаев** – химия ғылымдарының докторы, профессор (Қазақстан Республикасы); **С.У. Усманов** – техника ғылымдарының докторы, профессор (Қазақстан Республикасы)

«Қазақстанның химия журналы» Қазақстан Республикасының Мәдениет, ақпарат және қоғамдық келісім министрлігінде (2003 жылғы 25-маусымдағы № 3995-Ж бұқаралық ақпарат құралдарын тіркеу туралы куәлік), Париждегі ISSN халықаралық орталығында (2005 жылғы 6-тамыздағы нөмірі ISSN 1813-1107) тіркелген және Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған (2013 жылғы 15-наурыздағы № 532 бұйрық) ғылыми жұмыстардың негізгі нәтижелерін басып шығару үшін жарияланымдар тізіміне енгізілген.

Редакцияның мекен-жайы:

050010 (А26Ғ3У1), Қазақстан Республикасы, Алматы қаласы, Ш. Уалиханов көшесі, 106.

Еңбек Қызыл Ту орденді Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты,

Факс: 8-727-291-24-64. E-mail: ics_rk@mail.ru

Основатель и главный редактор Журнала
академик Национальной академии наук Республики Казахстан
ЕДИЛ ЕРГОЖАЕВИЧ ЕРГОЖИН

Редакционная коллегия:

У.Ж. Джусипбеков – Первый Заместитель Генерального директора ордена Трудового Красного Знамени Института химических наук имени А.Б. Бектурова, член-корреспондент НАН РК, заместитель главного редактора

Б.Н. Абсадыков – Заместитель Генерального директора ордена Трудового Красного Знамени Института химических наук имени А.Б. Бектурова, член-корреспондент НАН РК, заместитель главного редактора

Ответственный секретарь:

А.Е. Малмакова – Главный ученый секретарь ордена Трудового Красного Знамени Института химических наук имени А.Б. Бектурова, доктор PhD

Члены редколлегии:

А.Р. Хохлов – Вице-президент Российской академии наук (РАН), академик РАН;
М.П. Егоров – Директор Института органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, академик РАН; **В.С. Солдатов** – академик Национальной академии наук Беларуси;
Е.Ф. Панарин – член-корреспондент РАН; **М.Ж. Журинов** – Президент Республиканского общественного объединения «Национальная академия наук Республики Казахстан» (РОО «НАН РК»), академик НАН РК; **И.К. Бейсембетов** – Ректор Казахского национального исследовательского технического университета имени К.И. Сатпаева, академик НАН РК;
К.Д. Пралиев – академик НАН РК; **Д.Х. Халиков** – академик Академии наук Республики Таджикистан; **М.А. Аскарлов** – академик Академии наук Республики Узбекистан;
Э.Б. Зейналов – член-корреспондент Национальной академии наук Азербайджана;
Брахим Елоуди – профессор Университета Де Ла Рошеля (Французская Республика);
В.М. Дембицкий – Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, академик Российской академии естественных наук, доктор химических наук, профессор; **Х. Темель** – Директор Высшей школы естественных и прикладных наук университета Дикле и декан фармацевтического факультета, профессор (Турецкая Республика); **Б.С. Закиров** – Директор Института общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, доктор химических наук, профессор (Республика Узбекистан); **Г.А. Мун** – доктор химических наук, профессор (Республика Казахстан); **К.Б. Ержанов** – доктор химических наук, профессор (Республика Казахстан); **Д.С. Бержанов** – доктор технических наук, профессор (Республика Казахстан); **Б.Т. Утельбаев** – доктор химических наук, профессор (Республика Казахстан); **С.У. Усманов** – доктор технических наук, профессор (Республика Казахстан)

«Химический журнал Казахстана» зарегистрирован Министерством культуры, информации и общественного согласия Республики Казахстан (свидетельство о постановке на учет средств массовой информации № 3995-Ж от 25 июня 2003 г.), Международным центром ISSN в Париже (регистрационный номер ISSN 1813-1107 от 6 августа 2005 г.) и включен в Перечень изданий для публикации основных результатов научной деятельности, рекомендованный Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК (приказ № 532 от 15 марта 2013 г.).

Адрес редакции:

050010 (A26F3Y1), Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106,
Ордена Трудового Красного Знамени Институт химических наук имени А.Б. Бектурова,
Факс: 8-727-291-24-64. E-mail: ics_rk@mail.ru

© АО «Институт химических наук
им. А. Б. Бектурова», 2019

Подписной индекс **75241** в Каталоге газет и журналов АО «Казпочта» или в дополнении к нему.

The Founder and Editor-in-Chief of the Journal
Academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan
EDIL ERGOZHAEVICH ERGOZHIN

Editorial team:

U.Zh. Dzhusipbekov – First Deputy General Director of A.B. Bekturov Institute of chemical sciences awarded by the Order of Red Banner of Labor, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Deputy of Editor-in-Chief

B.N. Absadykov – Deputy General Director of A.B. Bekturov Institute of chemical sciences awarded by the Order of Red Banner of Labor, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Deputy of Editor-in-Chief

Executive Secretary:

A.E. Malmakova – Chief Scientific Secretary of A.B. Bekturov Institute of chemical sciences awarded by the Order of Red Banner of Labor, PhD

Members of the editorial board:

A.R. Khokhlov – Vice-President of the Russian Academy of Sciences (RAS), Academician of RAS; **M.P. Egorov** – Director of Zelinsky Institute of Organic Chemistry of RAS, Academician of RAS; **V.S. Soldatov** – Academician of the National Academy of Sciences of Belarus; **E.F. Panarin** – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences; **M.Zh. Zhurinov** – President of the Republican Public Association «National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan» (RPA «NAS RK»), Academician of NAS RK; **I.K. Beisembetov** – Rector of the Kazakh National Research Technical University after K.I. Satpayev, Academician of NAS RK; **K.D. Praliyev** – Academician of NAS RK; **D.Kh. Khalikov** – Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan; **M.A. Askarov** – Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan; **E.B. Zeynalov** – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Azerbaijan; **Brahim Elouadi** – Professor of University De La Rochelle (French Republic); **V.M. Dembitsky** – Zelinsky Institute of Organic Chemistry of RAS, Academician of the Russian Academy of Natural Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Professor; **H. Temel** – Director of Dicle University Graduate School of Natural and Applied Sciences and Dean of Pharmacy Faculty, Professor (Republic of Turkey); **B.S. Zakirov** – Director of Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Doctor of Chemical Sciences, Professor (Republic of Uzbekistan); **G.A. Mun** – Doctor of Chemical Sciences, Professor (Republic of Kazakhstan); **K.B. Erzhanov** – Doctor of Chemical Sciences, Professor (Republic of Kazakhstan); **D.S. Berzhanov** – Doctor of Technical Sciences, Professor (Republic of Kazakhstan); **B.T. Utelbaev** – Doctor of Chemical Sciences, Professor (Republic of Kazakhstan); **S.U. Usmanov** – Doctor of Technical Sciences, Professor (Republic of Kazakhstan)

«**Chemical Journal of Kazakhstan**» was registered by the Ministry of Culture, Information and Public Consent of the Republic of Kazakhstan (certificate on registration of mass media No. 3995-Ж dated June 25, 2003), ISSN International Center in Paris (registration number ISSN 1813-1107 from 6 August 2005) and included in the List of Publications for publication of the main results of scientific activity, recommended by the Committee for Control in Education and Science of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Order No. 532 of March 15, 2013).

Address of the Editorial board:

050010 (A26F3Y1), Republic of Kazakhstan, Almaty, Sh. Ualikhanov str., 106,
A.B. Bekturov Institute of chemical sciences awarded by the Order of Red Banner of Labor,
Fax: 8-727-291-24-64. E-mail: ics_rk@mail.ru

ЮБИЛЕЙНЫЕ ДАТЫ

К 90-ЛЕТИЮ

АКАДЕМИКА НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

**БУЛАТА АХМЕТОВИЧА
ЖУБАНОВА**



4 февраля 2019 г. исполнилось бы 90 лет со дня рождения академика Национальной академии наук Республики Казахстан, известного ученого-химика с мировым именем, лауреата Государственной премии КазССР в области науки и техники и Государственной премии имени академика Академии наук КазССР и СССР К.И. Сатпаева, заслуженного деятеля науки Республики Казахстан, кавалера орденов Трудового Красного Знамени и Октябрьской Революции, доктора химических наук, профессора Булата Ахметовича Жубанова.

Жизнь и научная деятельность Булата Ахметовича Жубанова – пример высокого служения науке, которое он пронес через годы. Булат Ахметович родился 4 февраля 1929 года в ауле № 9 Темирского района Актюбинской области в семье композитора Ахмета Куановича Жубанова, академика, основоположника казахской советской музыкальной культуры. Окончив в 1947 году среднюю школу № 25 в Алма-Ате, он поступил в Московский химико-технологический институт имени Д.И. Менделеева, после окончания которого в 1952 году был принят в аспирантуру. Под руководством академика АН СССР В.К. Коршака и профессора Г.С. Колесникова в 1955 г. Булат Ахметович защитил диссертацию «Поликонденсация арилдихлор-

фосфинов с 1,2-дихлорэтаном в присутствии хлористого алюминия» на соискание ученой степени кандидата технических наук и начал свою трудовую деятельность в Институте элементоорганических соединений АН СССР. С 1956 г. вся жизнь Булата Ахметовича связана с Институтом химических наук имени А.Б. Бектурова, где он прошел путь от младшего научного сотрудника до заведующего лабораторией синтеза полимеров (1968-2009), директора института (1968-1988), главного научного сотрудника (2009-2014). В 1967 г. Жубанов Б.А. защитил диссертацию «Исследования реакции полиамидирования жирноароматических аминов» на соискание ученой степени доктора химических наук, 1972-1994 г.г. был академиком-секретарем Отделения химико-технологических наук и членом президиума АН КазССР и НАН РК.

Б.А. Жубанов является одним из основоположников развития химии полимеров в Казахстане. За годы работы в данной области науки под его руководством проведены исследования по синтезу новых полиамидов, обладающих уникальными свойствами, и детальному изучению механизма полиамидирования, найдено объяснение целого ряда химических превращений ксилилендиаминов, влияющих на ход полимерообразования. Совместно с сотрудниками получены различные оригинальные полимеры конденсационного типа.

Разработаны способы синтеза новых мономеров на основе имида тримеллитовой кислоты, а также механизм двустадийной поликонденсации тримеллитимида и других имидокарбоновых кислот с диаминами, новые полифункциональные мономеры (дикетодиангидриды) и полимеры на их основе, устойчивые до 500 °С. При исследовании ацилирования полиядерных ароматических соединений открыта новая реакция: ацилирование с дегидридоконденсацией (реакция Жубанова-Мессерле), по отношению к которой реакция ацилирования по Фриделю-Крафтсу является частным случаем, имеющим место при пониженной активности ацилирующего комплекса. На основе этих полимеров созданы высокопрочные композиционные материалы (стеклопластики, теплозащитные покрытия), пресс-изделия, устойчивые к термоокислительной деструкции, радиации, превосходящие промышленные полиимидные материалы. Были также разработаны способы получения высокопрочных теплопроводных металлонаполненных композитов с антифрикционными свойствами, токопроводящих материалов и др.

Особое место в научных исследованиях академика Б.А. Жубанова занимали работы, связанные с разработкой синтеза циклического диангидрида трициклодецентетракарбоновой кислоты, так называемого аддукта бензола, реакцией бензола и малеинового ангидрида под воздействием УФ-облучения. Детальное изучение особенностей и закономерностей процесса фотоциклоконденсации бензола, его алкил-, галоген-, арилзамещенных, фурана с малеиновым ангидридом и его дихлорпроизводными привело к получению более 40 новых мономеров. Было разработано несколько типов реакторов, в которых использовались различные источники УФ-облучения, а также

созданы установки по использованию солнечной энергии для синтеза новых диангидридов.

На основе синтезированных мономеров методом одно- и двухстадийной поликонденсации с различными диаминами в полярных апротонных растворителях амидного типа получены алициклические полиимиды, из которых изготовлены термостойкие волокна, пленки, лаки, краски и эмаль-провода. По инициативе Б.А. Жубанова в лаборатории синтеза полимеров были начаты исследования по высокотемпературному способу синтеза высокомолекулярных растворимых полиимидов – каталитическая реакция полиацилирования диаминов диангидридами алициклических тетракарбоновых кислот и внутримолекулярная циклизация амидокислотных фрагментов, протекающие в одном объеме в протолитических растворителях. В ходе проведения исследований по каталитическому синтезу полиимидов было найдено новое поколение катализаторов, выступающих одновременно в роли красителей. При изучении кинетики фотодеструкции окрашенных полиимидных пленок показано, что созданные новые высокомолекулярные азодопированные алициклические полиимиды стабильны к различным видам радиации.

Совместно с ведущими научными центрами разрабатывались исследования по созданию новых полимерных материалов на основе алициклических полиимидов с уникальными свойствами – нелинейным оптическим отражением, высокой электропроводностью и термоокислительной стабильностью – для применения в электротехнике, микроэлектронике и аэрокосмической промышленности. На основе проведенных исследований роли среды в синтезе полигетероциклов была сформулирована и обоснована новая интерпретация механизма роста поликонденсационных цепей, так называемая, ассоциативная поликонденсация. Б.А. Жубанов возглавлял работы по горению высокомолекулярных соединений, приведшие к разработке огнезащитных вспенивающихся покрытий для использования в различных областях техники и промышленности для защиты деревянных, металлических и резино-технических изделий. За создание огнестойких полимерных материалов Булат Ахметович удостоен звания лауреата Государственной премии КазССР в области науки и техники (1984).

Впервые в Казахстане Б.А. Жубановым были начаты исследования по разработке полимеров с биосовместимыми и терапевтическими функциями. Получен ряд принципиально новых макромолекулярных терапевтических систем с противотуберкулезной, гипотензивной, антимикробной, противоопухолевой, обезболивающей активностью и др. За создание новых биомедицинских полимерных материалов он был удостоен Государственной премии имени академика АН КазССР и СССР К.И. Сатпаева (2000 г.).

В последние годы его научным коллективом с целью развития новых инновационных технологий проводились систематические исследования по созданию новых полимерных материалов с контролируемой функциональной активностью, эти работы в настоящее время развиваются дальше. Результаты фундаментальных и прикладных исследований, проведенных

под руководством Б.А. Жубанова, благодаря их высокому научному уровню, внесли существенный вклад в развитие целого ряда актуальных областей химии полимеров. Они обобщены в 20 монографиях, опубликованы в более чем 1300 научных статьях, доложены на крупных международных съездах, симпозиумах и конференциях. Им получено более 300 авторских свидетельств СССР, патентов, предпатентов и инновационных патентов РК. За вклад в полимерную науку Б.А. Жубанов награжден орденом Трудового Красного Знамени (1976), орденом Октябрьской революции (1986), памятными медалями и наградами.

В своих воспоминаниях Булат Ахметович отмечал, что, «разумеется, без подготовки кадров в области химии ВМС серьезных сдвигов по развитию химии и технологии полимеров нельзя было ожидать». Поэтому, когда Жубанова Б.А., как единственного кандидата технических наук – полимерщика, пригласил декан химического факультета, проработавший в этой должности в течение 27 лет, член-корреспондент АН КазССР, заслуженный деятель науки КазССР Б.А. Беремжанов для организации кафедры химии высокомолекулярных соединений, он согласился, несмотря на свою занятость научной работой в Институте химических наук АН КазССР. Булат Ахметович был первым заведующим кафедрой, затем долгие годы являлся профессором кафедры. Он внес решающий вклад в постановку учебного процесса кафедры, разработку программ лекционных курсов, создание общего и специальных практикумов. В течение многих лет для студентов и аспирантов университета он читал фундаментальный курс «Высокомолекулярные соединения», ряд спецкурсов по химии полимеров, в частности, химию поликонденсационных процессов. Б.А. Жубанов сыграл большую роль в научном становлении кафедры, так как понимал, что успех образовательного процесса в значительной степени определяется уровнем проводимых научных исследований.

Много внимания Булат Ахметович уделял подготовке кадров высшей квалификации в области химии и технологии полимеров. Им заложена большая научная школа полимеров, включающая защитивших под его руководством 19 докторов и 100 кандидатов наук, работающих в ведущих научных центрах и ВУЗах Казахстана и других стран.

Булат Ахметович ушел из жизни 31 мая 2014 г. Светлая память об этом разносторонне одаренном крупном ученом и добром человеке навсегда сохранится в наших сердцах.

*Генеральный директор ордена Трудового
Красного Знамени Института химических наук
имени А.Б. Бектурова, академик Национальной
академии наук Республики Казахстан
Е.Е. Ергожин*

**КРУПНОМУ УЧЕНОМУ В ОБЛАСТИ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ,
ИЗВЕСТНОМУ ГОСУДАРСТВЕННОМУ И ОБЩЕСТВЕННОМУ
ДЕЯТЕЛЮ, ТАЛАНТЛИВОМУ ОРГАНИЗАТОРУ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ,
ДОКТОРУ ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК, ПРОФЕССОРУ
ВЛАДИМИРУ СЕРГЕЕВИЧУ ШКОЛЬНИКУ –
70 ЛЕТ**



Владимир Сергеевич Школьник – выдающийся ученый-физик, имя которого отождествляется со становлением и развитием атомной науки, известный государственный и общественный деятель, один из основателей Национальных научных ядерного, биологического, космического центров и центра по комплексной переработке минеральных ресурсов Республики Казахстан.

Высококвалифицированный, инициативный специалист в области безопасности атомной энергетики, внесший большой вклад в изучение математического моделирования нейтронно-физических и тепло-гидравлических процессов в ядерно-энергетических установках, техники и физики ядерных реакторов.

Владимир Сергеевич Школьник родился 17 февраля 1949 года в городе Серпухово Московской области. По окончании средней школы с октября 1966 г. по июль 1967 г. работал на Серпуховском радиотехническом заводе регулировщиком радиоаппаратуры. С сентября 1967 г. по март 1973 г. – студент Московского инженерно-физического института (МИФИ). После окончания МИФИ был направлен по распределению на Мангышлакский

атомный энергетический комбинат (МАЭК) на должность инженера-физика физико-технологической лаборатории (ФТЛ) реактора БН-350. На МАЭК он работал до мая 1992 года на различных должностях, начиная с инженера до заместителя директора по научной работе. Зарекомендовал себя инициативным специалистом в области математического моделирования, техники и физики ядерных реакторов, творчески подходил к решению научно-технических и производственных задач. Неоднократно как специалист по ядерной энергетике представлял СССР на различных международных семинарах и конференциях во Франции, Англии, США и ФРГ.

С 1973 по 1978 годы работал в группе физики реактора (руководитель группы Халов Евгений Михайлович, выпускник МИФИ) ФТЛ и занимался нейтронно-физическими расчетами и исследованиями активной зоны реактора БН-350, расчетами и разработкой программ перегрузки ядерного топлива (ТВС) активной зоны и бокового крана реактора БН-350, многими другими работами, связанными с эксплуатацией реакторной установки.

В 1981 году Школьник В.С. защитил диссертацию «Развитие системы расчетного обеспечения реактора БН-350 и её использование в эксплуатационной практике» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Выполненный под его руководством и при непосредственном участии комплекс исследований и проведение технических мероприятий по повышению безопасности реактора позволили продлить сроки эксплуатации БН-350 и соответственно продолжить выполнение многочисленных научно-исследовательских работ. В 1991 году защитил докторскую диссертацию на закрытую тему «Развитие математических моделей АЭС с быстрым реактором и их использование для научных исследований и обеспечение безопасности эксплуатации».

Эта проблема разработана им в более чем 140 научно-технических отчетах, статьях, докладах на союзных и международных семинарах и конференциях во Франции, Англии, Германии, Австрии, Италии, США и других странах. Результаты комплексных исследований под названием «Расчетно-экспериментальное обоснование воспроизводства топлива в энергетических реакторах на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем», проводимых под его руководством и непосредственном участии, дважды представлялись на соискание Государственной премии СССР в области науки и техники. Распоряжением Президента Республики Казахстан Н.А. Назарбаева от 25 августа 1992 года Школьник В.С., как редкий специалист высокого уровня в Казахстане, признанный в мировом атомном сообществе, назначается Генеральным директором Агентства по атомной энергии страны.

После распада СССР и организации самостоятельной ассоциации «Ядерное общество Республики Казахстан» в 1993 году В.С. Школьник является ее бессменным президентом. В течение этого времени под руководством Владимира Сергеевича было организовано много мероприятий и встреч с представителями ядерных обществ России, США, Японии, подпи-

саны Соглашения о сотрудничестве, проведены конференции по вопросам нераспространения оружия массового поражения, перспективам развития ядерной энергетики и технологий, мирного использования ядерной энергии, подготовки кадров.

С августа 1994 года Школьник В.С. – министр науки и новых технологий Республики Казахстан. Тогда же при Министерстве была создана Государственная экспертиза научно-технических программ и проектов, финансируемых из государственного бюджета. С 1996 года ею охватываются практически все программы и проекты, принятые к финансированию, в том числе и по фундаментальным исследованиям. Несмотря на сложные экономические условия в стране, снижение финансирования фундаментальной науки, В.С. Школьник проявляет высокий профессионализм. Его неординарные решения в программно-целевом подходе к организации НИОКР и их финансированию способствовали сохранению наиболее ценной части научного потенциала в стране.

Значительные изменения в науке происходят с выходом Указа Президента РК Н.А. Назарбаева «О мерах по совершенствованию системы государственного управления наукой в Республике Казахстан».

В марте 1996 года этим Указом сформировался единый исполнительный орган в составе Правительства – Министерство науки - Академия наук Республики Казахстан, реализующий государственную научно-техническую политику и осуществляющий финансирование научных исследований за счет государственного бюджета. Он был создан на основе объединения Национальной академии наук, Казахской Академии сельскохозяйственных наук, Министерства науки и новых технологий. Министром науки – Президентом НАН РК по согласованию с членами академии и в соответствии с порядком, определенным Указом, был назначен Школьник В.С.

Новый орган сосредоточил внимание на разработке принципиальных вопросов научно-технической политики, приоритетных направлений исследований и регламентации процессов управления наукой. Разработанная Министерством науки - Академией наук «Концепция государственной научно-технической политики Республики Казахстан» была одобрена Правительством в декабре 1996 года. Под руководством В.С. Школьника были разработаны программа и план-график приватизации и реструктуризации объектов государственной собственности в научно-технической сфере, сформирован заказ на научные исследования по общественно-гуманитарным наукам, утверждено положение о порядке формирования и реализации программ инвестиционных работ, финансируемых Министерством науки - Академией наук на возвратной основе. В 1996 году по его инициативе впервые была внедрена практика проведения социально-гуманитарных исследований по государственному заказу Правительства Республики, Администрации Президента РК, министерств и ведомств страны, что за 1997 год увеличило общий объем ассигнований на 8 млн. тенге.

Огромное значение он придавал нормативно-правовому совершенствованию управления научно-технической деятельности как в стране, так и непосредственно в новом крупном и сложном ведомстве.

В 1997 году Министерством науки - Академией наук был подготовлен проект Закона «О науке и государственной научно-технической политике Республики Казахстан», адаптированный к новым политико-экономическим условиям, который Правительство внесло на рассмотрение в Парламент. Большое внимание уделено правовым, нормативным и организационным вопросам Министерства науки - Академии наук, как государственного органа, распределяющего выделенные на науку ассигнования.

В целом основные результаты его работы очевидны:

- мягко и быстро адаптировать систему управления наукой к условиям переходного периода формирования рыночных отношений;

- сократить расстояния от ученого до органа госуправления, что повысило их роль в приеме решений на уровне Президента и Правительства;

- в сжатые сроки объединить научные учреждения в единый организм, бывших под управлением различных организационных структур;

- сократить почти в три раза численность аппарата управления, высвободившиеся средства, а это – около 20% от финансирования НАН – направить на развитие науки;

- снизить число ступеней управления научно-технической сферой, трансформировать функции управляющих органов из командных в координирующие;

- усилить взаимодействие академической, вузовской и отраслевой науки, позволившее уже в первые годы создать около 60 субъектов малого и среднего предпринимательства, где занято более 900 человек.

В 1996 году В.С. Школьником и инициативной группой ученых был создан Междисциплинарный республиканский семинар «Организация и эволюция природных структур». В его работе принимали участие известные ученые России, Нидерландов, Кореи, Испании и других стран. Главный итог обсуждения этого вопроса заключался в создании нового научного направления, связанного с проблемами эволюции открытых систем. Эти проблемы особенно актуальны в настоящее время и эффективно решаются в России, в странах Европы (в Польше, Франции). Например, решение проблемы необратимости в физике позволило связать классическую механику и термодинамику. Отечественными учеными было найдено обобщенное уравнение Ньютона для взаимодействующих систем, а не элементов. Развиваемая физиками теория не противоречит существующей, лишь дополняя ее, снимая ключевые проблемы.

В целях поддержки научно-исследовательских разработок в этом направлении Владимир Сергеевич уделял особое внимание проведению конференций, акцентировавших внимание на ключевых проблемах. Под редакцией В.С. Школьника издаются сборники трудов, сформулировавших идеи

об организации и эволюции природных систем: «Проблемы эволюции открытых систем. Актуальность и перспективы» (1998), «Исследования в области самоорганизации открытых систем и задачи обеспечения устойчивого развития» (1999), «О проблемах эволюции открытых систем» (2002) и др.

С 2004 года в рамках нового направления и в результате работы семинара начал выходить официальный периодический орган – научный журнал «Проблемы эволюции открытых систем», инициатором, основателем, главным редактором которого был В.С. Школьник.

Указ Президента РК «Об объявлении 1997 года Годом общенационального согласия и памяти жертв политических репрессий» имел важное значение в ликвидации белых пятен в изучении наследия деятелей науки и культуры, роль которых в развитии общества не получила исторически объективной оценки.

Учеными-филологами был проведен глубокий, лишенный шаблонных подходов и развенчивающий ряд распространенных заблуждений, анализ жизни и творчества Х. Досмухамедова, А. Байтурсынова, Ж. Аймаутова, Ш. Кудайбердиева и других поэтов и писателей, подготовлены к изданию их произведения. Сложный период истории Казахстана явился важнейшим направлением исследовательской работы Министерства науки - Академии наук. Этой проблеме посвящен ряд трудов историков, философов и других специалистов, рассматривавших тематику репрессированных деятелей Казахстана как комплексную многоаспектную научную задачу.

1998 год был объявлен Президентом страны «Годом народного единства и национальной истории». И здесь следует с благодарностью отметить поддержку МН-АН Правительством республики. Дополнительные ассигнования на мероприятия года для Министерства определялись в 28 млн. тенге.

Среди крупных мероприятий Года следует назвать специальные сессии Общего собрания ученых Министерства науки - Академии наук «Уроки отечественной истории и возрождения казахстанского общества», на которых выступили с докладами Государственный секретарь Республики Казахстан, ведущие ученые России, Кыргызстана, Узбекистана, США, Китая, Японии, Турции, специализирующиеся в области истории Казахстана. Активно изучалось творчество великого ученого и государственного деятеля Центральной Азии Мухаммеда Хайдара Дулати, 500-летие которого было отмечено по линии ЮНЕСКО в 1999 году. Завершение перевода на русский язык бесценной для мировой сокровищницы знаний книги Дулати «Гарих-и-Рашиди» имело важное значение для казахско-узбекских отношений.

Значительна роль В.С.Школьника в проведении юбилейных мероприятий, посвященных 50-летию образования Академии наук (1996 г.) и 100-летию со дня рождения академика Каныша Имантаевича Сатпаева, основателя и первого президента Академии республики, выдающегося геолога, крупного государственного и общественного деятеля проводимого под эгидой ЮНЕСКО. При активном участии В.С. Школьника было принято

специальное Постановление правительства от 14 апреля 1998 года «Об увековечении памяти академика К.И. Сатпаева», утвердившее юбилейную комиссию под председательством Премьер-Министра РК. Заместитель председателя комиссии В.С. Школьник в течение года обеспечивал четкую работу по организации выставки и конференции в штаб-квартире ЮНЕСКО, по изданию десятков работ, выступлений на радио, телевидении, в средних и высших учебных заведениях, всесторонне освещавшей роль и место великого ученого. Особую ценность представляют впервые изданные избранные работы К.И. Сатпаева в 8 томах, где представлен его подвижнический труд в восьми главных направлениях развития промышленности Казахстана. Позже, в 2003 году, авторскому коллективу, в том числе и Школьнику В.С., была присуждена премия им. К.И. Сатпаева.

Большой положительной особенностью руководства наукой этого периода была возможность Министра-президента, как члена Правительства, значительно чаще и напрямую ставить перед руководством страны назревшие научные вопросы, представлять науку Казахстана за рубежом, в составе высоких правительственных делегаций. Это способствовало активному привлечению ученых к разработке и экспертизе целого ряда основополагающих документов, проектов, в том числе и на международном уровне. Достаточно сказать о том, что Министерство науки-Академия наук как государственный орган заключило соглашения о научно-техническом сотрудничестве между правительствами Казахстана, России, Украины, Белоруссии, Грузии, Кыргызстана, Таджикистана, Туркмении, Узбекистана.

Школьник В.С. – участник отечественных и международных научных конференций, симпозиумов, семинаров, где он выступал с докладами о становлении и развитии атомной науки и техники. Он является автором более 300 научных работ и закрытых отчетов, включая 4 монографии, посвященные исследованиям в следующих областях: безопасность ядерной и термоядерной энергетики, физика ядерных реакторов, математическое моделирование нейтронно-физических и тепло-гидравлических процессов в ядерно-энергетических установках, расчетно-экспериментальные исследования физических характеристик ядерных реакторов, проблемы конверсии и нераспространения оружия массового поражения, термоядерной Энергетики будущего.

Среди них – статьи, интервью по вопросам научно-технической политики, инновационно-индустриального развития страны, такие как «Состояние и проблемы развития атомно-энергетического комплекса Республики Казахстан» (1994), «Политика Республики Казахстан в области науки и техники и проблемы конверсии» (1996), «Реализация технической стадии проекта ИТЭР по Казахстану (1996), «Парк информационных технологий – возможность поднять отечественную науку, привлекая внешние инвестиции» (2003) и др.

В.С. Школьник уделяет большое внимание сохранению и подготовке высококвалифицированных специалистов по этой сложной и редкой специальности. При его непосредственном участии и руководстве защищены 1 докторская и 5 кандидатских диссертаций, подготовлено 6 дипломированных специалистов. Образ ученого, его высокий профессиональный уровень, значительную организаторскую роль в науке раскрывают доклады, интервью выступлений, в которых он информирует общественность об организации, направлениях, задачах и достижениях руководимых им учреждений. Его интервью с журналистами («По кругу адаптирования», 1997 г.; «У безъядерного Казахстана больше возможностей для развития», 2002 г.; «Предпочтение власти – ответственным и предприимчивым», 2008 г. и т.д.) представляют собой не только отчет о служебной деятельности, но и рассказ человека, сумевшего преодолеть трудности на пути научно-технического развития республики.

Ученый проводит большую научную, научно-организационную и общественную работу. Особой его заслугой является участие в становлении и развитии Национального Ядерного Центра Республики Казахстан, парков Ядерных и Информационных Технологий. Под руководством ученого успешно проводятся программа конверсии Семипалатинского Ядерного Полигона, научные эксперименты по безопасности реакторов на тепловых и быстрых нейтронах, финансируемые Японией. Получили также развитие новые направления мирного использования атомной энергии и ядерных технологий, таких как создание «Центра ядерной медицины», инновационных проектов «Междисциплинарного центра на базе циклотронного ускорителя ДС-60» в Евразийском Национальном университете им. Л.Н. Гумилева, который уже введен в эксплуатацию, и первой в республике термоядерной установки «Казахстанского такамака КТМ», предназначенной для исследований и испытаний материалов и узлов будущих реакторов термоядерного синтеза.

В 1998 году по инициативе В.Школьника в рамках совместных программ с США по мирному использованию ядерной энергии и нераспространению ядерного оружия был организован научно-технический «Центр безопасности ядерных технологий». Его задачами являлись разработка нормативной документации и экспертиза проектов в области использования атомной энергии и ядерного нераспространения, аналитическая и научно-техническая поддержка безопасности существующих и будущих реакторов и других ядерных установок, расположенных в Казахстане, работ по выводу из эксплуатации объектов атомной энергетики.

Под научно-методическим и организационным руководством В.С. Школьника было налажено широкое международное сотрудничество НЯЦ РК и его институтов с комплексом оборонных предприятий и Национальными лабораториями США, с ведомствами и институтами России, Японии, Франции, ФРГ и других стран, международными организациями: МАГАТЭ и МНТЦ. Были заключены Международные контракты на прове-

дение работ с организациями США и Японии, получены финансовые средства по первым проектам МНТЦ и развернуты работы в области изучения радиоэкологической обстановки Семипалатинского и других ядерных полигонов.

По инициативе и при поддержке Школьника В.С. разработана Республиканская целевая научно-техническая программа «Развитие атомной энергетики в Казахстане» и выполнены крупные научно-технические проекты по демилитаризации Семипалатинского полигона, уничтожению ядерного устройства в штольне 108-к, вопросы нераспространения ядерного оружия и ликвидации последствий ядерных испытаний на территории Казахстана.

В.С. Школьник – президент Ядерного общества Казахстана, член высшего экономического совета при Президенте РК, Совета управляющих Международного научно-технического центра (МНТЦ), группы высших экспертов Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ), контактное лицо в ИНТАС, Почетный президент Федерации конькобежного спорта РК. Он является Представителем Президента РК в Правлении Национального Банка, Агентстве Республики по регулированию и надзору финансового рынка и финансовых организаций Республики Казахстан, главный редактор научно-публицистического журнала «Человек, энергия, атом». Награжден орденами «Парасат» (1998 г.) и "Первого Президента РК Нурсултана Назарбаева" (2005 г.).

Талант В.С. Школьника многогранен: видный политический и общественный деятель, известный ученый-ядерщик, профессионал в области ядерной энергетики и нераспространения ядерного оружия, один из сторонников альтернативных видов энергии и термоядерной энергетики будущего, модератор вступления Казахстана в ВТО.

Это – личность, широко популяризирующая достижения нашей страны зарубежной общественности. Мною вспоминается один эпизод. По инициативе Президента Республики Казахстан Нурсултана Абишевича Назарбаева мы в составе делегации Республики Казахстан, возглавляемой Министром науки и новых технологий РК В.С. Школьником, в 1995 году выезжали для организации и проведения международной научной конференции и выставки «От взаимопонимания – к партнерству. Казахстан' 95» в г. Сан-Диего, США. Я участвовал с докладом о достижениях казахстанской науки и промышленности в нефтегазовой, химической, горно-металлургической сферах, в агропромышленном комплексе. Владимир Сергеевич давал многочисленные интервью о научных и технических достижениях республики.

**Участники научной конференции и выставки
«От взаимопонимания – к партнерству. Казахстан'95»
в США, г.Сан-Диего**



Е.Е. Ергожин, Г.Н. Лепешкин, В.С. Школьник и Ж.Н. Абишев,
г. Сан-Диего, США, 1995 г.



Ж.Н. Абишев, А.Н Клец, В.С. Школьник и Е.Е. Ергожин,
г. Сан-Диего, США, 1995 г.

Данная выставка и научная конференция оставили широкий резонанс в научной и культурной среде Америки, вживую продемонстрировав достижения Казахстана и стала большой коммуникационной площадкой для ученых и деловых кругов двух стран.

Владимир Сергеевич обладает уникальным чувством юмора, обаянием, коммуникабельностью, он – чуткий и отзывчивый человек, который всегда приходит на помощь в трудную минуту. Поговорка «талантливый человек талантлив во всем» органично гармонирует с личностью В.С. Школьника. Он любит петь и играть на гитаре и рояле, катается на горных лыжах, играет в гольф и теннис, обожает своих детей и внуков.

В истории казахстанской и мировой науки имя и труды доктора физико-математических наук, профессора Владимира Сергеевича Школьника занимают особое место. Он – один из авторитетных ученых среди специалистов по атомной энергетике мира, ответственные решения которого способны влиять на перспективы развития общества.

От имени коллектива ордена Трудового Красного Знамени Института химических наук имени А.Б. Бектурова, редакционной коллегии «Химического журнала Казахстана» и от себя лично желаю Вам, уважаемый Владимир Сергеевич, крепкого здоровья, счастья, благополучия и творческого долголетия!

*Генеральный директор
ордена Трудового Красного Знамени
Института химических наук имени
А.Б. Бектурова, Главный редактор
«Химического журнала Казахстана»,
академик НАН РК
Е.Е. Ергожин*

Е. Е. ЕРГОЖИН, Т. К. ЧАЛОВ, Т. В. КОВРИГИНА, К. М. КАЛМУРАТОВА

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

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ДРЕНАЖНЫХ ВОД И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Аннотация. Дан литературный обзор по методам очистки дренажных вод и технологий их утилизации на существующих предприятиях. Показано экологическое значение дренажных вод для окружающей среды, а также социально-экономическое значение работы промышленных предприятий, использующих очищенную дренажную воду.

Ключевые слова: дренажные воды, очистка дренажных вод, сточные воды, утилизация, дренажные системы, сорбция.

Ужесточение требований, предъявляемых к охране окружающей среды, выдвигает в качестве приоритетного направления создание локальных систем переработки разных потоков дренажных вод. Они страдают от загрязнений нефтяными промыслами, предприятиями горнодобывающей промышленности, отходов полей фильтрации, шлаконакопителей и отвалов металлургических заводов, свалок, животноводческих комплексов, канализационных стоков населенных пунктов. Из загрязняющих дренажные воды веществ преобладают: нефтепродукты, фенолы, тяжелые металлы (медь, цинк, свинец, кадмий, никель, ртуть), сульфаты, хлориды, соединения азота.

Авторами [1] выполнен анализ возможности применения существующих в настоящее время промышленных методов очистки воды от соединений азота (аммонийный, нитритный и нитратный азот) для условий очистки дренажных вод горных предприятий.

Применяемые в настоящее время методы очистки сточных вод от соединений азота разделяются на следующие группы:

- физико-химические;
- химические;
- биологические.

Физико-химические методы очистки основаны на удалении из сточных вод соединений азота при проведении процессов адсорбции, ионного обмена, обратного осмоса и электродиализа.

Адсорбция – физико-химический процесс, связанный с переходом ионов и молекул загрязняющих веществ из раствора на поверхность твердого сорбента под действием нескомпенсированных межмолекулярных сил на границе раздела фаз.

Метод ионного обмена основан на обратимой химической реакции обмена ионов между твердым материалом (ионит) и раствором электролита. В качестве ионитов используют синтетические ионообменные смолы или природные материалы.

Электродиализ – процесс сепарации ионов солей, осуществляемый в мембранном аппарате под действием постоянного электрического тока, применяемый для опреснения высокоминерализованных сточных вод.

Химические методы очистки основаны на проведении химических реакций с соединениями азота при введении в сточные воды реагентов, приводящих к образованию малотоксичных веществ. К методам химической очистки, которые могут использоваться для очистки дренажных вод от соединений азота, относятся озонлиз и обработка гипохлоритом натрия или кальция.

Биологическая очистка, являющаяся в настоящее время широко распространенным промышленным методом очистки хозяйственно-бытовых сточных вод, производится при смешении сточных вод с «активным илом» (сообщество различных микроорганизмов).

Сточные и дренажные воды могут быть еще одним источником получения дополнительных водных ресурсов. После фильтрации и сорбции их можно использовать для технического и оборотного водоснабжения предприятий, а также для орошения. Только в водоснабжении современный уровень сточных вод на земном шаре составляет 470 км³/год, и к концу века он может увеличиться в несколько раз [2]. В соответствии с существующей практикой водопользования в реки и водоемы возвращаются почти все коллекторно-дренажные воды. В пустынях и полупустынях, где развито поливное земледелие, сбрасывается огромное количество коллекторно-дренажных вод, отводимых с орошаемых полей. Если общий объем сбросных вод возрастет с 1200 до 3000 км³/год, то количество дренажных вод в пустынной зоне может увеличиться с 170 до 300 км³/год.

Возвратные коллекторно-дренажные воды обычно содержат растворенные соли (3–5 г/л и редко более 10 г/л), органику и взвешенные твердые частицы, небольшие количества ядохимикатов и дефолиантов. Имеется некоторый опыт в нашей стране и за рубежом непосредственного использования слабоминерализованных вод для орошения («Использование минерализованных...», 1973; Нестерова, 1972; Рахимбаев, Ибрагимов, 1978). Но и самые совершенные методы очистки сточных вод не позволяют полностью освободиться от всех веществ, и в водах остается до 20% самых стойких загрязнителей (Львович, 1977). Наиболее эффективно задачи обессоливания минерализованных дренажных вод и очистки сточных решает опреснение.

Для поддержания качества воды на должном уровне необходимо осуществлять водоохранные мероприятия, которые требуют дополнительных капитальных затрат. Очистка сточных и дренажных вод здесь может дать двойную пользу: получение дополнительных водных ресурсов и защиту водной среды от загрязнения.

Утилизация дренажных и сточных вод на водосборе также актуальна для водосборов Башкортостана. С территорий водосборов в водотоки поступают биогенные элементы и химические загрязнения (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- ,

Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ + K⁺, NH₄, NO³⁻, NO²⁻), нефтепродукты и фенолы, в составе минеральных удобрений тяжелые металлы и ядохимикаты [3]. Обустройство водосборов должно позволять частично перехватывать дренажные воды водооборотными оросительными системами и извлекать оставшиеся загрязнения с помощью природоохранных мероприятий и сооружений. Сточные воды, содержащие органические загрязнения, после соответствующей подготовки целесообразно использовать для удобрения почвы, добавляя их в поливную воду специальных оросительных систем.

Исследована [4] эффективность предмембранной очистки дренажных вод свалок твердых бытовых отходов с применением окислителей, адсорбентов, коагулянтов и флокулянтов. Определены оптимальные значения pH процессов коагуляции и концентрации вводимых коагулянтов. Показано, что для очистки дренажных вод наиболее эффективна коагуляция основным сульфатом алюминия. Результаты испытаний опытной установки, включающей узлы коагуляции и обессоливания обратным осмосом дренажной воды свалки твердых бытовых отходов, показали возможность получения пермеата, отвечающего нормам сброса в канализацию.

Рассмотрен [5] способ размещения осадков сточных вод, образованных на очистных сооружениях канализации, на полигонах ТБО, приводящий к ускорению процесса компостирования отходов и уплотнению свалочного тела. Показана возможность использования тела полигона в качестве аэробного и анаэробного фильтра для очистки дренажных вод.

Показано [6] масштабное негативное воздействие загрязненных дренажных вод на гидросферу в районах интенсивной добычи полезных ископаемых. На основе анализа существующих способов очистки сбросных вод рекомендуется метод сорбции с использованием природных сорбентов и отходов производства ряда отраслей промышленности для первичной («грубой») очистки больших объемов дренажных вод шахт и карьеров.

Исследована [7] возможность обезжелезивания дренажной воды свалок твердых бытовых отходов на микрофильтрационных керамических мембранах после реагентной коагуляции или гальванокоагуляции. Показано, что за счет образования модифицирующего слоя из гидроксида железа из дренажной воды практически полностью удаляется железо и снижается содержание других неорганических и органических примесей в определенном интервале pH среды и рабочего давления.

Приведена [8] оценка эффективности применения гомогенных катализаторов в процессах очистки сточных вод Уфимского полигона твердых промышленных и бытовых отходов. Показана высокая эффективность очистки дренажных вод с применением гомогенных катализаторов – железного купороса и хлорида марганца. В роли окислителей использованы кислород и озono-кислородная смесь. В экспериментальной установке в качестве реактора использовался мембранный блок с керамическими мембранами.

Исследованы [9] основные технологические параметры нанофильтрации дренажных вод свалок твердых бытовых отходов. Показано, что этот процесс может рассматриваться как эффективный метод предподготовки указанных сточных вод перед их доочисткой и обессоливанием обратным осмосом, позволяющий снизить содержание органических и минеральных примесей в исходной воде и тем самым уменьшить нагрузку на обратноосмотическую мембрану.

Важным экологическим аспектом работы всех горнодобывающих предприятий, использующих буровзрывную подготовку горной массы с применением промышленных взрывчатых веществ (порэмит, гранэмит, игданит и др.) на основе аммиачной селитры, является неизбежное загрязнение дренажных вод соединениями азота (ион аммония NH_4^+ , ион нитрита NO_2^- и ион нитрата NO_3^+). Эти воды, откачиваемые при осушении месторождений, как правило, сбрасываются в поверхностные водные объекты, приводя к их загрязнению. Выполнение ужесточающихся требований природоохранного законодательства по их охране от загрязнения соединениями азота при сбросе дренажных вод обуславливает необходимость выбора и разработки оптимальной с эколого-экономических позиций технологии их очистки. Для этого необходимо изучение процессов формирования их химического состава по загрязняющим веществам и объема дренажных вод, подлежащих очистке, для горнодобывающих предприятий. В статье [10] рассмотрены процессы формирования химического загрязнения дренажных вод соединениями азота, исследованные в условиях крупного карьера строительной индустрии с целью определения возможных технологий их очистки. Результаты исследований использованы рассматриваемым предприятием при разработке технологии очистки дренажных вод от соединений азота и оптимизации работы очистных сооружений в зависимости от природных и техногенных факторов с учетом конкретных условий предприятия и его инфраструктуры (связь массы выноса соединений азота с сезонностью водопритоков, объемом горной массы, видов применяемых ВВ).

Анализ экспериментальных данных [11], полученных с использованием ЯМР-метода, показывает, что активные центры коллоидной стадии дисперсности, образующиеся в растворах сульфата алюминия под действием магнитного поля после стабилизации анодно-растворенным железом, выполняя роль дополнительных центров коагуляции, оказывают интенсифицирующее действие на процессы очистки дренажных вод полигонов.

Исследованы [12] варианты домембранной очистки дренажной воды полигона депонирования твердых бытовых отходов – окислительных, сорбционных и коагуляционных; наиболее подходящими можно считать последние. При проведении реагентной коагуляции активность коагулянтов может быть расположена в ряд: оксисульфат алюминия > сульфат алюминия > сульфат железа > оксид кальция. По активности электрохимических методов, более выгодной целесообразно считать гальванокоагуляцию,

неоспоримым преимуществом которой является экономичность и простота аппаратного оформления процесса.

В [13] представлены результаты применения сорбента из скорлупы кедровых орехов в процессах извлечения эмульгированных нефтепродуктов. Подобраны параметры (время сорбции и масса адсорбента) для проведения сорбции в статических условиях, при которых степень очистки от нефтепродуктов составляет более 94,0 %. Установлено, что процесс сорбции описывается уравнением Фрейндлиха. Показано, что в динамических условиях сорбции достигается степень извлечения более 96,0%. Полная динамическая сорбционная ёмкость сорбента составляет 0,85 г/г. Приведены данные по эффективности данного сорбента при очистке дренажных вод нефтеперерабатывающего завода, содержащих эмульгированные нефтепродукты.

При анализе результатов научных исследований часто возникают ситуации, когда функция отклика зависит от нескольких факторов. В этих случаях для нахождения параметров моделей используют множественный линейный регрессионный анализ. В статье [14] рассмотрен данный метод анализа, применяемый для системы гидроочистки бензина. Химический состав дренажных вод представлен с помощью множественного регрессионного анализа. С его помощью выявлены компоненты их состава, оказывающие основное влияние на коррозию элементов установки гидроочистки бензина. Для достижения поставленной цели: 1) проведен множественный регрессионный анализ компонентов, присутствующих в дренажных водах; 2) на основании определения наиболее агрессивных компонентов был произведен подбор ингибитора или нейтрализатора, наиболее эффективно подавляющего коррозионные процессы в данных условиях эксплуатации установки гидроочистки бензина. Для уменьшения количества переменных в регрессионной модели использовался их пошаговый отбор. В результате установлено, что дренажные воды нефтеперерабатывающего завода содержат следующие компоненты: Fe, Cl, NH₄, S₂. Анализ аддитивной модели показал, что параметры Cl, NH₄ являются для данной модели незначимыми, то есть не влияют на разрушение металла реактора, где происходят каталитические реакции гидрирования бензина, и выявлено, что агрессивность среды зависит только от показателя pH и содержания серы. Исследуемые дренажные воды имеют щелочной характер. Для их нейтрализации возможно использование солей «слабой» угольной кислоты. Применение данного способа не только более безопасно в техническом и экологическом планах, но и более экономично с точки зрения затрат на нейтрализацию.

Рассмотрена [15] естественная биологическая очистка дренажных вод крупнейшего горного предприятия Урала – ОАО «Ураласбест» – в условиях отработанной горной выработки. Обоснованы параметры отработанной горной выработки для ее использования в качестве базового звена в системе очистки и экологические ограничения, возникающие при таком использовании.

При обосновании технологической схемы системы очистки дренажных вод предприятием учтены и использованы характерные параметры инфраструктуры и геотехнологические особенности, в частности: наличие частично затопленной отработанной горной выработки, состав воды в ней, свободный объем для заполнения, гидрогеологические условия, наличие на территории предприятия водозаборных скважин, геомеханические свойства бортов отработанной горной выработки и др. В качестве базового элемента принятой схемы очистки для разработки проектных решений является использование отработанной горной выработки для предварительной очистки дренажных вод от соединений азота перед их последующей доочисткой на сооружениях биологической очистки. Отработанная горная выработка представляла на начало использования отработанный карьер, частично затопленный за счет поступления атмосферных осадков и подземных вод. Химический состав воды в затопленной части карьера характеризовался отсутствием токсических соединений в концентрациях, превышающих ПДК. Возможность использования выбранной отработанной горной выработки для очистки дренажных вод основывается на использовании естественных микробиологических процессов нитрификации соединений азота (ионов аммония и нитрита) в аэробных условиях в водоемах [16].

Исследован процесс [17] электрофлоктокоагуляционной очистки дренажных вод свалки твердых бытовых отходов больших городов. Показаны непригодность использования для наработки коагулянта железных анодов и перспективность алюминиевых. Для снижения расхода алюминия предложено проводить предварительную кислотную коагуляцию исходной сточной воды.

В работе [18] для предочистки дренажной воды был использован метод электрофлоктокоагуляции, совмещающий в себе электрокоагуляцию и электрофлотацию. В соответствии с этим разделением очищаемой воды на три отдельных потока (пенистую фракцию, донный шлам и собственно очищенную воду) позволяет повысить эффективность очистки воды.

На основании экологических исследований [19] для опреснения коллекторно-дренажных вод при массовой концентрации солей в исходной воде до 6 г/л и в опресненной – не менее 0,6-0,7 г/л можно считать наиболее приемлемым методом электродиализа.

В работе [20] показана эффективность работы мембранного реактора с керамическими мембранами при каталитическом окислении дренажных вод Уфимского полигона промышленных и бытовых отходов, содержащих большое количество нефтепродуктов, фенола и других органических соединений. На базе этой экспериментальной установки спроектирована полупромышленная мембранная установка с расходом сточных вод 1 м³/ч.

В настоящий момент недропользователи активно используют водные объекты в качестве приемника сточных вод. Ежегодно добывающей промышленностью в реки сбрасывается более миллиарда кубических метров шахтной, карьерной и поверхностной воды. При этом сбрасываемая вода не

всегда соответствует нормативам допустимого воздействия. Связано это с тем, что большинство очистных сооружений в настоящий момент времени морально устарели, и не могут обеспечить необходимую степень очистки. При этом их реконструкция или строительство новых очистных сооружений маловероятны из-за значительных капиталовложений. В [21] рассмотрен вопрос снижения стоимости очистки дренажных и поверхностных вод. Результаты материалов можно применять для очистки дренажных и карьерных, а также поверхностных вод на всех промышленных площадках.

Искусственные водоемы имеют важное значение в районах, бедных естественными водоемами и водотоками. Каждая дренажная система может собирать почвенно-грунтовые воды с большой площади (50 га и более) и сводить их в один водоприемник. Сбор и накопление дренажных вод в искусственных водоемах полезно использовать в некоторых хозяйствах для организации местного водоснабжения, рыбоводства, разведения водоплавающей птицы и других целей [22].

Для изучения возможности очистки дренажных вод золошлакоотвалов от ионов марганца были проведены исследования по его сорбционному извлечению. В качестве сорбента использовали активный уголь КАД-йодный. Предварительно были определены характеристики исследуемого образца угля по известным методикам. Крупность основной фракции 1,6-2,5 мм; насыпная плотность 0,537 г/см³; механическая прочность 60%; активность по йоду 55%; активность по метиленовому голубому 11,5 мг/г; суммарная пористость 1,0 см³/г. Известно, что на емкостные характеристики сорбентов по отношению к ионам тяжелых металлов значительное влияние оказывает рН среды [23].

В статье [24] дан анализ применяемых схем для обработки поверхностного стока, представлены результаты изучения степени загрязненности поверхностного (дождевого и талого) и дренажного (инфильтрационного) стока. По результатам многолетних натуральных наблюдений получены зависимости для определения количества и характера поступления дренажного (инфильтрационного) стока в канализационные сети. Описана технологическая схема станции очистки поверхностного стока запроектированная и построенная в подземном исполнении. Представлен надежный способ очистки такого резервуара-аккумулятора, а также устройство обеззараживания с использованием установок УФ-облучения.

Исследованы [25] сорбционные свойства бентонитовых глин Камалинского месторождения (Красноярский край) с целью их возможного использования для очистки сточных вод сульфидсодержащих хвостохранилищ от ионов тяжелых металлов. На примере меди (II) изучено влияние величины рН, отношения сорбат/сорбент и увеличение концентрации сорбата на перераспределение металла из модельного раствора в твердую фазу. На основании данных исследования водных вытяжек из вещества клинкеров Беловского цинкового завода (Кемеровская обл.) и его дренажных стоков установлено, что данный объект служит источником кислотного рудничного

дренажа наиболее неблагоприятного типа (незначительное содержание железа и высокое содержание тяжелых металлов и сульфатной серы). Показано, что эффективные результаты по очистке сточных вод хвостохранилищ Беловского цинкового завода могут быть получены при использовании двухстадийной очистки: сначала с применением кальцита, а далее – взаимодействием с глинистым сорбентом.

К дренажным водам [26] относятся ливневые, талые и поверхностные воды, попадающие непосредственно в выработанное пространство карьера, а также подземные воды, поступающие в подземную дренажную систему или на откосы и дно карьера.

При использовании биохимических методов [27] очистки дренажных вод технологические схемы очистки фильтрата основываются на применении преимущественно методов биохимической деструкции органических веществ в сочетании с физико-химическими процессами – коагуляции-флотации, жидкофазного окисления, фильтрации, ультрафильтрации, адсорбции, обратного осмоса, концентрированного выпаривания в различных комбинациях. Сточные воды, содержащие взвешенные и коллоидные примеси, подвергают механической, коагуляционной или флотационной очистке. В последние годы активно применяются технологии на основе обратного осмоса (мембранные методы). Для очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, магния, кальция используют осадительные, ионообменные или мембранные методы. Наиболее распространенными методами очистки фильтрационных вод являются биохимические – аэробные и анаэробные. Основными преимуществами анаэробной очистки перед аэробной могут быть выделены следующие: – не требуется подача кислорода в обрабатываемую среду; – значительно уменьшаются затраты электроэнергии (немаловажный экономический аспект); – увеличивается минерализация анаэробного осадка при удалении тяжелых металлов, что повышает ценность его как удобрения; – практически не требуется осаждения анаэробного осадка; – устраняются неприятные запахи; – образуется меньшее количество осадка, что облегчает его утилизацию; – снижается количество добавок для питания микрофлоры; – снижаются площади и капитальные затраты на установки за счет уменьшения их размеров; – быстрее погибают патогенные микроорганизмы, особенно в термофильном режиме. Также следует отметить недостатки анаэробной очистки по сравнению с аэробной: – необходимость высоких (более 30°C) температур для достижения эффективной кинетики процесса; – сложность работы в период пуска и необходимость строгого контроля протекания процесса; – меньшая эффективность удаления тяжелых металлов; – необходимость дополнительной обработки для получения требуемой степени очистки. Большинство установок анаэробной очистки работают в интервале температур 34–38°C, что способствует развитию различных видов микроорганизмов. Для роста метаногенных бактерий требуется широкий спектр питательных веществ: углерод, фосфор, азот, сера, кальций, магний, калий и

др. Эффективность очистки обеспечивается регулярным контролем механизма процесса сбраживания и поддержанием основных параметров в установленных пределах. К основным контролируемым параметрам относят потребление жирных кислот, щелочность (3500–5000 мг/дм³) и рН (7–7,5). Также применяется метод аэробной очистки, при котором в качестве аппаратного оформления выступают аэротенки и биореакторы. В результате аэробной очистки происходит снижение БПК в среднем на 20–35 %. При этом может возрасти минерализация, а также содержание хлоридов и сульфатов. Происходит улучшение органолептических свойств сточных вод. Применение аэробных методов для очистки «старых» фильтратов возможно при проведении предварительной физико-химической и химической очистки, так как они имеют высокое солесодержание, наличие хлорорганических соединений и оказывают ингибирующее действие на активный ил. Так как зачастую имеют дело со смешанным фильтратом, то для очистки используют комбинацию аэробной и анаэробной очистки. Также крайне необходима доочистка фильтрата различными методами. В качестве коагулянтов для очистки фильтрата от тяжелых металлов могут использоваться: оксид кальция, сульфат алюминия, сульфат железа. Наиболее эффективным является сульфат алюминия, применение которого позволяет достичь 50%-ной степени очистки по ХПК и 80 %-ного обесцвечивания. Гальванокоагуляция может быть использована в качестве предочистки фильтрационных вод для удаления ВМС, ионов тяжелых металлов, хлоридов. В качестве гальванопор может использоваться металлический скрап (железная или алюминиевая стружка), углеродсодержащие отходы различных производств. За счет разности потенциалов токопроводящих элементов «железная стружка – углеродсодержащий материал» возникает множество гальванопор, влекущих за собой окисление и растворение металла, смещение рН, гидролиз. Образующиеся гидроксиды железа или алюминия (в зависимости от применяемой стружки), способствуют коагуляции, сорбции и осаждению примесей. Применение гальванокоагуляции позволяет достичь снижения ХПК до 75%, цветности до 85%, меди и цинка практически на 100%. К тому же микротоки, образующиеся в поле гальванопор, деструктивно действуют на патогенную микрофлору, обеспечивая глубокое обеззараживание.

Авторы [28] в качестве сорбента используют дробленый вспученный аргиллит с размером частиц 0,5–3,0 мм. Последовательно обрабатывают 6 %-ным раствором серной кислоты и 6 %-ным раствором гидроксида натрия или калия при 60–198 °С. Обработку проводят методом барботирования с последующей промывкой водой. Метод применяется: для промышленной очистки коллекторно-дренажных вод и использования воды на питьевые нужды.

Изобретение [29] относится к технологии очистки дренажных вод полигонов твердых бытовых отходов, содержащих многочисленные компоненты распада органических веществ. Способ включает предварительную электрохимическую обработку дренажных вод от загрязняющих примесей с

переводом не менее 25 мас.% аммонийного азота в нитратную форму. Образующийся при этом активный хлор способствует обеззараживанию обрабатываемых вод. Затем дренажную воду фильтруют и подвергают обратноосмотическому разделению. Пермеат доочищают на сорбенте, часть концентрата до 35 мас.% возвращают в тело полигона, а не менее 65 мас. % концентрата подают в испаритель и накопительную емкость – кристаллизатор, откуда кристаллическую соль отводят на утилизацию. Дренажные воды свалки всегда содержат хлор-ион, поскольку хлориды натрия вносятся в тело полигона твердых бытовых отходов с бытовым мусором и отходами, что подтверждается статическими данными их составов. При незначительной концентрации хлоридов в очищаемой воде даже при оптимальных параметрах электрохимической обработки не будет выделяться требуемое количество активного хлора и не обеспечится качество очистки по ряду показателей. В этом случае требуется дополнительное введение NaCl с корректировкой состава по хлор-иону. При возрастании Cl⁻ - ионов в исходных водах увеличивается солесодержание исходных дренажных вод, что дает дополнительную нагрузку на стадию обратноосмотического обессоливания. Кроме того, при электролизе выделяется избыточное количество активного хлора, не участвующего в реакциях окисления, что требует повышенного расхода дехлорирующего реагента. Экспериментально установлено, что оптимальное содержание хлор-иона для предлагаемой технологии находится в диапазоне концентраций 0,8-4,5 г/л.

Применение после электрохимической обработки двухступенчатой механической фильтрации обеспечивает удаление из дренажных вод основных видов механических примесей с размером частиц более 5 мкм.

В [30] рассматривается возможность локального подхода к размещению дренажа в виде замкнутых водооборотных систем. Необходимыми элементами такой системы являются технологические узлы по очистке и обессоливанию дренажных вод и пруды-накопители дренажного стока. Приводятся данные по объемам и качеству их стока для оросительных систем юга России, формулы для расчета объема воды для разбавления загрязненного и минерализованного стока и необходимого количества сорбента для его кондиционирования.

Исследована [31] эффективность очистки при дренировании шахт, производимой в горнодобывающей промышленности в Менгзи, Юньнань, Китай. Проверено влияние обработанного дренажа на электрохимическое поведение минеральных электродов. Проводили эксперименты с различными дозами полиакриламида (ПАА) и полимерного сульфата трехвалентного железа (СТЖ) при разных значениях pH и предварительную очистку активированным углем (АУ). По сравнению с СТЖ лучшим коагулятором для эффективности удаления является ПАА, при оптимальных условиях удаление Pb²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ и ХПК из раствора составляет 94,8, 79,9, 87,6 и 85% соответственно. При предварительной очистке размер частиц активированного угля и время перемешивания играют важную роль в эффек-

тивности удаления. Каждая концентрация загрязняющих веществ может соответствовать стандарту выбросов загрязняющих веществ для свинцово-цинковой промышленности.

В работе [32] исследованы основные технологические параметры нано-фильтрации дренажных бытовых отходов в селе Велики Дмитровичи и селе Пирогово Киевской области. Было показано, что этот процесс можно считать эффективным методом предварительной обработки рассматриваемых сточных вод до их последующей обработки и опреснения обратным осмосом, что позволяет уменьшить содержание органических и минеральных примесей в исходной воде и тем самым снизить нагрузку на мембраны обратного осмоса.

Авторами [33] приведены качественные и количественные характеристики речных и канализационно-дренажных вод бассейна Аральского моря. Исследован их химический состав в терминах макро- и микрокомпонентов. Установлено, что из-за сброса дренажных вод увеличивается содержание солей и загрязняющих веществ в речных водах. Обоснована целесообразность очистки и повторного использования дренажных вод различного назначения. В работе показана возможность их деминерализации мембранными методами.

Ниже представлены результаты очистки дренажных вод [34] от отвалов твердых бытовых отходов. Изучены процессы дестабилизации и агрегации их примесей методом реагентов, получающих седиментационные характеристики продуктов гидролиза солей железа и органоминеральных комплексов кальция. Разработана технологическая система для их обработки с помощью реагентов и баромембранных методов, которая устраняет вторичное загрязнение окружающей среды отходами процесса очистки.

Формирование огромного количества дренажных вод [35] характерно для орошаемого земледелия в Центрально-Азиатском регионе. При интенсивном освоении новых орошаемых земель они составляли 39-40 км³ от общего поверхностного водного ресурса 110-115 км³. В последние годы наблюдается снижение объема дренажного стока до 32-34 км³ из-за вынужденного сокращения удельного водоснабжения на орошаемый гектар, чрезмерного расширения орошаемых площадей, развития промышленности и других отраслей экономики, использующих воду, а также увеличения населения.

Знания по гидрохимии очень важны для оценки качества воды для эффективного управления водными ресурсами или повторного использования сточных вод. Исходя из этого, оценка качества воды проводилась в районе Агулиница в Пелопоннесе (Западная Греция). Образцы воды для дренажных и оросительных каналов были собраны, обработаны и подвергнуты химическому анализу. Характеристика была проведена с использованием диаграммы Пайпер-трилинейная. Оценка образцов воды с точки зрения коэффициента адсорбции натрия, Na⁺% и остаточного карбоната натрия показала, что 60,0 и 83,3% проб дренажных вод в период до и после

ирригации соответственно химически пригодны для использования в орошении [36].

Повторное использование [37] неиспользуемой фракции («дренажной воды») отработанной ирригационной воды является доказанным, но рискованным вариантом для улучшения управления пресной водой. В настоящем документе представлен обзор различных вариантов повторного использования дренажных вод и рекомендации по его безопасному использованию. Приведены критерии максимальной солености ирригационной воды для предотвращения ухудшения состояния почвы и снижения урожайности культур, максимальной концентрации токсичных веществ и пределов для бактериологического качества воды. Приводятся примеры устойчивого повторного использования дренажных вод в Египте, Индии и США. Показана полезность имитационных моделей для анализа региональных балансов воды и соли.

Исследована [38] эффективность предварительной обработки доочистки мембраной дренажных вод от бытовых мусорных свалок с использованием окислителей, адсорбентов, коагулянтов и флокулянтов. Определены оптимальные значения pH для процессов коагуляции и оптимальные концентрации коагулянта. Обнаружено, что наиболее эффективным коагулятором для этих дренажных вод является сульфат алюминия. Результаты этих экспериментов на экспериментальном объекте, включающем установки для коагуляции и обратного осмоса, обессоливания дренажных вод мусорных отвалов, продемонстрировали возможность получения пермеата, отвечающего требованиям, предъявляемым к сбросу в канализационную систему.

Дренажные системы в Китае в настоящее время трансформируются из комбинированных канализационных систем в отдельные канализационные системы; недавно построенные районы обычно используют последний для очистки сточных и ливневых вод [39]. Загрязненный ливневой сток выгружается непосредственно в реки по трубопроводам, что ухудшает качество воды. В работе модель городской системы ливневых вод была построена с использованием комплексного моделирования уловов Infoworks и подтверждения данными измерений. Проанализирована нагрузка на выходы труб во время ливней. Система штормовых вод преобразована с использованием математических моделей в условиях соблюдения стандартов качества воды в реках и предотвращения ущерба для экологического потенциала воды. Относительные погрешности объемного и пикового стока калибровки модели составляли от -2,33 до +12,06% и от -13,43 до +8,7% соответственно. Исследование показывает, что модель системы ливневых вод может использоваться при анализе сценариев, а ее система может выдерживать наводнения в течение повторяющегося интервала в 10 лет. Кроме того, ливневая канализация может быть непосредственно сброшена в водоемы без превышения пропускной способности водной среды с трансформацией системы ливневых вод.

Рассмотрена [40] возможность использования методов осаждения и сорбции для удаления искусственных радионуклидов из дренажных и грунтовых вод на объектах радиохимического производства. Их химическая обработка (путем умягчения карбоната натрия и осаждения фосфатов) позволяет снизить удельную активность в 15-70 раз. В зависимости от метода химической обработки образуется от 2 до 6 кг м³ сухой слизи с удельной активностью до 1×10⁸ Бк кг⁻¹. Химическая обработка дренажных вод и грунтовых вод позволяет снизить удельную активность растворов до уровня ниже минимальной значимой удельной активности, так что очищенная вода переходит из категории жидких радиоактивных отходов в категорию промышленных отходов, загрязненных искусственными радионуклидами.

Таким образом, рассмотрены материалы по сырьевой базе для очистки дренажных вод, возможности использования дренажных систем, а также применение в различных технологических процессах.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ревво А.В., Студенок А.Г., Студенок Г.А. Оценка методов очистки сточных вод от соединений азота для дренажных вод горных предприятий // Известия Уральского государственного горного университета. – 2013. – № 2(30). – С. 26-30.
- [2] Колодин М. Вода и пустыни. – М.: Мысль, 1981.
- [3] Хафизов А.Р. Обоснование необходимости обустройства водосборов Башкортостана // Природообустройство. – 2008. – № 3. – С. 32-34.
- [4] Гончарук В.В., Балакина М.Н., Кучерук Д.Д., Скубченко В.Ф., Ярошевская Н.В., Муравьев В.Р., Милюкин М.В., Пищай И.Я. Предмембранная обработка дренажных вод свалок твердых бытовых отходов // Химия и технология воды. – 2007. – Т. 29, № 1. – С. 42-54.
- [5] Быков Д.Е., Чергес К.Л., Назаров В.Д., Назаров М.В., Тупицына О.В., Гвоздева Н.В., Зеленцов Д.В. Использование осадков сточных вод в качестве биопрепарата для ускорения компостирования ТБО // Экология и промышленность России. – 2011. – № 2. – С. 16-18.
- [6] Изотов А.А., Ковердяев О.Н., Вершинина О.О. Способы снижения воздействия дренажных вод на окружающую среду в горнодобывающих районах // Горный журнал. – 2006. – № 10. – С. 103-106.
- [7] Балакина Н.Н. Обезжелезивание сточных вод на керамических мембранах // Доп. НАН Украины. – 2012. – № 1. – С. 187-192.
- [8] Хангильдин Р.И., Шарафутдинова Г.М., Мартяшева В.А., Фаттахова А.М., Кирсанова А.Г. Оценка эффективности применения гомогенных катализаторов в процессах очистки сточных вод // Вода: Химия и экология. – 2011. – № 10(40). – С. 20-27.
- [9] Гончарук В.В., Балакина М.Н., Кучерук Д.Д., Скубченко В.Ф. Наночистота в предпочитке дренажных вод свалок твердых бытовых отходов // Химия и технология воды. – 2007. – Т. 29, № 2. – С. 182-194.
- [10] Хохряков А.В., Студенок А.Г., Студенок Г.А. Исследование процессов формирования химического загрязнения дренажных вод соединениями азотана на примере карьера крупного горного предприятия // Известия УГГУ. – 2016. – Вып 4(44). – С 35-37.
- [11] Душкин С.С. Интенсификация реагентных методов очистки воды: Уч. пособие. – К.: Вища школа, 1990. – 168 с.
- [12] Балакина М.М. Эффективность домембранных методов очистки дренажных вод полигонов твердых бытовых отходов // Доп. НАН Украины. – 2011. – № 9. – С. 171-179.
- [13] Пятанова П.А., Адеева Л.Н. Поиск альтернативных источников сорбционных материалов в процессах извлечения эмульгированных нефтепродуктов // Вестник Омского университета. – 2016. – № 1. – С. 44-47.

[14] Насибуллина О.А. Оптимизация химического состава дренажных вод установки гидроочистки бензина методом множественного регрессионного анализа // УГНТУ. – УФА, 2018. – Т. 16, № 4. – С. 135-140.

[15] Студенок Г.А., Хохряков А.В. Исследование естественной биологической очистки дренажных вод горных предприятий // Инновационные технологии в системах водного хозяйства промышленных предприятий и жилищно-коммунального комплекса. – С. 410-417.

[16] Пшеницына А.В., Ларионов М.А. Возможность использования отработанной горной выработки для очистки карьерных вод от соединений азота // Межд. научно-практ. конф. «Уральская горная школа – регионам». – 2017. – С. 628-629.

[17] Гончарук В.В., Багрий В.А., Ремез С.В., Прекрасна Е.П., Баштан С.Ю. Электрофлотокоагуляционная очистка дренажных вод свалки твердых бытовых отходов // Химия и технология воды. – 2012. – Т. 34, № 4. – С. 329-336.

[18] Назарян М.М., Ефимов В.Т. Электрокоагуляторы для очистки промышленных стоков. – Харьков: Вища шк., 1983. – 144 с.

[19] Бейшекеев К.К., Калыбек уулу М. Электродиализ коллекторно-дренажных вод // Известия вузов. – 2014. – № 11. – С. 22-24.

[20] Баландина А.Г., Хангильдин Р.И., Мартяшева В.А., Шундеева Е.В. Аппаратурное оформление процесса очистки трудноокисляемых сточных вод // Башкирский химический журнал. – 2015. – Т. 22, № 2. – С. 101-108.

[21] Свиаренко С. А., Фадеева И. А. Разработка конструкции и компоновочных решений сорбционных фильтров для очистки дренажных и поверхностных вод // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2017. – № s37. – С. 203-207.

[22] Непра А.С. Левченко Э.В. Киденко Н.С. Использование дренажных вод для питания искусственных водоемов и водоснабжения малых объектов // Сб. научных трудов по материалам Межд. научно-практ. конф. – 2018. – С. 90-91.

[23] Фомина Е.Ю., Агеева А.С. Исследование возможности сорбционной очистки дренажных вод золоотвала шелеховского участка НИ ТЭЦ // Вестник ИрГТУ. – 2011. – № 11(58). – С. 178-182.

[24] Иваненко И.И. Исследования качества и количества поверхностного и дренажного стока для строительства очистных сооружений поверхностного стока в пос. Осиновая роща // Вода и экология: проблемы и решения. – 2013. – № 2(54). – С. 46-54.

[25] Гаськова О.Л., Кабанник В.Г. Экспериментальное изучение сорбции тяжелых металлов природными глинами с целью очистки дренажных вод // Химия в интересах устойчивого развития. – 2009. – Т. 17, № 4. – С. 359-369.

[26] Балашова Е.О. Очистка дренажных вод карьера // Студенческий научный журнал. – 2018. – № 8(28).

[27] Душкин С.С., Дегтярь М.В. Очистка дренажных сточных вод // Интернет-конференция ХНУМГ им. О.М. Бекетова «Вода. Экология. Общество». – 2014. – № 1.

[28] Патент № 2062751. Россия. Способ очистки сточных коллекторно-дренажных и подземных вод / Жарков В.В., Жарков Д.В.; опубл. 1996.

[29] Патент № 2003 FG4A. Способ очистки дренажных вод полигонов твердых бытовых отходов / Поворов А.А., Павлова В.Ф., Ерохина Л.В., Начева И.И., Шиненкова Н.А., Коломийцева О.Н.; опубл. 2003.

[30] Кирейчева Л.В., Глазунова И.В. Методика расчета прудов-накопителей дренажного стока для локальных участков орошения // Природообустройство. – 2012. – № 5. – С. 30-34.

[31] Ke Zeng, Wen-qing Qin, Fen Jiao, Ming-fei He, Ling-qiang Kong Treatment of mine drainage generated by lead-zinc concentration plant // Journal of Central South University. – 2014. – Vol. 21, Issue 4. – P. 1453-1460.

[32] Goncharuk V.V., Balakina M.N., Kucheruk D.D., Skubchenko V.F. Nanofiltration in pre-treatment of drainage waters of the dumps for solid domestic wastes // Journal of Water Chemistry and Technology. – 2007. – Vol. 29, Issue 2. – P. 102-109.

[33] Yevzhanov Kh.N. Cleaning and reuse of the sewer-drainage waters // Journal of Water Chemistry and Technology. – 2009. – Vol. 31, Issue 1. – P. 66-69.

[34] Goncharuk V.V., Shkavro Z.N., Badekha V.P., Kucheruk D.D., Sova A.N., Badekha A.V. Treatment of drainage waters of domestic refuse dumps by reagent and baromembrane methods // *Journal of Water Chemistry and Technology*. – 2007. – Vol. 29, Issue 1. – P. 31-37.

[35] Myratgheldy Akmammedov Steady Management of Transboundary Drainage Water // *Water and Food Security in Central Asia*. – P. 197-205.

[36] Dimitris Alexakis, Dimitris Gotsis, Spyros Giakoumakis Assessment of drainage water quality in pre- and post-irrigation seasons for supplemental irrigation use // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2012. – Vol. 184, Issue 8. – P. 5051-5063.

[37] Willardson L.S., Boels D., Smedema L.K. Reuse of drainage water from irrigated areas // *Irrigation and Drainage Systems*. – 1997. – Vol. 11, Issue 3. – P. 215-239.

[38] Goncharuk V.V., Balakina M.N., Kucheruk D.D., Skubchenko V.F., Yaroshevskaya N.V., Muravyev V.R., Milyukin M.V., Pishchay I.Ya. Premembrane treatment of drainage waters from dumps of solid domestic wastes // *Journal of Water Chemistry and Technology*. – 2007. – Vol. 29, Issue 1. – P. 23-30.

[39] Haiqin Peng, Yan Liu, Hongwu Wang, Xuelong Gao, Yi Chen, Luming Ma Urban storm-water forecasting model and drainage optimization based on water environmental capacity // *Environmental Earth Sciences*. – 2016.

[40] Bobrov P.A., Slyunchev O.M., Semenova T.A. Radionuclide removal from radioactively contaminated drainage water and groundwater by precipitation and sorption methods // *Radiochemistry*. – 2015. – Vol. 57, Issue 5. – P.537-541.

REFERENCES

[1] Revvo A.V., Studenok A.G., Studenok G.A. Otsenka metodov ochistki stochnykh vod ot soedineniy azota dlya drenajnykh vod gornykh predpriyatiy // *Izvestiya Uralskogo gosudarstvennogo gornogo universiteta*. 2013. N 2(30). P. 26-30.

[2] Kolodin M. Voda i pustyini. M.: Myisl, 1981.

[3] Hafizov A.R. Obosnovanie neobходимosti obustroystva vodosborov Bashkortostana // *Prirodoobustroystvo*. 2008. N 3. P. 32-34.

[4] Goncharuk V.V., Balakina M.N., Kucheruk D.D., Skubchenko V.F., Yaroshevskaya N.V., Muravev V.R., Milyukin M.V., Pishchay I.Ya. Predmembrannaya obrabotka drenajnykh vod svalok tverdykh byitovykh othodov // *Himiya i tekhnologiya vody*. 2007. Vol. 29, N 1. P. 42-54.

[5] Byikov D.E., Chertes K.L., Nazarov V.D., Nazarov M.V., Tupitsyina O.V., Gvozdeva N.V., Zelentsov D.V. Ispolzovanie osadkov stochnykh vod v kachestve biopreparata dlya uskorennya kompostirovaniya TBO // *Ekologiya i promyshlennost Rossii*. 2011. N 2. P. 16-18.

[6] Izotov A.A., Koverdyayev O.N., Vershinina O.O. Cposobyi snijeniya vozdeystviya drenajnykh vod na okrujayuschuyu sredu v gornodobyivayuschih rayonah // *Gornyy jurnal*. 2006. N 10. P. 103-106.

[7] Balakina N.N. Obezjelezivanie stochnykh vod na keramicheskikh membranah // *Dop. NAN Ukrainyi*. 2012. N 1. P. 187-192.

[8] Hangildin R.I., SHarafutdinova G.M., Martyasheva V.A., Fattahova A.M., Kirsanova A.G. Otsenka effektivnosti primeneniya gomogennykh katalizatorov v protsessah ochistki stochnykh vod // *Voda: Himiya i ekologiya*. 2011. N 10(40). P. 20-27.

[9] Goncharuk V.V., Balakina M.N., Kucheruk D.D., Skubchenko V.F. Nanofiltrovanie v predochistke drenajnykh vod svalok tverdykh byitovykh othodov // *Himiya i tekhnologiya vody*. 2007. Vol. 29, N 2. P. 182-194.

[10] Hohryakov A.V., Studenok A.G., Studenok G.A. Issledovanie protsessov formirovaniya himicheskogo zagryazneniya drenajnykh vod soedineniyami azotana na primere karera krupnogo gornogo predpriyatiya // *Izvestiya UGGU*. 2016. Vyip 4(44). P. 35-37.

[11] Dushkin S.S. Intensifikatsiya reagentnykh metodov ochistki vody: Uch. posobie. K.: Vischa shkola, 1990. 168 p.

[12] Balakina M.M. Effektivnost domembrannykh metodov ochistki drenajnykh vod poligonov tverdykh byitovykh othodov // *Dop. NAN Ukrainyi*. 2011. N 9. P. 171-179.

[13] Pyatanova P.A., Adeeva L.N. Poisk alternativnykh istochnikov sorbtionnykh materialov v protsessah izvlecheniya emulgirovannykh nefteproduktov // Vestnik Omskogo universiteta. 2016. N 1. P. 44-47.

[14] Nasibullina O.A. Optimizatsiya himicheskogo sostava drenajnykh vod ustanovki gidro-ochistki benzina metodom mnojestvennogo regressionnogo analiza // UGNTU. UFA, 2018. Vol. 16, N 4. P. 135-140.

[15] Studenok G.A., Hohryakov A.V. Issledovanie estestvennoy biologicheskoy ochistki drenajnykh vod gornyykh predpriyatiy // Innovatsionnyye tehnologii v sistemah vodnogo hozyaystva promyshlennyykh predpriyatiy i jilishno-kommunalnogo kompleksa. P. 410-417.

[16] Pshenitsyina A.V., Larionov M.A. Vozmozhnost ispolzovaniya otrabotannoy gornoy vyirabotki dlya ochistki karernyykh vod ot soedineniy azota // Mejd. nauchno-prakt. konf. «Uralskaya gornaya shkola – regionam». 2017. P. 628-629.

[17] Goncharuk V.V., Bagriy V.A., Remez S.V., Prekrasna E.P., Bashtan S.Yu. Elektroflotokoagulyatsionnaya ochistka drenajnykh vod svalki tverdykh byitovykh othodov // Himiya i tehnologiya vody. 2012. Vol. 34, N 4. P. 329-336.

[18] Nazaryan M.M., Efimov V.T. Elektrokoagulyatoryi dlya ochistki promyshlennyykh stokov. Harkov: Vischa shk., 1983. 144 p.

[19] Beyshekeev K.K., Kalyibek uulu M. Elektrodializ kollektorno-drenajnykh vod // Izvestiya vuzov. 2014. N 11. P. 22-24. E.V. Apparaturnoe ofor-mlenie protsessa ochistki trudnookislyayemykh stochnykh vod // Bashkirskiy himicheskij jurnal. 2015. Vol. 22, N 2. P. 101-108.

[21] Svinarenko S.A., Fadeeva I.A. Razrabotka konstruksii i komponovochnykh resheniy sorbtionnykh filtrov dlya ochistki drenajnykh i poverhnostnykh vod // Gornyy informatsionno-analiticheskij byulleten. 2017. N s37. P. 203-207.

[22] Nepra A.S. Levchenko E.V. Kidenko N.S. Ispolzovanie drenajnykh vod dlya pitaniya iskusstvennykh vodoemov i vodosnabzheniya malykh obyektov // Sb. nauchnykh trudov po materialam Mejd. nauchno-prakt. konf. 2018. P. 90-91.

[23] Fomina E.Yu., Ageeva A.S. Issledovanie vozmozhnosti sorbtionnoy ochistki drenajnykh vod zolootvala shelehovskogo uchastka NI TETS // Vestnik IrGTU. 2011. N 11(58). P. 178-182.

[24] Ivanenko I.I. Issledovaniya kachestva i kolichestva poverhnostnogo i drenajnogo stoka dlya stroitelstva ochistnykh sooruzheniy poverhnostnogo stoka v pos. Osinovaya roscha // Voda i ekologiya: problemy i resheniya. 2013. N 2(54). P. 46-54.

[25] Gaskova O.L., Kabannik V.G. Eksperimentalnoe izuchenie sorbtitsii tyajelykh metallov prirodnyimi glinami s tselyu ochistki drenajnykh vod // Himiya v interesah ustoychivogo razvitiya. 2009. Vol. 17, N 4. P. 359-369.

[26] Balashova E.O. Ochistka drenajnykh vod karera // Studencheskiy nauchnyy jurnal. 2018. N 8(28).

[27] Dushkin S.S., Degtyar M.V. Ochistka drenajnykh stochnykh vod // Internet-konferentsii HNUMG im.O.M. Beketova «Voda. Ekologiya. Obschestvo». 2014. N 1.

[28] Patent № 2062751. Rossiya. Sposob ochistki stochnykh kollektorno-drenajnykh i podzemnykh vod / Jarkov V.V., Jarkov D.V.; opubl. 1996.

[29] Patent № 2003 FG4A. Sposob ochistki drenajnykh vod poligonov tverdykh byitovykh othodov / Povorov A.A., Pavlova V.F., Erohina L.V., Nacheva I.I., Shinenkova N.A., Kolomiitseva O.N.; opubl. 2003.

[30] Kireycheva L.V., Glazunova I.V. Metodika rascheta prudov-nakopiteley drenajnogo stoka dlya lokalnykh uchastkov orosheniya // Prirodoobustroystvo. 2012. N 5. P. 30-34.

[31] Ke Zeng, Wen-qing Qin, Fen Jiao, Ming-fei He, Ling-qiang Kong Treatment of mine drainage generated by lead-zinc concentration plant // Journal of Central South University. 2014. Vol. 21, Issue 4. P. 1453-1460.

[32] Goncharuk V.V., Balakina M.N., Kucheruk D.D., Skubchenko V.F. Nanofiltration in pretreatment of drainage waters of the dumps for solid domestic wastes // Journal of Water Chemistry and Technology. 2007. Vol. 29, Issue 2. P. 102-109.

[33] Yevzhanov Kh.N. Cleaning and reuse of the sewer-drainage waters // Journal of Water Chemistry and Technology. 2009. Vol. 31, Issue 1. P. 66-69.

[34] Goncharuk V.V., Shkavro Z.N., Badekha V.P., Kucheruk D.D., Sova A.N., Badekha A.V. Treatment of drainage waters of domestic refuse dumps by reagent and baromembrane methods // Journal of Water Chemistry and Technology. 2007. Vol. 29, Issue 1. P. 31-37.

[35] Myratgheldy Akmammedov Steady Management of Transboundary Drainage Water // Water and Food Security in Central Asia. P. 197-205.

[36] Dimitris Alexakis, Dimitris Gotsis, Spyros Giakoumakis Assessment of drainage water quality in pre- and post-irrigation seasons for supplemental irrigation use // Environmental Monitoring and Assessment. 2012. Vol. 184, Issue 8. P. 5051-5063.

[37] Willardson L.S., Boels D., Smedema L.K. Reuse of drainage water from irrigated areas // Irrigation and Drainage Systems. 1997. Vol. 11, Issue 3. P. 215-239.

[38] Goncharuk V.V., Balakina M.N., Kucheruk D.D., Skubchenko V.F., Yaroshevskaya N.V., Muravyev V.R., Milyukin M.V., Pishchay I.Ya. Premembrane treatment of drainage waters from dumps of solid domestic wastes // Journal of Water Chemistry and Technology. 2007. Vol. 29, Issue 1. P. 23-30.

[39] Haiqin Peng, Yan Liu, Hongwu Wang, Xuelong Gao, Yi Chen, Luming Ma Urban stormwater forecasting model and drainage optimization based on water environmental capacity // Environmental Earth Sciences. 2016.

[40] Bobrov P.A., Slyunchev O.M., Semenova T.A. Radionuclide removal from radioactively contaminated drainage water and groundwater by precipitation and sorption methods // Radiochemistry. 2015. Vol. 57, Issue 5. P. 537-541.

Резюме

Е. Е. Ергожин, Т. К. Чалов, Т. В. Ковригина, К. М. Калмуратова

ДРЕНАЖДЫ СУДЫ ТАЗАЛАУ ӘДІСТЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ҚОЛДАНУ

Берілген мақалада қолданыстағы кәсіпорындарда дренажды суларды тазарту әдістері мен оны қайта қалпына келтіру технологиялары жайлы әдеби шолу қарастырылды. Қоршаған орта үшін дренажды сулардың экологиялық маңызы, сондай-ақ тазартылған дренажды суды пайдаланатын өндірістік кәсіпорындардың жұмысына әлеуметтік-экономикалық маңыздылығы көрсетілді.

Түйін сөздер: дренажды сулар, дренажды суларды тазарту, ағынды сулар, қайта қалпына келтіру, дренаждық жүйелер, сорбция.

Summary

E. E. Ergozhin, T. K. Chalov, T. V. Kovrigina, K. M. Kalmuratova.

DRAINAGE WATER TREATMENT METHODS AND THEIR USE

A literature review of drainagewater treatment methods and technologies for their disposal in existing enterprises is presented. The ecological significance of drainage water for the environment is shown, as well as the socio-economic impact on the operation of industrial enterprises using purified drainage water.

Key words: drainage water, drainage water treatment, wastewater, utilization, drainage systems, sorption.

*У. Ж. ДЖУСИПБЕКОВ¹, Г. О. НУРГАЛИЕВА¹,
З. К. БАЯХМЕТОВА¹, Л. Г. АЙЗВЕРТ²*

¹АО «Институт химических наук им. А.Б. Бекгурова», Алматы, Республика Казахстан,

²Филиал «Научно-практический центр санитарно-эпидемиологической экспертизы и мониторинга» РГП на ПХВ «НЦОЗ» МЗ РК, Алматы, Республика Казахстан

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КЛАССА ОПАСНОСТИ ЗАМАЗУЧЕННОГО И НЕЙТРАЛИЗОВАННОГО ГРУНТА

Аннотация. Рассмотрена проблема утилизации нефтесодержащих отходов. Предложена технология переработки нефтесодержащих отходов на полезные продукты с использованием энергоаккумулирующего вещества на основе гуматов. Исследован химический состав и свойства замазученного и нейтрализованного грунта АО «Озенмунайгаз». Установлено, что замазученный грунт относится к веществам 3 класса опасности. Основную опасность в замазученном грунте представляют ацетиленовые фракции. Нейтрализованный грунт стал менее токсичным и по суммарному индексу токсичности отнесен к 4 классу опасности (малоопасные). Выявлено, что снижение токсичности нейтрализованного грунта происходит за счет перевода низкокипящих ацетиленовых фракций нефти в высококипящие. Показано, что содержание макро- и микроэлементов в замазученном и нейтрализованном грунтах незначительно превышает их ПДК в почве или находятся на уровне кларка и особого влияния на формирование токсичности отходов не имеют. Определение радиоактивности замазученного и нейтрализованного грунта показало, что исследованные отходы не относятся к радиоактивным и могут использоваться в хозяйственной деятельности без ограничений. В ходе лабораторных опытов гибель подопытных животных не отмечена.

Ключевые слова: нефть, замазученный грунт, нейтрализованный грунт, энергоаккумулирующее вещество на основе гуматов, токсичность, радиоактивность, класс опасности.

Введение. Загрязнение нефтью оказывает отрицательное воздействие на химические, физические, агрофизические, агрохимические и биологические свойства почв [1, 2]. Механизм самовосстановления экосистемы после нефтяного загрязнения достаточно сложен и занимает много времени (более 10-25 лет). Поэтому разработка способов очистки почвы от загрязнения углеводородами нефти и способов утилизации нефтесодержащих отходов является актуальной. Предложены и применяются механические, физические, химические, биологические методы очистки почв от нефтяных загрязнений [3-5]. Большое значение имеет сорбционные способы переработки нефтесодержащих отходов. Существует большое количество сорбентов природного и синтетического происхождения [6-8]. К перспективным сорбентам относятся гуминовые вещества. Внесение в почву, загрязненную нефтепродуктами гуминовых веществ, позволяет ускорить сорбцию углеводородов и активизацию микробиологических процессов, в результате

происходит ускоренная деструкция нефтепродуктов и очистка почвы и обогащение ее гумусом [9-12]. Например, автором [9] установлено, что при определенном соотношении и концентраций самые различные препараты гуминовых веществ и их композиций ослабляют или полностью предотвращают негативное влияние нефти, нефтепродуктов, индивидуальных алифатических, ароматических и нафтеновых углеводородов на растительные и животные тест-организмы. В работе [10] показано, что наибольший эффект при этом оказывают гуминовые кислоты бурых углей и торфа. Выявлено, что наличие ароматического каркаса обеспечивает способность гуминовых кислот к связыванию органических соединений, поэтому по мере возрастания вклада ароматического каркаса в структуру гуминовых кислот увеличивается их сродство к гидрофобным органическим соединениям. Максимальная ароматичность характерна для гуминовых кислот бурых углей, что определяет их высокую связывающую и детоксицирующую способность по отношению к нефти. В АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» разработана технология переработки нефтесодержащих отходов на полезные продукты с использованием энергоаккумулирующего вещества на основе гуматов [13, 14]. Данная технология внедрена на АО «Озенмунайгаз» (Мангистауская обл.) и используется для утилизации замазученного грунта.

Целью данной работы является исследование состава и свойств замазученного и нейтрализованного грунта АО «Озенмунайгаз», определение индексы токсичности всех компонентов отходов и расчет класса опасности отходов по их токсико-экологическим параметрам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследований. 3 пробы замазученного грунта и 3 пробы нейтрализованного с применением энергоаккумулирующего вещества на основе гуматов. Содержание металлов определяли методами спектрометрии на приборе «АА 240», спектральный диапазон 185-900 нм, погрешность $\pm 0,04$ нм, внешний компьютерный контроль в среде Windows. Для анализа использовался метод разложения пробы смесью азотной, фтористоводородной и хлорной кислот до полного вскрытия навески. «Холостую пробу» готовили параллельно с анализируемыми пробами [15, 16]. Фракционный состав нефтепродуктов, присутствующих в отходах, определяли методом газожидкостной хроматографии гексанового экстракта на масс-селективном детекторе [17-19]. Метод заключается в экстракции нефтепродуктов из пробы гексаном и количественном определении нефтепродуктов на хроматографе «Agilent 6890» и на анализаторе «Флюорат-02». Содержание анализируемого компонента определялось на уровне $(1,5-2,0) \cdot 10^{-3}$ мг/мл. Концентрации определяемых веществ выше диапазона измерения разбавлялись. Содержание оксидов кремния, алюминия, железа, кальция, магния, калия, натрия, хрома и фосфора определяли спектрофотометрическим

методом на приборе «Lambda-35» [20]. Анализируемую пробу переводили в раствор путем разложения, сплавлением или кислотами. Содержание кремния, алюминия, кальция, магния определяли для одной навески после разложения ее сплавлением с карбонатом натрия или со смесью карбонатов натрия и калия. Определение удельной активности и установление основных радионуклидов-излучателей в пробах (тория-232, радия-226 и калия-40) с расчетом удельной эффективной активности ($A_{эфф}$) проводили гамма-спектрометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса «Прогресс БГ». Опыты по определению DL_{50} представленных проб проводили на беспородных белых мышах обоего пола, массой 20-24 г путем введения отходов в желудок в виде их насыщенного водного раствора. В эксперименте участвовали группа животных по 6 голов в каждой группе, которым перорально зондом вводили водные вытяжки из отходов, приготовленные путем настаивания проб в воде в соотношении 1:2 в течение суток. В качестве первоначальной дозы взята 5000 мг/кг, являющаяся границей между классом умеренно и мало опасных веществ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для более объективного представления о содержании нефтепродуктов в отходах были взяты 3 образца замазученного грунта из трех разных точек полигона. Как видно из таблицы 1, общее содержание нефтепродуктов в замазученном грунте значительно отличается в зависимости от места отбора, однако фракционный состав нефтепродуктов во всех образцах довольно стабилен и по количественному содержанию незначительно отличается друг от друга. Во всех образцах превалирует содержание сложных ацетиленовых углеводородов (среднее содержание 70,0% от общей массы нефтепродуктов), содержание смол и парафино-нафтеновой группы углеводородов в 2 раза меньше (27,3%) и менее всего в пробах содержатся битумы (2,6%).

Установлено, что в замазученном грунте (таблица 2) преобладают низкокипящие, жидкие фракции нефтепродуктов, обладающие высокой летучестью и химической активностью. Высококипящие фракции ($C_{21}-C_{23}$) в грунте практически отсутствуют (в незначительном количестве – 9,51-19,01 мг/кг присутствуют только в пробе №2).

Таблица 1 – Общее содержание и групповой состав нефтепродуктов в замазученном грунте

№ образцов	Общее содержание углеводородов, %	Содержание отдельных фракций, % к общему содержанию нефтепродуктов		
		сложные ацетиленовые углеводороды	смола, парафино-нафтеновая группа	битумы
1	8,0	71,0	28,5	0,5
2	69,0	74,0	20,0	6,0
3	5,0	65,0	33,5	1,5

Таблица 2 – Фракционный состав нефтепродуктов в замазученном грунте

Фракции	Содержание в образцах, мг/кг		
	№1	№2	№3
Бензиновые	Не/обн.	Не/обн.	Не/обн.
Керосиновые	То же	То же	То же
Парафины	«	«	«
Нормальные углеводороды фракций:			
C ₁₂	6,27	1,55	7,44
C ₁₃	10,98	2,92	9,80
C ₁₄	15,69	20,94	7,98
C ₁₅	18,82	80,44	89,80
C ₁₆	23,52	69,47	74,51
C ₁₇	31,37	77,42	71,04
C ₁₈	29,80	80,44	88,87
C ₁₉	17,25	53,38	41,97
C ₂₀	29,80	34,37	36,53
C ₂₁	Н/обн.	19,01	Н/обн.
C ₂₂	То же	17,55	То же
C ₂₃	«	9,51	«

Представленные в таблице 3 результаты свидетельствуют, что в нейтрализованном грунте сложные ацетиленовые углеводороды не присутствуют, обнаружены в основном парафино-нафтеновые фракции, смолы, битумы и асфальтены.

Таблица 3 – Фракционный состав нефтепродуктов в нейтрализованном грунте

Фракции	Содержание в образцах, мг/кг		
	№1	№2	№3
Бензиновые	Не/обн.	Не/обн.	Не/обн.
Керосиновые	То же	То же	То же
Парафины	«	«	«
Нормальные углеводороды фракций:			
C ₁₂	0,10	0,07	0,40
C ₁₃	0,24	0,08	0,31
C ₁₄	0,40	0,11	0,89
C ₁₅	0,19	0,15	0,21
C ₁₆	0,28	0,09	0,19
C ₁₇	0,37	0,56	0,45
C ₁₈	90,44	0,72	0,62
C ₁₉	110,31	0,43	0,28
C ₂₀	129,80	134,37	116,53
C ₂₁	118,10	119,01	213,27
C ₂₂	121,20	117,55	210,40
C ₂₃	229,20	229,51	228,26

Результаты спектрального анализа твердого остатка замазученного и нейтрализованного грунта представлены в таблице 4. Установлено, что основными компонентами исследуемых образцов являются оксиды кремния, алюминия, железа, кальция, магния, натрия, фосфора и калия. В образцах такие высокотоксичные элементы, как свинец, цинк, кадмий, кобальт не обнаружены, а медь, никель, марганец находятся в пределах их естественного содержания в почве (кларк).

Отходы исследовали на содержание естественных радионуклидов – тория-232, радия-226 и калия-40. По содержанию удельной активности каждого элемента определяли суммарную эффективную активность отхода (таблица 5). Как видно, эффективная удельная активность исследованных

Таблица 4 – Результаты спектрального анализа твердого остатка образцов

Обнаруженные компоненты	Среднее содержание вещества в образцах, %		
	№1	№2	№3
Замазученный грунт			
SiO ₂	51,67	40,97	49,47
Al ₂ O ₃	4,95	3,60	2,92
Fe ₂ O ₃	15,06	13,66	14,23
CaO	19,26	17,90	17,30
MgO	5,42	4,57	3,97
Na ₂ O	2,53	2,01	1,49
K ₂ O	0,96	7,73	5,33
CrO	0,04	6,32	4,22
P ₂ O ₅	0,109	3,24	1,07
Mn	0,0007	0,0003	0,0005
Cu	0,0017	0,0006	0,0013
Ti	0,0025	0,0022	0,0022
Mo	0,017	0,0008	0,0007
Ni	0,0001	0,0001	0,0001
V	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Нейтрализованный грунт			
SiO ₂	48,08	46,05	49,98
Al ₂ O ₃	5,58	4,49	2,27
Fe ₂ O ₃	17,10	14,97	15,37
CaO	22,65	20,16	22,28
MgO	3,65	2,95	1,99
Na ₂ O	2,12	1,89	1,25
K ₂ O	0,72	6,41	4,90
CrO	0,002	1,02	0,888
P ₂ O ₅	0,08	2,0523	1,010
Mn	0,0003	0,0002	0,0001
Cu	0,0001	0,0001	0,0005
Ti	0,0009	0,0010	0,0001
Mo	0,0007	0,00063	0,0001
Ni	0,00008	0,00007	0,00003
V	<0,0001	<0,0001	<0,0001

Таблица 5 – Результаты измерения удельной и эффективной активности отходов

Наименование пробы	Удельная активность, Бк/кг/л			Эффективная активность, Бк/кг/л
	Th-232	Ra-226	K-40	
Замазученный грунт (проба № 1)	< 3	65 ± 16	< 3	130,0 ± 33,0
Нейтрализованный грунт (проба №2)	< 3	51 ± 13	< 3	239,0 ± 30,0

образцов не превышает уровня натурального фона и норм, установленных санитарными правилами «Санитарно-эпидемиологические требования к обеспечению радиационной безопасности», утвержденный Постановлением Правительства Республики Казахстан №202 от 03.02.2012 г. Исследованные отходы не относятся к радиоактивным и могут использоваться в хозяйственной деятельности без ограничения. На представленные пробы отходов действие документа РД-08-02-25-04 «Руководство по радиэкологически безопасной утилизации отходов нефтегазопромыслов» (РУОН-2004) не распространяется, отходы могут утилизироваться или использоваться в соответствии с действующими в Республике Казахстан нормами по обращению с нерадиоактивными отходами.

Основным критерием токсичности и опасности промышленных отходов в токсикологическом эксперименте является среднесмертельная доза для лабораторных животных (DL_{50}). В ходе эксперимента оценивали общее состояние животных по выраженности клинических симптомов, поведению и гибели животных в течение 7 дней наблюдения. В обоих подопытных группах гибели животных в течение 7 дней наблюдения не отмечалось.

Соединения и элементы, входящие в состав изучаемых отходов, можно условно разбить на макроэлементы (содержание которых в продукте колеблется от нескольких процентов до десятков процентов) и микроэлементы (содержание которых составляет от нескольких сотых (тысячных) или десятых долей процента до одного процента). Токсичность отходов в основном определяется количественным содержанием макроэлементов и теми микроэлементами, содержание которых значительно превышает ПДК этих веществ в почве, поэтому при определении класса опасности основное внимание уделяется этим соединениям.

Критерием вредного воздействия отходов обычно служат санитарно-гигиенические регламенты для каждого отдельно взятого компонента отхода, эколого-токсикологические показатели, а также их физико-химические характеристики. Поиск указанных параметров токсико-экологической безопасности проводится в официально изданных справочниках и другой нормативной документации.

Определение класса опасности отходов основано на статистической модели, учитывающей экспериментальные данные по токсическим свойствам различных веществ, входящих в состав отхода, путем применения вероятностного подхода к количественной оценке его экологической безопасности.

В процессе выполнения настоящих исследований параметры опасности отходов оценивались по апробированным нормативным и методическим документам, позволяющим более полно оценить опасность отходов, имеющих сложный химический состав [21, 22]. В данных нормативных документах при определении класса опасности отходов принимаются во внимание индексы опасности всех его составляющих. При этом индекс опасности каждого компонента оценивается не только по величине ПДК или DL_{50} , но и учитываются другие параметры токсико-экологической безопасности, которых в общей сложности насчитывается 13, и являются приоритетными.

Число параметров, которое может быть включено в систему, может быть любым от 1 до 13 в зависимости от наличия в соответствующей справочной литературе данных по тому или иному параметру для данного компонента. Если отход сложен по составу и отсутствуют данные по параметрам токсико-экологической безопасности для отдельных компонентов, можно (и целесообразно) экспериментальным путем определить отдельные параметры (DL_{50} , LC_{50} и т.д.) и сформировать систему для отхода в целом.

Если информации по приоритетному перечню не найдено, то используют дополнительные показатели: зона острого или хронического действия, трансформация в окружающей среде, биоаккумуляция и т.д., которых в общей сложности насчитывается более 30.

Величину класса опасности отхода определяют по значениям его индекса токсичности (К), руководствуясь данными таблицы интервалов суммарной величины индекса токсичности компонентов отхода для различных классов опасности, приведенной в справочной литературе.

Параметр токсико-экологической безопасности вещества (или составляющая его компонента) - величина (показатель), которая является одним из критериев его безопасности (или опасности) для окружающей среды и человека. Оценка каждого параметра производится в баллах для всех компонентов отхода.

Для лабораторных отходов уровни токсикоэкологической безопасности рассчитывались по всем имеющимся в справочной литературе параметрам токсичности компонентов отходов и определены стандартизованные нормативы их опасности. Результаты расчетов суммарного индекса токсичности изученных образцов отражены в таблицах 6 и 7. Установлено, что основную опасность в замазученном грунте представляют ацетиленовые фракции нефтепродуктов, за счет которых в основном формируется токсичность отхода (K_i ацетиленовой фракции составляет 61,61 из 134,69 ед., приходящихся на весь отход).

Сравнительно низкая растворимость компонентов исследуемых грунтов в воде свидетельствует о невозможности создания в ней высоких концентраций, что предполагает низкую токсичность водных вытяжек из грунтов. Это подтвердилось в токсикологическом эксперименте на лабораторных животных. Введение белым мышам максимально возможных количеств

Таблица 6 – Результаты расчета индексов токсичности замазученного грунта (проба № 1)

Компоненты отхода	Содержание в пробе C_i , мг/кг	Относительный параметр, X_i	Унифицированный параметр, Z_i	Логарифм норматива W_i , (Lg W_i)	Стандартизованный норматив, W_i	Индекс токсичности, K_i
Нефтепродукты всего, из них:	273000	–	–	–	–	–
Ацетиленовые фракции	191000	2,89	3,52	3,52	3100	61,61
Парафино-нафтяные фракции	10000	3,00	3,67	3,67	4650	2,15
Битумы и асфальтены	7200	3,00	3,67	3,67	4650	1,54
SiO ₂	473700	3,50	4,34	4,41	25800	18,36
Al ₂ O ₃	29400	3,30	4,07	4,07	10400	2,82
Fe ₂ O ₃	143100	3,63	4,51	4,68	48000	2,98
CaO	181500	3,33	4,11	4,12	13200	13,75
MgO	46500	3,71	4,61	4,87	74800	0,62
Na ₂ O	20100	3,07	3,79	3,79	6180	3,25
K ₂ O	46700	3,13	3,85	3,85	7100	6,57
CrO	35200	2,67	3,23	3,23	1698	20,73
P ₂ O ₅	14700	3,66	4,55	4,75	56400	0,26
Mn	5	2,60	3,13	3,13	1350	0,003
Cu	12	2,60	3,13	3,13	1292	0,009
Ti	23	2,50	3,00	3,00	1000	0,023
Mo	12	2,50	3,00	3,00	1000	0,012
Ni	1	1,90	2,20	2,20	158	0,006
V	<5	2,50	3,00	3,00	1000	0,005
Суммарный индекс токсичности $K_c = (\sum K_i)$						134,69
Класс опасности						3

Таблица 7 – Результаты расчета индексов токсичности нейтрализованного грунта (проба № 2)

Компоненты отхода	Содержание в пробе C_i , мг/кг	Относительный параметр, X_i	Унифицированный параметр, Z_i	Логарифм норматива W_i , (LgWi)	Стандартизованный норматив, W_i	Индекс токсичности, K_i
Нефтепродукты всего, из них:	75410	–	–	–	–	–
Ацетиленовые фракции	–	–	–	–	–	–
Парафино-нафтеновые фракции	53190	3,00	3,67	3,67	4650	11,43
Смолы, битумы и асфальтены	22220	3,00	3,67	3,67	4650	4,78
SiO ₂	480400	3,50	4,34	4,41	25800	18,62
Al ₂ O ₃	41100	3,30	4,07	4,07	10400	3,95
Fe ₂ O ₃	158100	3,63	4,51	4,68	48000	3,29
CaO	216900	3,33	4,11	4,12	13200	16,43
MgO	28600	3,71	4,61	4,87	74800	0,38
Na ₂ O	17500	3,07	3,79	3,79	6180	2,83
K ₂ O	40100	3,13	3,85	3,85	7100	5,64
CrO	6370	2,67	3,23	3,23	1698	3,75
P ₂ O ₅	14740	3,66	4,55	4,75	56400	0,26
Mn	2	2,60	3,13	3,13	1350	0,001
Cu	2	2,60	3,13	3,13	1292	0,001
Ti	7	2,50	3,00	3,00	1000	0,007
Mo	5	2,50	3,00	3,00	1000	0,005
Ni	0,6	1,90	2,20	2,20	158	0,003
V	<0,1	2,50	3,00	3,00	1000	0,000
Суммарный индекс токсичности $K_c = (\sum K_i)$						71,37
Класс опасности						4

насыщенной водной вытяжки из замазученного и нейтрализованного грунта в нативном виде, показал невозможность достижения смертельных исходов у подопытных животных.

Выводы. Проведенные комплексные исследования показали, что характер содержащихся в отходах нефтепродуктов отличается друг от друга – в замазученном грунте они представлены в виде сложных ацетиленовых углеводородов, а в нейтрализованном грунте выявляются в основном парафино-нафтеновые фракции, смолы, битумы и асфальтены. Показано, что замазученный и нейтрализованный грунт также отличаются по фракционному составу. Установлено, что замазученный грунт относится к веществам 3 класса опасности. Основную опасность в замазученном грунте представляют ацетиленовые фракции нефтепродуктов, за счет которых в основном формируется токсичность отхода. Нейтрализованный грунт стал менее токсичным и по суммарному индексу токсичности отнесен к 4 классу опасности (малоопасные). Снижение токсичности нейтрализованного грунта по сравнению с исходным (замазученным) грунтом произошло за счет перевода низкокипящих ацетиленовых фракций нефти в высококипящие, что подтверждает эффективность предложенной технологии. Токсичность неорганической части замазученного и нейтрализованного грунтов оказалась практически идентичной. Это свидетельствует о том, что обезвреживание грунта происходит за счет преобразования содержащихся в нем нефтепродуктов. Определение радиоактивности замазученного и нейтрализованного грунтов показало, что исследованные отходы не относятся к радиоактивным и могут использоваться в хозяйственной деятельности без ограничений.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Jafarinejad S. Petroleum waste treatment and pollution control. Elsevier Inc., 2016. 378 p.
- [2] Пат. 2210439 Россия. Способ нейтрализации загрязнений почвы нефтью или нефтепродуктами / Москвичева Е.В., Винников А.Л., Моршкин Ю.Г., Белявцева О.Н.; опубл. 20.08.03. – Бюл. № 12. – 2 с.
- [3] Badrul I. Petroleum sludge, its treatment and disposal: a review // Int. J. Chem. Sci. 2015. 13(4). P. 1584-1602.
- [4] Кржиж Л., Резник Д. Технология очистки геологической среды от загрязнения нефтепродуктами // Экология производства. – 2007. – № 10. – С. 54.
- [5] Nocentini M., Pinelli D., Fava F. Bioremediation of soil contaminated by hydrocarbon mixtures: the residual concentration problem // Chemosphere. 2000. N 41. P. 1115-1123.
- [6] Консейсао А.А. Разработка новых сорбентов и адгезионных нефтесборщиков для сбора аварийных разливов углеводородов: Дис. ... докт. техн. наук. – Уфа, 2008. – 240 с.
- [7] Земнухова Л.А., Шкорина Е.Д., Филиппова И.А. Изучение сорбционных свойств шелухи риса и гречихи по отношению к нефтепродуктам // Химия растительного сырья. – 2005. – № 2. – С. 51-54.
- [8] Teas Ch., Kalligeros S., Zanikos F., Stourmas S. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spill clean up // Desalination. 2001. N 140. P. 259-264.
- [9] Дагуров А.В. Влияние гуматов на токсичность углеводородов нефти: Дис. ... канд. биол. наук: 03.00.16. – Иркутск: Науч.-исслед. инс-т биол. при Иркутском гос. ун-те, 2004. – 137 с.

- [10] Иванов А.А., Юдина Н.В., Мальцева Е. В., Матис Е.Я. Исследование биостимулирующих и детоксицирующих свойств гуминовых кислот различного происхождения в условиях нефтезагрязненной почвы // *Химия растительного сырья*. – 2007. – № 1. – С. 99-103.
- [11] Пат. 2486166 Россия. Способ обезвреживания нефтезагрязненных грунтов, способ обезвреживания отработанных буровых шламов / Куми В.В.; опубл. 27.06.13. – Бюл. № 2. – 2 с.
- [12] Колбасов Г.А. Оценка возможности использования промышленных гуматов при биологической рекультивации нефтезагрязненных торфяных почв: Автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.02.13. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2011. – 25 с.
- [13] Джусипбеков У.Ж., Нургалиева Г.О., Куттумбетов М.А., Жумасил Е., Дуйсенбай Д., Сулейменова О.Я. Опыт-промышленные испытания процесса переработки нефтезагрязненного грунта // *Химический журнал Казахстана*. – 2015. – № 3. – С. 234-240.
- [14] Джусипбеков У.Ж., Нургалиева Г.О., Куттумбетов М.А., Жумасил Е. Нейтрализация нефтезагрязненного грунта с применением энергоаккумулирующего вещества на основе гумата // *Мат. Всерос. научно-практ. конф.* – Нижнекамск, 2015. – Т. 1. – С. 88-89.
- [15] ЦВ 5.18.19.01-2005. Методика выполнения измерений содержания элементов в твердых объектах методами спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. – М., 2005. – 23 с.
- [16] ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.36-2002. Методика измерений валового содержания кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии. – М., 2002. – 22 с.
- [17] ПНД Ф 16.1.21-98. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». – М., 1998. – 21 с.
- [18] ПНД Ф 16.1.41-04. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв гравиметрическим методом. – М., 2004. – 12 с.
- [19] ПНД Ф 16.1.38-02. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почвы методом капиллярной газо-жидкостной хроматографии. – М., 2002. – 87 с.
- [20] ПНД Ф 16.1.42-04. Методика выполнения измерений массовой доли металлов и оксидов металлов в порошковых пробах почв методом рентгенофлуоресцентного анализа. – М., 2004. – 21 с.
- [21] ГОСТ 30774-2001. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Паспорт опасности отходов. Основные требования. – Введ. 200-07-01. – Минск: ИПК: Изд-во стандартов, 2002. – 20 с.
- [22] Правила отнесения опасных отходов, образующихся в процессе деятельности физических и юридических лиц, к конкретному классу опасности. – Астана, 2005. – 13 с.

REFERENCES

- [1] Jafarinejad S. *Petroleum waste treatment and pollution control*. Elsevier Inc., 2016. 378 p.
- [2] Pat. 2210439 Rossija. Sposob nejtralizacii zagrijaznenij pochvy nef'tju ili nefteproduktami / Moskvicheva E.V., Vinnikov A.L., Morosh-kin Ju.G., Beljavceva O.N.; opubl. 20.08.03. Bjul. # 12. 2 p.
- [3] Badrul I. Petroleum sludge, its treatment and disposal: a review // *Int. J. Chem. Sci.* 2015. 13(4). P. 1584-1602.
- [4] Krzhizh L., Reznik D. Tehnologija ochistki geologicheskoy sredy ot zagrijaznenija nefteproduktami // *Jekologija proizvodstva*. 2007. N 10. P. 54.
- [5] Nocentini M., Pinelli D., Fava F. Bioremediation of soil contaminated by hydrocarbon mixtures: the residual concentration problem // *Chemosphere*. 2000. – N 41. P. 1115-1123.
- [6] Konsejsao A.A. Razrabotka novyh sorbentov i adgezionnyh neftesborshevikov dlja sbora avarijnyh razlivov uglevodorodov: Dis. ... dokt. tehn. nauk. Ufa, 2008. 240 p.
- [7] Zemnuhova L.A., Shkorina E.D., Filippova I.A. Izuchenie sorbci-onnyh svojstv sheluhi risa i grechihhi po otnosheniju k nefteproduktam // *Himija rastitel'nogo syr'ja*. 2005. N 2. P. 51-54.

[8] Teas Ch., Kalligeros S., Zanikos F., Stourmas S. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spill clean up // Desalination. 2001. N 140. P. 259-264.

[9] Dagurov A.V. Vlijanie gumatov na toksichnost' uglevodorodov nefiti: Dis. ... kand. biol. nauk: 03.00.16. Irkutsk: Nauch.-issled. ins-t biol. pri Irkutskom gos. un-te, 2004. 137 p.

[10] Ivanov A.A., Judina N.V., Mal'ceva E. V., Matis E.Ja. Issledovanie biostimulirujushhih i detoksirujushhih svojstv guminovyh kislot razlichnogo proishozhdenija v uslovijah neftezagrzaznenoj pochvy // Himija rastitel'nogo syr'ja. 2007. N 1. P. 99-103.

[11] Pat. 2486166 Rossiya. Sposob obezvezhivaniya neftezagrzaznennyh gruntov, sposob obezvezhivaniya otrabotannyh burovyyh shlamov / Kumi V.V.; opubl. 27.06.13. Bjul. # 2. 2 p.

[12] Kolbasov G.A. Ocenka vozmozhnosti ispol'zovaniya promyshlennyh gumatov pri biologicheskoj rekultivacii neftezagrzaznennyh torfjanyh pochv: Avtoref. dis. ... kand. biol. nauk: 03.02.13. M.: MGU im. M.V. Lo-monosova, 2011. 25 p.

[13] Dzhusipbekov U.Zh., Nurgalieva G.O., Kuttumbetov M.A., Zhumasil E., Dujsenbaj D., Sulejmenova O.Ja. Opytno-promyshlennyye ispytaniya processa pererabotki neftezagrzaznennogo grunta // Himicheskij zhurnal Kazahstana. 2015. N 3. P. 234-240.

[14] Dzhusipbekov U.Zh., Nurgalieva G.O., Kuttumbetov M.A., Zhumasil E. Nejtralizacija neftezagrzaznennogo grunta s primeneniem jenergoakku-mulirujushhego veshhestva na osnove gumata // Mat. Vseros. nauchno-prakt. konf. Nizhnekamsk, 2015. Vol. 1. P. 88-89.

[15] CV 5.18.19.01-2005. Metodika vypolnenija izmerenij sodержaniya jelementov v tverdyh ob'ektah metodami spektrometrii s induktivno-svjazannoju plazmoj. M., 2005. 23 p.

[16] PND F16.1:2.2:2.3:3.36-2002. Metodika izmerenij valovogo so-derzhaniya kadmija, kobal'ta, marganca, medi, nikelja, svinca, hroma i cin-ka v pochvah, donnyh otlozhenijah, osadkah stochnyh vod i othodah metodom plamennoj atomno-absorbcionnoj spektrometrii. M., 2002. 22 p.

[17] PND F 16.1.21-98. Metodika vypolnenija izmerenij massovoj do-li nefteproduktov v probah fluorimetricheskim metodom na analizatore zhidkosti «Fljuorat-02». M., 1998. 21 p.

[18] PND F 16.1.41-04. Metodika vypolnenija izmerenij massovoj koncentracii nefteproduktov v probah pochv gravimetricheskim metodom. M., 2004. 12 p.

[19] PND F 16.1.38-02. Metodika vypolnenija izmerenij massovoj do-li nefteproduktov v probah pochvy metodom kapilljarnoj gazo-zhidkostnoj hromatografii. M., 2002. 87 p.

[20] PND F 16.1.42-04. Metodika vypolnenija izmerenij massovoj do-li metallov i oksidov metallov v poroshkovyh probah pochv metodom rentgenofluorescentnogo analiza. M., 2004. 21 p.

[21] GOST 30774-2001. Resursoberezenie. Obrashhenie s othodami. Pasport opasnosti othodov. Osnovnye trebovaniya. Vved. 200-07-01. Minsk: IPK: Izd-vo standartov, 2002. 20 p.

[22] Pravila otnesenija opasnyh othodov, obrazujushhihsja v processe dejatel'nosti fizicheskikh i juridicheskikh lic, k konkretnomu klassu opasnosti. Astana, 2005. 13 p.

Резюме

Ө. Ж. Жүсіпбеков, Г. О. Нұрғалиева, З. К. Баяхметова, Л.Г. Айзверт

МУНАЙМЕН ЛАСТАНҒАН ЖӘНЕ БЕЙТАРАПТАЛҒАН ТОПЫРАҚТЫҢ ҚАУІПТІЛІК КЛАСЫН АНЫҚТАУ

Мақалада құрамында мұнай бар қалдықтарды залалсыздандыру мәселесі қаралған. Құрамында мұнай бар қалдықтарды гуматтар негізіндегі энергоакку-мирленген затты қолдану арқылы пайдалы өнімдерге айналдыру технологиясы ұсы-нылды. «Өзенмұнайгаз» АҚ мұнаймен ластанған және бейтарапталған топырағы-ның химиялық құрамы мен қасиеттері зерттелді. Мұнаймен ластанған топырақтың қауіптілігі 3 класс болатын заттарға жататындығы анықталды. Мұнаймен ластанған топырақта негізгі қауіптілікті ацетилендік фракциялар көрсетеді. Бейтарапталған топырақтың улылығы азайып, қауіптіліктің жалпы индексі бойынша 4 класс қауіп-тілікке (аз қауіпті) жатқызылды. Төменгі температурада қайнайтын ацетилендік

фракциялардың жоғары температурады қайнайтынға айналуынан бейтарапталған топырақтың улылығы азаятындығы айқындалды. Мұнаймен ластанған және бейтарапталған топырақтың құрамындағы макро- және микроэлементтердің мөлшері олардың топырақтағы ШПК аз артық немесе кларк деңгейінде және қалдықтардың қауіптілігіне аса көп әсер етпейтіндігі анықталды. Мұнаймен ластанған және бейтарапталған топырақтың радиоактивтілігін анықтау, зерттелген қалдықтардың радиоактивтіге жатпайтындығын және шаруашылықта шектеусіз қолдануға болатындығын көрсетті. Жүргізілген зертханалық тәжірибелер кезінде тәжірибелік жануарлардың қырылуы байқалмады.

Түйін сөздер: мұнай, мұнаймен ластанған топырақ, бейтарапталған топырақ, гуматтар негізіндегі энергоаккумируленген зат, улылық, радиоактивтілік, қауіптілік класы.

Summary

U. Zh. Zhusipbekov, G. O. Nurgalieva, Z. K. Bayakhmetova, L. G. Aizvert

DETERMINATION OF THE HAZARD CLASS OF OIL-CONTAMINATED AND NEUTRALIZED SOIL

In this article was studied recycling problem of oil contented waste. there is a processing technology is proposed for oily waste to useful products by using energy storage substance based on humates. Investigated the chemical composition and properties of polluted and neutralized soils of JSC "Ozenmunaygaz". In the laboratory experiments, the death of experimental animals was not observed. It has been established that the contaminated soil belongs to substances third classes of danger. The main danger in polluted soil is cetylene fractions. Neutralized soil has become less toxic and according to the total toxicity index, it is classified as 4th hazard class (low hazard). It was revealed that the decrease in toxicity of the neutralized soil occurs due to the conversion of low-boiling acetylene into high-boiling oil fractions. It is shown that the content of macronutrients and microelements in oil-oiled and neutralized soil significantly exceeds their MPC in the soil or they are located at the clarke level and have no particular effect on the formation of toxic waste. Determination of the radioactivity of contaminated and neutralized soils showed that the studied wastes are not radioactive and can be used in the household activities without restrictions

Key words: oil, contaminated soil, neutralized soil, energy storage substance based on humates, toxicity, radioactivity, hazard class.

Т. К. ДЖУМАДИЛОВ, Р. Г. КОНДАУРОВ, А. М. ИМАНҒАЗЫ

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

СРАВНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Аннотация. Исследовано сорбционное извлечение ионов редкоземельных металлов (РЗМ) индивидуальными полимерными гидрогелями полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот. Изучены зависимости степени извлечения, степени связывания полимерных цепей и зависимости эффективной динамической обменной емкости по отношению к ионам лантана, церия, неодима, самария полимерными гидрогелями ПАК и ПМАК от времени.

Установлено, что степень сорбции ионов лантана, церия, неодима, самария индивидуальным гидрогелем ПАК достигла максимальных значений (67.71, 63.33, 61.60, 66.28% соответственно) по истечении 48 ч взаимодействия.

Степень сорбции индивидуальным гидрогелем ПМАК ионов лантана, церия, неодима, самария достигла максимальных значений (66.28, 60.33, 57.90, 64.79%, соответственно) по истечении 48 ч взаимодействия.

Исследуемые гидрогели ПАК и ПМАК показали наибольшую сорбционную способность в отношении иона лантана (67.71 и 66.28%, соответственно).

Также показано, что, несмотря на то, что полимерные гидрогели являются слабыми электролитами, данные макромолекулы вступают во взаимодействие с присутствующими ионами в растворах. Сорбция данных ионов происходит путем их присоединения к противоположно заряженному карбоксилат аниону.

Ключевые слова: гидрогели, полиакриловая кислота, полиметакриловая кислота, сорбция, ионы, редкоземельные металлы.

В последние годы во всем мире возрос спрос на редкоземельные металлы (РЗМ). В первую очередь это обусловлено их постоянно усиливающейся ролью в ведущих отраслях производства, от которых зависят экономическая и оборонная безопасность любого государства. В частности, как показывает зарубежный опыт, применение высококачественных низколегированных ниобиевых и других редкоземельных сталей дает наибольший эффект в транспортном машиностроении, газонефтедобывающих отраслях и связанных с ними трубопроводных системах, при строительстве крупных инженерных сооружений, объектов ядерной энергетики и других важнейших отраслях промышленности. Каждая тонна ниобия, введенного в малоуглеродистые стали для изделий транспортного машиностроения и строительства, позволит сэкономить 200-300 т стали и снизить вес конструкции на 30-40 %. При этом срок службы соответствующей продукции увеличивается в 1,5-2 раза. Основное потребление редкоземельной продукции связано с ее применением в оборонной, аэрокосмической и атомной отраслях [1].

В Республике Казахстан производство РЗМ осуществляется на специализированных предприятиях, также РЗМ выпускаются в качестве сопутствующей продукции на предприятиях цветной металлургии. Однако на сегодняшний день ситуация с производством РЗМ и их соединений в Казахстане характеризуется как нестабильная, далеко не соответствующая его потенциалу. На многих заводах сократилось, а на некоторых предприятиях даже приостановилось производство этих металлов.

Между тем с учетом современных и перспективных требований развития науки и техники в мире спрос на редкоземельную продукцию повышается ежедневно, причем высокорентабельным является производство чистых РЗМ и их соединений. Развитые страны, которые обладают высокими технологиями рафинирования металлов технической чистоты, получают из них изделия для электронной, радиотехнической, электротехнической и других наукоемких отраслей промышленности, применяемых в космической авиационной, приборостроительной технике [2].

Как известно, в растворах солей существует электрохимическое равновесие. Любое вмешательство в раствор ведет к изменению этого баланса. Полимерные гидрогели являются слабыми электролитами. Однако, несмотря на это, макромолекулы вступают во взаимодействие с присутствующими ионами металлов в растворах. Поликислоты склонны к диссоциации карбоксильных групп, сорбции ионов редкоземельных металлов (РЗМ) путем их присоединения к противоположно заряженным карбоксилат-анионам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование. Для измерения удельной электропроводности был использован кондуктометр МАРК 603 (Россия), рН растворов определяли на рН-метре Metrohm 827 рН-Lab (Швейцария). Массу набухших образцов гидрогелей для последующего расчета степени набухания (α) определяли взвешиванием на электронных аналитических весах SHIMADZUAY220 (Япония). Определение оптической плотности растворов нитратов лантана, церия, неодима и самария для последующего расчета концентрации ионов лантана и ионов церия проводили на спектрофотометре Jenway-6305 (СК) и на атомно-эмиссионном спектрометре ARCOS Simultaneous ICP Spectrometer (ICP-AES) (Германия).

Эксперимент. Эксперименты были проведены при комнатной температуре. Изучение электрохимических, объемно-гравиметрических и сорбционных свойств индивидуальных полимерных гидрогелей проводилось следующим образом:

- 1) Расчетное количество каждого гидрогеля (полиакриловой кислоты, полиметакриловой кислоты) в сухом виде помещалось в стеклянный стакан.
- 2) На протяжении 2 сут проводились измерения электрохимических свойств (удельная электропроводность, рН) водных растворов и массы

образцов полимерных образцов гидрогелей. Измерение электропроводности и рН было проведено в отсутствие гидрогелей в водной среде. Степень набухания была рассчитана по формуле:

$$\alpha = \frac{m_2 - m_1}{m_1}, \quad (1)$$

где m_1 – вес сухого гидрогеля, m_2 – вес набухшего гидрогеля.

3) Сорбция ионов лантана, церия, неодима, самария индивидуальными гидрогелями ПАК и ПМАК проводилась в течение 2 сут из соответствующих растворов нитратов (концентрация 0,005 моль/л). В течение этого времени отбирались аликвоты. Последующее фотометрическое определение проводилось путем применения органического комплексообразующего реагента Арсеназо III.

Методика определения ионов редкоземельных металлов. Методика определения ионов лантана, церия, неодима, самария в растворе основана на образовании окрашенного комплексного соединения органического аналитического реагента арсеназо III с ионами редкоземельных металлов [3].

Степень извлечения (сорбции) была рассчитана по формуле:

$$\eta = \frac{C_{нач} - C_{ост}}{C_{нач}} * 100\%, \quad (2)$$

где $C_{нач}$ – начальная концентрация металла в растворе, г/л; $C_{ост}$ – остаточная концентрация металла в растворе, г/л.

Суммарная степень связывания межузловых звеньев полимерной цепи определялась путем расчета по следующей формуле:

$$\theta = \frac{v_{сорб}}{v} * 100\%, \quad (3)$$

где $v_{сорб}$ – количество сорбированного металла, моль; v – количество навески полимера (если в растворе присутствуют 2 гидрогеля, то считается как сумма количества каждого из них), моль.

Эффективная динамическая сорбционная емкость была рассчитана по формуле:

$$Q = \frac{v_{сорб}}{m_{сорбента}}, \quad (4)$$

где $v_{сорб}$ – количество сорбированного металла, моль; $m_{сорбента}$ – масса сорбента (если в растворе присутствуют 2 гидрогеля, то считается как сумма массы каждого из них), г.

Изучение сорбционных свойств индивидуального гидрогеля ПАК. На рисунке 1 представлена зависимость степеней извлечения ионов лантана, церия, неодима и самария гидрогелем ПАК от времени. Как видно из рисунка 1, со временем происходит увеличение степени извлечения данных

ионов редкоземельных металлов гидрогелем полиакриловой кислоты. Основное количество ионов РЗМ (41,43; 39,00; 37,80; 40,55% соответственно для La, Ce, Nd, Sm) сорбируется полимерным гидрогелем полиакриловой кислоты на протяжении 6 ч взаимодействия полимера с растворами солей. Как видно из полученных результатов, по истечении этого времени степень извлечения ионов лантана увеличивается не столь интенсивно. Причиной этого является то, что диссоциация карбоксильных групп со временем уменьшается. Дальнейшее взаимодействие гПАК с нитратами РЗМ приводит к тому, что степень сорбции достигает максимальных значений (67,71; 63,33; 61,60; 66,28% соответственно для La, Ce, Nd, Sm) по истечении 48 ч взаимодействия [4].

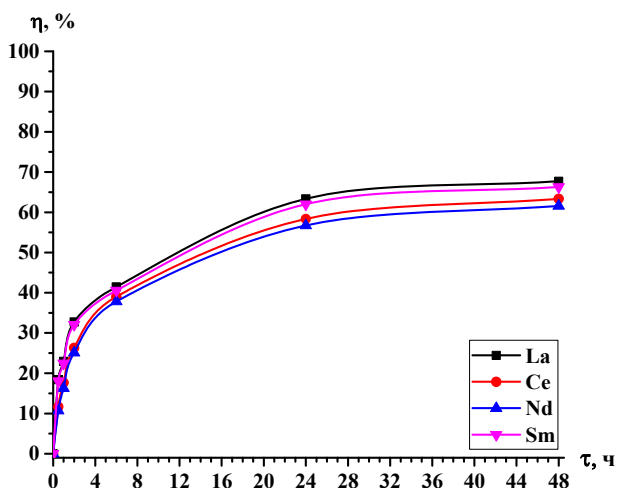


Рисунок 1 – Зависимость степеней извлечения ионов лантана, церия, неодима, самария гидрогеля ПАК от времени

На рисунке 2 представлена зависимость степени связывания полимерной цепи (по отношению к ионам лантана, церия, неодима, самария) гидрогеля ПАК от времени.

Из рисунка 2 видно, что наиболее интенсивно связывание вышеуказанных РЗМ гидрогелем ПАК происходит в течение 6 ч, по истечении этого времени степень связывания достигает 34,49, 32,34, 30,37, 33,40% по отношению к ионам La, Ce, Nd, Sm, соответственно. Последующее взаимодействие полимера с раствором соли приводит к дальнейшему росту степени связывания. После этого времени увеличение степени связывания происходит очень слабо, конечные значения степени связывания полимерной цепи (56,49, 52,53, 50,15, 53,50% по отношению к ионам La, Ce, Nd, Sm) достигаются через 48 ч.

На рисунке 3 представлена зависимость эффективной динамической обменной емкости (по отношению к ионам лантана, церия, неодима, самария)

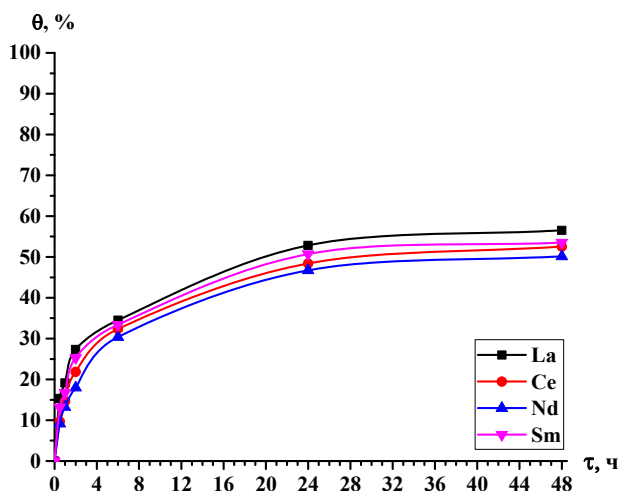


Рисунок 2 – Зависимость степени связывания полимерной цепи (по отношению к ионам лантана, церия, неодима, самария) гидрогеля ПАК от времени

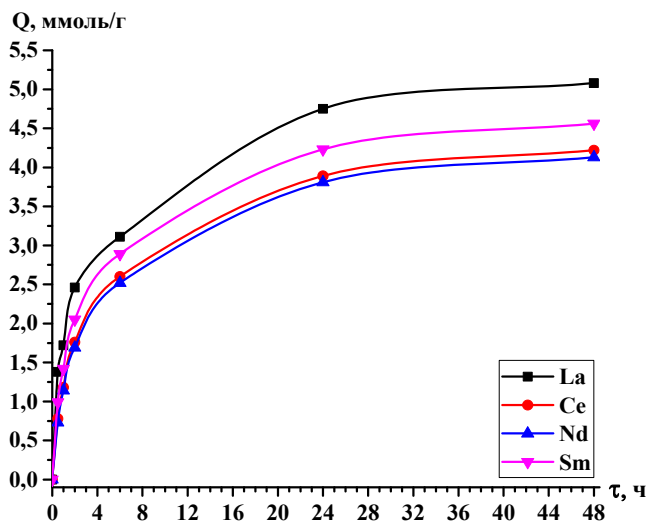


Рисунок 3 – Зависимость эффективной динамической обменной ёмкости (по отношению к ионам лантана, церия, неодима, самария) гидрогеля ПАК от времени

гидрогеля ПАК от времени. Со временем данный параметр возрастает. Конечные значения (5.08; 4.22; 4.13; 4.56 ммоль/г по отношению к ионам La, Ce, Nd, Sm) достигаются при 48 ч взаимодействия полимера с растворами солей.

Изучение электрохимических свойств гидрогеля ПАК. На рисунке 4 представлена зависимость изменения удельной электропроводности водного раствора и раствора нитрата лантана в присутствии гидрогеля ПАК кислоты

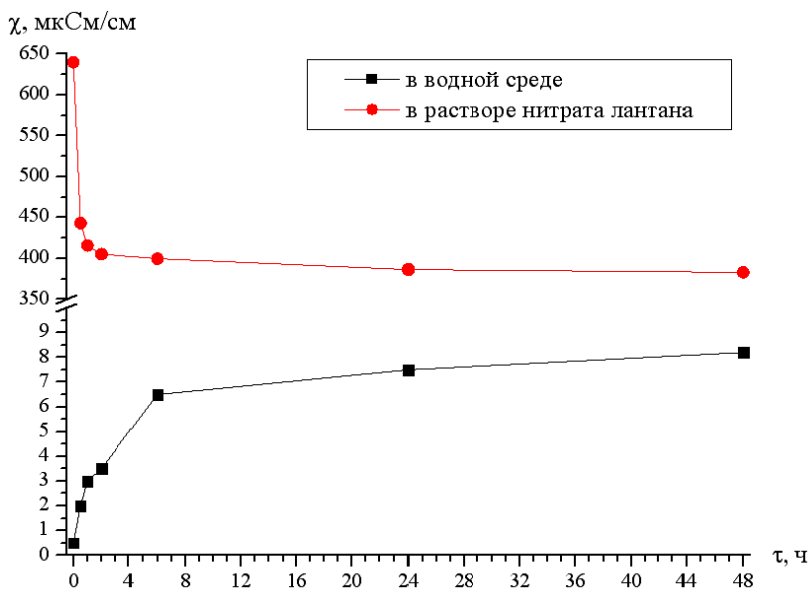


Рисунок 4 – Зависимость удельной электропроводности водной среды и раствора нитрата лантана в присутствии гидрогеля ПАК от времени

во времени. Электропроводность воды возрастает со временем, причем резкий рост происходит в течение 6 ч с начала взаимодействия гПАК с водой.

Резкое увеличение электропроводности указывает на то, что в начальный момент времени карбоксилат анионы в растворе отсутствуют, однако с течением времени их становится больше, при этом степень диссоциации карбоксильных групп приближается к пределу диссоциации. Учитывая небольшой рост удельной электропроводности в промежутке времени от 24 до 48 ч, можно сделать вывод, что по прошествии 48 ч в водном растворе устанавливается электрохимическое равновесие.

Как видно из рисунка 4, электропроводность нитрата лантана уменьшается со временем в присутствии гПАК. По мере диссоциации карбоксильных групп гПАК сорбирует ионы лантана из раствора. В результате этого происходит снижение значений электропроводности. Резкое падение происходит в течение 30 мин, после этого продолжается дальнейшее снижение электропроводности. Минимальные значения электропроводности раствора соли наблюдаются после 48 ч.

Изучение сорбционных свойств гидрогеля ПМАК. На рисунке 5 представлена зависимость степени извлечения ионов лантана гидрогелем ПМАК от времени.

Как видно из рисунка 5, большая часть ионов данных РЗМ (около 40%) извлекается гидрогелем ПМАК по истечении 6 ч. Дальнейшее увеличение (после 24 ч) степени извлечения происходит менее интенсивно, что указы-

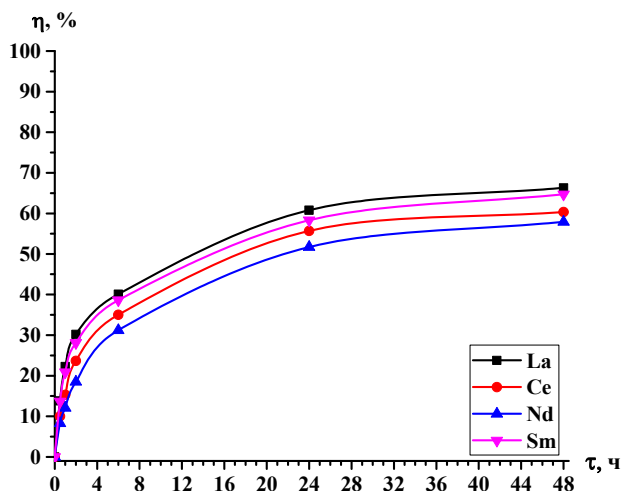


Рисунок 5 – Зависимость степеней извлечения ионов лантана, церия, неодима, самария гидрогеля ПМАК от времени

вает на приближение системы к состоянию равновесия. Максимальное извлечение РЗМ происходит при 48 ч взаимодействия полимера с растворами солей, степень извлечения ионов лантана, церия, неодима, самария равна 66.28, 60.33, 57.90, 64.79%, соответственно.

На рисунке 6 приведена зависимость степени связывания полимерной цепи (по отношению к ионам лантана, церия, неодима, самария) гидрогеля ПМАК от времени.

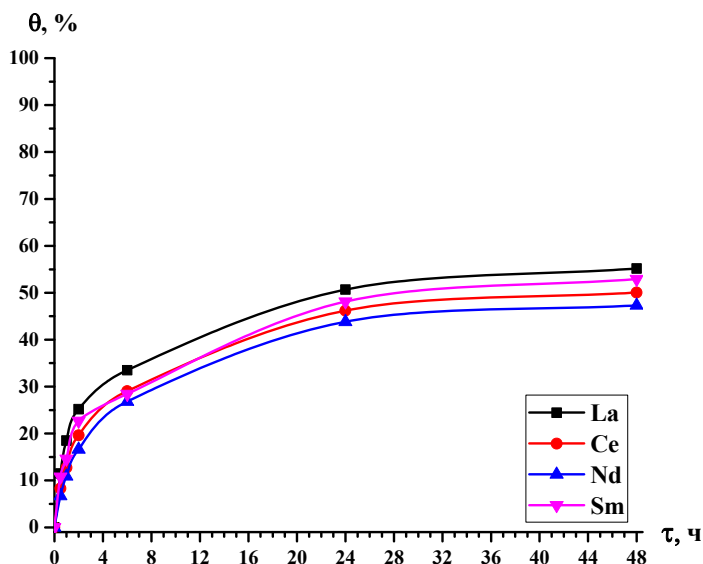


Рисунок 6 – Зависимость степени связывания полимерной цепи (по отношению к ионам лантана, церия, неодима, самария) гидрогеля ПМАК от времени

Наиболее интенсивно связывание вышеуказанных РЗМ гидрогелем ПМАК происходит в течение 6 ч после начала контакта макромолекулы с соответствующими растворами редкоземельных солей, по истечении этого времени степень связывания полимерной цепи достигает 33.50, 29.03, 26.80, 28.40%, соответственно. Далее наблюдается увеличение степени связывания, через 24 ч связывается 50,67% лантана, 46.18% церия, 43.80% неодима, 48.10% самария. В дальнейшем увеличение связывания происходит очень слабо, конечные значения степени связывания полимерной цепи (55.17, 50.05, 47.30, 52.90% соответственно для ионов лантана, церия, неодима и самария) гидрогеля ПМАК достигаются через 48 ч после начала взаимодействия полимера с солями редкоземельных металлов.

Зависимость эффективной динамической обменной емкости (по отношению к ионам лантана, церия, неодима, самария) гидрогеля ПМАК от времени представлена на рисунке 7. Происходит рост параметра со временем, причем наиболее интенсивное возрастание наблюдается в течение 6 ч. Максимальные значения обменной емкости (4.97; 4.02; 3.86; 4.41 ммоль/г по отношению к ионам лантана, церия, неодима, самария) достигаются при 48 ч взаимодействия.

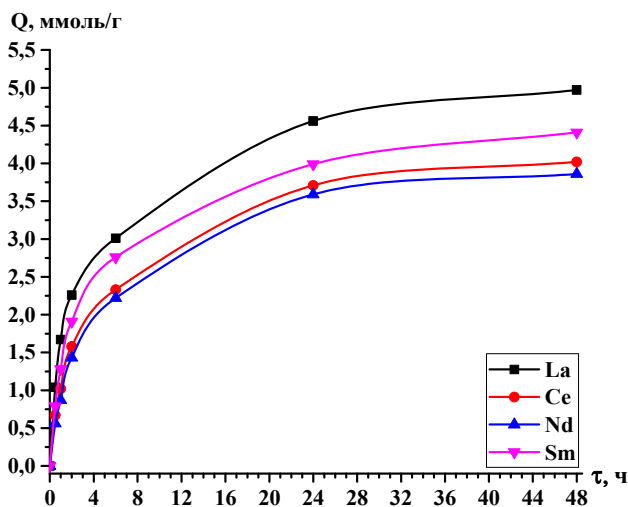


Рисунок 7 – Зависимость эффективной динамической обменной емкости (по отношению к ионам лантана, церия, неодима, самария) гидрогеля ПМАК от времени

Изучение электрохимических свойств гидрогеля ПМАК. На рисунке 8 представлена зависимость удельной электропроводности водной среды и раствора нитрата лантана от времени в присутствии гидрогеля ПМАК. Сильное возрастание происходит в первые 6 ч взаимодействия гПМАК с водой. Этому способствует диссоциация функциональных групп на межзловых звеньях макромолекулы. В результате чего в раствор выделяются ионы водорода, в то время также образуются карбоксилат анионы. Дальней-

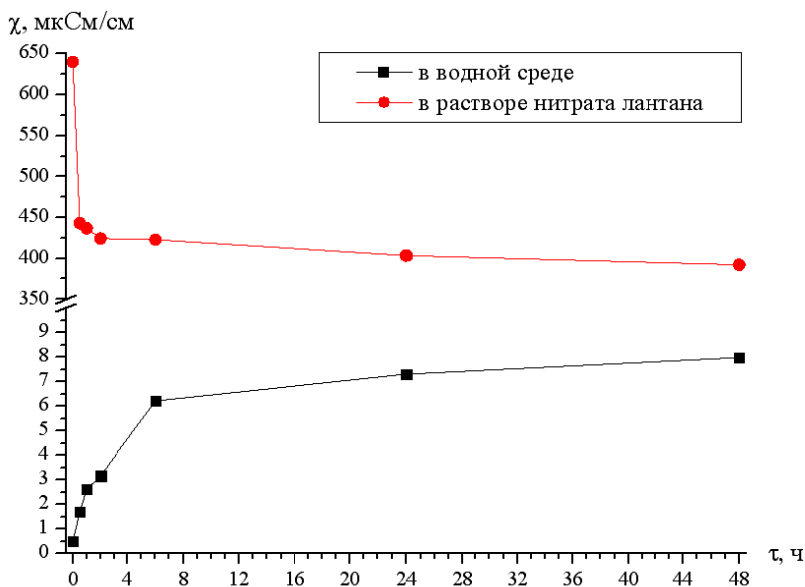


Рисунок 8 – Зависимость удельной электропроводности водной среды и раствора нитрата лантана в присутствии гидрогеля ПМАК от времени

ший рост до 24 ч происходит не так интенсивно. После этого до 48 ч практически не наблюдается увеличения удельной электропроводности, что указывает на достижение электрохимического равновесия.

В растворе нитрата лантана [5] происходит диссоциация гПМАК, одновременно с этим протекает сорбция ионов лантана. Результатом является уменьшение электропроводности. Существенно электропроводность снижается в течение 2 ч. Это позволяет предположить, что механизм сорбции преимущественно координационный. В случае чистого ионного обмена произошел бы рост электропроводности, так как подвижность ионов водорода значительно выше, чем у ионов, образующихся при диссоциации нитрата лантана.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В растворе нитратов РЗМ происходит диссоциация гПАК и гПМАК, одновременно с этим протекает сорбция ионов РЗМ. Мы полагаем, что механизм сорбции преимущественно координационный. В случае чистого ионного обмена произошел бы рост электропроводности, так как подвижность ионов водорода значительно выше, чем у ионов, образующихся при диссоциации нитратов РЗМ.

Максимальные значения степеней сорбции ионов лантана, церия, неодима, самария индивидуальным гидрогелем ПАК достигали 67.71, 63.33, 61.60, 66.28%, соответственно, по истечении 48 ч взаимодействия.

Степень сорбции исследуемых ионов лантана, церия, неодима, самария индивидуальным гидрогелем ПМАК достигло максимальных значений 66.28, 60.33, 57.90, 64.79%, соответственно, по истечении 48 ч взаимодействия.

Исследуемые гидрогели ПАК и ПМАК показали наибольшую сорбционную способность в отношении иона лантана (67.71 и 66.28%, соответственно).

Заключение. Полученные результаты указывают на возможность создания высокоселективных полимерных интергелевые систем для высокоэффективных сорбционных технологий. Использование интергелевых систем позволит также решить экологические вопросы удаления токсичных и нежелательных ионов из водных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан по проектам AP05131302 и AP05131451 в рамках грантового финансирования научных исследований на 2018-2020 гг.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Кудрин В.С., Чистов Л.Е. Состояние минерально-сырьевой базы редкоземельных металлов, перспективы ее развития и освоения // Минеральные ресурсы России. – 1996. – № 15. – С. 6-12.

[2] Каренов Р.С. Проблемы формирования рынка редких и редкоземельных металлов в Казахстане // Вестник Карагандинского государственного университета. Сер. Экономика. – 2007.

[3] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kaldayeva S.S., Himersen H., Kondaurov R.G. Ionic equilibrium and conformational state in intergel system based on polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels // Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research. – 2014. – Vol. 1. – P. 253-261.

[4] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Khakimzhanov S.A., Himersen H., Yeskaliyeva G.K. Influence of initial state of hydrogels on self-organization of polymer networks of polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine at their remote interaction in an aqueous medium // Chemical Journal of Kazakhstan. – 2018. – N 1. – P. 42-48.

[5] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Abilov Zh.A., Grazulevicius J.V., Akimov A.A. Influence of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels mutual activation in intergel system on their sorption properties in relation to lanthanum (III) ions // Polymer Bulletin. – 2017. – Vol. 74. – P. 4701-4713. – DOI 10.1007/s00289-017-1985-3.

REFERENCES

[1] Kudrin V.S., Chistov L.E. Sostojanie mineral'no-syr'evoy bazy redkozemel'nyh metallov, perspektivy ee razvitiya i osvoeniya // Mineral'nye resursy Rossii. 1996. N 15. P. 6-12.

[2] Karenov R.S. Problemy formirovaniya rynka redkih i redkozemel'nyh metallov v Kazahstane // Vestnik Karagandinskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. Jekonomika. 2007.

[3] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kaldayeva S.S., Himersen H., Kondaurov R.G. Ionic equilibrium and conformational state in intergel system based on polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels // Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research. 2014. Vol. 1. P. 253-261.

[4] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Khakimzhanov S.A., Himersen H., Yeskaliyeva G.K. Influence of initial state of hydrogels on self-organization of polymer networks of polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine at their remote interaction in an aqueous medium // Chemical Journal of Kazakhstan. 2018. N 1. P. 42-48.

[5] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Abilov Zh.A., Grazulevicius J.V., Akimov A.A. Influence of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels mutual activation in intergel system on their sorption properties in relation to lanthanum (III) ions // Polymer Bulletin. 2017. Vol. 74. P. 4701-4713. DOI 10.1007/s00289-017-1985-3.

Резюме

Т. Қ. Жұмаділов, Р. Г. Кондауров, А. М. Имангазы

ПОЛИАКРИЛДІ ЖӘНЕ ПОЛИМЕТАКРИЛДІ ҚЫШҚЫЛДАРДЫҢ ЖЕКЕ ПОЛИМЕРЛІ ГИДРОГЕЛЬДЕРІНІҢ СИРЕК ЖЕР МЕТАЛДАРЫ ИОНДАРЫ ҚАТЫСЫНДА СОРБЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН САЛЫСТЫРУ

Полиакрилді және полиметакрилді қышқылдардың жеке гидрогельдерімен сирек жер металдары иондарының (лантан, церий, неодим, самарий) сорбциялық процесі анықталынды.

Полиакрилді қышқылдың жеке гидрогелімен лантан, церий, неодим, самарий иондары 48 сағат бойы өзара әрекеттескеннен кейін олардың сорбциялық деңгейі максималды мәнге жетті (сәйкесінше 67.71, 63.33, 61.60, 66.28%).

Полиметакрилді қышқылдың жеке гидрогелімен лантан, церий, неодим, самарий иондары 48 сағат бойы өзара әрекеттескеннен кейін олардың сорбциялық деңгейі максималды мәнге жетті (сәйкесінше 66.28, 60.33, 57.90, 64.79%).

Полимерлі гидрогельдердің әлсіз электролиттер екендігіне қарамастан, ерітіндіде макромолекулалар қатысты иондармен бірге өзара әрекеттесетіндігі көрсетілді. Лантан, церий, неодим, самарий иондарының сорбциясы олардың керісінше зарядталған карбоксилат аниондарға қосылу жолы арқылы өтеді.

Түйін сөздер: гидрогельдер, полиакрилді қышқыл, полиметакрилді қышқыл, сорбция, иондар, сирек жер металдары.

Summary

T. K. Jumadilov, R. G. Kondaurov, A. M. Imangazy

COMPARISON OF THE SORPTION PROPERTIES OF THE INDIVIDUAL POLYMER HYDROGELS OF POLY(ACRYLIC) AND POLY(METHACRYLIC) ACIDS IN RELATION TO RARE EARTH METALS IONS

The process of rare earth elements ions sorption (lanthanum, cerium, neodymium, samarium) by individual hydrogels of poly(acrylic) and poly(methacrylic) acids was studied.

The degree of lanthanum, cerium, neodymium, samarium ions sorption by individual PAA hydrogel reached maximum values (67.71, 63.33, 61.60, 66.28%, respectively) after 48 hours of interaction.

The degree of lanthanum, cerium, neodymium, samarium ions sorption by individual PMAA hydrogel reached maximum values (66.28, 60.33, 57.90, 64.79%, respectively) after 48 hours of interaction.

It is shown that despite the fact that polymer hydrogels are weak electrolytes, macromolecules interact with the ions present in solutions. Sorption of lanthanum, cerium, neodymium and samarium ions occurs by attaching them to oppositely charged carboxylate anion.

Key words: hydrogels, polyacrylic acid, polymethacrylic acid, sorption, ions, rare earth metals.

УДК 631.859:631.851:631.847.22

С. УСМАНОВ¹, Г. Т. ОМАРОВА¹, Э. Н. РАМАЗАНОВА¹, Ш. БАЙБАЦАЕВА¹,
Б. ТОЛКЫН¹, Р. У. МАХМУДОВ², А. С. УСМАНОВ², Ж. У. МАХМУДОВ²

¹АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан,

²ТОО «НПО «Ана Жер», Алматы, Казахстан.

E-mail: gtomarova@gmail.com

БЕСКИСЛОТНЫЙ СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УДОБРИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ФОСФОРИТНОЙ МУКИ КАРАТАУ, АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ И ФИТОСОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Аннотация. В статье исследована динамика образования водо-, цитратно-растворимых форм пентаоксида фосфора в водном растворе аммиачной селитры и фосфоритной муки месторождения Кок-Джон (P_2O_5 – 28%), при N:P $_2O_5$, равное 1:0,7; 1:0,5; 1:0,3, при температуре 25 и 50 °С. Установлено, что равновесие с образованием усвояемых форм P_2O_5 на 70,4-79,9 и 74,6-81,2% наступает при 25 °С за 3 ч и 50 °С – 2,5 ч, соответственно. Удобрительные композиции содержат от 25,7-22,3 масс.% азота и 16,1-7,5 масс.% пентаоксида фосфора.

Микробиологическими исследованиями на модельных почвенных образцах определено, что удобрительная композиция, содержащая фитосоединение железа растительного экстракта *Jupiregus* – 0,5% от массы композиции, увеличивает численность свободноживущих, фосфатмобилизирующих и минерализующих растительные остатки бактерии в 1,5-3,2 раза, снижают численность олиготрофов и денитрификаторов, разлагающих гумус и нитратный азот почвы - 0,9-1,6 раза.

Ключевые слова: фосфоритная мука Каратау, аммиачная селитра, фитосоединение железа, микроорганизмы почвы.

Введение. Фосфор, являясь компонентом ключевых молекул - нуклеиновых кислот, фосфолипидов, связан со всеми системами преобразования энергии в живой клетке. Он принимает участие в контроле и регуляции главных ферментативных реакций и метаболических путей как на уровне растительных клеток, так и на организменном. Во многих типах почв фосфор находится в слабодоступных минеральной и органической формах [1, 2-9]. Его концентрация в почвенном растворе обычно низкая [3, 7, 9, 10], потому он является одним из наиболее труднодоступных почвенных макроэлементов, что часто ограничивает урожайность растений [11].

Коэффициент полезного действия фосфорных удобрений составляет 15-20% [12]. Это ведет к нерациональному использованию сырья действующего технологического оборудования, способствует загрязнению окружающей среды, приводит к потерям урожайности с/х культур.

В этой связи проблема разработки новых форм фосфорсодержащих удобрений с повышенным коэффициентом полезного действия является одной из важнейших народнохозяйственных задач.

Ранее в АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова» в 2009-2011 гг. были проведены исследования [13] по переработке низкосортного фосфатного сырья с использованием энергии аммонийных солей. Далее в 2012-2014 гг. были проведены исследования теоретических основ и разработана бескислотная безотходная технология получения и изучены микробиологические, агрохимические и экономические характеристики новых форм фосфорсодержащих биоудобрений и композиций на основе низкосортных фосфоритов и биопрепаратов, содержащих фосфатмобилизирующие микроорганизмы [14]. Эти разработки не отвечают требованиям практики.

Недостаток разработанных технологий по [13, 14] заключается в низком содержании питательных элементов и снижении агрохимической эффективности удобрений при хранении более 4 мес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными данными для синтеза и исследования микробиологических исследований явились следующие сырьевые материалы - фосфоритная мука месторождения Кок-Джон, аммиачная селитра, фитосоединение железа растительного экстракта *Juniperus*.

Фосфоритная мука месторождения Кок-Джон имеет состав, %: P_2O_5 – 28,00, CaO – 43,37, MgO – 1,9, Fe_2O_3 – 0,42, Al_2O_3 – 0,90, F – 1,97, CO_2 – 8,6, н.о. – 8,30, H_2O – 5,82, аммиачная селитра содержит 34% азота.

Для исследования взаимодействия фосфоритной муки с аммиачной селитрой были выбраны следующие входные и выходные параметры и их обоснование.

Входные параметры: массовое отношение N: P_2O_5 , равное 1:0,7; 1:0,5; 1:0,3, количество фитосоединения железа 0,5% от массы конечного продукта, температура 25 и 50 °С, продолжительность реакции 1,5-3,5 ч.

Обоснование входных параметров:

- массовое отношение N: P_2O_5 , равное 1:0,7; 1:0,5; 1:0,3, обусловлено необходимым соотношением питательных азота и пентаоксида фосфора при формировании ткани растений;

- количество фитосоединения железа 0,5% от массы питательной композиции определено его оптимальной дозой для положительного влияния удобрений на численность полезной микрофлоры почвы и накопление в ней дополнительных питательных элементов;

- выбор температуры 25 и 50 °С исключение дополнительного теплоносителя для получения питательной композиции в условиях села;

- продолжительность реакции 1,5-3,5 ч определяет динамику и максимальную степень образования усвояемых форм пентаоксида фосфора.

Выходные параметры: водорастворимая, цитратно-растворимая и усвояемая форма пентаоксида фосфора.

Определение фосфатов проводили по ГОСТ 20851.2-75.

Фитосоединение железа получали путем растворения сульфата железа в водном растворе экстракта семейства *Juniperus* при комнатной температуре.

Для микробиологических исследований удобрительной композиции были выбраны следующие входные и выходные параметры.

Входные параметры для исследования:

- почва из-под посева лука, содержащая N – 21,5 мг/кг почвы, P₂O₅ – 14,2 мг/кг почвы, гумуса – 1,4%;

- смесь аммиачной селитры и аммофоса (массовое отношение N:P₂O₅=1:0,5, количество N – 100 кг/га, P₂O₅ – 50 кг/га);

- удобрительная композиция, полученная на основе аммиачной селитры и фосфоритной муки месторождения Кок-Джон (массовое отношение N:P₂O₅=1:0,5, количество N – 100 кг/га, P₂O₅ – 50 кг/га);

- удобрительная композиция, полученная на основе аммиачной селитры, фосфоритной муки месторождения Кок-Джон (массовое отношение N:P₂O₅=1:0,5, количество N – 100 кг/га, P₂O₅ – 50 кг/га) и фитосоединения железа растительного экстракта *Juniperus* – 0,5% от массы композиции.

Выходные параметры – численность почвенных микроорганизмов, обеспечивающих азотное и фосфорное питание, минерализующих гумус и разлагающих нитратный азот почв.

Условия проведения опыта:

- почву высушивали, далее увлажняли до 16,8%;

- в почву вносили удобрение и удобрительную композицию, перемешивали и помещали в термостат и выдерживали в течение 30 сут при температуре 25 °С;

- через каждые 10 дней определяли численность микроорганизмов почвы, обеспечивающих азотное и фосфорное питание, минерализующих гумус и разлагающих нитратный азот почвы.

Методы микробиологических исследований. Количественный учет отдельных физиологических групп микроорганизмов проводили методом разведений с последующим высевом на различные питательные селективные среды [15, 16]. Численность олиготрофных микроорганизмов учитывалась на почвенном агаре [16], денитрификаторов – на жидкой среде Гильтая; олигонитрофиллов – на твердой среде Эшби.

Количественный учет микроорганизмов на жидких питательных средах (денитрификаторов) проводили с помощью таблицы Мак-Креди, составленной на основании методов вариационной статистики [15]. Численность микроорганизмов выражалась в млн. или тыс. КОЕ на 1 г сухой почвы.

Методика определения численности фосфатмобилизирующих бактерий. 1 г образца вносят в 10 мл стерильной дистиллированной воды, перемешивают до получения пульпы. Пульпу выдерживают в течение 10-15 мин и с осветленной поверхности аккуратно пипеткой берут 1 мл раствора для исследования. Данный раствор разбавляют в 5-7 раз и засевают на поверхность горохового агара и выдерживают в течение 5 дней при 25-28 °С. Производят определение численности фосфатмобилизирующих бактерий, которые выражаются в млн. или тыс. КОЕ на 1 г сухого образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 приведена динамика образования водорастворимой, цитратно-растворимой и усвояемой форм пентаоксида фосфора во времени при температуре 25 °С.

Установлено, что при температуре 25°С и времени выхода на равновесие 3 ч, массовом отношении N:P₂O₅=1:0,7 выход водорастворимой формы P₂O₅ составляет 31,3%, цитратно-растворимой – 39,1%, усвояемой – 70,4%; массовом отношении N:P₂O₅=1:0,5 выход водорастворимой формы P₂O₅ составляет 35,0%, цитратно-растворимой – 42,4%, усвояемой – 77,4%; при N:P₂O₅=1:0,3 выход P₂O_{5водн.} – 36,5%, P₂O_{5ц.р.} – 43,4%, P₂O_{5усв.} – 79,9%.

Таблица 1 – Динамика образования водорастворимой, цитратно-растворимой и усвояемой форм пентаоксида фосфора во времени при температуре 25 °С

Отношение N:P ₂ O ₅	Содержание P ₂ O ₅	Выход усвояемых форм P ₂ O ₅ в зависимости от времени, %			
		продолжительность реакции, ч			
		1,5	2,0	3,0	3,5
1:0,7 N=11,9% P ₂ O ₅ =8,3% конц. 64,9%	P ₂ O _{5водн.}	15,6	20,4	31,3	31,2
	P ₂ O _{5ц.р.}	21,8	27,5	39,1	38,8
	P ₂ O _{5усв.}	37,4	47,9	70,4	70,0
1:0,5 N=13,1% P ₂ O ₅ =6,5% конц. 61,6%	P ₂ O _{5водн.}	19,3	23,6	35,0	35,1
	P ₂ O _{5ц.р.}	24,3	30,7	42,4	42,3
	P ₂ O _{5усв.}	43,6	54,3	77,4	77,4
1:0,3 N=14,7% P ₂ O ₅ =4,3% конц. 57,1%	P ₂ O _{5водн.}	20,2	24,1	36,5	36,4
	P ₂ O _{5ц.р.}	25,6	31,0	43,4	43,3
	P ₂ O _{5усв.}	45,8	55,1	79,9	79,7

В таблице 2 приведена динамика образования водорастворимой, цитратно-растворимой и усвояемой форм P₂O₅ при температуре 50 °С в зависимости от отношения N:P₂O₅ и времени.

Из таблицы 2 видно, что при температуре 50°С при продолжительности 2,5 ч наблюдается наступление равновесия и увеличение продолжительности взаимодействия не влияет на выход. Так, при массовом отношении N:P₂O₅, равном 1:0,7, выход водорастворимой формы P₂O₅ составляет 33,5%, цитратно-растворимой – 41,1%, усвояемой – 74,6%; массовом отношении N:P₂O₅=1:0,5 выход водорастворимой формы P₂O₅ составляет 33,4%, цитратно-растворимой – 44,8%, усвояемой – 78,2%; при отношении N:P₂O₅=1:0,3 выход водорастворимой формы P₂O₅ составляет 35,4%, цитратно-растворимой – 45,8%, усвояемой – 81,2%.

Таблица 2 – Динамика образования усвояемых форм P_2O_5 во времени при температуре $50^\circ C$

Отношение $N:P_2O_5$	Содержание P_2O_5	Выход усвояемых форм пентаоксида фосфора в зависимости от времени, %			
		продолжительность реакции, ч			
		1,5	2	2,5	3,0
1:0,7 N=11,9% $P_2O_5=8,3\%$ конц. 64,9%	$P_2O_{5\text{водн.}}$	25,2	28,4	33,5	33,6
	$P_2O_{5\text{цр.}}$	28,4	34,9	41,1	41,3
	$P_2O_{5\text{сусв.}}$	53,6	63,3	74,6	74,9
1:0,5 N=13,1% $P_2O_5=6,5\%$ конц. 61,6%	$P_2O_{5\text{водн.}}$	26,6	29,3	33,4	33,3
	$P_2O_{5\text{цр.}}$	29,5	35,8	44,8	44,9
	$P_2O_{5\text{сусв.}}$	56,1	65,1	78,2	78,2
1:0,3 N=14,7% $P_2O_5=4,3\%$ конц. 57,1%	$P_2O_{5\text{водн.}}$	27,5	30,3	35,4	35,4
	$P_2O_{5\text{цр.}}$	29,7	36,4	45,8	45,7
	$P_2O_{5\text{сусв.}}$	57,2	66,7	81,2	81,1

Из полученных данных следует, что повышение температуры от 25 до $50^\circ C$ сокращает время полного взаимодействия аммиачной селитры с фосфоритом на 30 мин, при этом выход усвояемых форм P_2O_5 повышается на 1,0-7,7%.

Полученная удобрительная композиция с влажностью 1,4% при температуре $25^\circ C$: массовом отношении $N:P_2O_5$, равное 1:0,7, содержит азота – 22,5 масс.% и пентаоксида фосфора – 15,9 масс.%; композиция при 1:0,5 содержит азота – 23,0 масс.% и P_2O_5 – 11,7 масс.%; композиция при 1:0,3 содержит азота – 25,7 масс.% и P_2O_5 – 7,5 масс.%.

Композиция, полученная с влажностью 1,2% при $50^\circ C$: при массовом отношении $N:P_2O_5$ равном 1:0,7, содержит азота – 22,3 масс.% и пентаоксида фосфора – 16,1 масс.%; композиция при 1:0,5 содержит: азота – 22,7 масс.% и пентаоксида фосфора – 12,1 масс.%; композиция при 1:0,3 – азота – 25,1 масс.% и пентаоксида фосфора – 8,1 масс.%.

В модельных почвенных образцах определено влияние смеси аммиачной селитры (АС) и аммофоса (АФ), удобрительной композиции на основе аммиачной селитры и фосфоритной муки (ФМ) месторождения Кок-Джон, а также удобрительной композиции на основе аммиачной селитры, фосфоритной муки месторождения Кок-Джон и фитосоединения железа (ФСЖ) растительного экстракта *Juniperus* на численность почвенных микроорганизмов, обеспечивающих углеродо- и гумусообразование, питание растений и разложение азота почв.

В таблице 3 приведены данные по влиянию смеси АС и АФ, композиции на основе аммиачной селитры и фосфоритной муки месторождения

Таблица 3 – Влияние удобрений, удобрительной композиции и композиции, содержащей ФСЖ, на численность почвенных микроорганизмов

Варианты	Численность почвенных микроорганизмов, млн. КОЕ в 1,0 г почвы				
	свободноживущие	фосфатмобилизирующие	гетеротрофные бактерии, дрожжевые грибы	олиготрофы	денитрификаторы
Контроль – почва	0,42	0,60	0,75	8,30	6,50
Эталон – почва + АС + АФ N:P ₂ O ₅ = 1:0,5	0,45	0,70	0,85	12,50	16,50
Удобрительная композиция, полученная на основе АС и ФМ, N:P ₂ O ₅ = 1:0,5	0,47	0,72	0,83	11,6	16,80
Удобрительная композиция, полученная на основе АС, ФМ и ФСЖ, N:P ₂ O ₅ = 1:0,5	1,52	2,11	1,22	5,28	6,73

Кок-Джон и удобрительной композиции на основе ФМ месторождения Кок-Джон при массовом отношении N:P₂O₅ = 1:0,5, ФСЖ растительного экстракта *Juniperus* на численность почвенных микроорганизмов, обеспечивающих азотное и фосфорное питание, минерализующих гумус и разлагающих нитратный азот почв.

Установлено, что если смесь аммиачной селитры и аммофоса, композиция на основе аммиачной селитры и фосфоритной муки месторождения Кок-Джон в сравнении с контролем *не влияет* на численность азотфиксирующих, фосфатмобилизирующих бактерий, гетеротрофных бактерий и дрожжевых грибов, то удобрительная композиция, содержащая фитосоединение железа растительного экстракта *Juniperus* – 0,5% от массы композиции, *увеличивает* их численность в 1,5-3,2 раза.

Показано, что если смесь аммиачной селитры и аммофоса, удобрительная композиция на основе аммиачной селитры и фосфоритной муки месторождения Кок-Джон в сравнении с контролем увеличивает численность олиготрофов и денитрификаторов разлагающих гумус и нитратный азот почвы в 1,5-2,6 и 1,6-2,1 раза, то удобрительная композиция, содержащая 0,5% фитосоединения железа, снижает их численность на 0,9-1,6 раза.

Полученные результаты имеют большое теоретическое и практическое значение для создания нового класса фосфорсодержащих удобрений, обеспечивающих сохранение почвенного плодородия.

Выводы.

1. Исследована динамика образования водо-, цитратно-растворимых форм пентаоксида фосфора в водном растворе аммиачной селитры и фосфоритной муки месторождения Кок-Джон (P₂O₅ – 28%), при N:P₂O₅ равное 1:0,7; 1:0,5; 1:0,3, при температуре 25 до 50 °С. Установлено, что равновесие

с образованием усвояемых форм P_2O_5 на 70,4-79,9% и 74,6-81,2% наступает при 25 °С за 3 ч и 50 °С – 2,5 ч, соответственно. Удобрительные композиции содержат от 25,7-22,3 масс.% азота и 16,1-7,5 масс.% пентаоксида фосфора.

2. Микробиологическими исследованиями на модельных почвенных образцах определено, что удобрительная композиция, содержащая фитосоединение железа растительного экстракта *Juniperus* – 0,5% от массы композиции, *увеличивает* численность свободноживущих, фосфатмобилизирующих и минерализующих растительные остатки бактерии в 1,5-3,2 раза, снижает численность олиготрофов и денитрификаторов разлагающих гумус и нитратный азот почвы - 0,9-1,6 раза.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Барбер С.А. Биологическая доступность питательных веществ в почве. – М.: Агропромиздат, 1988. – 376 с.
- [2] Гинзбург К.Е. Фосфор основных типов почв СССР. – М.: Наука, 1981. – 244 с.
- [3] Гриффит Э., Битон А., Спенсер Дж., Митчелл Д. Фосфор в окружающей среде. – М.: Мир, 1977. – 218 с.
- [4] Гуляев Б.И., Патыка В.Ф. Фосфор как энергетическая основа процессов фотосинтеза, роста и развития растений // Агрэкологический журнал. – 2004. – № 2. – С. 3-9.
- [5] Муромцев Т.С., Маршунова Г.Н. Почвенная микрофлора и фосфорное питание // Успехи микробиологии. – 1985. – № 4. – С. 174-198.
- [6] Оканенко А.С., Берштейн Б.И. Калий, фотосинтез и фосфорный метаболизм у сахарной свеклы. – Киев: Наукова думка, 1969. – 211 с.
- [7] Петербургский А.В. Агрохимия и физиология питания растений. – М.: Россельхозиздат, 1981. – 198 с.
- [8] Bielecky R.I. Phosphate pools, phosphate transport, and availability // Annu. Rev. Plant Physiol. – 1973. – № 24. – P. 225-252.
- [9] Ragothama K.G. Phosphorus acquisition // Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol. – 1999. – № 50. – P. 665-693.
- [10] Ragothama K.G. Phosphate transport and signaling // Curr. Opin. Plant Biol. – 2000. – № 3. – P. 182-187.
- [11] Theodorou M.E., Flaxton W.C. Metabolic adaptation of plant respiration to nutritional phosphate deprivation // Plant Physiol. – 1993. – № 101. – P. 339-344.
- [12] Грицын А.П. Разработка технологии гранулированных удобрений пролонгированного типа на основе мочевино-формальдегидных соединений: Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. – М., 1984. – 220 с. // <http://www.dissercat.com/content/razrabotka-tehnologii-granulirovannykh-udobrenii-prolongirovannogo-tipa-na-osnove-mochevino-formaldegidnykh-soedineniy>. 19.09.2018.
- [13] Состав, строение и дизайн азот-, фосфор-, кальций-, сера- и кремнийсодержащих соединений с заданными свойствами – теоретические основы переработки фосфатного сырья: отчет о НИР /АО «ИХН им. А.Б. Бектурова». – Алматы, 2008. – 73 с. – Инв. № 0208РК01078.
- [14] Исследование теоретических основ и разработка прорывной инновационной бескислотной безотходной технологии получения и изучение инновационных микробиологических, агрохимических и экономических характеристик новых форм фосфорсодержащих биоудобрений и композиций на основе низкосортных фосфоритов и биопрепаратов, содержащих фосформобилизирующие микроорганизмы: отчет о НИР / АО «ИХН им. А.Б. Бектурова». – Алматы, 2014. – 58 с. – Инв. № 0214РК00843.
- [15] Теппер Е.Э., Шильникова В.П., Переверзева Г.И. Практикум по микробиологии. – М.: Агропромиздат, 1987. – 239 с.
- [16] Звягинцев Д.Г. Методы почвенной микробиологии и биохимии: Учебное пособие. – М.: МГУ, 1991. – 304 с.

REFERENCES

- [1] Barber S.A. Biologicheskaja dostupnost' pitatel'nyh veshhestv v pochve. M.: Agroprom-izdat, 1988. 376 P.
- [2] Ginzburg K.E. Fosfor osnovnyh tipov pochv SSSR. M.: Nauka, 1981. 244 P.
- [3] Griffit Je., Biton A., Spenser Dzh., Mitchell D. Fosfor v okruzhajushhej srede. M.: Mir, 1977. 218 P.
- [4] Guljaev B.I., Patyka V.F. Fosfor kak jenergeticheskaja osnova processov fotosinteza, rosta i razvitija rastenij // Agroekologicheskij zhurnal. 2004. N 2. P. 3-9.
- [5] Muromcev T.S., Marshunova G.N. Pochvennaja mikroflora i fosfornoe pitanie // Uspehi mikrobiologii. 1985. N 4. P. 174-198.
- [6] Okanenko A.S., Bershtejn B.J. Kalij, fotosintez i fosfornyj metabolizm u saharnoj svekly. Kiev: Naukova dumka, 1969. 211 p.
- [7] Peterburgskij A.V. Agrohimiya i fiziologiya pitaniya rastenij. M.: Rossel'hozizdat, 1981. 198 p.
- [8] Bielecky R.I. Phosphate pools, phosphate transport, and availability // Annu. Rev. Plant Physiol. 1973. N 24. P. 225-252.
- [9] Ragothama K.G. Phosphorus acquisition // Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol. 1999. N 50. P. 665-693.
- [10] Ragothama K.G. Phosphate transport and signaling // Curr. Opin. Plant Biol. 2000. N 3. P. 182-187.
- [11] Theodorou M.E., Flaxton W.C. Metabolic adaptation of plant respiration to nutritional phosphate deprivation // Plant Physiol. 1993. N 101. P. 339-344.
- [12] Gricyn A.P. Razrabotka tehnologii granulirovannyh udobrenij prolongirovannogo tipa na osnove mochevino-formal'degidnyh soedinenij: Dis. ... kand. tehn. nauk: 05.17.01. M., 1984. 220 p. // <http://www.dissercat.com/content/razrabotka-tehnologii-granulirovannykh-udobrenii-prolongirovannogo-tipa-na-osnove-mochevino#ixzz5UMr6FNw3>. 19.09.2018.
- [13] Sostav, stroenie i dizajn azot-, fosfor-, kal'cij-, sera- i kremnijsoderzhashhih soedinenij s zadannymi svoystvami – teoreticheskie osnovy pererabotki fosfatnogo syr'ja: otchet o NIR / AO «IHN im. A.B. Bekturova». Almaty, 2008. 73 p. Inv. # 0208RK01078.
- [14] Issledovanie teoreticheskikh osnov i razrabotka proryvnoj innovacionnoj beskislотноj bezotodnoj tehnologii polucheniya i izuchenie innovacionnyh mikrobiologicheskikh, agrohimicheskikh i jekonomicheskikh harakteristik novyh form fosforsoderzhashhih bioudobrenij i kompozicij na osnove nizkosortnyh fosforitov i biopreparatov, sodержashhih fosformobilizujushhie mikroorganizmy: otchet o NIR / AO «IHN im. A.B. Bekturova». Almaty, 2014. 58 p. Inv. # 0214RK00843.
- [15] Tepper E.Je., Shil'nikova V.P., Pereverzeva G.I. Praktikum po mikrobiologii. M.: Agropromizdat, 1987. 239 p.
- [16] Zvjaginev D.G. Metody pochvennoj mikrobiologii i biohimii: Uchebnoe posobie. M.: MGU, 1991. 304 p.

Резюме

*С. Ұсманов, Г. Т. Омарова, Э. Н. Рамазанова, Ш. Байбацаева,
Б. Толқын, Р. У. Махмұдов, А. С. Ұсманов, Ж. У. Махмұдов*

ҚАРАТАУ ФОСФОРИТ ҰНЫ, АММИАК СЕЛИТРАСЫ ЖӘНЕ
ТЕМІРДІҢ ФИТОҚОСЫЛЫСТАРЫ НЕГІЗІНДЕГІ ТЫҢАЙТҚЫШ
КОМПОЗИЦИЯЛАРДЫҢ МИКРОБИОЛОГИЯЛЫҚ
СИПАТТАМАЛАРЫН ЗЕРТТЕУ ЖӘНЕ ҚЫШҚЫЛСЫЗ СИНТЕЗДЕУ

Мақалада Көк-Джон ($P_2O_5 - 28\%$) кен орнындағы Қаратау фосфоритті ұнының, аммиак селитрасы мен темірдің фитокосылысының негізіндегі тыңайтқыш композициялардың микробиологиялық сипаттамаларын зерттеу және қышқылсыз синтез зерттелген.

N : P_2O_5 массалық қатынастары 1:0,7; 1:0,5; 1:0,3 және 25, 50 °C температурадағы, P_2O_5 сіңетін формаларының 70,4-79,9 және 74,6-81,2%-ға тепе-теңдік түзілуімен 3 және 2,5 сағ аралығында тең екендігі анықталды. Тыңайтқыш композицияларда 25,7-22,3 масс.% азот және 16,1-7,5 масс.% фосфор пентаоксиді бар.

Модельді топырақтық үлгілеріне жүргізілген микробиологиялық зерттеулерде, құрамында *Juniperus* өсімдік сығындысының темір фитокосылысы бар тыңайтқыш композиция бактериялардың еркін өмір сүретін, фосфатмобилизациялайтын және минералдандыратын өсімдік қалдықтарын 1,5-3,2 есе ұлғайтатыны, гумус пен топырақтың нитратты азоты ыдырайтын олиготрофтар мен денитрификаторлардың санын 0,9-1,6 есе төмендететіні көрсетілген.

Түйін сөздер: Қаратау фосфоритті ұны, аммиакты селитра, темірдің фитокосылысы, топырақ микроорганизмдері.

Summary

*S. Usmanov, G. T. Omarova, E. N. Ramazanov, Sh. Baibachshayeva,
B. Tolkin, R. U. Makhmudov, A. S. Usmanov, J. U. Makhmudov*

ACID-FREE SYNTHESIS AND THE STUDY OF MICROBIOLOGICAL CHARACTERISTICS OF THE FERTILIZER COMPOSITIONS BASED ON KARATAU PHOSPHATE, AMMONIUM NITRATE AND FERRUM PHYTO-COMPOUNDS

This paper investigated acid-free synthesis and the study of the microbiological characteristics of the fertilizer compositions basis on phosphate rock of the Karatau fields Kok-Djon ($P_2O_5 - 28\%$), ammonium nitrate and ferrum phyto-compounds.

It is established that at the mass ratio N : P_2O_5 equal to 1:0,7; 1:0,5; 1:0,3, temperature 25 °C, 50 °C, equilibrium with the formation of digestible forms of P_2O_5 at 70.4-79.9% and 74.6-81.2% occurs within 3 hours and 2.5 hours, respectively. Fertilizer compositions contain nitrogen from 25.7-22.3 mass.% and phosphorus pentoxide – 16,1-7,5 mass.%.

Microbiological studies on model soil samples showed that the fertilizer composition containing the phytocomposition of iron of plant extract *Juniperus*-0.5% increases the number of free-living, phosphatmobilizing and mineralizing plant residues of bacteria by 1.5-3.2 times, reduce the number of oligotrophs and denitrifiers decomposing humus and nitrate nitrogen of the soil – 0.9-1.6 times.

Key words: Karatau phosphate, ammonium nitrate, ferrum phyto-compounds, soil microorganisms.

*Е. Е. ЕРГОЖИН, Т. К. ЧАЛОВ, К. Х. ХАКИМБОЛАТОВА,
К. М. КАЛМУРАТОВА, Д. К. ТОЛЕМИСОВА, К. А. САДЫКОВ*

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

СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩЕГО КАТИОНИТА НА ОСНОВЕ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ Pb^{2+}

Аннотация. Методом классической полярографии изучена сорбция ионов Pb^{2+} из растворов $Pb(NO_3)_2$ новым хелатообразующим катионитом, синтезированным на основе глицидилметакрилата, метилметакрилата с нефтяным битумом и оксиэтилендифосфоновой кислоты.

Ключевые слова: хелатообразующие сорбенты, катионит, сорбция, ионный обмен, фосфорсодержащие иониты, нефтяной битум.

В настоящее время в качестве основы для синтеза хелатообразующих сорбентов используют различные соединения: полимеры линейного и пространственного строения, полученные поликонденсацией и полимеризацией, природные органические полимеры, синтетические волокна и другие. В качестве полимерных матриц все больше используют целлюлозу, сополимеры стирола, метилметакрилата или акрилонитрила с дивинилбензолом и другие макромолекулы.

Важным отличием хелатообразующих высокомолекулярных соединений от других типов сорбентов является наличие в структуре химически активных групп, способных взаимодействовать с находящимися в растворе ионами металлов с образованием хелатных комплексов. Такие активные центры могут быть введены путем химических превращений или они образуются в процессе их синтеза [1, 2].

Проблема создания новых высокоэффективных сорбентов для очистки сточных вод и извлечения ионов тяжелых металлов в гидрометаллургии, медицине, пищевой промышленности, водоподготовке, для сорбции и концентрирования изотопов, а также для решения проблем нефтяных разливов на поверхности воды. Комплексное использование природных и энергосберегающих ресурсов и охрана окружающей среды в Республике Казахстан остается актуальной [3].

Рассмотрена возможность синтеза и исследования полиэлектролитов на основе многотоннажных тяжелых нефтяных остатков, являющихся доступным природным органическим сырьем [4]. Высокая радиационная устойчивость фосфорнокислых катионитов, по сравнению с другими типами ионитов, позволяет использовать их в растворах радиационной активностью [5].

Сточные воды гидрометаллургических производств зачастую являются источником больших потерь ценных компонентов и загрязнения водоемов.

Большинство таких вод предприятий свинцово-цинковой промышленности содержат в растворенном виде тяжелые цветные металлы (Pb, Zn, Cu) [6]. Поэтому их очистка имеет большое экономическое и экологическое значение. Ионообменные методы позволяют эффективно концентрировать ионы металлов из больших объемов сильно разбавленных растворов и, следовательно, уменьшить экологическую нагрузку на открытые водоемы. Использование ионитов для очистки сточных вод от ионов Pb^{2+} пока не нашло широкого применения, несмотря на то, что свинец относится к наиболее токсичным элементам [7-8]. Поэтому актуальной остается проблема создания ионообменных материалов, которые должны быть селективными по отношению к ионам тяжелых металлов, в том числе свинца.

Цель работы – исследование сорбции ионов Pb^{2+} из растворов $Pb(NO_3)_2$ новым хелатообразующим катионитом на основе глицидилметакрилата (ГМА), метилметакрилата (ММА) с нефтяным битумом (НБ) и оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хелатообразующий катионит получали сополимеризацией ГМА и ММА методом радикальной полимеризации в растворе диметилформамида (ДМФА) в присутствии инициатора пероксида бензоила (ПБ). На второй стадии проводили фосфорилирование полученного продукта 25%-ной оксиэтилендифосфоновой кислотой при температуре $80^{\circ}C$ в течение 4 ч и при массовом соотношении битум:сополимер:оксиэтилендифосфоновая кислота равном 1,0:1,0:3,0.

Сорбцию ионов Pb^{2+} из растворов $Pb(NO_3)_2$ синтезированным катионитом изучали в статических условиях при соотношении ионит:раствор, равном 1: 400, варьируя продолжительность извлечения от 0,5 ч до 7 сут, pH растворов от 1,1 до 5,8 и содержание в них свинца от 0,207 до 2,037 г/л. Обменную емкость рассчитывали по разности исходной и равновесной концентрации растворов, которую определяли методом классической полярографии на фоне 0,5М NH_4Cl по волне восстановления Pb^{2+} ($E_{1/2} = -0.41$ В). Полярограммы снимали на универсальном полярографе ПУ-1 в термостатированной ячейке при температуре $25 \pm 0,5^{\circ}C$, используя ртутный капаящий электрод. Кислород из анализируемых растворов удаляли путем продувания аргона в течение 5 мин. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для создания перспективных и высокопроизводительных ионнообменных процессов необходимо детальное изучение равновесных и кинетических свойств ионитов. Изотерма сорбции ионов Pb^{2+} из растворов $Pb(NO_3)_2$ хелатообразующим катионитом ГМА-ММА-НБ-ОЭДФ (рисунок 1) показывает,

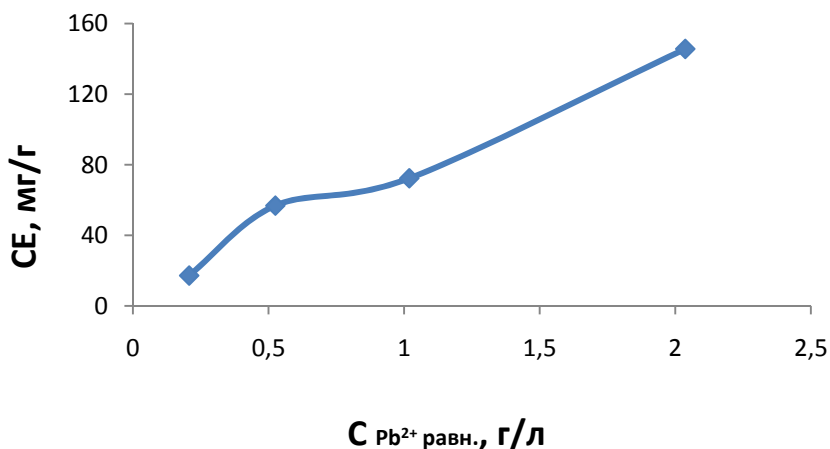


Рисунок 1 – Изотерма сорбции ионов Pb^{2+} из нитратных растворов хелатообразующим катионитом ГМА-ММА-НБ-ОЭДФ (продолжительность контакта 7 сут)

что увеличение концентрации ионов свинца способствует возрастанию сорбционной емкости (СЕ). Максимальное ее значение составляет 145,6 мг/г при извлечении ионов Pb^{2+} из растворов, содержащих 2,037 г/л свинца.

Известно, что селективные ионообменники хорошо сорбируют ионы тяжелых и переходных металлов [9], которая зависят от рН среды, с изменением которой ионы металлов в растворах могут находиться в разных ионных состояниях.

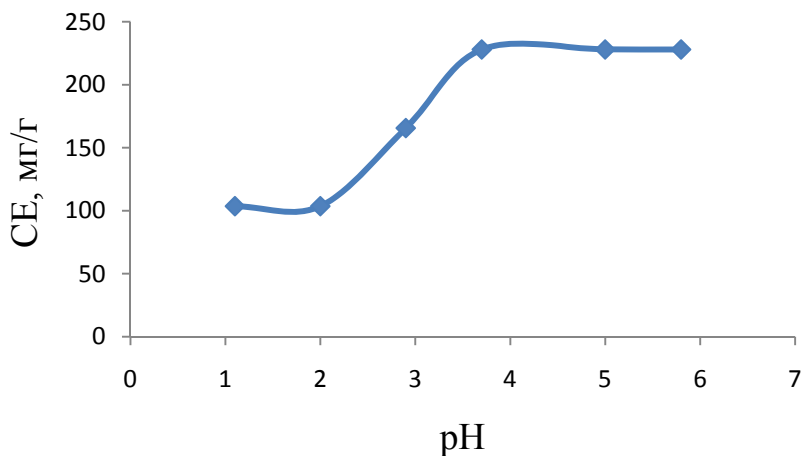


Рисунок 2 – Зависимость сорбционной емкости хелатообразующего катионита ГМА-ММА-НБ-ОЭДФ по ионам Pb^{2+} от рН среды ($C_{Pb^{2+}} = \text{г/л}$, продолжительность контакта 7 сут)

Исследование влияния кислотности среды на сорбции ионов Pb^{2+} (рисунок 2) показало, что более высокая извлекающая способность хелатообразующего катионита ГМА-ММА-НБ-ОЭДФ наблюдается в интервале pH 3,7-5,8. Увеличение СЕ при повышении кислотности среды обусловлено, очевидно, конкурентной сорбцией протонов (H^+).

Изучение кинетики ионного обмена позволяет выбирать оптимальные условия ведения процесса и контролировать его. Из рисунка 3 видно, что по ионам свинца равновесное состояние между раствором $Pb(NO_3)_2$, содержащим 2,037 г/л, имеющим pH=3,7 и катионитом ГМА-ММА-НБ-ОЭДФ устанавливается за 0,5 ч.

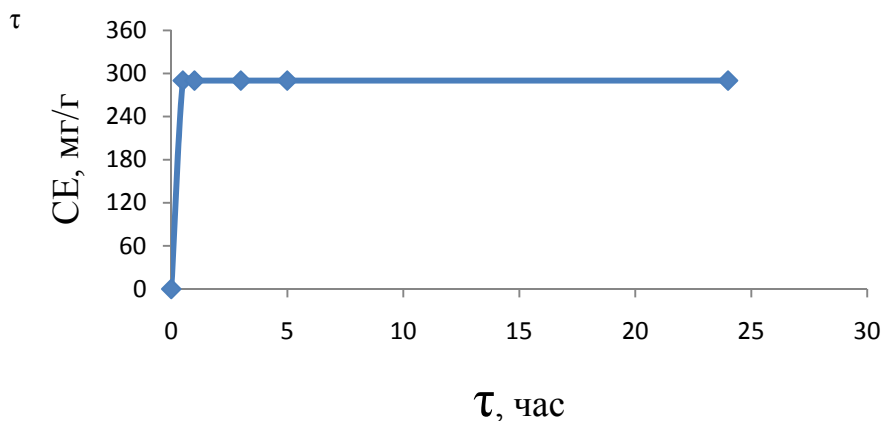


Рисунок 3 – Зависимость сорбционной емкости хелатообразующего катионита ГМА-ММА-НБ-ОЭДФ по ионам Pb^{2+} от продолжительности контакта ($C_{Pb^{2+}} = 2,037$ г/л, pH = 3,1)

Таким образом, на основании исследований можно сделать вывод, что новый хелатообразующий катионит ГМА-ММА-НБ-ОЭДФ является наиболее перспективным для сорбции ионов свинца (II) и проявляет хорошую поглощающую способность. Синтезированные новые хелатообразующие катиониты могут быть использованы в цветной и черной металлургии, а также для очистки промышленных стоков в атомной промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мясоедова Г.В., Саввин С.Б., Хелатообразующие сорбенты. – М., 1984. – 172 с.
- [2] Оскотская Э.Р. Полимерные хелатообразующие сорбенты на полистирольной матрице в анализе природных и технических объектов: Дис. ... док. хим. наук. М., 2006. – 330 с.
- [3] Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М. Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров. – Алматы: ЭВЕРО, 2004. – 271 с.
- [4] Бостанова Ж.Л. Ионообменники на основе некоторых сополимеров глицидилметакрилата: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06. – Алматы, 2003. – С. 117.

[5] Рахимова Л.С. Исследование физико-химических свойств полученного фосфорнокислого катионита на основе фурфурола // Электронный научный журнал. Universum: Химия и биология. – 2016. – № 8(26).

[6] Демидов В.И. Применение ионообменных смол для очистки сточных вод предприятий свинцово-цинковой промышленности. Ионные сорбенты в промышленности / Под ред. К. В. Смутова. – М.: изд-во АН СССР, 1963. – С. 160-166.

[7] Цыганков А.П., Балацкий О.Ф., Сенин В.Н. Технический прогресс – химия – окружающая среда. – М.: Химия, 1979. – С. 296.

[8] Порубаев В.П., Лебедев К.Б., Пятигорец Л.Ф., Салин А.А. Применение ионообменных смол для очистки сточных вод от хрома, меди, никеля, кобальта свинца, цинка и кадмия // Тр. Казмеханообра. – Алма-Ата, 1970. – № 3. – С. 161-178.

[9] Inamuddin Mohammad Luqman. Ion Exchange Technology I Theory and Materials. Springer Science+Business Media B.V. 2012. 550 p.

REFERENCES

[1] Mjasoedova G.V., Savvin S.B. Helatobrazujushhie sorbenty. M., 1984. 172 h.

[2] Oskotskaja Je.R. Polimernye helatobrazujushhie sorbenty na polistirolnoj matrice v analize prirodnyh i tehniceskikh ob"ektov: Dis. ... dok. him. nauk. M., 2006. 330 p.

[3] Ergozhin E.E., Bektenov N.A., Akimbaeva A.M. Polijelektrolity na osnove glicidilmetakrilata i ego sopolimerov. Almaty: JeVERO, 2004. 271 P.

[4] Bostanova Zh.L. Ionoobmenniki na osnove nekotoryh sopolimerov glicidilmetakrilata: Dis. ... kand. him. nauk: 02.00.06. Almaty, 2003. p. 117.

[5] Rahimova L.S. Issledovanie fiziko-himicheskikh svojstv poluchennogo fosfornokislogo kationita na osnove furfurola // Jelektronnyj nauchnyj zhurnal. Universum: Himija i biologija. 2016. N 8(26).

[6] Demidov V.I. Primenenie ionoobmennyh smol dlja ochistki stochnyh vod predpriyatij svincovo-cinkovoj promyshlennosti. Ionnye sorbenty v promyshlennosti / Pod red. K. V. Smutova. M.: izd-vo AN SSSR, 1963. P. 160-166.

[7] Cygankov A.P., Balackij O.F., Senin V.N. Tehniceskij progress – himija – okružhaju-shhaja sreda. M.: Himija, 1979. P. 296.

[8] Porubaev V.P., Lebedev K.B., Pjatigorec L.F., Salin A.A. Primenenie ionoobmennyh smol dlja ochistki stochnyh vod ot hroma, medi, nikelja, kobal'ta svinca, cinka i kadmija // Tr. Kazmeha-nobra. Alma-Ata, 1970. N 3. P. 161-178.

[9] Inamuddin Mohammad Luqman. Ion Exchange Technology I Theory and Materials. Springer Science+Business Media B.V. 2012. 550 p.

Резюме

*Е. Е. Ерғожин, Т. К. Чалов, К. Х. Хақимболатова,
К. М. Қалмуратова, Д. К. Толемисова, К. А. Садықов*

Pb²⁺ ИОНДАРЫНА ҚАТЫСТЫ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТ НЕГІЗІНДЕГІ ХЕЛАТТҮЗГІШ КАТИОНИТТІҢ СОРБЦИЯЛЫҚ МҮМКІНДІКТЕРІ

Классикалық полярография әдісі арқылы глицидилметакрилат, метилметакрилатпен мұнай битумы және оксиэтилендифосфон қышқылы негізінде алынған хелаттүзуші катиониттің Pb(NO₃)₂ ерітіндісінен Pb²⁺ иондарын сіңіруі зерттелді.

Түйін сөздер: хелаттүзуші сорбенттер, катионит, сорбция, ион алмасу, фосфорқұрамды иониттер, мұнай битумы.

Summary

*E. E. Ergozhin, T. K. Chalov, K. Kh. Khakimbatova,
K. M. Kalmuratova, D. K. Tolemisova, K. A. Sadykov*

SORPTION ABILITY OF CHELATING CATION EXCHANGERS BASED ON GLYCIDYL METHACRYLATE IN RELATION TO Pb^{2+} IONS

The method of classical polarography has been used to study the sorption of Pb^{2+} ions from $Pb(NO_3)_2$ solutions by a new chelating cation resin synthesized on the basis of glycidyl methacrylate, methyl methacrylate with petroleum bitumen and hydroxyethylene diphosphonic acid.

Key words: chelating sorbents, cation exchanger, sorption, ion exchange, phosphorus-containing ion exchangers, petroleum bitumen.

В. К. Ю¹, А. Е. МАЛМАКОВА¹, П. ДАУЛЕТБАЙ¹,
К. Д. ПРАЛИЕВ¹, С. С. ЖУМАКОВА¹, М. К. АМИРКУЛОВА²,
Э. М. САТБАЕВА², Д. М. КАДЫРОВА²

¹АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан,

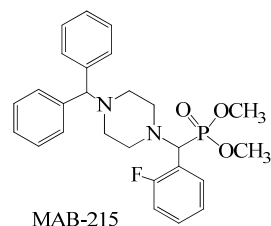
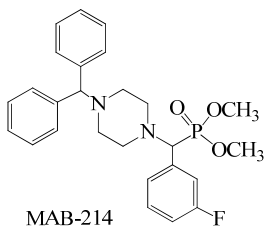
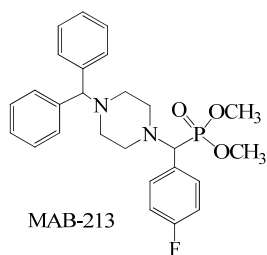
²Казахский национальный медицинский университет имени С.Д. Асфендиярова,
Алматы, Республика Казахстан

НОВЫЕ ФОСФОРООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ АНЕСТЕТИКИ

Аннотация. При поиске новых классов соединений с высокой биологической активностью и низкой токсичностью диметил[(4-бензгидрилпиперазин-1-ил)(*n*-, *m*- и *o*-фторфенил)метил]фосфонаты, синтезированные в условиях «one-pot» реакции Кабачника-Филдса взаимодействием 1-бензгидрилпиперазина, диметилфосфита и *n*-, *m*- или *o*-фторбензальдегида, изучены на двух моделях местно анестезирующей активности. Оказалось, что синтезированные фторсодержащие α -аминофосфонаты в разной степени вызывают инфильтрационную и проводниковую анестезию и менее токсичны в сравнении с эталонными препаратами – тримекаином, лидокаином и новокаином. Показано, что аминофосфонат с фтором в *o*-положении оказался самым активным на моделях инфильтрационной и проводниковой анестезии, *m*-изомер – менее активным, *n*-изомер занимает промежуточное положение.

Ключевые слова: фторсодержащие α -аминофосфонаты, биологическая активность, инфильтрационная и проводниковая анестезия, острая токсичность, местные анестетики.

Введение. Аминофосфонаты являются ценными соединениями как кандидаты для разработки на их основе лекарственных препаратов [1-5]. Большой объем исследований по синтезу и биологической активности α -аминофосфонатов был проведен в течение последних лет [6-20], но мало внимания уделено синтезу α -аминофосфонатов, несущих фтор [3]. Учитывая, что фтор обладает особыми биомиметическими, электроотрицательными и липофильными эффектами, введение его в молекулу органического соединения может привести к глубоким и неожиданным изменениям в биологической активности. Представляет интерес синтез новых аминофосфонатов, содержащих в своей структуре фтор, и исследование их биологической активности. Нами синтезированы новые 4-бензгидрилпиперазиновые α -аминофосфонаты в условиях «one-pot» реакции Кабачника-Филдса – кипячением смеси 1-бензгидрилпиперазина, диметилфосфита и *n*-, *m*- или *o*-фторбензальдегида и установлено их строение на основании анализа спектральных данных (ИКС и спектроскопии ЯМР) [21]:



В задачу сообщения входил анализ результатов биологических исследований диметил[(4-бензгидрилпиперазин-1-ил)(*n*-, *m*- и *o*-фторфенил)метил]фосфоната и установление влияния положения атома фтора (*n*-, *m*- или *o*-) в фенильном кольце на биологическое действие.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диметил[(4-бензгидрилпиперазин-1-ил)(*n*-, *m*- и *o*-фторфенил) метил]-фосфонаты под лабораторными шифрами МАВ-213, МАВ-214 и МАВ-215 изучены на местноанестезирующую активность и острую токсичность согласно общепринятым рекомендациям по доклиническому изучению лекарственных средств и новых фармакологических веществ [22-24]. Данные сопоставлялись с показателями применяемых анестетиков - лидокаина, новокаина и тримекаина (препараты сравнения).

Острая токсичность изучена на 18 мышах одного вида, пола, возраста, весом 18-22 г, разделенных на серии по 6 животных в каждой, находившихся на стандартной диете в условиях вивария университета (предварительный карантин 14 дней). Контрольные и опытные группы содержались в идентичных условиях. Острая токсичность определена путем однократного подкожного введения 4% водных растворов исследуемых соединений и препаратов сравнения.

Исследования инфильтрационной анестезии проведены на морских свинках-самцах, массой 200,0-250,0 г. В область спины каждого животного, предварительно удалив с него волосяной покров, в 4 точки (по углам квадрата со стороной 3 см) внутрикожно вводили в объеме 0,2 мл изотонические растворы изучаемых соединений и эталонных препаратов. Местноанестезирующая активность оценена 6-8 раз для каждой из выбранных концентраций. Чувствительность в месте введения определена прикосновением притупленной инъекционной иглой сериями по 6 прикосновений с промежутками через каждые 5 мин в течение 30 мин. Определена глубина анестезии, выраженная в «индексах анестезии» (среднее из 6 опытов, максимальный индекс 36), длительность полной анестезии и общая продолжительность анестезирующего эффекта.

Для изучения проводниковой анестезии использован модифицированный метод отдергивания хвоста (*tail-flick*) на крысах. Принцип метода

заключается в регистрации латентного периода отдергивания хвоста при термическом воздействии на среднюю часть сфокусированном пучком света от оптоэлектронного анализезиметра ТФ-003 до и после анестезии. Он позволяет определить продолжительность полной анестезии и общую продолжительность анестезирующего действия соединения. Активность соединений и препаратов сравнения изучена в 1% растворах. Каждая серия опытов проведена на 6 животных. Результаты исследований обработаны статистически.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На модели инфильтрационной анестезии наиболее активными являются МАВ-213 (*n*-изомер) и МАВ-215 (*o*-изомер) (таблица 1). Они вызывают глубокую анестезию (индекс анестезии), в 0,25% растворах проявляют максимальный эффект, определяемый по методике Бюльбринга-Уэйда. Индексы анестезии МАВ-213 и МАВ-215 равны 36 и превышают соответствующие показатели тримекаина в 1,2 раза, лидокаина в 1,5 раза и новокаина в 1,44 раза. МАВ-214 (*m*-изомер) по показателю индекса анестезии превышает новокаин и лидокаин, немного уступая тримекаину.

Таблица 1 – Активность и длительность действия 0,25% растворов МАВ-213-215 и препаратов сравнения при инфильтрационной анестезии

Соединения	Индекс анестезии M±t		Длительность полной анестезии, мин.		Продолжительность действия, мин.	
МАВ-213	36,0±0	P1<0,05 P2<0,001 P3<0,001	60,0±9,95	P1<0,001 P2<0,002 P3<0,02	114,16±2,13	P1<0,001 P2<0,001 P3<0,001
МАВ-214	30,0±6,02	P1<0,05 P2<0,05 P3<0,05	59,16±5,4	P1<0,001 P2<0,001 P3<0,001	102,5±7,18	P1<0,001 P2<0,001 P3<0,001
МАВ-215	36,0±0	P1<0,05 P2<0,001 P3<0,001	70,83±4,74	P1<0,001 P2<0,001 P3<0,001	124,16±3,28	P1<0,001 P2<0,001 P3<0,001
Тримекаин	32,1±1,5		20,0±1,7		38,3±10,5	
Лидокаин	23,1±0,9		14,2±0,8		30,8±0,8	
Новокаин	25,±1,0		10,0±1,2		29,1±1,5	
<p><i>Примечание:</i> p₁ – коэффициент корреляции по сравнению с тримекаином; p₂ – по сравнению с лидокаином; p₃ – по сравнению с новокаином.</p>						

Полная чувствительность кожи морских свинок (полная анестезия) при испытании МАВ-213 восстанавливается через 60 мин, что в 3,0; 4,2 и в 6 раз медленнее соответственно, чем при применении тримекаина, лидокаина и новокаина. Соединение МАВ-215 в этой серии опытов действует дольше

в 3,5; 4,9 и 7,0 раз, чем тримекаин, лидокаин и новокаин соответственно. Длительность действия МАВ-213 составляет 114, 16 мин, тримекаин, лидокаин и новокаин действуют короче в 2,9; 3,7; и 3,9 раза соответственно МАВ-215 статистически достоверно превосходит препараты сравнения по этому показателю: тримекаин в 3,24 раза, лидокаин и новокаин соответственно в 4,0 и 4,2 раза. МАВ-214 статистически достоверно превосходит по показателю длительности полной анестезии тримекаин примерно в 3 раза, лидокаин в 4,16 и новокаин примерно в 5 раз. Соединение МАВ-214 превышает также и по параметру общей продолжительности действия все препараты сравнения. Длительность действия МАВ-214 составляет 102,5 мин. Общая продолжительность действия, вызываемая МАВ-214, в 2,67, длительнее, чем у тримекаина, в 3,32 раза, чем у лидокаина и в 3,52, чем у новокаина. Все три изомера вызывают полную и общую инфильтрационную анестезию продолжительностью большую, чем у препаратов сравнения. Аминофосфонат с фтором в *o*-положении оказался самым активным.

Результаты изучения проводниковой анестезии МАВ-213-215 и препаратов сравнения представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Активность МАВ-213-215 и препаратов сравнения при проводниковой анестезии

Соединения и препараты сравнения	Длительность полной анестезии, мин		Общая продолжительность действия, мин	
МАВ-213	17,5±5,57	P1<0,02 P2<0,005 P3<0,05	92,5±9,84	P1< 0,05 P2< 0,05 P3<0,02
МАВ-214	30,0±6,73	P1<0,05 P2<0,05 P3 <0,05	117,5±4,62	P1<0,002 P2<0,05 P3<0,001
МАВ-215	50,0±10,0	P1<0,05 P2<0,05 P3<0,05	172,5±8,2	P1<0,001 P2<0,001 P3<0,001
Тримекаин	47,3±8,4		56,9±12,8	
Лидокаин	65,0±18,4		90,8±18,4	
Новокаин	35,2±7,1		42,3±13,6	
<i>Примечания:</i> p ₁ – коэффициент корреляции по сравнению с тримекаином; p ₂ – по сравнению с лидокаином; p ₃ – по сравнению с новокаином.				

Полную проводниковую анестезию в разной степени вызывают все три аминофосфоната. Довольно выраженную активность в этой серии опытов оказывает соединение МАВ-215 (*o*-изомер). По длительности полной анестезии оно несколько превышает соответствующие показатели тримекаина и новокаина и соответствует по этому параметру лидокаину (p<0,05). По продолжительности полной анестезии 1% раствор МАВ-214 (*m*-изомер) действует несколько короче, чем все параметры сравнения (p<0,05). Наиме-

нее активным в этой серии опытов оказалось соединение МАВ-213(*n*-изомер). 1% растворы МАВ-213 по показателю полной анестезии уступают тримекаину, лидокаину и новокаину. Общая продолжительность анестезии МАВ-215 длительнее, чем у всех препаратов сравнения. Общая продолжительность действия МАВ-215 превышает таковую тримекаина в 3 раза, лидокаина в 1,9 раза, а также новокаина в 4 раза. МАВ-214 по длительности анестезирующего действия превышает соответствующие показатели тримекаина и новокаина приблизительно в 2,6 раза и соответствует по этому параметру лидокаину, хотя показатели общей продолжительности действия у него выше, чем у лидокаина, однако разница статистически недостоверна. МАВ-213 действует несколько слабее перечисленных выше препаратов. Общая продолжительность его действия соответствует таковой лидокаина и несколько превышает соответствующий показатель тримекаина. В растворах указанной концентрации это соединение действует длительнее, чем новокаин в 2,19 раза, следовательно, все испытанные соединения оказали в разной степени выраженное действие при проводниковой анестезии, наибольшая активность отмечена у МАВ-215, в молекуле которого фтор находится в *o*-положении.

Оказалось, что диметил[(4-бензгидрилпиперазин-1-ил)(*n*-, *m*- и *o*- фторфенил)метил]фосфонаты относятся к менее токсичным веществам, чем препараты сравнения (таблица 3). МАВ-213 менее токсичнее новокаина в 1,3 раза, лидокаина – в 2,7 раза и тримекаина - в 1,66 раза. МАВ-214 в сравнении с новокаином в 1,69 раз менее токсичнее с лидокаином - 3,54 раза, с тримекаином - в 2,17 раза. МАВ-215 показал токсичность в 1,19 раза меньшую таковой новокаина, в 2,5 раза лидокаина и 1,53 раза тримекаина.

Таблица 3 – Остра токсичность (ЛД₅₀) МАВ-213-215 и препаратов сравнения в

Соединения	ЛД ₅₀ , мг/кг	P-коэффициент корреляции
МАВ-213	624,9±20,9	P ₁ <0,001 P ₂ <0,001 P ₃ <0,001
МАВ-214	815±16,5	P ₁ <0,001 P ₂ <0,001 P ₃ <0,001
МАВ-215	575±13,8	P ₁ <0,001 P ₂ <0,001 P ₃ <0,001
Тримекаин	375±3,1	
Лидокаин	230±35,7	
Новокаин	480±1,0	

Самым токсичным из трех изомеров оказался *o*-изомер, затем по этому показателю следует *n*-изомер. *m*-Изомер (МАВ-214) низкотоксичный.

Таким образом, диметил[(4-бензгидрилпиперазин-1-ил)(*n*-, *m*- и *o*- фтор-фенил)метил]фосфонаты в разной степени вызывают инфильтрационную и проводниковую анестезию и менее токсичны в сравнении с эталонными препаратами – тримекаином, лидокаином и новокаином. Показано, что аминофосфонат с фтором в *o*-положении оказался самым активным на обеих моделях – инфильтрационной и проводниковой, анестезии, *m*-изомер – менее активным, *n*-изомер занимает промежуточное положение.

НИР выполнены в рамках грантового проекта №АР05131025/ГФ5 «Направленный дизайн превентивных средств и/или адаптогенов для растений в ряду элементоорганических систем» лаборатории химии синтетических и природных лекарственных веществ АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Keniche A., Mezrai A., Kajima Mulengi J. Synthesis of a Novel Class of Phosphonoaziridines as Interesting Antibacterial Agents // The Open Conference Proceedings Journal. – 2011. – N 2. – P. 28-35.
- [2] Bala Krishna A., Veera Narayana Reddy M., Chandra Shekar Reddy G., Satheesh Krishna B., Nayak S.K., Suresh Reddy C. Synthesis, anti-oxidant and anti-bacterial properties of diethyl (4-fluoro-3-nitro phenylamino) (substituted phenyl) methyl phosphonates // International Journal of Applied Biology and Pharmaceutical Technology. – 2010. – Vol. I, Issue 3. – P. 873-882.
- [3] Bao-An Song, Yang-Lan Wu, Song Yang, De-Yu Hu, Xiang-Qiong He, Lin-Hong Jin. Synthesis and bioactivity of α -aminophosphonates containing fluorine // Molecules. – 2003. – N 8. – P. 186-192.
- [4] Onița, N., Șișu I., Penescu M., LorinPurcarea, V., Kurunczi, L. Synthesis, characterization and biological activity of some alpha-aminophosphonates // Farmacia. – 2010. – Vol. 58, N 5. – P. 531-545.
- [5] Maier L., Diel P.J. Organic phosphorus compounds 941 preparation, physical and biological properties of amino-arylmethylphosphonic and phosphonous acids // Phosphor. Sulfur Silicon. – 1991. – Vol. 57. – P. 57-64.
- [6] Ashraf A. Sediek, Mohamed S. Mudarris, Abeer A. Shaddy. One-pot three-component Kabachnik-Fields reaction: Synthesis of novel α -aminophosphonates containing thiazolopyrazole moiety // Life Science Journal. – 2014. – Vol. 11, N 5. P. 9-16.
- [7] Bhagat S., Chakraborti A.K. An extremely efficient three-component reaction of aldehydes/ketones, amines, and phosphites (Kabachnik-Fields reaction) for the synthesis of α -aminophosphonates catalyzed by magnesium perchlorate // Journal of Organic Chemistry. – 2007. – Vol. 72, N 4. P. 1263-1270.
- [8] Nicolae Onița, Ioana Șișu, Mircea Penescu, Victor Lorin Purcarea, Ludovic Kurunczi. Synthesis, characterization and biological activity of some α -aminophosphonates // Farmacia. – 2010. – Vol. 58, N 5. – P. 531-545.
- [9] Veera Narayana Reddy M., Annar S., Bala Krishna A., Chandra Sekhar Reddy G., Suresh Redd C. Tetramethyl guanidine (TMG) catalyzed synthesis of novel α -amino phosphonates by one-pot reaction // Org. Commun. – 2010. – P. 39-44.
- [10] Ibrahim El Sayed, Salah M. El Kosy, Mohamed F. Abdel Magied, Mohamed A. Hamed, Ahmed Abdel Aleem El Gokha, Mostafa M. Abd El-Sattar. One-pot synthesis of novel α -aminophosphate derivatives containing a pyrazole moiety // Journal of American Science. – 2011. – Vol. 7, N 9. – P. 604-608.
- [11] Topashka-Ancheva M., Todorov P., Gerasimova Ts., Naydenova E. Genotoxic and anti-proliferative effects of recent synthesized Hydantoin-phosphonic derivatives // Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. – 2011. – Vol. 46, N 2. – P. 191-196.

- [12] Foss Jr F.W., Snyder A.H., Davis M.D., Rouse M., Okusa M.D., Lynch K.R., MacDonald T.L. Synthesis and biological evaluation of γ -aminophosphonates as potent, sub-type selective sphingosine 1-phosphate receptor agonists and antagonists // *Bioorg. Med. Chem.* – 2007. – Vol. 15, N 2. – P. 663-677.
- [13] Hudson H., Ismail F., Pianka M. Organophosphorus compounds as potential fungicides. Part VI. 1 Preparation, characterization, and biological activity of analogues and derivatives of 1-aminopropanephosphonic acid // *Phosphorus, Sulfur and Silicon.* – 2001. – N 173. – P. 143-162.
- [14] Kleszczyńska H., Sarapuk J. New Aminophosphonates with antioxidative activity // *Cell. & Mol. BiolLett.* – 2001. – N 6. – P. 83-91.
- [15] Patel D.V., Rielly-Gauvin K., Ryono D.E. Preparation of peptidic α -hydroxyphosphonates a new class of transition state analog renin inhibitors // *Tetrahedron Lett.* – 1990. – N 31. – P. 5587-5590.
- [16] Chen R.-Y., Mao L.-J. Synthesis and antitumor activity of novel -substituted aminomethyl-phosphonates // *Phosphorus, Sulfur and Silicon.* – 1994. – N 89. P. 97-104.
- [17] Kumar B.S., Sankar A.U.R., Suresh Reddy C., Nayak S.K., Naga Raju C. Synthesis, and antimicrobial activity of 2,10-dichloro-6- substituted aminobenzyl-12H-dibenzo [d, g][1,3,2]dioxaphosphocin- 6-oxides // *Arkivoc.* – 2007. – N 13. – P. 155-166.
- [18] Zahra Rezaei, Soghra Khabnadideh, Kamiar Zomorodian, Keyvan Pakshir, Setareh Nadali, Nadia Mohtashami, Ehsan Faghhi Mirzaei. Design, synthesis, and antifungal activity of new α -aminophosphonates // *International Journal of Medicinal Chemistry.* – 2011. – Vol. 2011. – Article ID 678101. – 11 p. – doi 10.1155/2011/678101
- [19] Jin L., Song B., Zhang G. et al. Synthesis, X-ray crystallographic analysis, and antitumor activity of N-(benzothiazole-2-yl)-1-(fluorophenyl)-O,O-dialkyl- α -aminophosphonates // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters.* – 2006. – Vol. 16, N 6. – P. 1537-1543.
- [20] Saidi M.R., Azizi N. A new protocol for a one-pot synthesis of α -amino phosphonates by reaction of imines prepared in situ with trialkylphosphites // *Synlett.* – 2002. – N 8. – P. 1347-1349.
- [21] Malmakova A.Ye., Akhmetsadyk O., Dalzhanova G.A., Seylkhanov T.M., Praliyev K.D., Berlin K.D., Yu V.K. Fluorophenyl-containing α -aminophosphonates: synthesis and structure // *Хим. журн. Казахстана.* – 2018. – № 1(61). – С. 92-99.
- [22] Кузденбаева Р.С., Рахимов К.Д., Шин С.Н., Чуканова Г.Н. Доклиническое изучение местноанестезирующей активности новых биологически активных веществ: Методическое пособие. – Алматы, 2000. – 186 с.
- [23] Миронов А.Н., Бунатян Н.Д. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств. – М.: Гриф и К, 2012. – 944 с.
- [24] Хабриев Р.У. Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ. – М., 2005. – 257 с.

REFERENCES

- [1] Keniche A., Mezrai A., Kajima Mulengi J. Synthesis of a Novel Class of Phosphonoaziridines as Interesting Antibacterial Agents // *The Open Conference Proceedings Journal.* 2011. N 2. P. 28-35.
- [2] Bala Krishna A., Veera Narayana Reddy M., Chandra Shekar Reddy G., Sathesh Krishna B., Nayak S.K., Suresh Reddy C. Synthesis, anti-oxidant and anti-bacterial properties of diethyl (4-flouro-3-nitro phenylamino) (substituted phenyl) methyl phosphonates // *International Journal of Applied Biology and Pharmaceutical Technology.* 2010. Vol. I. Issue 3. P. 873-882.
- [3] Bao-An Song, Yang-Lan Wu, Song Yang, De-Yu Hu, Xiang-Qiong He, Lin-Hong Jin. Synthesis and bioactivity of α -aminophosphonates containing fluorine // *Molecules.* 2003. N 8. P. 186-192.
- [4] Onița N., Șișu I., Penescu M., Lorin Purcarea V., Kurunzi L. Synthesis, characterization and biological activity of some alpha-aminophosphonates // *Farmacia.* 2010. Vol. 58, N 5. P. 531-545.
- [5] Maier L., Diel P.J. Organic phosphorus compounds 941 preparation, physical and biological properties of amino-arylmethylphosphonic-and-phosphonous acids // *Phosphor. Sulfur Silicon.* 1991. Vol. 57. P. 57-64.

[6] Ashraf A. Sediek, Mohamed S. Mudarris, Abeer A. Shaddy. One-pot three-component Kabachnik-Fields reaction: Synthesis of novel α -aminophosphonates containing thiazolylpyrazole moiety // *Life Science Journal*. 2014. Vol. 11, N 5. P. 9-16.

[7] Bhagat S., Chakraborti A.K. An extremely efficient three-component reaction of aldehydes/ketones, amines, and phosphites (Kabachnik-Fields reaction) for the synthesis of α -aminophosphonates catalyzed by magnesium perchlorate // *Journal of Organic Chemistry*. 2007. Vol. 72, N 4. P. 1263-1270.

[8] Nicolae Onița, Ioana Șișu, Mircea Penescu, Victor Lorin Purcarea, Ludovic Kurunzi. Synthesis, characterization and biological activity of some α -aminophosphonates // *Farmacia*. 2010. Vol. 58, N 5. P. 531-545.

[9] Veera Narayana Reddy M., Annar S., Bala Krishna A., Chandra Sekhar Reddy G., Suresh Redd C. Tetramethyl guanidine (TMG) catalyzed synthesis of novel α -amino phosphonates by one-pot reaction // *Org. Commun*. 2010. P. 39-44.

[10] Ibrahim El Sayed, Salah M. El Kosy, Mohamed F. Abdel Magied, Mohamed A. Hamed, Ahmed Abdel Aleem El Gokha, Mostafa M. Abd El-Sattar. One-pot synthesis of novel α -aminophosphonate derivatives containing a pyrazole moiety // *Journal of American Science*. 2011. Vol. 7, N 9. P. 604-608.

[11] Topashka-Ancheva M., Todorov P., Gerasimova Ts., Naydenova E. Genotoxic and anti-proliferative effects of recent synthesized Hydantoin-phosphonic derivatives // *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. 2011. Vol. 46, N 2. P. 191-196.

[12] Foss Jr F.W., Snyder A.H., Davis M.D., Rouse M., Okusa M.D., Lynch K.R., MacDonald T.L. Synthesis and biological evaluation of γ -aminophosphonates as potent, sub-type selective sphingosine 1-phosphate receptor agonists and antagonists // *Bioorg. Med. Chem*. 2007. Vol. 15, N 2. P. 663-677.

[13] Hudson H., Ismail F., Pianka M. Organophosphorus compounds as potential fungicides. Part VI.1 Preparation, characterization, and biological activity of analogues and derivatives of 1-aminopropanephosphonic acid // *Phosphorus, Sulfur and Silicon*. 2001. N 173. P. 143-162.

[14] Kleszczyńska H., Sarapuk J. New Aminophosphonates with antioxidative activity // *Cell. & Mol. Biol Lett*. 2001. N 6. P. 83-91.

[15] Patel D.V., Rielly-Gauvin K., Ryono D.E. Preparation of peptidic α -hydroxyphosphonates a new class of transition state analog renin inhibitors // *Tetrahedron Lett*. 1990. N 31. P. 5587-5590.

[16] Chen R.-Y., Mao L.-J., Synthesis and antitumor activity of novel-substituted amino-methyl-phosphonates // *Phosphorus, Sulfur and Silicon*. 1994. N 89. P. 97-104.

[17] Kumar B.S., Sankar A.U.R., Suresh Reddy C., Nayak S.K., Naga Raju C. Synthesis, and antimicrobial activity of 2,10-dichloro-6-substituted aminobenzyl-12H-dibenzo [d, g][1,3,2]dioxaphosphocin-6-oxides // *Arkivoc*. 2007. N 13. P. 155-166.

[18] Zahra Rezaei, Soghra Khabnadideh, Kamiar Zomorodian, Keyvan Pakshir, Setareh Nadali, Nadia Mohtashami, Ehsan Faghieh Mirzaei. Design, synthesis, and antifungal activity of new α -aminophosphonates // *International Journal of Medicinal Chemistry*. 2011. Vol. 2011. Article ID 678101. 11 p. Doi 10.1155/2011/678101.

[19] Jin L., Song B., Zhang G. et al. Synthesis, X-ray crystallographic analysis, and antitumor activity of N-(benzothiazole-2-yl)-1-(fluorophenyl)-O,O-dialkyl- α -aminophosphonates // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 2006. Vol. 16, N 6. P. 1537-1543.

[20] Saidi M.R., Azizi N. A new protocol for a one-pot synthesis of α -amino phosphonates by reaction of imines prepared in situ with trialkylphosphites // *Synlett*. 2002. N 8. P. 1347-1349.

[21] Malmakova A.Ye., Akhmetsadyk O., Dalzhanova G.A., Seylkanov T.M., Praliyev K.D., Berlin K.D., Yu V.K. Fluorophenyl-containing α -aminophosphonates: synthesis and structure // *Him. zhurn. Kazhastana*. 2018. N 1(61). P. 92-99.

[22] Kuzdenbaeva R.S., Rahimov K.D., Shin S.N., Chukanova G.N. Doklinicheskoe izuchenie mestnoanestezirujushhej aktivnosti novyh biologicheskii aktivnyh veshhestv: Metodicheskoe posobie. Almaty, 2000. 186 p.

[23] Mironov A.N., Bunatjan N.D. Rukovodstvo po provedeniju doklinicheskikh issledovaniy lekarstvennyh sredstv. M.: Grif i K, 2012. 944 p.

[24] Habriev R.U. Rukovodstvo po jeksperimental'nomu (doklinicheskomu) izucheniju novykh farmakologicheskikh veshhestv. M., 2005. 257 p.

Резюме

*В. К. Ю, А. Е. Малмакова, П. Даулетбай, Қ. Ж. Пралиев,
С. С. Жумакова, М. К. Амиркулова, Э. М. Сатбаева, Д. М. Қадырова*

ПОТЕНЦИАЛДЫ АНЕСТЕТИКТЕР РЕТІНДЕГІ ЖАҢА ФОСФОРЛЫ ОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАР

Биологиялық белсенділігі жоғары және уыттылығы төмен қосылыстардың жаңа кластарын іздестіру кезінде Кабачник-Филдс реакциясының «one-pot» жағдайында 1-бензгидрилпиперазин, диметилфосфит және *n*-, *m*- немесе *o*-фторбензальдегид әрекеттесуімен синтезделген диметил[(4-бензгидрилпиперазин-1-ил)(*n*-, *m*-мен *o*-фторфенил)метил]фосфонаттар жергілікті анестезирлеуші белсенділіктің екі моделінде зерттелген. Синтезделген фтор құрамды α -аминофосфонаттар түрлі дәрежеде инфильтрациялық және өткізгіштік анестезияға әкелген, сонымен бірге тримекаин, лидокаин мен новокаин сияқты эталонды препараттармен салыстырғанда уыттылығы аз болатындығы анықталған. *o*-Жағдайда фторы бар аминофосфонат инфильтрациялық және өткізгіштік анестезия модельдерінде ең белсенді болған. *m*-Изомер белсенділігі төмендеу, *n*-изомер белсенділігі екі изомердің аралық жағдайында болатындығы анықталған.

Түйін сөздер: фтор құрамды α -аминофосфонаттар, биологиялық белсенділік, инфильтрациялық және өткізгіштік анестезия, өткір уыттылық, жергілікті анестетиктер.

Summary

*V. K. Yu, A. Ye. Malmakova, P. Dauletbai, K. D. Praliyev,
S. S. Zhumakova, M. K. Amirkulova, E. M. Satbayeva, D. M. Kadyrova*

NOVEL PHOSPHORUS ORGANIC COMPOUNDS AS POTENTIAL ANESTHETICS

For searching the novel classes of compounds with high biological activity and low toxicity fluorine containing α -aminophosphonates synthesized in conditions of one-pot Kabachnik-Fields reaction by interaction of 1-benzhydrylpiperazine, dimethylphosphite and *p*-, *m*- or *o*-fluorobenzaldehyde, had been tested on two models of local anesthetic activity and acute toxicity. It had turned out that the fluorine-containing α -aminophosphonates in varying degrees cause infiltration and conduction anesthesia and they are less toxic in comparison with the medicines as trimecain, lidocaine and novocaine. It had been shown that aminophosphonate with fluorine in the *o*-position is the most active in models of infiltration and conduction anesthesia, the *m*-isomer - less active, the *p*-isomer locates in an intermediate position.

Key words: fluorine-containing α -aminophosphonates, biological activity, infiltration and conduction anesthesia, acute toxicity, local anesthetics.

УДК 547.495.2:633.511

С. УСМАНОВ¹, Г.Т. ОМАРОВА¹, Э.Н. РАМАЗАНОВА¹, Ш. БАЙБАЩАЕВА¹,
Б. ТОЛКЫН¹, Р.У. МАХМУДОВ², Х.С. УСМАНОВ²

¹АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан,

²ТОО «НПО «Ана Жер», Алматы, Республика Казахстан.

E-mail: gtomarova@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕЙСТВУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА И ЕГО МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЛЯ ПРОТРАВЛИВАНИЯ СЕМЯН ХЛОПЧАТНИКА НА ОСНОВЕ МОНОМЕТИЛОЛМОЧЕВИНЫ И ФИТОСОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА

Аннотация. Визуально-политермическим и изотермическим методами химического анализа изучено химическое взаимодействие в трехкомпонентной водно-солевой системе монометилолмочевина – фитосоединение кобальта – вода. Установлена область кристаллизации нового двойного соединения – действующего вещества на основе МММ и ФСК, при мольном отношении 1:1.

На модельных почвенных образцах определено, что действующее вещество – двойное соединение МММ·ФСК на фоне аммиачной селитры в сравнении с аммиачной селитрой увеличивает численность азотфиксирующих бактерий в 3,0 и 3,2 раза.

Показано, что двойное соединение МММ·ФСК способствует накоплению в почве первые 20 дней легкогидролизуемого азота до 29,4-33,1 мг/кг почвы, на 40 день – 36,8-41,6 мг/кг и на 60 день – 42,7-48,5 мг/кг. Данные исследования хорошо согласуются с результатами увеличения численности азотфиксирующих бактерий.

Ключевые слова: действующее вещество, монометилолмочевина, фитосоединение кобальта, хлопчатник.

Введение. На посевах хлопчатника против болезней с корневой гнилью и гоммозом в прошлом столетии использовали протравители семян [1-4], которые не отвечают требованиям сегодняшнего дня из-за их токсичности.

В Республике Узбекистан разработан протравитель семян хлопчатника «П-4» [5], а в Казахстане «Сункар-3» – 20% водная суспензия, действующим веществом которых является моно-, диметилолмочевины [6]. Эти протравители относятся к малотоксичным соединениям.

При положительном влиянии протравителя семян хлопчатника «Сункар-3» на почвенное плодородие и высокой биологической эффективности, он не обеспечивает растение дополнительным питательным азотом и соответственно получение высоких урожаев хлопка-сырца.

Нами поставлена задача по созданию действующего вещества полифункционального действия, позволяющая одновременно снизить болезни растений хлопчатника, увеличить накопление в почве легкогидролизуемого азота и получить высокие урожаи хлопка-сырца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являются монометилломочевина (МММ) и фитосоединение кобальта (ФСК).

Для достижения задачи исследования выбраны методы физико-химического анализа – визуально-политермический и изотермический; микробиологический – для определения отдельных групп микроорганизмов и анализ легкогидролизуемого азота в почве.

Классический визуально-политермический метод обеспечивает определение области кристаллизации двойных соединений в широком концентрационном и температурном интервале. Метод основан на определении температуры появления первых или исчезновения последних кристаллов в многокомпонентных водно-солевых системах. Установка визуально-политермического метода состоит из двух основных узлов сосуда Дьюара с жидким азотом и пробирки Уленгута, содержащей раствор соли.

Растворимость тройной системы МММ–ФСК–вода исследуют шестью внутренними разрезами; из них I–IV проводят со стороны МММ–вода к вершине ФСК, а V–VI – со стороны ФСК–вода к вершине МММ.

На основании растворимости боковых систем и внутренних разрезов строят политермическую диаграмму растворимости системы МММ–ФСК–вода в широком интервале температур и определяют область кристаллизации нового двойного соединения.

Изотермический метод анализа основан на контакте жидкой и твердой фаз до наступления равновесия при постоянной температуре, который проводят на основании методики, описанной в [7].

Методика проведения микробиологических исследований заключается в следующем: используют почву из-под посева хлопчатника, содержащую растительные остатки: азота – 21,3 мг/кг почвы и пентоксида фосфора – 17,4 мг/кг почвы, гумуса – 1,18%. Модельные почвенные образцы готовят путем введения в почву аммиачной селитры, 10 и 20% растворов двойного соединения МММ·ФСК. Почву перемешивают, увлажняют до 16,5 масс.% воды и выдерживают в течение 30 дней при температуре 20–25 °С. Каждые 3 дня производят увлажнение для поддержания влаги в почве 16,5–16,8 масс.%. Микробиологические исследования почвы производят по истечению 30 сут.

Метод микробиологических исследований заключается в количественном учете отдельных физиологических групп микроорганизмов методом разведений с последующим высевом их на различные питательные селективные среды [8, 9].

Легкогидролизуемый азот определяют по методу И.В. Тюрина и М.М. Кононовой [10].

Инновационность методологии научных исследований, используемых в данной работе, заключается в ее комплексности и правильном выборе методов физико-химических исследований, обеспечивающих выполнение ее

в полном объеме и достоверности полученных результатов, которые подтверждаются микробиологическим, агрохимическим методами исследований.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Визуально-политермическим методом для определения области кристаллизации двойных соединений были исследованы бинарные системы: монометилломочевина (МММ)–вода; фитосоединение кобальта (ФСК)–вода, а также тройные системы: МММ–ФСК–вода в широком концентрационном и температурном интервале.

Бинарные системы МММ–вода и ФСК–вода, входящие в состав исследуемой системы, изучены от полного замерзания системы $-3,2$ до $45,3$ °С (МММ) и $-1,2$ до $43,1$ °С (ФСК).

В бинарной системе МММ–вода определен состав и температура кристаллизации 13 фигуративных точек системы (таблица 1).

Установлен качественный и количественный состав жидкой фазы и соответствующие им равновесные твердые фазы.

Таблица 1 – Данные по растворимости в системе МММ – вода

Состав жидкой фазы, %		Температура кристаллизации, °С	Твердая фаза
МММ	H ₂ O		
3,3	96,7	-3,2	Лед
5,9	94,1	-6,3	Лед + МММ
8,0	92,0	-0,9	МММ
9,6	90,4	5,1	То же
11,7	88,3	8,9	«
14,3	85,7	13,8	«
19,5	80,5	20,4	«
21,9	78,1	23,6	«
25,4	74,6	27,3	«
29,5	70,5	30,5	«
31,9	68,1	33,5	«
35,3	64,7	39,9	«
38,4	61,6	45,3	«

На основании полученных данных построена политермическая диаграмма растворимости бинарной системы МММ – вода (рисунок 1).

Из приведенных данных видно, что МММ хорошо растворима в воде. Ветвь кристаллизации ее очень широкая и простирается от 5,9 до 38,4% концентрации МММ.

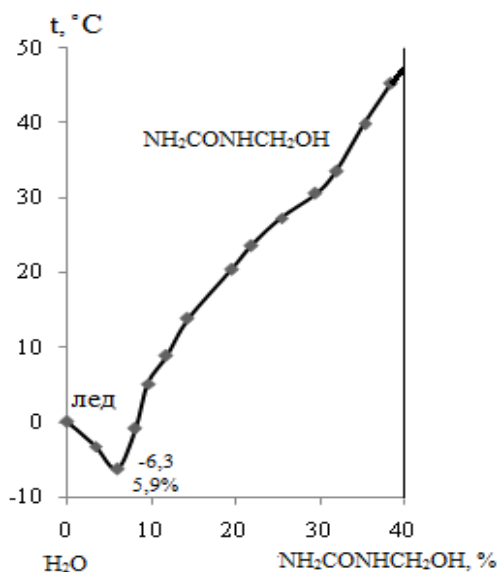


Рисунок 1 – Диаграмма растворимости системы МММ – вода

Растворимость бинарной системы ФСК – вода изучена от $-1,2^{\circ}\text{C}$ до $43,1^{\circ}\text{C}$ (таблица 2).

Определены состав и температура кристаллизации 12 фигуративных точек системы. Установлен качественный и количественный состав жидких и твердых фаз (рисунок 2, а).

Таблица 2 – Данные по растворимости в системе ФСК – вода

Состав жидкой фазы, %		Температура кристаллизации, °C	Твердая фаза
ФСК	H ₂ O		
2,2	97,8	-1,2	Лед
4,5	95,5	-2,8	Лед + ФСК
6,9	93,1	2,5	ФСК
7,3	92,7	6,2	То же
7,5	92,5	9,7	«
8,1	91,9	14,8	«
8,6	91,4	20,4	«
9,3	90,7	25,6	«
9,7	90,3	28,7	«
9,9	90,1	32,9	«
11,1	88,9	38,8	«
11,8	88,2	43,1	«

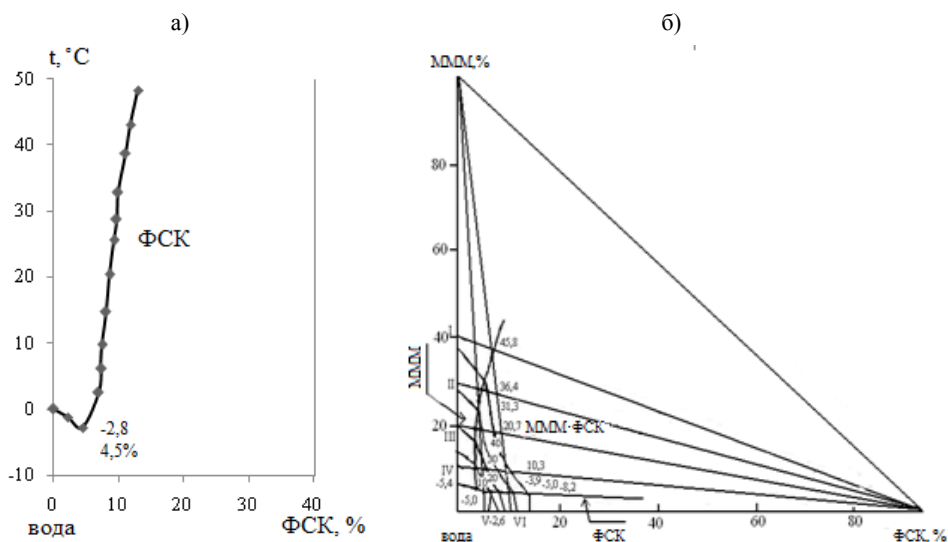


Рисунок 2 – Политермическая диаграмма растворимости систем:
а) система ФСК – вода, б) система MMM – ФСК – вода

Выделение льда на кривой растворимости системы продолжается до 4,5% содержания ФСК при (-2,8°C) (эвтектика). Начиная с этой точки в системе кристаллизуется чистое ФСК. Ветвь кристаллизации его простирается от 6,9 до 11,8% концентрации ФСК.

Тройная система MMM–ФСК–вода исследована визуально-политермическим методом. На основании растворимости боковых систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы MMM–ФСК–вода при температуре от -7,6 до 40,6°C (рисунок 2, б).

На фазовой диаграмме состояния системы разграничены поля кристаллизации льда, MMM, ФСК и нового соединения состава MMM·ФСК. Установлено наличие двух тройных невариантных точек системы (таблица 3), для которых определены температуры кристаллизации и составы равновесного раствора.

На политермической диаграмме растворимости нанесены изотермы через каждые 10°C в интервале температур 0-40,6°C.

Анализ диаграммы растворимости показал, что обнаруженное соединение MMM·ФСК конгруэнтно растворимо в воде, поскольку лучи соединения, связующие полюс соединения с началом координат, пересекают поля кристаллизации в широком интервале температур.

Соединение MMM·ФСК образуется в интервале температур -5,2 до 46,0°C при содержании 3,9-37,8% MMM и 4,5-6,4% ФСК.

Полученные результаты визуально-политермического метода анализа подтверждены изотермическим методом при 20°C и установлена область кристаллизации двойного соединения MMM·ФСК.

Таблица 3 – Двойные и тройные точки системы МММ – ФСК – вода

Состав жидкой фазы, %			Температура кристаллизации, %	Твердая фаза
МММ	ФСК	вода		
–	4,5	95,5	-2,8	Лед + ФСК
3,2	4,7	92,1	-8,4	Лед + ФСК + МММ
3,9	4,5	91,6	-5,2	Лед + МММ·ФСК
5,3	2,9	91,8	-4,2	Лед + МММ·ФСК + МММ
9,7	2,3	88,0	10,5	МММ·ФСК + МММ
18,3	2,5	79,2	20,9	То же
25,8	3,3	70,9	31,6	«
28,5	4,2	67,3	36,7	«
37,8	6,4	55,8	40,6	«
5,9	–	94,1	-6,3	Лед + МММ

Равновесие фаз в системе устанавливалось при непрерывном перемешивании и термостатировании через 8,5 ч. Полученные данные использовались для определения составов твердых фаз по Скрейнемакерсу и построения диаграмм растворимости при 25°С. Данные по растворимости системы МММ–ФСК–вода представлены на рисунке 3, из которых следует, что в изученной системе имеет место образование нового соединения состава - МММ·ФСК.

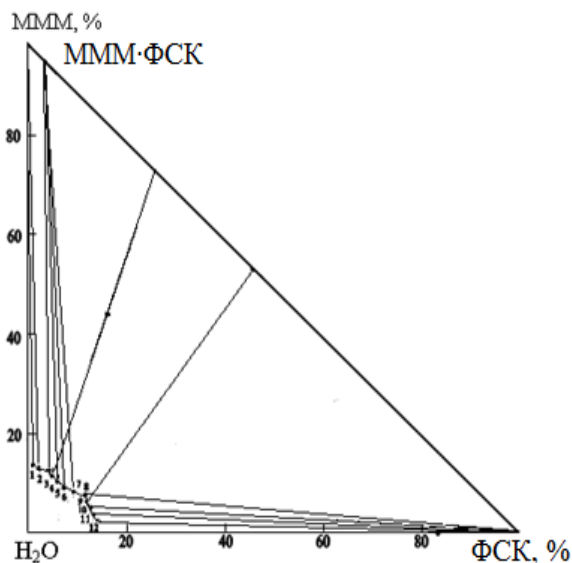


Рисунок 3 – Изотермическая диаграмма растворимости системы МММ–ФСК–вода

Таким образом, визуально-политермическим и изотермическим методами химического анализа изучено химическое взаимодействие в трехкомпонентной водно-солевой системе МММ–ФСК–вода. Определена область кристаллизации нового двойного соединения – действующего вещества МММ·ФСК, которое образуется при мольном отношении 1:1.

В модельных почвенных образцах определено влияние действующего вещества – двойного соединения МММ·ФСК на фоне аммиачной селитры – 200 кг/га (68 кг/га N) на численность почвенных микроорганизмов – свободноживущих, фосформобилизующих бактерий, гетеротрофных бактерий, дрожжевых грибов, олиготрофов и денитрификаторов. Результаты действия этих составов, разлагающие гумус и нитратный азот почвы, приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Влияние двойного соединения МММ·ФСК на фоне аммиачной селитры на численность почвенных микроорганизмов

Наименование вариантов	Численность почвенных микроорганизмов, млн. КОЕ в 1,0 г почвы				
	свободноживущие	фосформобилизующие	гетеротрофные бактерии, дрожжевые грибы	олиготрофы	денитрификаторы
1. Контроль – почва, содержащая растительные остатки хлопчатника	0,55	0,63	0,62	5,40	5,80
2. Почва, содержащая растительные остатки и аммиачную селитру – 200 кг/га (68 кг/га N)	0,54	0,72	0,73	11,9	17,3
3. Почва, содержащая растительные остатки, аммиачную селитру – 200 кг/га (68 кг/га N) и 100 мл/га 10% водная суспензия двойного соединения МММ·ФСК	1,65	1,95	1,18	5,50	5,85
4. Почва, содержащая растительные остатки, аммиачную селитру – 200 кг/га (68 кг/га N) и 100 мл/га 20% водная суспензия двойного соединения МММ·ФСК	1,72	2,30	2,28	5,45	5,73

Из полученных данных установлено, что двойное соединение на фоне аммиачной селитры в сравнении с ней без двойного соединения увеличивает численность – азотфиксирующих бактерий в 3,0 и 3,2 раза, фосформобилизующих бактерий в 2,7-3,2 раза, гетеротрофных бактерий и дрожжевых грибов, обеспечивающих разложение растительных остатков и иного гумусообразования, 1,6 и 3,1 раза. Также определено, что двойное соединение МММ·ФСК на фоне аммиачной селитры в сравнении с аммиачной селитрой без двойного соединения снижает численность олиготрофов и денитри-

фикаторов, разлагающих гумус и нитратный азот почвы в 2,1 и 2,2 раза, 2,9 и 3,0 раза, соответственно.

В таблице 5 представлены данные по накоплению легкогидролизуемого азота в модельных почвенных образцах во времени в течение 20, 40, 60 дней.

Таблица 5 – Накопление легкогидролизуемого азота в модельных почвенных образцах по истечению 20, 40 и 60 дней

Варианты	Накопление легкогидролизуемого азота, мг/кг		
	20 день	40 день	60 день
Контроль	21,3 мг/кг	21,2	21,3
Эталон - «Сункар-3» 20% водная суспензия, 3 л/т семян (0,4 л/га)	21,4	21,5	21,4
10% водная суспензия МММ и ФСК, 1,5 л/т семян (0,2 л/га)	29,4	36,8	42,7
20% водная суспензия МММ и ФСК, 1,5 л/т семян (0,2 л/га)	33,1	41,6	48,5

Установлено, что если на контрольном и в эталонном вариантах не наблюдается изменения содержания легкогидролизуемого азота и имеет значение 21,2-21,3 мг/кг, то 10% водная суспензия МММ·ФСК способствует накоплению в первые 20 дней легкогидролизуемого азота до 29,4 мг/кг почвы, следующие 20 дней – 36,8 мг/кг и на 60 день – 42,7 мг/кг. Более эффективной является 20% водная суспензия МММ·ФСК, которая обеспечивает накопление первые 20 дней легкогидролизуемого азота до 33,1 мг/кг почвы, следующие 20 дней - 41,6 мг/кг и на 60 день – 48,5 мг/кг.

Выводы.

1. Визуально-политермическим и изотермическим методами химического анализа изучено химическое взаимодействие в трехкомпонентной водно-солевой системе монометилломочевина – фитосоединение кобальта – вода. Установлена область кристаллизации нового двойного соединения – действующего вещества на основе МММ и ФСК, при мольном отношении 1:1.

2. На модельных почвенных образцах определено, что действующее вещество – двойное соединение МММ·ФСК на фоне аммиачной селитры в сравнении с аммиачной селитрой, увеличивает численность азотфиксирующих бактерий в 3,0 и 3,2 раза.

3. Показано, что действующее вещество – двойное соединение МММ·ФСК, способствует накоплению в почве первые 20 дней легкогидролизуемого азота до 29,4-33,1 мг/кг почвы, на 40 день – 36,8-41,6 мг/кг, и на 60 день – 42,7-48,5 мг/кг. Данные исследования хорошо согласуются с результатами увеличения численности азотфиксирующих бактерий.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] <http://www.cnsnb.ru/akdil/0034/base/RT/000418.shtm>. – Энциклопедии, словари, справочники (поиск) / Пестициды регуляторы роста растений. Трихлорфенолят меди (ТХФМ). – 14.03.2018.
- [2] Поляков И. М. Химический метод защиты растений от болезней. – Л.: Колос, 1971. – 321 с.
- [3] Мельников Н. Н. Современные направления развития производства и применения пестицидов // Журнал Всесоюзного химического общества имени Д. И. Менделеева. – 1973. – Т. 18, № 5. – С. 48-53.
- [4] <http://www.cnsnb.ru/akdil/0034/base/RB/000309.shtm>. Энциклопедии, словари, справочники (поиск) / Пестициды регуляторы роста растений. Бронопол (бронокот, бронотак). – 16.03.2018.
- [5] Усманов С., Идрисов Д.А., Елешев Р.Е., Махмудов Р.У., Калкабаева А.М. Восстановление плодородия почв, защита и питание растений. Стратегическая политика ТОО Агропромышленный концерн «Сункар» в решении проблем. – Алматы: Даур, 2003. – 404 с.
- [6] Усманов С., Идрисов Д.А., Исекешев А.О., Аблазимов Б.Н. Стратегическая политика химизации агропромышленного комплекса Республики Казахстан при вступлении ее в ВТО. – Алматы: Даур, 2004. – 198 с.
- [7] Ксензенко В.И. Теоретические основы процессов переработки металлургического сырья. – М: Химия, 1982. – 328 с.
- [8] Теппер Е.Э., Шильникова В.П., Переверзева Г.И. Практикум по микробиологии. – М.: Агропромиздат, 1987. – 239 с.
- [9] Звягинцев Д.Г. Методы почвенной микробиологии и биохимии: Учебное пособие. – М.: МГУ, 1991. – 304 с.
- [10] Практикум по агрохимии / Под ред. Радова А.С., Пустовой И.В., Королькова А.В. – М.: Агропромиздат, 1985. – 312 с.

REFERENCES

- [1] <http://www.cnsnb.ru/akdil/0034/base/RT/000418.shtm>. – Jenciklopedii, slovari, spravochniki (poisk) / Pesticidy reguljatory rosta rastenij. Trihlorfenoljat medi (THFM). – 14.03.2018.
- [2] Poljakov I. M. Himicheskij metod zashhity rastenij ot boleznej. – L.: Kolos, 1971. – 321 s.
- [3] Mel'nikov N. N. Sovremennye napravlenija razvitija proizvodstva i primenenija pesticidov // Zhurnal Vsesojuznogo himicheskogo obshhestva imeni D. I. Mendeleeva. – 1973. – T. 18, № 5. – S. 48-53.
- [4] <http://www.cnsnb.ru/akdil/0034/base/RB/000309.shtm>. Jenciklopedii, slovari, spravochniki (poisk) / Pesticidy reguljatory rosta rastenij. Bronopol (bronokot, bronotak). – 16.03.2018.
- [5] Usmanov S., Idrisov D.A., Eleshev R.E., Mahmudov R.U., Kalkabaeva A.M. Vosstanovlenie plodorodija pochv, zashhita i pitanie rastenij. Strategicheskaja politika TOO Agropromyshlennyj koncern «Sunkar» v reshenii problem. – Almaty: Daur, 2003. – 404 s.
- [6] Usmanov S., Idrisov D.A., Isekeshov A.O., Ablazimov B.N. Strategicheskaja politika himizacii agropromyshlennogo kompleksa Respubliki Kazahstan pri vstuplenii ee v VTO. – Almaty: Daur, 2004. – 198 s.
- [7] Ksenzenko V.I. Teoreticheskie osnovy processov pererabotki metallurgicheskogo syr'ja. – M: Himija, 1982. – 328 s.
- [8] Tepper E.Je., Shil'nikova V.P., Pereverzeva G.I. Praktikum po mikrobiologii. – M.: Agropromizdat, 1987. – 239 s.
- [9] Zvjagincev D.G. Metody pochvennoj mikrobiologii i biohimii: Uchebnoe posobie. – M.: MGU, 1991. – 304 s.
- [10] Praktikum po agrohimii / Pod red. Radova A.S., Pustovoj I.V., Korol'kova A.V. – M.: Agropromizdat, 1985. – 312 s.

Резюме

*С. Ұсманов, Г. Т. Омарова, Э. Н. Рамазанова, Ш. Байбацбаева,
Б. Толқын, Р. У. Махмұдов, Х. С. Ұсманов*

**МОНОМЕТИЛОЛМОЧЕВИНА ЖӘНЕ КОБАЛЬТТЫҢ ФИТОҚОСЫЛЫСЫ
НЕГІЗІНДЕ МАҚТА ТҰҚЫМЫН ДӘРІЛЕУГЕ АРНАЛҒАН ӘСЕР ЕТУШІ
ЗАТТЫҢ АЛЫНУЫН ЖӘНЕ ОНЫҢ МИКРОБИОЛОГИЯЛЫҚ
ТИІМДІЛІГІН ЗЕРТТЕУ**

Мақалада монометиллолмочевина және негізіндегі әсер етуші заттың қосылысы зерттелді, ол бір мезгілде мақта өсімдіктерінің ауруларын азайтуға, топырақта жеңіл гидролизденетін азоттың жиналуын ұлғайтуға және физикалық-химиялық микробиологиялық, агрохимиялық зерттеулер әдістерімен шитті мақтаның жоғары өнімін алуға мүмкіндік береді. 1:1 мольдік қатынасында, МММ және КФҚ негізіндегі әсер етуші заттың жаңа қос қосылысты кристалдау аймағы орнатылды. Азотфиксациялайтын бактериялар санының артуы, топырақта жеңіл гидролизденетін азоттың жиналуы бақыланады.

Түйін сөздер: әсер етуші зат, монометиллолмочевина, кобальт фитоқосылысы, мақта.

Summary

*S. Usmanov, G. T. Omarova, E. N. Ramazanova, Sh. Baibachshayeva,
B. Tolqyn, R. U. Mahmudov, H. S. Usmanov*

**THE STUDY RECEIVING THE ACTIVE SUBSTANCE
AND ITS MICROBIOLOGICAL EFFECTIVENESS
FOR SEED TREATMENT OF COTTON
ON THE BASIS OF MONOMETILOL UREA
AND COBALT PHYTOCOMPOUND**

This article studied the double compound – the active substance based on monomethylol urea and cobalt phytocompound, allowing at the same time, to reduce diseases of cotton plants, increase the accumulation of easily hydrolysable nitrogen in the soil and obtain high yields of raw cotton, methods of physico-chemical microbiological, agrochemical studies. The area of crystallization of a new binary compound is established: an active substance based on MMU and CPC, with a molar ratio of 1:1. An increase in the number of nitrogen-fixing bacteria, the accumulation of easily hydrolyzed nitrogen in the soil is observed.

Key words: Active ingredient, monomethylol urea, cobalt phytocompound, cotton.

L. A. KAYUKOVA¹, K. D. PRALIYEV¹, M. A. ORAZBAYEVA¹, G. T. DUSEMBAYEVA¹,
A. B. UZAKOVA¹, B. T. TOXANBAYEVA², V. L. BISMILDA², L. T. CHINGISSOVA²

¹JSC «A. B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Almaty, Republic of Kazakhstan,

²National Science Center of Phtisiopulmonology of RK, Almaty, Republic of Kazakhstan

SEARCH FOR NEW ANTITUBERCULAR DRUGS AMONG THE SALTS AND BASES OF O-AROYLATION PRODUCTS OF β -(THIOMORFOLIN-1-YL)- AND β -(4-METHYLPIPERAZIN-1-YL)PROPIOAMIDOXIMES

Abstract. Tuberculosis (TB) is the leading cause of death and morbidity in more than one third of the world's population. The incidence of tuberculosis in Kazakhstan over the past 10 years has decreased to 52,2 per 100 thousand population (2017) against 126,4 per 100 thousand population in 2007; mortality rate – in 6 times, reaching 3,0 per 100 thousand of population (2017). In order to reduce the duration of treatment, exclude the rapid development of drug resistance, toxic and side effects of existing anti-TB drugs and to reduce the cost of extremely expensive treatment of TB (DS, MDR, XDR), the world is searching for new TB drugs. We have synthesized the salts and bases of the O-aroylation products of β -(thiomorpholin-1-yl) and β -(4-methylpiperazin-1-yl) propioamidoximes, containing in the β -position pharmacophore fragments of 1-methylpiperazine and thiomorpholine. *In vitro* anti-tuberculosis screening of β -aminopropioamidoxime derivatives in the DS, DR and MDR strains of *M. tuberculosis* revealed highly active competitive compounds which are less toxic than rifampicin and isoniazid with activity significantly exceeding the activity of the reference preparations. It is assumed that these compounds may be the subject of subsequent trials in the development of doses and new treatment regimens for TB.

Key words: tuberculosis; hydrochlorides and bases of O-aroyl- β -(thiomorpholin-1-yl) propioamidoximes; hydrochloride, iodomethylate of β -(4-methylpiperazin-1-yl) propioamidoxime; screening for DS, DR, and MDR strains of *M. tuberculosis*; Shkolnikova liquid medium; the average subcutaneous toxicity of O-aroyl- β -aminopropioamidoximes.

Introduction. Tuberculosis (TB) is the leading cause of death and morbidity in more than one third of the world's population. Of the 56,4 million deaths worldwide due to the 10 leading causes in 2016, tuberculosis ranked 10th, from which 1,4 million people died [1].

The incidence of tuberculosis in Kazakhstan over the past 10 years has decreased by 2,4 times, reaching 52,2 per 100 thousand in 2017 against 126,4 per 100 thousand of the population in 2007 and the death rate by 6 times, reaching 3,0 per 100 thousand population [2].

In May 2014, the World Health Organization (WHO) approved a new global TB control strategy «End TB». This strategy marks a critical shift from tuberculosis control to ending the epidemic by 2035. The «End TB» strategy emphasizes the need for innovation to accelerate progress by optimizing existing ones in the short term and introducing of new innovative modes in the long term [3].

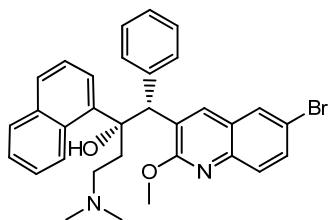
According to WHO, in 2017, 10 million people became sick with tuberculosis, and 1,6 million people (including 0,3 million people with HIV) died from the disease.

Tuberculosis control in Kazakhstan is a priority and is carried out within the framework of the State Health Development Program «Densaulyk» for 2016–2020. In 2018, 42 billion tenge was allocated from the state budget for social assistance, diagnosis and treatment for patients with tuberculosis [4].

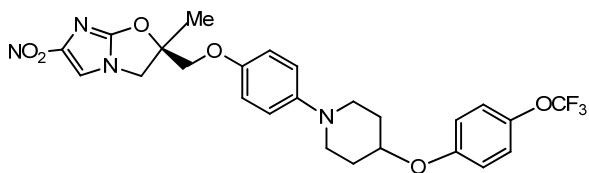
Currently, there are several clinical studies on the evaluation of repurposed and new anti-TB drugs, funded mainly by USAID, the Union Against Tuberculosis and Lung Diseases, the UK Medical Research Council, the non-governmental organization «Partners in Health», etc. [5].

One of the «End TB (Expand New Drugs for TB)» projects aims to increase access to effective and user-friendly treatment regimens for patients with MDR (multidrug-resistant) TB and XDR (wide-drug-resistant) TB in 17 countries: Armenia, Bangladesh, Belarus, Ethiopia, Georgia, Indonesia, Kazakhstan, Kenya, Kyrgyzstan, Lesotho, Myanmar, Nepal, North Korea, Pakistan, Haiti, South Africa and Peru. The study involved at least 2,600 patients. In Kazakhstan, the implementation of «End TB project» began after the signing of a Memorandum of Cooperation between the non-governmental organization «Partners in Health» and the Ministry of Health and Social Development of the Republic of Kazakhstan on October 27, 2015, which resulted in approval for treating a cohort of 600 patients with MDR TB and XDR TB during 2016–2019 [6].

There are more than 370 people on the treatment. Regimens including new drugs (Bedaquiline and Delamanid) are introduced in the nine regions of Kazakhstan. By the results of five months, the percentage of those cured makes up almost all 100. Bedaquiline and delamanid have been developed in the recent years. WHO issued interim recommendations on the use of these drugs in 2013 and 2014 [7, 8].



Bedaquiline (TMC207)

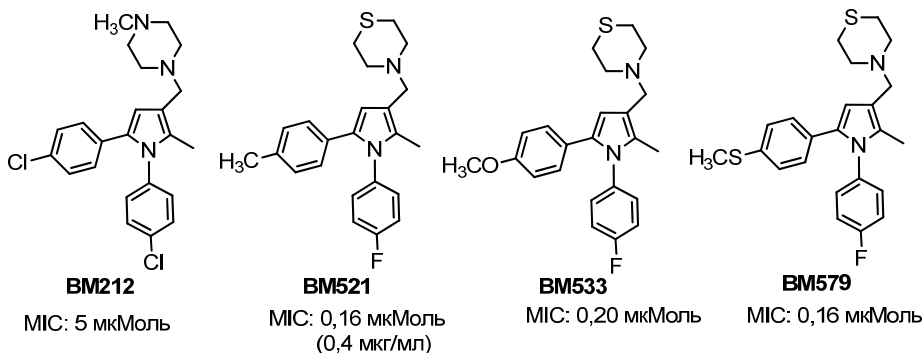


Delamanid (ORC-67683)

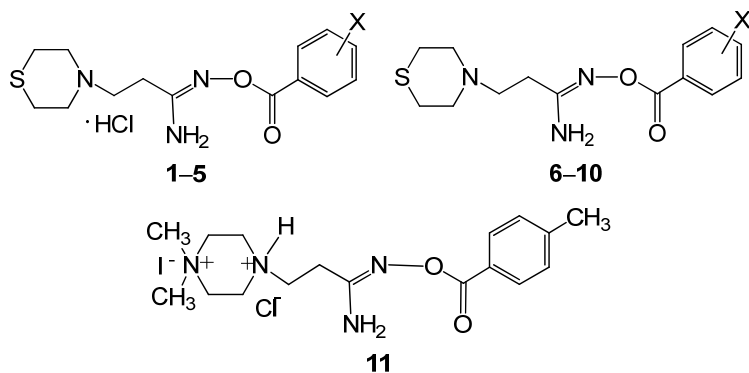
A search for qualitatively new anti-tuberculosis drugs with the requirements of reducing the duration of treatment, eliminating of the rapid drug resistance development and toxic side effects of the existing anti-tuberculosis drugs and reducing the cost of extremely expensive treatment of TB (DS, MDR, XDR) is conducting in the world.

1,5-Diphenylpyrroles have been identified as a class of compounds with high *in vitro* anti-tuberculosis activity. Replacing of the methylpiperazine substituent

for thiomorpholine and replacing the chlorine atom in position 4 of the N-phenyl moiety with the fluorine atom, as well as varying the aromatic substituents at the C-2 atom of the pyrrole ring during the transition from *para*-CH₃ (BM221) to *para*-CH₃O (BM233), and to *para*-CH₃S (BM579) in 1,5-(4-chlorophenyl)-2-methyl-3-(4-methylpiperazin-1-yl)methyl-1H-pyrrole (BM212) leads to an increase in *in vitro* anti-tuberculosis activity on *M. tuberculosis* H37Rv strains [9–11]:



Results and discussion. Taking into account the above examples [9–11], we synthesized compounds of the β -aminopropioamidoxime series containing in the β -position fragments of 1-methylpiperazine and thiomorpholine (1–11) [12, 13]:



X = *p*-CH₃O (1, 6), *p*-CH₃ (2, 7), H (3, 8), *p*-Br (4, 9), *m*-Cl (5, 10)

In vitro anti-tuberculosis screening of a series of O-aroil- β -aminopropioamidoximes (1–11) on DS museum H37Rv and wild* I MTB strains and two wild DR and MDR strains of MBT II and III on Shkolnikova liquid medium found that compounds 1–11 in varying degree have anti-tubercular activity from > 100 to 0,01 μ g/ml (table 1).

* Wild strains of *M. tuberculosis* I, II, III were isolated from the patients and typed in the RSE «National Scientific Center for Phthisiopulmonology of the Republic of Kazakhstan» of the Ministry of Health of the Republic of Kazakhstan: I – DS (drug-sensitive) to anti-TB drugs, II – DR (drug-resistant) to rifampicin, III – MDR to rifampicin, isoniazid and ethambutol.

Table 1 – Bactericidal activity (MBC – minimal bactericidal concentration) and average subcutaneous toxicity (LD_{50}) of O-aryl- β -(thiomorpholin-1-yl)propioamidoximes (**1–10**) and double salt of O-*para*-toluoyl-(4-methylpiperazin-1-yl) propioamidoxime (**11**) on DS and DR strains of *M. tuberculosis*

# comp.	MBC on the <i>M. tuberculosis</i> strains, $\mu\text{g/ml}$				
	H37Rv	I	II	III	LD_{50} , mg/kg
1	>100	>100	100	100	–
2	100	100	100	100	–
3	100	100	100	100	–
4	>100	>100	100	100	–
5	100	100	100	100	–
6	100	100	100	100	–
7	>100	>100	>100	>100	–
8	0,01	0,01	100	100	325,0 \pm 17,8
9	>20	>20	100	100	–
10	100	100	100	100	–
11	0,01	0,01	0,1	0,1	1750,0 \pm 35,6
Rifampicin	1	1	2	2	267,6 \pm 7,2
Isoniazid	0,1	0,1	1	1	62,5 \pm 12,8

Thus, on the DS strains of MTB O-benzoyl- β -(thiomorpholin-1-yl)propioamidoxime (**8**) and hydrochloride, iodomethylate of O-*para*-toluoyl- β -(1-methylpiperazin-1-yl)propioamidoxime (**11**) showed the highest activity at 0,01 $\mu\text{g/ml}$; compound **9** had an average anti-tuberculosis activity with MBC > 20 $\mu\text{g/ml}$; the remaining compounds **1–7**, **10** had MBC from 100 to > 100 $\mu\text{g/ml}$.

The highest activity in 0,1 $\mu\text{g/ml}$ on DR and MDR strains of MBT II and III was shown by hydrochloride, iodomethylate of O-*para*-toluoyl- β -(1-methylpiperazin-1-yl) propioamidoxime (**11**) (table 1).

The acute toxic effect of rifampicin, isoniazid, and compounds **8** and **11** (LD_{50}) was determined on white mice of both sexes weighing 17–23 g when administered subcutaneously. The toxicity of rifampicin SV is 267,6 \pm 7,2 mg/kg; of isoniazid – 62,5 \pm 12,8 mg/kg; toxicity of compounds **8** and **11**, respectively, – 325,0 \pm 17,8 and 1750,0 \pm 35,6 mg/kg [13].

Thus, O-benzoyl- β -(thiomorpholin-1-yl)propioamidoxime and hydrochloride, iodomethylate of O-*para*-toluoyl- β -(4-methylpiperazin-1-yl)propioamidoxime is much more active against the DS *M. tuberculosis* strains than rifampicin and isoniazid; whereas hydrochloride, iodomethylate of O-*para*-toluoyl- β -(4-methylpiperazin-1-yl)propioamidoxime is by 20 times more active against DR and MDR of *M. tuberculosis* strains than rifampicin SV and by 10 times more than isoniazid. O-Benzoyl- β -(thiomorpholin-1-yl)propioamidoxime is less toxic than rifampicin SV in 1,2 times and in 5,2 times less toxic than isoniazid;

hydrochloride, iodomethyl *O*-*para*-toluoyl- β -(4-methylpiperazin-1-yl)propioamidoxime is less toxic than rifampicin SV in 6,5 times and in 28 times less toxic than isoniazid. These data are protected by a patent and an innovative patent of the Republic of Kazakhstan [14, 15].

Based on the high priority requirements of increasing the effectiveness and safety of treatment in the development of new anti-tubercular drugs, it can be argued that *O*-benzoyl- β -(thiomorpholin-1-yl)propioamidoxime and hydrochloride, iodomethyl of *O*-*para*-toluoyl- β -(4-methyl piperazine-1-yl)propioamidoxime are competitive because they are less toxic and more active than the basic tuberculostatics used in practice – isoniazid and rifampicin.

EXPERIMENTAL CHEMICAL PART

IR spectra were taken on a NICOLET 5700 FT-IR instrument in KBr tablets. The ^1H NMR spectra are recorded in DMSO- d_6 on an Avance III 500 MHz spectrometer with an operating frequency for ^1H cores – 500 MHz with an internal standard hexamethyldisilane (HMDS; δ 0,05 ppm); measurements were carried out at a temperature of 25 °C.

The reaction was monitored using TLC on Sorbfil plates (CJSC Sorbopolymer) with a sorbent applied – a layer of CTX-1A silica gel, 5–17 μm granulation, UV indicator UV-254 using an ethanol:benzene mixture – 3:1 as eluent with the addition of concentrated ammonia. Solvents used in the synthesis, recrystallization of compounds and as eluents for TLC (EtOH, 2-PrOH, acetone, chloroform, diethyl ether) were prepared by standard methods. The preparation of compounds **1–10** is described in [12].

Synthesis of hydrochloride, iodomethylate of O-para-toluoyl- β -(4-methylpiperazin-1-yl) propioamidoxime (II). To 0,28 g (0,0015 mol) β -(4-methylpiperazin-1-yl)propioamidoxime in 30 ml of absolute ethanol at heating to 40 °C, 0,23 g (0,0015 mol) of *para*-toluoyl chloride was added and then 0,21 g (0,0015 mol) of methyl iodide was added. When evaporation of ethanol in half,

Table 2 – Physical and chemical data and IR and ^1H NMR spectra of hydrochloride, *O*-*para*-toluoyl- β -(4-methylpiperazin-1-yl)propioamidoxime iodomethyl (**11**)

# comp.	Output, %	M. p., °C	Found, %		Formula	IR spectra v, cm ⁻¹	Spectra ^1H NMR, M, ppm
			Calculated, %				
			C	H			
11	69	222 (de-comp.)	$\frac{45,28}{45,71}$	$\frac{6,28}{6,52}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{ClIN}_4\text{O}_2$	1643, 1595, 2853, 2925, 2959, 3012, 3139, 3292, 3396	2,60 t (7,0) (2H); 2,85 m (4H); 3,14 (3H); 3,24 (3H); 3,31 (3H); 3,69 t (7,0) (2H); 3,89 m (4H); 6,79 (2H); 7,50 d (10) (2H); 7,94 d (10) (2H); 10,90 (1H)

0,41 g (69%) of a white precipitate of hydrochloride, iodomethylate of *O*-*para*-toluoyl- β -(4-methylpiperazin-1-yl)propioamidoxime (**11**) were isolated with physical and chemical characteristics and spectral data indicated in table 2.

EXPERIMENTAL BIOLOGICAL PART

In vitro anti-tuberculosis activity was assessed as bactericidal [indicator – minimum inhibitory concentration (MIC, $\mu\text{g/ml}$)] on Shkolnikova liquid medium on 4 strains [sensitive *M. tuberculosis* H37Rv strain and on three wild strains of MTB: I – III].

The general method for determining in vitro bactericidal anti-tuberculosis activity (MBC) on Shkolnikova liquid medium. Into each tube with different concentrations of the studied drugs and into the control tube (nutrient medium without drug) 0,1 ml of mycobacterium tuberculosis suspension in 0,2 ml of physiological saline were seeded. The tubes were incubated at 37 °C for 10 days. After 10 days of the incubation in a liquid medium, the precipitates were centrifuged, washed with physiological saline, and the washings were seeded onto Levenshtein-Jensen solid medium without preparations. Accounting of the growth of cultures was carried out twice – after 1 month and after 2,5 months.

REFERENCES

- [1] Fact sheets WHO. The top 10 causes of death, 24 May 2018.
- [2] The statistical compilation «The health of the population of the Republic of Kazakhstan and the activities of health organizations in 2017». Statistical collection of the Ministry of Health of the Republic of Kazakhstan, Astana, 2018 (in Rus.).
- [3] WHO: Implementing the end TB strategy: the essentials. // Number of pages: 130 Publication date: 2015/2016; ISBN: 978924150993; WHO reference number: WHO/HTM/TB/2015.31; http://www.who.int/tb/publications/2015/The_Essentials_to_End_TB/en/
- [4] <https://abctv.kz/ru/last/na-borbu-s-tuberculezom-kazakhstan-vydelil-42-mlrd-tenge-v-2>
- [5] RESIST-TB. DR-TB Clinical Trials Progress Report [Online]. Updated 2015 October 19 [cited 2015 Nov 9]. Available from: http://www.resisttb.org/?page_id=1602.
- [6] Opening of the ENDTB project in the Republic of Kazakhstan, (2016); <http://www.nncf.kz/ru/news/2016-06-02/otkrytie-proekta-endtb-v-respublike-kazakhstan>.
- [7] World Health Organization. The use of bedaquiline in the treatment of multidrug-resistant tuberculosis: interim policy guidance. WHO/HTM/TB/2013.6. Geneva: WHO; 2013.
- [8] World Health Organization. The use of delamanid in the treatment of multidrug-resistant tuberculosis. Interim policy guidance. WHO/HTM/TB2014.23. Geneva: WHO; 2014.
- [9] Anand N., Upadhyaya K., Tripathi R.P. Drug development pipeline for the treatment of tuberculosis: Needs, challenges, success and opportunities for the future // Chemistry & Biology Interface. 2015. Vol. 5, N 2. P. 84-127.
- [10] Poce G., Bates R.H., Alfonso S., et al. Improved BM212 MmpL3 inhibitor analogue shows efficacy in acute murine model of tuberculosis infection // PloS one. 2013. Vol. 8(2): e56980.
- [11] Biava M., Porretta G.C., Poce G., et al. Identification of a novel pyrrole derivative endowed with antimycobacterial activity and protection index comparable to that of the current antitubercular drugs streptomycin and rifampin // Bioorganic & Medicinal Chemistry. 2010. Vol. 18(22). P. 8076-8084.
- [12] Kayukova L.A., Orazbayeva M.A. Synthesis of β -(thiomorpholin-1-yl)propionitrile and amidoxime; obtaining *O*-aroyl- β -(thiomorpholin-1-yl)propioamidoximes as potential anti-tuberculosis agents // NEWS of the academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. Chemical Series. 2007. N 5. P. 37–42 (in Rus.).

[13] CRDF Award № KB1-2703-AL-05: «Development of New Tuberculostatics against Resistant and Sensitive Tuberculosis and Antibiotics against Nonspecific Flora in the Row of β -Aminopropioamidoximes. 2006–2007».

[14] Innovat. Pat. № 21544 RK. Highly active on sensitive strains of *M. tuberculosis* derivative of β -(thiomorpholin-1-yl)propioamidoxime / Kayukova L.A., Orazbaeva M.A., Bismilda V.L. – publ. 14.08.09, Bull. No. 8 (in Rus.).

[15] Pat. № 21543 RK. Derivative of β -(piperazin-1-yl)propioamidoxime as a bactericidal agent against sensitive, resistant and multidrug-resistant strains of *M. tuberculosis* / Kayukova L.A., Bismilda V.L. Publ. 20.12.2011. Bull. No. 12 (in Rus.).

Резюме

*Л. А. Каюкова, К. Д. Пралиев, М. А. Оразбаева, Г. Т. Дюсембаева,
А. Б. Узакова, Б. Т. Токсанбаева, В. Л. Биісмiлда, Л. Т. Чингисова*

β -(ТИОМОРФОЛИН-1-ИЛ)- ЖӘНЕ β -(4-МЕТИЛПИПЕРАЗИН-1-ИЛ)ПРОПИОАМИДОКСИМДЕРДІҢ О-АРОИЛДЕУ ӨНІМДЕРІ НЕГІЗДЕР МЕН ТҰЗДАРЫНЫҢ АРАСЫНАН ЖАҢА ТУБЕРКУЛЕЗГЕ ҚАРСЫ ЗАТТАРДЫҢ ІЗДЕЛІНУІ

Туберкулез - әлемдегі өлім мен аурудың негізгі себебі. 2017 жылы Қазақстанда туберкулезбен сырқаттанушылық деңгейі 52,2 және өлім-жітім 100 мың тұрғынға шаққанда 3,0 құрады. Әлемде туберкулезге қарсы жаңа дәрілік заттар изделуде. Біз β -(тиоморфолин-1-ил) және β -(4-метилпиперазин-1-ил) пропиоамидоксимдердің О-ароилдеу өнімдерінің тұздары мен негіздерін синтездеп алдық. *In vitro* туберкулезге қарсы скрининг β -аминопропиоамидоксим туындыларының *M. tuberculosis* ДС, ДТ және КДТ штамдарында улылығы рифампицин мен изониазидтен төменірек, белсенді бәсекеге түсе алатын қосылыстарды анықтады.

Түйін сөздер: туберкулез, О-ароил- β -(тиоморфолин-1-ил)-пропиоамидоксимдер гидрохлоридтері мен негіздері, β -(4-метилпиперазин-1-ил)пропиоамидоксим гидрхлориді, йодметилаты, *M. tuberculosis* ДС, ДТ және КДТ штамдарына скрининг.

Резюме

*Л. А. Каюкова, К. Д. Пралиев, М. А. Оразбаева, Г. Т. Дюсембаева,
А. Б. Узакова, Б. Т. Токсанбаева, В. Л. Бисмiлда, Л. Т. Чингисова*

ПОИСК НОВЫХ ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНЫХ СРЕДСТВ СРЕДИ СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ ПРОДУКТОВ О-АРОИЛИРОВАНИЯ β -(ТИОМОРФОЛИН-1-ИЛ)- И β -(4-МЕТИЛПИПЕРАЗИН-1-ИЛ)ПРОПИОАМИДОКСИМОВ

Туберкулез – ведущая причина смертности и заболеваемости в мире. В 2017 г. заболеваемость туберкулезом в Казахстане составляла 52,2 и смертность – 3,0 на 100 тыс. населения. В мире проводится поиск новых противотуберкулезных средств. Нами синтезированы соли и основания продуктов О-ароилирования β -(тиоморфолин-1-ил)- и β -(4-метилпиперазин-1-ил)пропиоамидоксимов. *In vitro* противотуберкулезный скрининг производных β -аминопропиоамидоксимов на ЛЧ, ЛУ и МЛУ штаммах *M. tuberculosis* выявил высокоактивные конкурентоспособные соединения, менее токсичные, чем рифампицин и изониазид.

Ключевые слова: туберкулез, гидрохлориды и основания О-ароил- β -(тиоморфолин-1-ил)-пропиоамидоксимов, гидрхлорид, йодметилат β -(4- метилпиперазин-1-ил)пропиоамидоксима, скрининг на ЛЧ, ЛУ и МЛУ штаммах *M. tuberculosis*.

М. Б. УМЕРЗАКОВА, В. Д. КРАВЦОВА, Р. Б. САРИЕВА

АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан

АРИЛАЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОПОЛИИМИДЫ И МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ

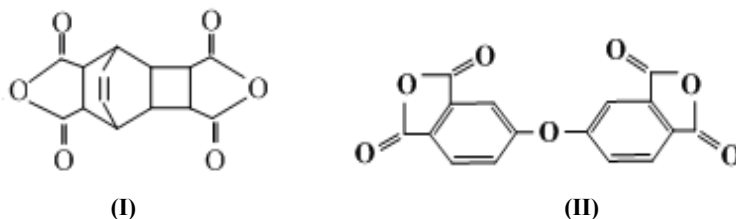
Аннотация. Получены новые сополиимиды на основе диангидридов трициклодеценттетракарбоновой и дифенилоксидтетракарбоновой кислот с диаминодифениловым эфиром при соотношении диангидридов 90:10 и 85:15 моль % соответственно, а также металлсодержащие (железо, кобальт, никель) композиции на их основе. Подобраны оптимальные условия синтеза сополимеров и композиций, изучены их основные свойства. Найдено, что полученные сополимеры растворимы в амидных растворителях, их растворы (5–25 мас. % раствор в метилпирролидоне) в интервале температур от –25 до +35 °С стабильны в течение длительного времени (6–18 мес.). Пленки на их основе обладают прочностью на разрыв 155–160 МПа, удлинением 30–37 % и высокими диэлектрическими показателями. Синтезированные арилалициклические сополимеры и их металлсодержащие композиции характеризуются более высокой термической устойчивостью по сравнению с алициклическим полиимидом, наличие в структуре сополиимидов фрагментов ароматического диангидрида повышает температуры потери массы образцов в сравнении на 15–20 °С. Установлено, что они обладают большей стабильностью к действию водных растворов щелочей по сравнению с полиимидом на основе ароматического диангидрида.

Ключевые слова: сополиимид, металлсодержащая композиция, вязкость, полимерная пленка, термическая устойчивость.

В последние годы разработаны новые полиимидные материалы, обладающие высокой гидролитической стойкостью, устойчивые к действию агрессивных сред, с высоким уровнем электрофизических характеристик на основе полигетероциклов алициклического строения, в том числе из диангидридов трициклодеценттетракарбоновых кислот и различных диаминов [1–5]. Однако эти полимеры характеризуются более низкой термической стойкостью по сравнению с ароматическими аналогами.

С целью улучшения свойств полимеров проводят их химическую модификацию и создают различные композиции. К настоящему времени разработаны разные способы модификации, один из них основан на введении другого полимера или низкомолекулярной добавки, что позволяет получить новые полимерные системы с более высокими относительно исходных компонентов эксплуатационными характеристиками и существенно расширяет практические возможности и алициклических, и ароматических (со)полиимидов [6–9]. Кроме того, модификация (со)полиимидов различными органическими и неорганическими металлсодержащими соединениями способствует успешному их применению в микро- и нанoeлектронике, электротехнике, интегральной оптике, в качестве изделий с необычными светочувствительными, магнитными, теплопроводящими свойствами [10–12].

В настоящей работе с целью повышения термической устойчивости алицилического полиимида получены сополиимиды (СПИ) на основе диангидридов трицикло-(4,2,2,0^{2,5})дец-7-ен-3,4,9,10-тетракарбоновой (аддукт бензола и малеинового ангидрида – АБ, I) и 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой (ДФО, II) кислот с 4,4'-диаминодифениловым эфиром, а также металлсодержащие композиции на их основе.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистку исходных веществ и растворителей проводили по стандартным методикам. N-метил-2-пирролидон (МП) и N,N'-диметилформамид (ДМФА) сушили над гидридом кальция и перегоняли в токе аргона, отбирая фракции с т. кип. 199 и 150°C/692 мм рт. ст. соответственно. 4,4'-диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ) очищали сублимацией в вакууме при 210°C и давлении $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., т. пл. составляла 200–202°C. Диангидриды трицикло-(4,2,2,0^{2,5})дец-7-ен-3,4,9,10-тетракарбоновой и 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислот очищали прогреванием в вакууме при $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. и температурах 200 и 230 °C соответственно. Т. пл. диангидридов составляла 350–352 и 220–221 °C соответственно [3, 13].

Синтез сополимеров на основе АБ+ДФО (0,01 моль) и ДАДФЭ (0,01 моль) проводили при исходном соотношении АБ:ДФО=90:10 (СПИ1) и 85:15 (СПИ2) мол% методом одностадийной поликонденсации в МП в присутствии 6 мас.% пиридина при ступенчатом подъеме температуры от 90 °C (при этой температуре реакционную смесь выдерживали в течение часа) до 140 °C и реакцию продолжали еще 4,5–5 ч, общая концентрация мономеров в растворе составляла 25 мас.%. Металлсодержащие композиции получали поликонденсационным методом при проведении синтеза сополиимидов в МП в присутствии FeCl₃, CoCl₂ и NiCl₂ при температуре 140 °C в течение 5,0–6,5 ч через стадию предварительного перемешивания реакционного раствора при 90 °C в течение 1 ч.

Степень имидизации i в соответствии с методикой, описанной в [6], рассчитывали по формуле:

$$i_{1380} = (D_{1380})_t / (D_{1380})_0,$$

где $(D_{1380})_t$ – оптическая плотность на полосе 1380 см⁻¹ при прогреве образцов при заданной температуре и продолжительности t , $(D_{1380})_0$ – мак-

симальная оптическая плотность, при этой же полосе, пленок, прогретых до 275 °С. Установлено, что при этой температуре интенсивность полосы 1380 см⁻¹ для обоих СПИ является максимальной. ИК- спектры записывали на образцах пленок толщиной 3–5 мкм на ИК-спектрометре “Nicolet 5700 FT-IR” производства Thermo Electron Corporation (США) в области 4000–400 см⁻¹.

Приведенные вязкости (η_{np} , $\eta_{уд}/C$) 0,5 % растворов (со)полиимидов измеряли в вискозиметре Уббелюде в ДМФА при 25 °С. Термогравиметрический анализ (со)полиимидных пленок проведен на термоанализаторе фирмы Mettler Toledo (Швейцария) со скоростью подъема температуры 8 град·мин⁻¹. Температуры потери 5, 10, 25 и 50 % массы образцов (со)полиимидных пленок определены из кривых ТГА. Механические свойства – прочность на разрыв (σ_{ps}) и относительное удлинение (l), образцов (со)полиимидных пленок размером 10x100 мм², толщиной 0,45–0,55 мкм, определяли на разрывной машине SGT94V, Tester Model 952 KVT1000(USA), скорость разрыва 0,05 м/мин. Электрические характеристики – тангенс угла диэлектрических потерь ($tg \delta$), удельное объемное и поверхностное сопротивление (ρ_v и ρ_s), пробивное напряжение (E_{np}) измеряли и рассчитывали по методикам [14, 15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополиимиды получали одностадийной (со)поликонденсацией диангидридов АБ и ДФО с ДАДФЭ при исходном соотношении АБ:ДФО=90:10; 85:15 мол.%. Сополимеры, включающие в макромолекулу более 15 мол.% ароматического диангидрида, в работе не исследовали. Это было обусловлено нарушением однородности реакционного раствора, появлением мутности, что препятствовало получению качественных пленок.

Синтез СПИ проводили в растворе МП, в котором обычно проводят синтез исходного алициклического полиимида и его композиций [16]. С целью получения СПИ с более высокими вязкостными, физико-механическими характеристиками и степенью имидизации в работе проведен поиск оптимального температурного режима реакции (со)поликонденсации.

Сополиконденсацию мономеров проводили двумя способами: в первом случае реакционный раствор предварительно перемешивали при 90 °С в течение часа, затем температуру в течение 20 мин поднимали до 140 °С и продолжали реакцию в этом режиме 3,5–4 ч. Во втором случае реакционный раствор прогревали при 140 °С в течение 8 ч без стадии предварительного прогрева. В конце реакции сополиконденсации в обоих случаях определяли η_{np} . На рисунке 1 показано изменение значений $\eta_{уд}/C$ СПИ1 и СПИ2 в зависимости от способа получения, из которого видно, что в конце процесса, осуществляемого по первому способу, сополимер образуется с более высокими значениями вязкости по сравнению с полимером, полученным при проведении синтеза по второму способу.

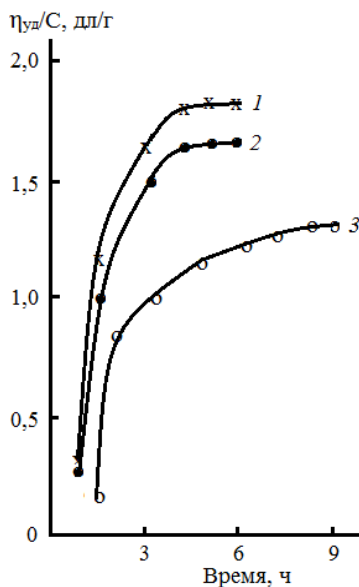


Рисунок 1 – Изменение вязкости СПИ1 (2) и СПИ2 (1,3) в процессе синтеза с предварительным (1,2) и без предварительного (3) прогрева

Степень имидизации, определенная по ИК-спектрам в соответствии с известной методикой [6], для обоих СПИ, полученных по первому способу, выше и достигает 93–95 %, во втором случае она на 7–10 % ниже. Это может быть обусловлено протеканием деструктивных процессов за счет воздействия растворителя при длительном выдерживании реакционной смеси при 140 °С. Далее все исследования проводились с сополиимидами, синтезированными по первому способу.

Из растворов СПИ были получены пленки, для которых подбирали условия термообработки. Экспериментальным путем было найдено, что во избежание так называемого вспучивания в результате быстрого испарения растворителя, пленочные образцы предварительно следует сушить при температуре 85–90 °С на воздухе в течение 20 мин, а затем повысить температуру до 270–275 °С и выдерживать при этом в течение 1 ч. Визуально пленки на основе сополимеров исследуемых соотношений диангидридов (АБ:ДФО = 90:10; 85:15 мол.%) получались прозрачные, гладкие, без дефектов, и сохраняли прозрачность и целостность после термообработки. Спектральными исследованиями пленок показано, что в результате термообработки при температуре ~275 °С степень имидизации полимеров достигает количественной величины. На это указывает отсутствие в спектрах сополимеров полосы поглощения валентных колебаний амидокислотных групп [6].

Для определения областей практического применения были изучены основные свойства пленок. Методом термогравиметрического анализа

Таблица 1 – Температуры потери массы (со)полиимидов в воздушной среде

№ образца	Полимер	Потеря массы образцов, мас. %			
		Температура, °С			
		5	10	25	50
1	СПИ1	385	415	500	577
2	СПИ2	386	420	505	580
3	ПИ _{АБ}	370	400	490	570
4	ПИ _{ДФО}	390	445	525	597

определена термическая стабильность СПИ1 и СПИ2. В таблице 1 приведены температуры 5, 10, 25 и 50 % потери массы сополимеров в сравнении с полиимидами из диангидридов алициклического (ПИ_{АБ}) и ароматического (ПИ_{ДФО}) строения. Из табличных данных видно, что наличие в структуре сополиимидов фрагментов ароматического диангидрида повышает температуры потери массы образцов в сравнении с ПИ_{АБ} на 15–20 °С.

Помимо термической стабильности для применения сополиимидов большое значение имеет их гидролитическая устойчивость.

Проведены исследования по определению стойкости СПИ, ПИ_{ДФО}, ПИ_{АБ} к действию 0,1 и 0,5 н водных растворов КОН. Пленка из ПИ_{ДФО} полностью разрушается в растворах щелочи при комнатной температуре за 10–12 ч, пленка из ПИ_{АБ} сохраняет целостность при воздействии растворов щелочи до 30 ч, пленки из СПИ1 и СПИ2 – до 18 и 25 ч соответственно. Из этого следует, что устойчивость СПИ выше по сравнению с гомополимером ПИ_{ДФО} и ниже, чем у ПИ_{АБ}. Полученные данные сравнимы с результатами исследований аналогичных свойств полиимидов, включающих в основную структуру родственные алициклическим адамантиленовые (адамантановые) компоненты [7], или несимметричный алициклический диангидрид, разработанный авторами [17].

Одним из основных преимуществ полученных СПИ является их растворимость, которую определяли при различной концентрации сополимеров в интервале температур от –25 до +35 °С, и по значениям η_{sp} контролировали их устойчивость при хранении. Исследования показали, что синтезированные СПИ образуют растворы концентраций от 5 до 25 мас. % в полярных растворителях амидного типа, м-крезоле, которые стабильны в течение длительного времени (от 6 мес до 1,5 лет). В таблице 2 показано изменение η_{sp}/C при хранении растворов сополиимидов (5 и 25 мас. % в МП).

Из данной таблицы следует, что более устойчивыми являются концентрированные растворы, разбавленные растворы сополимеров (5 %) дестабилизируются при хранении свыше 6 мес – вязкость начинает снижаться при комнатной температуре и для получения пленок становятся непригодными.

Для синтезированных СПИ были определены механические свойства и основные диэлектрические характеристики (таблица 3). Полученные данные

Таблица 2 – Изменение вязкости растворов (со)полиимидов при хранении

№ образца	Полимер	С, мас. %	Сроки хранения, мес							
			$\eta_{пр}$, 0,5%, ДМФА, 25°C, дл/г							
			0	1	3	6	9	12	15	18
1	СПИ1	25	1,65	1,65	1,65	1,60	1,47	1,30	1,05	0,62
2	- « -	5	0,83	0,74	0,50	0,35	-	-	-	-
3	СПИ2	25	1,85	1,85	1,85	1,80	1,65	1,45	1,15	0,70
4	- « -	5	1,00	0,90	0,68	0,50	-	-	-	-
5	ПИ _{АВ}	25	1,32	1,32	1,28	1,25	1,18	1,00	0,98	0,65
6	- « -	5	0,75	0,72	0,70	0,40	-	-	-	-

Таблица 3 – Свойства арилалициклических сополиимидов

Свойство	СПИ1	СПИ2
$\eta_{пр}$, 0,5%, ДМФА, 25°C, дл/г	1,65	1,85
$\sigma_{рз}$, МПа	155	160
l , %	30	37
ε (25°C)	3,2	3,3
$tg \delta$, (1 кВт)	0,001–0,003	0,001–0,003
ρ_v , Ом·м	$3,4 \cdot 10^{15}$	$3,5 \cdot 10^{15}$
ρ_s , Ом	$2,6 \cdot 10^{14}$	$3,4 \cdot 10^{14}$
$E_{пр}$, кВ/мм	150	180

свидетельствуют о том, что синтезированные сополиимиды характеризуются высокими диэлектрическими и физико-механическими показателями и являются перспективным материалом в первую очередь в качестве термостойкой электрической изоляции.

В настоящей работе с целью формирования композиций с меньшими значениями удельного объемного и поверхностного сопротивлений проводились исследования по получению металлсодержащих арилалициклических сополиимидов. Известно, что такие композиции могут стать основой для создания широкого ассортимента изделий, в том числе и так называемых smart-материалов, реагирующих на внешние воздействия и изменяющих при этом свои характеристики и функциональную активность [18-20].

Металлсодержащие композиции получали поликонденсационным методом при проведении синтеза сополиимидов в МП в присутствии $FeCl_3$, $CoCl_2$ и $NiCl_2$. Исследования показали, что при проведении процесса в присутствии указанных солей, в случае $FeCl_3$ процесс образования СПИ заметно ускоряется, что можно объяснить более сильными кислотными свойствами данного соединения. Полученные данные по синтезу СПИ1 в присутствии солей металлов сведены в таблицу 4. Из данной таблицы следует, что по влиянию на процесс образования сополиимидов используемые соли металлов можно расположить в следующий ряд: $FeCl_3 > CoCl_2 \approx NiCl_2$.

Таблица 4 – Приведенная вязкость 0,5% растворов СПИ1, полученных в присутствии солей

№ образца	Соль металла	С _{соли} , мас.%	Продолжительность синтеза, ч	$\eta_{пр}$, 0,5 %, ДМФА, 25 °С, дл/г
1	–	–	6,5	0,74
2	FeCl ₃	2,0	5,0	1,32
3	CoCl ₂	3,5	6,0	1,04
4	NiCl ₂	4,0	6,0	0,97

Данный ряд активности солей металлов, полученный при синтезе СПИ, аналогичен ряду активности, выявленному нами ранее для процесса получения алициклического гомополиимида.

Подобные результаты получены и для СПИ2, который в присутствии соли железа при продолжительности процесса 5,5 ч образуется с большей вязкостью (1,63 дл/г) в сравнении с хлоридами кобальта и никеля. Термическая устойчивость металлсодержащих композиций по сравнению с исходными СПИ практически не меняется, температуры начала разложения находятся в пределах 385 °С.

Установлено, что при получении арилалициклических сополиимидов в присутствии FeCl₃ меняется микроструктура поверхности композиционной пленки в сравнении с исходным СПИ, как показано на рисунке 2. После прогрева (рисунок 2б, в) на поверхности полимерной пленки виден выход другой фазы, наиболее проявляющейся при 275 °С (рисунок 2в), при этом морфология пленки сохраняется. Новую фазу можно отнести к оксиду железа, образуемому из FeCl₃. Это возможно в присутствии небольших количеств влаги, которая присутствует в растворе полиимида, из которого отливалась пленка.

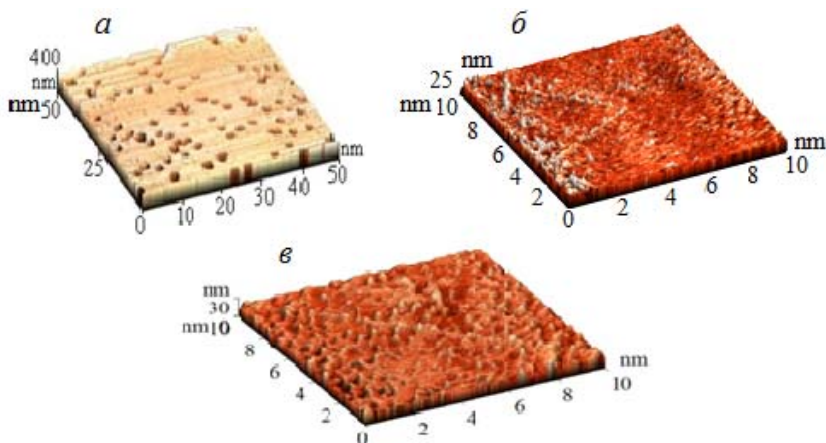


Рисунок 2 – АСМ изображение поверхности пленок СПИ1 (а) и композиции СПИ1 с FeCl₃ (б, в); б – пленка, прогретая при 200, в – при 275 °С

Таким образом, в результате модификации синтезированных сополиимидов солями железа, кобальта, никеля получены новые полимерные композиции с термической устойчивостью, не уступающей исходным гомополиимидам.

Заключение. Установлено, что введение в алициклический полиимид до 15 мол.% диангида ароматической тетракарбоновой кислоты приводит к образованию сополимеров с большей термической устойчивостью ($T_{н.п.} = 385 \text{ }^\circ\text{C}$) и улучшенными механическими свойствами ($\sigma_{пз} = 160 \text{ МПа}$; $l = 37 \text{ \%}$) по сравнению с исходным алициклическим полиимидом ($T_{н.п.} = 370 \text{ }^\circ\text{C}$, $\sigma_{пз} = 70 \text{ МПа}$; $l = 30 \text{ \%}$). Полученные сополиимиды также характеризуются повышенной устойчивостью к действию водных растворов щелочей по сравнению с полиимидом на основе ароматического диангида.

Учитывая технологичность получения и доступность исходных соединений новые полимеры могут быть рекомендованы для практического применения в качестве термостойкой электрической изоляции, материалов для nano- и микроэлектроники, получения электро- и теплопроводящих композиций и других изделий.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Matsumoto T., Mikami D., Hashimoto T., Kaise M., Takahashi R., Kawabata Sh. Alicyclic polyimides – a colorless and thermally stable polymer for opto-electronic devices // J. of Physics: conf. ser. – 2009. – Vol. 187. – P. 3-11.
- [2] Cosutchi A.I., Nica S.-L., Hulubei C., Homocianu M., Ioan S. Effects of the aliphatic/aromatic structure on the miscibility, thermal, optical, and rheological properties of some polyimide blends // Polym. Eng. Sci. – 2012. – Vol. 52, N 7. – P. 1429-1439.
- [3] Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Mukhamedova R.F., Bekmagambetova K.Kh. New polymer systems based on alicyclic polyimides // Russ. J. Appl. Chem. – 2006. – Vol. 79, N 11. – P. 1869-1874.
- [4] Hulubei C., Popovici D. Novel polyimides containing alicyclic units. Synthesis and characterization // Rev. Roum. Chim. – 2011. – Vol. 56. – P. 209-215.
- [5] Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Iskakov R.M., Sarieva R.B., Alpysraeva B.E. Compositions on the basis of alicyclic polyimide with polyurethane // Хим. журн. Казахстана. – 2014. – № 2. – С. 54-59.
- [6] Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р., Глоба А.И. Химическая модификация полипиромеллитимида // Полимерные материалы и технологии. – 2017. – Т. 3, № 1. – С. 33-46.
- [7] Novakov I.A., Orlinson B.S., Brunilin R.V., Potaenkova E.A. Soluble polyimides and copolyimides with increased hydrolytic stability that are based on [(2-amino)- and (2-aminomethyl)bicyclo[2.2.1]hept-3-yl]anilines // Polymer Science. Ser. B. – 2010. – Vol. 52, N 9-10. – P. 609-613.
- [8] Okabe T., Morikawa A. Synthesis of polyimides from 3,3'-dihydroxybenzidine and conversion to polybenzoxazoles // High Perform. Polym. – 2008. – Vol. 20, N 1. – P. 53-66.
- [9] Lan Ying Jiang, Yan Wang, Tai-Shung Chunga, Xiang Yi Qiao, Jun-Yih La. Polyimides membranes for pervaporation and biofuels separation // Progress in Polymer Science. – 2009. – Vol. 34. – P. 1135-1160.
- [10] Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. Перспективные пути создания новых термостойких материалов на основе полиимидов // Химия и технология органических веществ, материалов и изделий: труды БГТУ. – 2013. – № 4. – С. 145-149.

- [11] Кардаш М.М., Артеменко С.Е. Физико-химические особенности процесса получения ПКМ при поликонденсационном наполнении // Пласт. массы. – 2008. – № 1. – С. 6-8.
- [12] Yudin V.E., Bugrov A.N., Didenko A.L., Smirnova V.E., Gofman I.V., Kononova S.V., Kremnev R.V., Popova E.N., Svetlichnyi V.M., Kudryavtsev V.V. // Polym. Sci. Ser. B. – 2014. – Vol. 56, N 6. – P. 859-866.
- [13] Мономеры для поликонденсации / Пер. с англ. Выгодского Я.С. под ред. Коршака В.В. – М.: Мир, 1976.
- [14] Kravtsova V.D., Umerzakova M., Iskakov R., Korobova N. Electrical properties of fluoro-containing alicyclic polyimides // J. Chem. and Chem. Engin. – 2015. – Vol. 9, N 1. – P. 31-37.
- [15] Blythe E.R., Blur D. Electrical Properties of Polymers. – London-N.Y.: Cambridge Univ. Press, 2005.
- [16] Zhubanov B. A., Umerzakova M. B., Kravtsova V. D., Iskakov R. M., Sarieva R.B. Polymeric composites based on alicyclic polyimide and Poly(ethylene glycol) // Russ. J. Appl. Chem. – 2013. – Vol. 86, N 10. – P. 1605-1609.
- [17] Kudo K., Yoshizawa T., Hamada T., Li J., Sakamoto S., Shiraishi S. One-pot synthesis of an alternating copolyimide based on regioselective reaction of a non-symmetrical alicyclic dianhydride // Macromol. Rapid Commun. – 2006. – Vol. 27, N 17. – P. 1430-1436.
- [18] Yanovsky Yu.G., Semenov N.A., Sidorov G.Ya., Karnet Yu.N. Smart materials with electrically controlled properties electrorheological suspensions with a nanosized polymeric dispersed phase. Part 2. Experimental investigation of electrorheological suspensions based on polyimides // Nanomechanics Science and Technology: An Int. J. – 2012. – Vol. 3. – P. 239-281.
- [19] Бруданов А.М. Практическое применение smart-материалов и smart-конструкций // Молодой ученый. – 2015. – № 24. – С. 101-104.
- [20] Kuznetsov A.A., Shlyakhtin O.A., Brusentsov N.A., Kuznetsov O.A. Smart Mediators for Self-Controlled Inductive Heating // J. European Cells and Material. – 2002. – № 3(2). – P. 75-77.

REFERENCES

- [1] Matsumoto T., Mikami D., Hashimoto T., Kaise M., Takahashi R., Kawabata Sh. Alicyclic polyimides – a colorless and thermally stable polymer for opto-electronic devices // J. of Physics: conf. ser. 2009. Vol. 187. P. 3-11.
- [2] Cosutchi A.I., Nica S.-L., Hulubei C., Homocianu M., Ioan S. Effects of the aliphatic/aromatic structure on the miscibility, thermal, optical, and rheological properties of some polyimide blends // Polym. Eng. Sci. 2012. Vol. 52, N 7. P. 1429-1439.
- [3] Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Mukhamedova R.F., Bekmagambetova K.Kh. New polymer systems based on alicyclic polyimides // Russ. J. Appl. Chem. 2006. Vol. 79, N 11. P. 1869-1874.
- [4] Hulubei C., Popovici D. Novel polyimides containing alicyclic units. Synthesis and characterization // Rev. Roum. Chim. 2011. Vol. 56. P. 209-215.
- [5] Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Iskakov R.M., Sarieva R.B, Alpyspaeva B. E. Compositions on the basis of alicyclic polyimide with polyurethane // Khim. zhur. Kazakhstana. 2014. N 2. P. 54-59.
- [6] Krutko E.T., Prokupchuk N.R., Globa A.I. Khimicheskaya modifikatsiya polipiromellitida // Polimernye materialy i tekhnologii. 2017. Vol. 3, N 1. P. 33-46.
- [7] Novakov I.A., Orlinson B.S., Brunilin R.V., Potaenkova E.A. Soluble polyimides and copolyimides with increased hydrolytic stability that are based on [(2-amino)- and (2-aminomethyl)bicyclo[2.2.1]hept-3-yl]anilines // Polymer Science. Ser. B. 2010. Vol. 52, N 9-10. P. 609-613.
- [8] Okabe T., Morikawa A. Synthesis of polyimides from 3,3'-dihydroxybenzidine and conversion to polybenzoxazoles // High Perform. Polym. 2008. Vol. 20, N 1. P. 53-66.
- [9] Lan Ying Jiang, Yan Wang, Tai-Shung Chunga, Xiang Yi Qiao, Jun-Yih La. Polyimides membranes for pervaporation and biofuels separation // Progress in Polymer Science. 2009. Vol. 34. P. 1135-1160.

- [10] Krutko E.T., Prokupchuk N.R. Perspektivnye puti sozdaniya novykh termostoikikh materialov na osnove poliimidov // Khimiya i tekhnologiya organicheskikh veshchestv, materialov i izdeleyi: trudy BGTU. 2013. N 4. P. 145-149.
- [11] Kardash M.M., Artemenko S.E. Fiziko-khimicheskie osobennosti protsessa polucheniya PKM pri polikondesatsionnom napolnenii // Plast. Massy. 2008. N 1. P. 6-8.
- [12] Yudin V.E., Bugrov A.N., Didenko A.L., Smirnova V.E., Gofman I.V., Kononova S.V., Kremnev R.V., Popova E.N., Svetlichnyi V.M., Kudryavtsev V.V. // Polym. Sci. Ser. B. 2014. Vol. 56, N 6. P. 859-866.
- [13] Monomery dlya polikondensatsii / Perevod s angl. Vygodskogo Ya.S. pod red. Korshaka V.V. M.: Mir, 1976.
- [14] Kravtsova V.D., Umerzakova M., Iskakov R., Korobova N. Electrical properties of fluoro-containing alicyclic polyimides // J. Chem. and Chem. Engin. 2015. Vol. 9, N 1. P. 31-37.
- [15] Blythe E.R., Blur D. Electrical Properties of Polymers. London-N.Y.: Cambridge Univ. Press, 2005.
- [16] Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Iskakov R.M., Sarieva R.B. Polymeric composites based on alicyclic polyimide and Poly(ethylene glycol) // Russ. J. Appl. Chem. 2013. Vol. 86, N 10. P. 1605-1609.
- [17] Kudo K., Yoshizawa T., Hamada T., Li J., Sakamoto S., Shiraishi S. One-pot synthesis of an alternating copolyimide based on regioselective reaction of a non-symmetrical alicyclic dianhydride // Macromol. Rapid Commun. 2006. Vol. 27, N 17. P. 1430-1436.
- [18] Yanovsky Yu.G., Semenov N.A., Sidorov G.Ya., Karnet Yu.N. Smart materials with electrically controlled properties electrorheological suspensions with a nanosized polymeric dispersed phase. Part 2. Experimental investigation of electrorheological suspensions based on polyimides // Nanomechanics Science and Technology: An Int. J. 2012. Vol. 3. P. 239-281.
- [19] Brudanov A.M. Prakticheskoe primeneniye smart-materialov i smart-konstruktsiy // Molodoyi uchehy. 2015. N 24. P. 101-104.
- [20] Kuznetsov A.A., Shlyakhtin O.A., Brusentsov N.A., Kuznetsov O.A. Smart Mediators for Self-Controlled Inductive Heating // J. European Cells and Material. 2002. N 3(2). P. 75-77.

Резюме

М. Б. Өмірзакова, В. Д. Кравцова, Р. Б. Сариева

АРИЛАЛИЦИКЛДІК СОПОЛИМИДТЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ НЕГІЗІНДЕГІ МЕТАЛЛ ҚҰРАМДЫ КОМПОЗИЦИЯЛАР

Трициклдецентетракарбоксил және дифенилоксидтетракарбоксил қышқылдар диангидридтері мен диаминодифенил эфирі негізінде диангидридтердің әр түрлі қатынасында жаңа сополиимидтер, сондай-ақ олардың негізінде металлқұрамды композициялар алынған. Сополимерлерді синтездеудің оңтайлы шарттары таңдап алынды, олардың негізгі қасиеттері зерттелді. Полимерлердің метилпирролидондағы ерітінділердің ұзақ уақыт бойы тұрақты екендігі көрсетілді. Алынған сополиимидтер және олардың металлқұрамды композициялары алициклді полиимидпен салыстырғанда жоғары термиялық тұрақтылығымен сипатталады және ароматты құрылымды полиимидтермен салыстырғанда сілтілік ортада үлкен тұрақтылығымен ерекшеленеді.

Түйін сөздер: сополиимид, металл құрамды композиция, тұтқырлық, полимерлі қабыршақ, термиялық тұрақтылық.

Summary

M. B. Umerzakova, V. D. Kravtsova, R. B. Sarieva

**ARYLALICYCLIC COPOLYIMIDES AND
METAL-CONTAINING COMPOSITIONS BASED ON THEM**

New copolyimides were obtained on the basis of tricyclodecentetracarboxylic and diphenyloxydtetracarboxylic acid dianhydrides with diaminodiphenyl ether with a different ratio of dianhydrides and metal compositions based on them. Optimal conditions for synthesis of the copolymers were selected, their basic properties were studied. It is shown that their solutions in methylpyrrolidone are stable for a long time. The copolyimides obtained and their metal-containing compositions are characterized by higher thermal stability comparatively with alicyclic polyimide and greater stability when exposed to alkaline media as comparatively with polyimide of aromatic structure.

Key words: copolyimide, metal-containing composition, viscosity, polymer film, thermal stability.

*П. Б. ВОРОБЬЕВ, Т. П. МИХАЙЛОВСКАЯ,
О. К. ЮГАЙ, А. П. СЕРЕБРЯНСКАЯ, Р. КУРМАКЫЗЫ*

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

ПАРОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ 3- И 4-МЕТИЛПИРИДИНОВ НА ОКСИДНОВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ ТИТАНА И ХРОМА

Аннотация. Изучено каталитическое действие композиций $V_2O_5 \cdot 4TiO_2$, $2V_2O_5 \cdot Cr_2O_3$ и $2V_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot Cr_2O_3$ в парофазном окислении 3- и 4-метилпиридинов. Установлено, что при одновременном модифицировании пентоксида ванадия оксидами титана (IV) и хрома (III) наблюдается синергический эффект, проявляющийся в значительном увеличении выхода изоникотиновой кислоты и снижении оптимальной температуры ее образования в случае трехкомпонентного катализатора, по сравнению с двухкомпонентными.

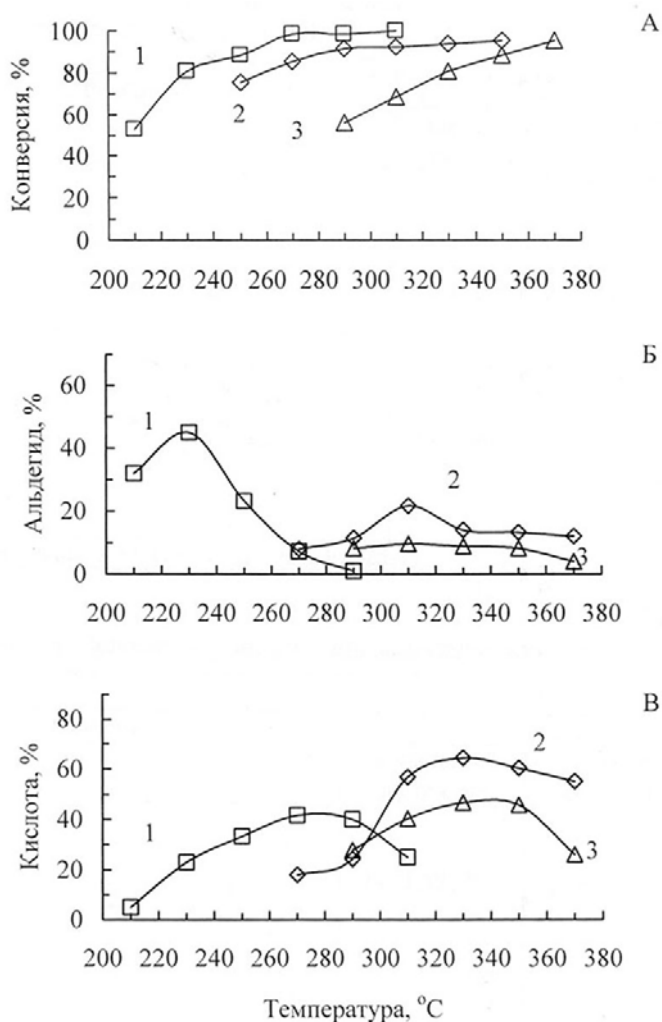
Ключевые слова: окисление, метилпиридины, катализаторы.

Введение. В АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» в настоящее время ведется разработка гетерогенно-каталитических процессов окисления метилпиридинов в соответствующие пиридинкарбальдегиды и пиридинкарбоновые кислоты, которые широко применяются в синтезах стимуляторов роста растений и лекарственных препаратов [1, 2]. Парофазное каталитическое окисление 3- и 4-метилпиридинов позволяет получать пиридинкарбоновые кислоты в одну технологическую стадию, минуя стадии их окислительного аммонолиза и гидролиза образующихся цианпиридинов [3, 4]. Простейшим катализатором этих процессов является индивидуальный пентоксид ванадия, который, однако, обладает рядом недостатков, таких как склонность к спеканию в ходе процесса при повышении нагрузки, а также недостаточно высокая селективность по целевым продуктам. По этой причине в процессе окисления испытываются композиции V_2O_5 с оксидами титана, железа, хрома [5-7].

Целью данной работы является изучение каталитического действия композиций $V_2O_5 \cdot 4TiO_2$, $2V_2O_5 \cdot Cr_2O_3$ и $2V_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot Cr_2O_3$ в окислении 3- и 4-метилпиридинов и интерпретация полученных результатов с помощью квантово-химических расчетов [8, 9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В сопоставимых условиях было проведено окисление 3-метилпиридина на ряде катализаторов: $V_2O_5 \cdot 4TiO_2$, $2V_2O_5 \cdot Cr_2O_3$ и $2V_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot Cr_2O_3$ (рисунк 1). Можно заметить, что максимальный выход никотиновой кислоты (64 %) достигается на бинарном ванадийхромовом катализаторе при 330 °С. На катализаторе $2V_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot Cr_2O_3$ выход никотиновой кислоты составляет



Мольное отношение 3-метилпиридин:O₂:H₂O = 1:14:110,0:
 1 – V₂O₅·4TiO₂, 2 – 2V₂O₅·Cr₂O₃, 3 – 2V₂O₅·4TiO₂·Cr₂O₃.

Рисунок 1 – Влияние температуры на конверсию 3-метилпиридина (А), выход пиридин-3-карбальдегида (Б) и никотиновой кислоты (В) на оксидованадиевых катализаторах различного состава

около 46 % при 330-350 °С. Интересной особенностью характеризуется бинарный ванадийтитаноксидный катализатор. С одной стороны, на нем достигается наибольшая конверсия 3-метилпиридина и максимумы выходов продуктов парциального окисления смещены в область низких температур (до 280 °С), что свидетельствует о высокой каталитической активности. С другой стороны, среди продуктов низкотемпературных опытов обнаружены

значительные количества пиридин-3-карбальдегида, что свидетельствует о торможении стадии превращения этого промежуточного продукта в никотиновую кислоту. Относительная каталитическая активность бинарных катализаторов в окислении 3-метилпиридина ($2V_2O_5 \cdot Cr_2O_3 < V_2O_5 \cdot 4TiO_2$), построенная на основании экспериментальных данных по конверсии 3-метилпиридина (рисунок 1А) и выходу никотиновой кислоты (рисунок 1 В), согласуется с результатами квантово-химических расчетов различными методами (таблица 1, 2), показавших более высокое сродство к протону (нуклеофильность) ванадильного кислорода в катализаторе $V_2O_5 \cdot 4TiO_2$.

Из анализа данных, полученных при парофазном окислении 4-метилпиридина на бинарных катализаторах $V_2O_5 \cdot 4TiO_2$ и $2V_2O_5 \cdot Cr_2O_3$, следует, что и в этой реакции бинарный ванадийтитаноксидный контакт проявил более высокую каталитическую активность, чем ванадий-хромоксидный (рисунок 2А). Эти данные согласуются с результатами квантово-химических расчетов в кластерном приближении (таблица 1 и 2), показавшими, что ванадий-титановый кластер характеризуется более высоким сродством к протону (нуклеофильностью) ванадильного кислорода, ответственного за депротонирование окисляющейся метильной группы субстрата. Об этом

Таблица 1 – Полные энергии ванадийсодержащих кластеров и их протонированных форм ($E_{полн}$), сродство к протону ванадильного кислорода (СП), рассчитанные неэмпирическим методом (HF/STO-3G)

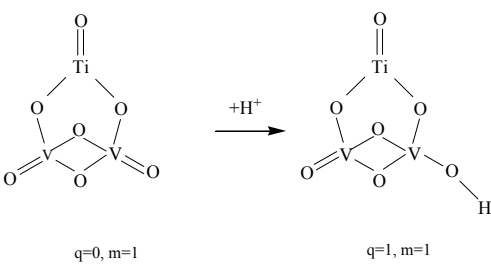
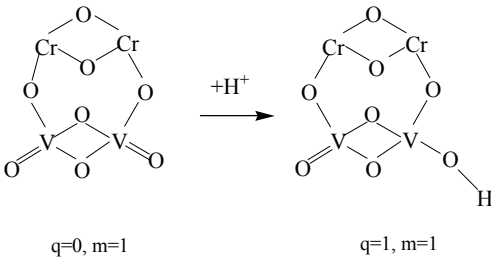
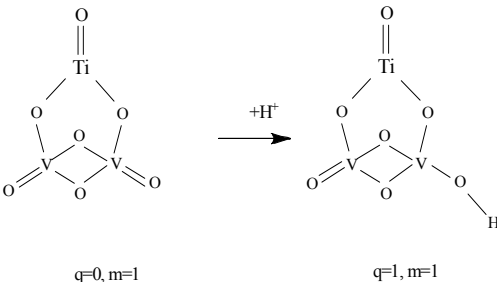
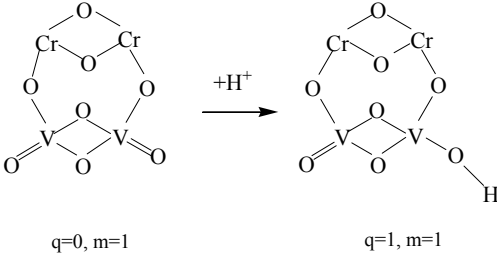
Реакция	$-E_{полн}$, ат. ед.		СП ^а , кДж·моль ⁻¹
	начальное состояние	конечное состояние	
 <p style="text-align: center;">q=0, m=1 q=1, m=1</p>	3223,753879	3224,190174	1145,5
 <p style="text-align: center;">q=0, m=1 q=1, m=1</p>	4522,469225	4522,830499	948,5
<i>Примечание:</i> а – СП = $(E_{нач} - E_{кон}) \cdot 2625,46$.			

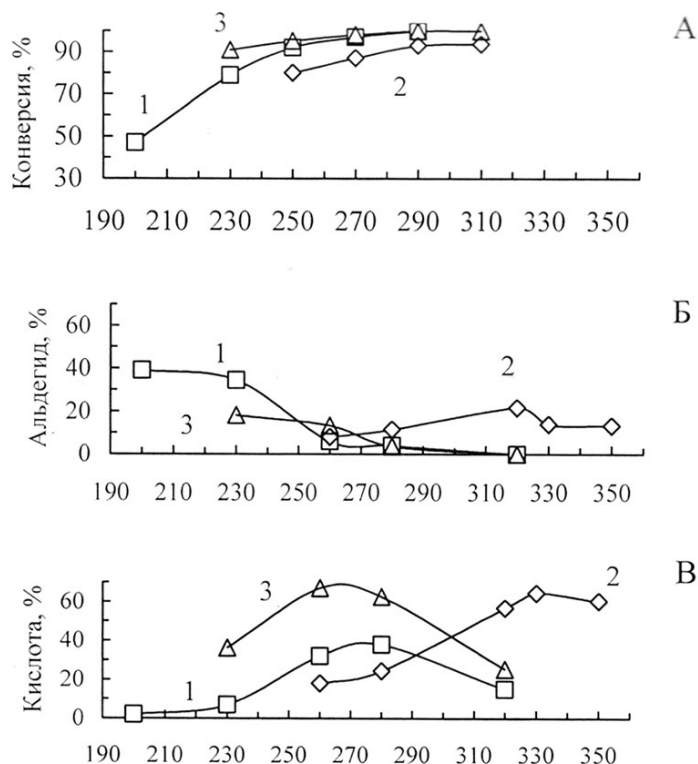
Таблица 2 – Полные энергии ванадийсодержащих кластеров и их протонированных форм ($E_{\text{полн}}$), сродство к протону кислорода, связанного с ионом ванадия (СП), рассчитанные расширенным методом Хюккеля, дополненным потенциалом отталкивания по Андерсону

Реакция	$-E_{\text{полн}}$, ат. ед.		СП ¹ , кДж моль ⁻¹
	начальное состояние	конечное состояние	
 <p style="text-align: center;">$q=0, m=1$ $q=1, m=1$</p>	1103,490764	1106,016159	243,8
 <p style="text-align: center;">$q=0, m=1$ $q=1, m=1$</p>	1330,839615	1333,272658	234,8
Примечание. 1 – СП = $(E_{\text{нач}} - E_{\text{кон}}) \cdot 23,07 \cdot 4,184$.			

можно судить по более высокой степени конверсии 4-метилпиридина и смещению максимумов выхода пиридин-4-карбальдегида и изоникотиновой кислоты в область более низких температур, по сравнению с бинарным ванадийхромоксидным контактом.

Сопоставление результатов частичного окисления 4-метилпиридина на бинарных катализаторах $V_2O_5 \cdot 4TiO_2$, $2V_2O_5 \cdot Cr_2O_3$ и тройном катализаторе $2V_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot Cr_2O_3$ показало, что при одновременном модифицировании пентоксида ванадия оксидами титана (IV) и хрома (III) наблюдается синергический эффект [10], проявляющийся в значительном увеличении выхода изоникотиновой кислоты и снижении оптимальной температуры ее образования в случае трехкомпонентного катализатора (рисунок 2В).

Общепринятым является мнение, что активность и селективность ванадийоксидных катализаторов окисления углеводородов связана с присутствием на поверхности катализатора различных форм кислорода, причем большую роль играет двоексидный ванадийный кислород решетки ($V=O$) [11]. Одной из причин промотирующего действия оксидов титана (IV) и хрома (III) на каталитическую активность изученных нами модифици-



Скорость подачи 4-метилпиридина – 2,86 г, воздуха – 60 л, воды – 68 г в час.
 Мольное отношение 4-метилпиридин:O₂:H₂O=1:18,3:123. Обозначение кривых, %:

А – конверсия 4-метилпиридина, выход:

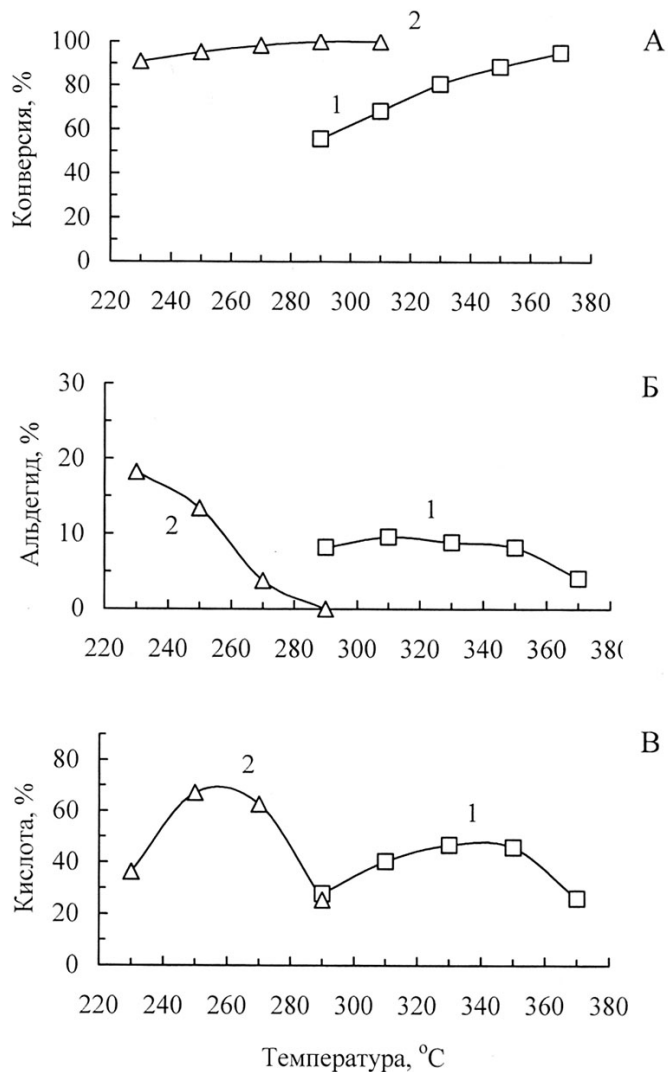
Б – пиридин-4-альдегида, В – изоникотиновой кислоты.

Рисунок 2 – Влияние температуры на окисление 4-метилпиридина на катализаторах V₂O₅·4TiO₂ (1), 2V₂O₅·Cr₂O₃ (2), 2V₂O₅·4TiO₂·Cr₂O₃ (3)

рованных ванадийоксидных контактов может быть увеличение под их влиянием нуклеофильности (средства к протону) ванадильного кислорода, участвующего в отрыве протона от окисляемого метильного заместителя.

Для теоретической оценки влияния оксидов-промоторов различной природы на средство к протону кислорода, связанного с ванадием, были проведены квантово-химические расчеты с использованием кластерного подхода. Активные центры изученных катализаторов, играющие роль акцепторов протона, отрываемого от окисляющейся метильной группы, моделировали кластерами, содержащими фрагменты пентоксида ванадия и оксидов-промоторов. Для этих целей использовали метод *ab initio* [8] с минимальным базисным набором (HF/STO-3G) (таблица 1), а также расширенный метод Хюккеля (PMX), дополненный потенциалом отталкивания по Андерсону (таблица 2) [12].

Для сравнения реакционной способности 3- и 4-метилпиридинов нами в условиях окисления на трехкомпонентном катализаторе состава $2V_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot Cr_2O_3$ были проведены опыты в одинаковых условиях (рисунок 3). Согласно результатам эксперимента, 4-метилпиридин значительно



Мольное отношение метилпиридин:O₂:H₂O=1:15:100.

Обозначение кривых, вещество: 1 – 3-метилпиридин и продукты его окисления,
2 – 4-метилпиридин и продукты его окисления.

Рисунок 3 – Влияние температуры на конверсию 3- и 4-метилпиридинов (А), выход пиридинкарбальдегидов (Б) и пиридинкарбоновых кислот (В) на катализаторе $2V_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot Cr_2O_3$

превосходит 3-изомер по степени конверсии (А), выходу пиридин-4-карбальдегида (Б) и изоникотиновой кислоты (В). Максимальный выход изоникотиновой кислоты (67 % при 250 °С) достигается при температуре на 80 °С ниже, чем максимум выхода никотиновой кислоты (47 % при 330 °С).

Для теоретической интерпретации результатов экспериментального изучения относительной реакционной способности изученных метилпроизводных пиридина мы исходили из того, что все они являются слабыми СН-кислотами (АН) [13-16] и под действием нуклеофильного кислорода поверхности ванадийоксидных катализаторов способны отдавать протон метильной группы с образованием карбоаниона (А⁻), (уравнение 1). В качестве индекса реакционной способности метильных групп исходных соединений выбрали энтальпию их депротонирования (DPE, Deprotonation Entalpy):



$$\text{DPE} = E_{\text{tot.}}(\text{А}^-) + E_{\text{tot.}}(\text{ВН}^+) - E_{\text{tot.}}(\text{АН}) - E_{\text{tot.}}(\text{В}), \quad (2)$$

где $E_{\text{tot.}}$ – полная энергия соответствующего соединения; В – основной центр, акцептор протона. Роль акцептора протона (В) могут играть различные формы активного кислорода на поверхности оксида ванадия. В данной статье в качестве такового рассматривается ванадилый кислород.

Для одного и того же катализатора разность $E_{\text{tot.}}(\text{ВН}^+) - E_{\text{tot.}}(\text{В})$ в уравнении (2), равную энергии связывания протона, можно считать постоянной, и для расчета энтальпии депротонирования, характеризующей относительную силу СН-кислот, использовать уравнение:

$$\text{DPE} = E_{\text{tot.}}(\text{А}^-) - E_{\text{tot.}}(\text{АН}). \quad (3)$$

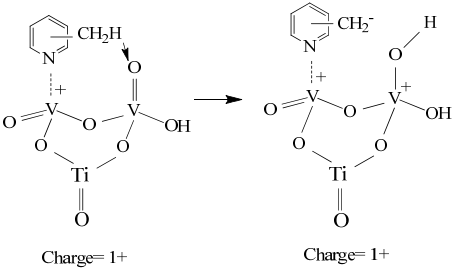
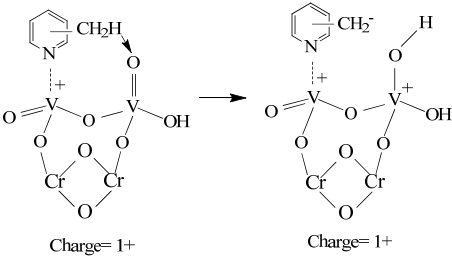
Чем меньше величина DPE, тем легче СН-кислота отдает протон, тем она сильнее. Нами с помощью неэмпирических квантово-химических расчетов с использованием трехэкспоненциального базисного набора Попла (HF/6-311+G**) в приближении Борна-Оппенгеймера были получены расчетные аналоги СН-кислотности молекул исходных соединений в виде энтальпии депротонирования (DPE), исходя из величин полных энергий исходных молекул (АН) и соответствующих карбоанионов (А⁻) (уравнение 3, таблица 3). Согласно расчетам, в газовой фазе 4-метилпиридин является более сильной СН-кислотой, поскольку имеет меньшую величину энтальпии депротонирования метильного заместителя (1624,4 кДж·мол.⁻¹), по сравнению с 3-метилпиридином (DPE = 1668,9 кДж·мол.⁻¹). Благодаря этому 4-изомер в условиях реакции окисления легче отщепляет протон под воздействием нуклеофильного кислорода поверхности катализатора, а образующийся промежуточный 4-карбанион с более высокой скоростью превращается в продукты парциального окисления (пиридин-4-карбальдегид, изоникотиновая кислота).

Таблица 3 – Полные энергии ($E_{\text{полн.}}$) молекул 3- и 4-метилпиридинов и их карбоанионов в газовой фазе, энтальпии депротонирования метильных заместителей (DPE), рассчитанные методом *ab initio* (HF/6-311+G**) в приближении Борна-Оппенгеймера.
 $DPE = (E_{\text{анион}} - E_{\text{молекула}}) \cdot 2625,5$

Структура	$-E_{\text{полн.}} / \text{ат.ед.}$	DPE / кДж·мол. ⁻¹
3-Метилпиридин	285,7992787	–
3-Карбанион	285,1636244	1668,9
4-Метилпиридин	285,8014194	–
4-Карбанион	285,1827073	1624,4

Нами также была сопоставлена реакционная способность 3- и 4-метилпиридинов в условиях, моделирующих хемосорбционное взаимодействие субстратов с активными центрами бинарных V-Ti- и V-Cr-оксидных катализаторов, содержащими кислотный центр Льюиса (катион ванадия), с которым взаимодействует субстрат своим гетероатомом азота, и ванадилый кислород – акцептор протона (таблица 4). Для оптимизации геометрии и

Таблица 4 – Полные энергии связанных с кластерами метилпиридинов и их карбанионов ($E_{\text{полн.}}$), энтальпии депротонирования субстратов (DPE) с переносом протона на ванадилый кислород, рассчитанные методом Density Functional Theory (B3LYP/LanL2DZ)

Реакция	$-E_{\text{полн.}}$, ат. ед.		DPE ¹ , кДж·моль ⁻¹
	молекула	карбанион	
 <p>Charge= 1+</p>	1015,7575962 (3)	1015,6732504 (3)	221,4 (3)
	1015,7602899 (4)	1015,7081181 (4)	137,0 (4)
 <p>Charge= 1+</p>	1205,3761693 (3)	1205,2877752 (3)	232,1 (3)
	1205,37853 (4)	1205,3250373 (4)	140,4 (4)

Примечание. 1 – DPE = $(E_{\text{кон}} - E_{\text{нач}}) \cdot 2625,46$.

расчета полной энергии комплексов субстратов и их карбоанионов с кластерами, моделирующими активные центры катализаторов, использовали метод обменно-корреляционного функционала плотности B3LYP и двух-экспонентный базисный набор Lanl2DZ с эффективным остовным потенциалом (таблица 3) [9]. Расчеты проводили в приближении Борна-Оппенгеймера с помощью программы GAUSSIAN 09W, версия D.01.

Результаты теоретических расчетов показали, что не только в газовой фазе, но и в «хемосорбированном» состоянии на V-Ti- и V-Cr-оксидных бинарных катализаторах 4-метилпиридин имеет меньшую величину энтальпии депротонирования метильного заместителя (DPE) (137,0 и 140,4 кДж·моль⁻¹, соответственно), чем 3-метилпиридин (221,4 и 232,1 кДж·моль⁻¹, соответственно). Интересно отметить, что результаты расчетов подтверждают экспериментальные данные о более высокой каталитической активности V-Ti-оксидного контакта, по сравнению с V-Cr-оксидным (таблица 4). Связанные с V-Ti-оксидным кластером молекулы 3- и 4-метилпиридинов имеют меньшие значения DPE (221,4 и 137,0 кДж·моль⁻¹, соответственно), чем субстраты, связанные с V-Cr-оксидным кластером (232,1 и 140,4 кДж·моль⁻¹, соответственно).

Таким образом, в данной работе исследован характер каталитического действия композиций V₂O₅·4TiO₂, 2V₂O₅·Cr₂O₃ и 2V₂O₅·4TiO₂·Cr₂O₃ в процессе окисления 3- и 4-метилпиридинов и осуществлена интерпретация полученных результатов с помощью квантово-химических расчетов в кластерном приближении. Установлено, что при одновременном модифицировании пентоксида ванадия оксидами титана (IV) и хрома (III) наблюдается синергический эффект, проявляющийся в значительном увеличении выхода изоникотиновой кислоты и снижении оптимальной температуры ее образования в случае трехкомпонентного катализатора, по сравнению с двухкомпонентными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные 3- и 4-метилпиридины марки «ч.» после сушки и перегонки имели характеристики, отвечающие индивидуальным веществам: 3-метилпиридин – т. кип. 140 °/692 мм, $d_4^{20} = 0,9566$, $n_D^{20} = 1,5050$; 4-метилпиридин – т. кип. 141 °/695 мм, $d_4^{20} = 0,9548$, $n_D^{20} = 1,5058$ [17].

Катализаторы из смесей V₂O₅ с TiO₂ и/или Cr₂O₃ марки «ч.д.а.» с заданным мольным отношением оксидов получали таблетированием шихты и ее прокаливанием при температуре 650 °С. Устройство реактора для исследования парциального окисления 3- и 4-метилпиридинов описано ранее [18].

Непрореагировавшие 3- и 4-метилпиридины и продукты реакции улавливали водой в скрубберах типа эрлифта и анализировали методом газожидкостной хроматографии. Хроматографический анализ продуктов окисления проводили на хроматографе «Цвет-106» с пламенно-ионизационным

детектором. В качестве газа-носителя использовали аргон. Стеклоанальная колонка длиной 1000 мм и диаметром 4 мм заполнена неподвижной жидкой фазой 25 % ПЭГА + 2 % H_3PO_4 на носителе ИНЗ-600. Температура термостата колонки – 125 °С, испарителя – 200 °С. Давление газа-носителя аргона – 4,0 кгс/см², воздуха – 2,4 кгс/см². Объем вводимой пробы 4 мкл. В качестве внутреннего стандарта использовали 2,4,6-коллиндин. Никотиновую и изоникотиновую кислоты определяли прямым титрованием водных катализаторов опытов 0,01 N щелочью по фенолфталеину.

Продукты глубокого окисления анализировали на хроматографе «ЛХМ-8МД» с детектором по теплопроводности. Колонки из нержавеющей стали имели длину 3,5 м и внутренний диаметр 3 мм. Адсорбентом для определения СО служил активированный уголь марки «АГ-5» (0,25–0,50 мм), для СО₂ – полисорб-1 (0,16–0,20 мм). Температура термостата колонок 40°С. Во всех опытах баланс по определяемым веществам составлял 95–100 %.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. – М.: Химия, 1987. – 712 с.
- [2] Мельников Н.Н., Новожилов К.В., Пылова Т.Н. Химические средства защиты растений (пестициды): Справочник. – М.: Химия, 1980. – 288 с.
- [3] Суворов Б.В., Букейханов Н.Р. Окислительные реакции в органическом синтезе. – М.: Химия, 1978. – 200 с.
- [4] Roderick Chuck. Technology development in nicotinate production // Appl. Catalysis A : General. – 2005. – Vol. 280, Issue 1. – P. 75-82.
- [5] Михайловская Т.П. Оксидный ванадийтитановый катализатор парциального окисления 4-метилпиридина в изоникотиновую кислоту // Хим. журн. Казахстана. – 2011. – № 2. – С. 101-108.
- [6] Югай О.К., Воробьев П.Б., Михайловская Т.П. Окислительный аммонолиз изомерных метилпиридинов на оксидном ванадийжелезном катализаторе // Известия НТО «Кахак». – 2012. – Т. 35, № 1. – С. 28-31.
- [7] Воробьев П.Б., Курмакызы Р., Никитина А.И., Сембаев Д.Х. Окисление 3-метилпиридина на V–Cr-оксидных катализаторах // Хим. журн. Казахстана. – 2007. – № 1. – С. 127-136.
- [8] Кларк Т. Компьютерная химия. – М.: Мир, 1990. – 383 с.
- [9] Koch W., Holthausen M. C. Chemist's Guide to Density Functional Theory. Ed. 2. – Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
- [10] Голодов В.А. Структурные и динамические аспекты явлений синергизма в катализе // Межд. конф. «Проблемы катализа 21 века». – Алматы, 2000. – С. 68.
- [11] Марголис Л.Я. Окисление углеводов на гетерогенных катализаторах. – М.: Химия, 1977. – 328 с.
- [12] Yefremenko I.G., Zilberberg I.L., Zhidomirov G.M., Pak A.M. Hydrogen activation on copper catalytic sites in stereoselective alkyne hydrogenation // React. Kinet. Catal. Lett. – 1995. – Vol. 56, N 1. – P. 77-86.
- [13] Крам Д. Основы химии карбанионов. – М.: Мир, 1967. – 300 с.
- [14] Кабачник М.И. Новое в теории кислот и оснований // Успехи химии. – 1979. – Т. 49, вып. 9. – С. 1523-1547.
- [15] Реутов О.А., Белецкая И.П., Бутин К.П. СН-кислоты. – М.: Наука, 1980. – 247 с.
- [16] Бейтс Р., Огле К. Химия карбанионов. – Л.: Химия, 1987. – 112 с.
- [17] Справочник химика. – Т. II. – Л.; М.: Химия, 1964. – 1168 с.

[18] Кагарлицкий А.Д., Кудинова В.С., Рафиков С.Р., Сембаев Д.Х., Суворов Б.В. О роли доноров водорода в реакциях каталитического парофазного окисления органических соединений // Изв. АН КазССР. Сер. хим. – 1966. – № 2. – С. 23-29.

REFERENCES

- [1] Mel'nikov N.N. Pesticidy. Himija, tehnologija i primenenie. M.: Himija, 1987. 712 p.
- [2] Mel'nikov N.N., Novozhilov K.V., Pylova T.N. Himicheskie sredstva zashhity rastenij (pesticidy): Spravochnik. M.: Himija, 1980. 288 p.
- [3] Suvorov B.V., Bukejhanov N.R. Okislitel'nye reakcii v organicheskom sinteze. M.: Himija, 1978. 200 p.
- [4] Roderick Chuck. Technology development in nicotinate production // Appl. Catalysis A: General. 2005. Vol. 280, Issue 1. P. 75-82.
- [5] Mihajlovskaja T.P. Oksidnyj vanadijtitanovyj katalizator parcial'nogo okislenija 4-metilpiridina v izonikotinovuju kislotu // Him. zhurn. Kazahstana. 2011. N 2. P. 101-108.
- [6] Jugaj O.K., Vorob'ev P.B., Mihajlovskaja T.P. Okislitel'nyj ammonoliz izomernyh metilpiridinov na oksidnom vanadijzheleznom katalizatore // Izvestija NTO «Kahak». 2012. Vol. 35, N 1. P. 28-31.
- [7] Vorob'ev P.B., Kurmakyzy R., Nikitina A.I., Sembaev D.H. Okislenie 3-metilpiridina na V–Cr-oksidnyh katalizatorah // Him. zhurn. Kazahstana. 2007. N 1. P. 127-136.
- [8] Klark T. Komp'juternaja himija. M.: Mir, 1990. 383 p.
- [9] Koch W., Holthausen M. C. Chemist's Guide to Density Functional Theory. Ed. 2. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
- [10] Golodov V.A. Strukturnye i dinamicheskie aspekty javlenij sinergizma v katalize // Mezhd. konf. «Problemy kataliza 21 veka». Almaty, 2000. P. 68.
- [11] Margolis L.Ja. Okislenie uglevodorodov na geterogennyh katalizatorah. M.: Himija, 1977. 328 p.
- [12] Yefremenko I.G., Zilberberg I.L., Zhidimirov G.M., Pak A.M. Hydrogen activation on coper catalytic sites in stereoselective alkyne hydrogenation // React. Kinet. Catal. Lett. 1995. Vol. 56, N 1. P. 77-86.
- [13] Kram D. Osnovy himii karbanionov. M.: Mir, 1967. 300 p.
- [14] Kabachnik M.I. Novoe v teorii kislot i osnovanij // Uspehi himii. 1979. Vol. 49, vyp. 9. P. 1523-1547.
- [15] Reutov O.A., Beleckaja I.P., Butin K.P. SN-kisloty. M.: Nauka, 1980. 247 p.
- [16] Bejts R., Ogle K. Himija karbanionov. L.: Himija, 1987. 112 p.
- [17] Spravochnik himika. Vol. II. L.; M.: Himija, 1964. 1168 p.
- [18] Kagarlickij A.D., Kudinova V.S., Rafikov S.R., Sembaev D.H., Suvorov B.V. O roli donorov vodoroda v reakcijah kataliticheskogo parofaznogo okislenija organicheskikh soedinenij // Izv. AN KazSSR. Ser. him. 1966. N 2. P. 23-29.

Резюме

*П. Б. Воробьев, Т. П. Михайловская, О. К. Югай,
А. П. Серебрянская, Р. Курмакызы*

ТИТАН ЖӘНЕ ХРОМ ОКСИДТЕРІМЕН МОДИФИЦИРЛЕНГЕН ТОТЫҚТЫ-ВАНАДИЙЛІ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА 3- ЖӘНЕ 4-МЕТИЛПИРИДИНДЕРДІҢ БУ ФАЗАЛЫҚ ТОТЫҒУЫ

3- және 4-метилпиридиндердің бу фазалық тотығына $V_2O_5 \cdot 4TiO_2$, $2V_2O_5 \cdot Cr_2O_3$ және $2V_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot Cr_2O_3$ композицияларының каталитикалық әсері зерттелді. Вана-

дий пентоксидін титан (IV) және хром (III) тотықтарымен бір мезгілде модификациялағанда синергиялық әсер байқалады, бұл әсер изоникотин қышқылының айтарлықтай артуына және оның катализатор үш компонентті болған жағдайда, екі компоненттімен салыстырғанда оңтайлы жүзілу температураның төмендеуі байқалады.

Түйін сөздер: тотығу, метилпиридиндер, катализаторлар.

Summary

*P. B. Vorobyev, T. P. Mikhailovskaya, O. K. Yugay,
A. P. Serebryanskaya, R. Kurmakyzy*

VAPOUR-PHASE OXIDATION OF 3- AND 4-METHYLPYRIDINES ON VANADIUM OXIDE CATALYSTS MODIFIED BY TITANIUM AND CHROMIUM OXIDES

The catalytic effect of the compositions $V_2O_5 \cdot 4TiO_2$, $2V_2O_5 \cdot Cr_2O_3$ and $2V_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot Cr_2O_3$ in vapour-phase oxidation of 3- and 4-methylpyridines has been studied. It was found that with simultaneous modification of vanadium pentoxide with titanium (IV) and chromium (III) oxides, a synergistic effect is observed, manifested in a significant increase in the yield of isonicotinic acid and a decrease in the optimum temperature of its formation in the case of a three-component catalyst, compared to two-component one.

Key words: oxidation, methylpyridines, catalysts.

В. А. КОЗЛОВСКИЙ, А. П. ПОЗДНЯКОВА, М. К. АМРИН, Д. М. АСКАРОВ

РГП «НИЦ «Гарыш-Экология» Аэрокосмического комитета МОАП РК,
Алматы, Республика Казахстан

АЛГОРИТМ ПРОВЕДЕНИЯ ГИГИЕНИЧЕСКИХ ОБСЛЕДОВАНИЙ ПРИ АВАРИЙНОМ ПАДЕНИИ РАКЕТ-НОСИТЕЛЕЙ

Аннотация. На основе опыта многолетних исследований районов аварийных падений ракет-носителей (в 2006, 2007 и 2013 гг.) разработаны методические подходы к проведению гигиенического обследования населенных пунктов, подверженных риску аварийных ситуаций при пусках ракет-носителей.

Ключевые слова: аварийное падение ракеты-носителя, окружающая среда, среда обитания, гигиенические исследования.

Введение. Авария при пуске ракеты носителя (РН) – это событие, которое может привести к разрушениям объектов среды обитания, незапланированному химическому, физическому загрязнению ее объектов компонентами ракетного топлива (КРТ) с превышением величин, регламентированных нормативными документами.

В сценариях аварийных ситуаций не исключается непосредственное воздействие на населенный пункт. Однако, проектируемые трассы полета ракет, пролегающие над незаселенными территориями, и технологические специальные меры по отключению РН в случаях отклонения от программы штатного полета предупреждают опасность их попадания в населенный пункт. Все предыдущие аварии, случившиеся при осуществлении пусков РН на территории РК, заканчивались их падением в стороне от населенных пунктов.

На развивающуюся аварийную ситуацию влияют тип аварии и технические характеристики ракеты, характер разрушений при падении обломков, вид топлива и возможные объемы его попадания в объекты окружающей среды, характер очага поражения, сложившиеся архитектурно-строительные решения населенных пунктов, форма ведения хозяйства в них, наличие на территории промышленных объектов, которые при разрушении могут нанести дополнительный вред, и т.д.

Опыт проведения гигиенических исследований в населенных пунктах, прилегающих к районам падения РКН, приобретен в ходе социально-гигиенических исследований при аварийных пусках РН с космодрома «Байконур» на территории РК [1-5]. На его основе в 2008 г. разработаны «Методические рекомендации ...» [6]. До настоящего времени обследование состояния среды обитания в населенных пунктах, прилегающих к местам аварии, проводится с учетом данных методических рекомендаций. Однако, основная часть этих рекомендаций посвящена проведению мониторинга последствий

аварийных ситуаций, в то время как методические подходы и порядок проведения работ, на ранней стадии аварии не получили достаточного освещения в научной литературе.

Поэтому разработка алгоритма гигиенических исследований при оценке аварийной ситуации непосредственно после аварийного падения РН является актуальной задачей.

Цель. Разработка методических подходов к проведению гигиенических исследований на территориях, прилегающих местам падения ракет-носителей, непосредственно после аварии.

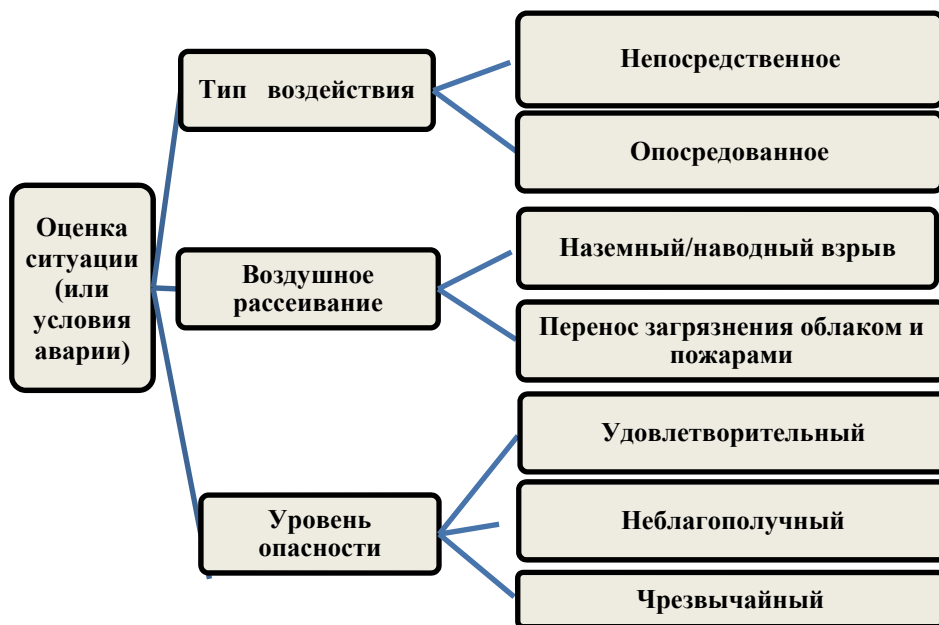
Материалы и методы исследований. Объектом исследований явились среда обитания, приоритетные факторы воздействий, пути поступления вредных веществ, присутствующих в очаге аварии и критерии оценки их потенциальной опасности, алгоритм гигиенических исследований при аварийных падениях РН.

Исследовались почва, водные объекты, приземный слой атмосферного воздуха, растения. Отбор проб объектов окружающей среды производился по общепринятым методикам гигиенических исследований [6]. При оценке химического загрязнения поверхностных и грунтовых вод с целью экстренного получения информации о содержании в них КРТ и продуктов их трансформации использовались современные методы хроматографического определения, а на местах аварий применялись экспрессные методы (ГАНК, индикаторные трубки).

Направление гигиенических исследований. В задачи гигиенических исследований непосредственно после аварии входят получение оперативной и достоверной информации о типе и виде ракетной техники; сценарии аварии; климато-географической характеристике региона и метеоусловиях на момент аварии; расстоянии до населенных пунктов; оценке состояния окружающей среды и среды обитания; санитарных потерь в населенных пунктах; приоритетных загрязнителях, источником которых является РН, и сами объекты окружающей среды (производственные); риске здоровью населения; путях поступления токсических соединений в организм оценка времени воздействия (экспозиции) химических соединений на человека. Разрабатываются рекомендации по минимизации последствий аварийной ситуации для исполнительной власти на местах и вышестоящих инстанций.

Для разработки схем гигиенических исследований, прежде всего, необходимо было оценить «сценарии» аварийной ситуации и возможные последствия влияния аварии РКН на среду обитания и здоровье населения.

Авария при пуске ракет-носителей может сопровождаться: взрывом в приземном слое атмосферного воздуха или при ударе на поверхности земли; падением космического аппарата или любой части вне зон отчуждения в населенный пункт или на прилегающую территорию; разрушениями, пожарами объектов среды обитания в местах падения частей РН; механическим, химическим и физическим загрязнением территории в месте падения и т.д. (рисунок).



Сценарий оценки ситуации при аварийном падении РН

Тип ракеты и используемое в РН топливо (НДМГ + тетраоксид азота, керосин + жидкий кислород) играют ведущую роль в развитии аварийной ситуации. Наиболее сложные ситуации связаны с авариями РН, в которых используется в качестве топлива высокотоксичный несимметричный диметилгидразин (НДМГ). Это вещество, несмотря на существующие в научной литературе обобщения по токсичности, мутагенных и канцерогенных эффектах, еще не получило достаточно полного анализа его опасности в связи с отсутствием единых методических подходов к решению проблемы оценки здоровья людей, оказавшихся в загрязненной зоне.

Разрушение РН в приземном слое атмосферного воздуха связано с поступлением ракетного топлива в воздушную среду и сгоранием (окислением) его в ней. При этом нагретые массы воздуха, содержащие продукты окисления топлива (оксиды азота, углерода и кислоты, образующиеся из них в присутствии влаги), выносят образующиеся вредные вещества в верхние слои атмосферы, где происходит дальнейшее их рассеивание, а избыточное содержание окислителя - тетраоксида азота - обеспечивает практически полное окисление НДМГ. Поэтому опасность загрязнения приземного слоя атмосферы НДМГ не столь велика.

Отличие наземных взрывов от воздушных состоит в том, что при наземных взрывах, при нарушении поверхности почвы, образуется воронка и наблюдается образование запыленного слоя атмосферы с черно-коричневой окраской облака вследствие содержания в нем большого количества частиц

грунта, продуктов сгорания материальной части ракеты, сажи и т.д. Газопылевое облако может представлять опасность загрязнения воздушной среды для населенных пунктов. Под навалом грунта вокруг воронки может длительное время сохраняться пролитый на почву НДМГ и в последующем являться источником загрязнения окружающей среды. В связи с этим проводится определение содержания химических веществ в приземном слое атмосферы, включая КРТ на территории населенных пунктов. При оценке ситуации учитываются метеоусловия (скорость и направление ветра, влажность воздуха), которые могут усугублять санитарное состояние воздушной среды. Также необходимо учитывать особенности рельефа местности и строительные решения зданий, влияющие на характер рассеивания вредных веществ далеко за пределами очага аварии. Эти обстоятельства влияют на формирование плана и объема исследований в среде обитания.

При оценке гигиенической ситуации необходимо учитывать временные периоды развития аварийной ситуации и рассматривать три временные фазы: раннюю, промежуточную и позднюю.

Ранняя фаза – это период начала аварии, разрушений, пожаров и формирования пылегазового облака и химического загрязнения окружающей среды и среды обитания. Продолжительность ее зависит от типа аварии, масштаба воздействий, выброса ракетного топлива в окружающую среду и продуктов его окисления, обычно составляет нескольких дней и заканчивается с принятием неотложных мер по обеспечению безопасности населения.

Основной задачей гигиенических исследований в этой фазе является определение риска воздействия аварийной ситуации – количественных его параметров. Это достигается проведением санитарно-гигиенического обследования территории загрязнения и населенных пунктов. Отбираются и анализируются пробы почвы, воды, воздуха. Берутся смывы с растений и кожных покровов, предметов обихода. Определяется химическое загрязнение продуктов питания растительного и животного происхождения, биологического материала (молоко, моча, ткани). При необходимости к этим исследованиям добавляются оценка возможности химического загрязнения жилых и общественных помещений, школ, детских садов, игровых площадок и мест отдыха. В объектах окружающей среды исследуются КРТ и продукты их трансформации, определяются нитрат- и нитрит-ионы в почве и воде.

Выявляются дополнительные источники техногенных загрязнений, которые могут возникнуть при разрушении промышленных зданий и сооружений при падении обломков РН. Устанавливаются удельный вес приоритетных загрязнителей, пути поступления токсических веществ и уровни их воздействия на организм.

Оценка загрязнений производится в кратчайшие сроки, преимущественно, экспрессными методами.

В числе химических соединений наиболее опасными являются НДМГ и продукты его химической трансформации (гидразин, нитрозодиметиламин, триметиламин, диметиламин, диметилформамид и др.). Эти химические загрязнения относятся к 1 и 2 классу опасности, обладают общетоксическим, канцерогенным, мутагенным другими вредными эффектами, и определяют основные риски при комплексном поступлении в организм, поэтому оценка риска химического воздействия является актуальной задачей и, что важно, должна производиться уже в первые часы после аварии.

При химическом загрязнении воздушной среды приоритетным является ингаляционный путь поступления веществ в организм, создающий наибольший риск нарушения здоровья. В то же время учитываются и другие пути поступления (пероральный, кожный).

В необходимых случаях производится сравнение фактических концентраций НДМГ в атмосферном воздухе населенного пункта с нормативами аварийных пределов воздействия токсического соединения. При экспозиции в 1 ч допустимой концентрацией является содержание НДМГ в воздухе, равное 0,06, 4 ч – 0,02, 8 ч – 0,007, 24 ч – 0,005 мг/м³ [7].

Рассчитывается допустимая суточная доза (ДСД) для различных групп населения, составляет 0,0003 мг/кг массы тела в сутки [7].

В таблице приведена разработанная нами и утвержденная МЗ РК и Федеральным медико-биологическим агентством РФ [8] оценка ситуации в районах аварийного падения РН по уровню опасности.

Оценка гигиенической ситуации в селитебной территории, прилегающей к району аварии

Показатели загрязнения объектов окружающей среды и изменений здоровья населения	Ситуация по уровню опасности		
	благополучная	неблагополучная	чрезвычайная
1	2	3	4
1. Воздушная среда			
Кратность превышения КРТ над уровнем предельно-допустимой концентрации (ПДК) в атмосферном воздухе веществ по классу опасности:			
1 класса опасности в селитебной зоне (при n > 10)	<ПДК	до 2 ПДК	2-3 ПДК от 7 до 20 суток подряд
2 класса опасности в селитебной зоне (при n > 10)	<ПДК	до 4 ПДК	4-5 ПДК от 7 до 20 суток подряд
3 класса опасности в селитебной зоне (при n > 10)	<ПДК	до 5 ПДК	5-7,5 ПДК 30 суток подряд
4 класса опасности в селитебной зоне (при n > 10)	< ПДК	до 8 ПДК	8-12 ПДК более 30 суток подряд
Число проб с превышением ПДК приоритетных по опасности вредных химических веществ	<10%	> 10%	> 20%

<i>Продолжение таблицы</i>			
1	2	3	4
2. Вода			
Уровень химического загрязнения воды:			
основные показатели:			
- кратность превышения ПДК приоритетных по опасности вредных химических веществ	до 1 90% проб	до 2 > 10% проб	2, 1-3 > 10% проб
- значение ИЗВ (1)	до 1	до 3	4-6
- значение ПХЗ (2)			
для веществ 1-2 класса опасности	отс.	<5	5-10
для веществ 3-4 класса опасности	<10	<50	50-100
дополнительные показатели:			
- БПК 5	до 2,0	до 5	5,1-10
- растворенный кислород, % насыщения	> 50	> 50	50 -20
- нитраты	<10	<10	10-20
- нитриты	отс.	1-5	5-10
Загрязнение подземных вод на участках зоны влияния аварии:			
- содержание нитратов, нефтепродуктов	<3	3-10	10-100
- канцерогены	отс	<1	1-3
- площадь загрязнения, км		<3	3-8
3. Почва			
Уровень загрязнения химическими веществами:			
кратность превышения ПДК веществами 1 класса опасности	до 1	1,1-2,0	2,1-3,0
- количество проб с превышением ПДК	90% проб	> 10% проб	> 10% проб
- 2-го класса опасности	до 1	1-5	6-10
-количество проб с превышением ПДК	90% проб	> 10% проб	> 10% проб
- 3-го класса опасности	до 1	1- 10	10-25
- количество проб с превышением ПДК	90% проб	> 10% проб	> 10% проб

В таблице приведены сведения, показывающие критерии оценки гигиенического риска при загрязнении объектов среды обитания в населенном пункте, прилегающем к району аварийного падения РН.

На основании оценки риска мы предлагаем оценивать ситуацию по следующим категориям:

- благополучная, характеризующаяся отсутствием разрушений объектов инфраструктуры, пожаров и химического загрязнения среды обитания;
- неблагополучная, характеризующаяся незначительными разрушениями жилых и общественных объектов, неудовлетворительным их санитарным состоянием с не высоким уровнем химического загрязнения среды обитания;
- чрезвычайная, характеризующая значительными разрушениями и опасным химическим загрязнением объектов среды обитания.

Уровень опасности аварийной ситуации характеризуется наличием во внешней среде гигиенически значимых концентраций веществ, прежде всего, 1-го класса опасности. Обнаружение их в среде обитания в 5 и более раз превышающих ПДК в 20% отобранных проб говорит о неблагополучной, а при более высокой частоте – о чрезвычайной ситуации.

Промежуточная фаза начинается от момента завершения рассеивания облака и продолжается до окончания проведения санитарно-гигиенических обследований в очаге аварии. Этот период может продолжаться от нескольких дней до нескольких месяцев после аварии. Основная задача - проведение детоксикации загрязненных почв КРТ до уровня ПДК.

На этой стадии в гигиеническом плане продолжается получение объективной информации о климато-географической характеристике местности; анализируется карта района падения с прилегающими населенными пунктами; ситуационный план района аварии, а также расположения химически и пожароопасных объектов – функциональное зонирование территории населенного пункта с учетом промышленных предприятий народно-хозяйственного назначения, сельскохозяйственных, транспортных объектов и коммуникаций данной территории; данные по характеристике водных объектов; содержание в растениях и биосубстратах домашних и сельскохозяйственных животных и населения (волосы, кровь, моча, грудное молоко) приоритетных загрязнителей или их метаболитов с учетом выделенных зон загрязнения («территории риска») для диагностики степени выраженности возможного воздействия соответствующих неблагоприятных факторов на организм человека в зависимости от зоны загрязнения; производится возможного механизма КРТ к человеку; оценка степени накопления во внешней среде и потенциальной опасности для населения и т.д. При этом, ведется контроль за возможным поступлением токсических компонентов в организм с питьевой водой, пищевыми продуктами и вдыханием аэрозолей, поднятых в воздух в результате вторичного переноса ветром с места аварии.

Поздняя фаза, восстановительная, длится годами и может продолжаться до тех пор, пока отпадет необходимость в проведении мониторинга состояния среды обитания и здоровья населения. На этом этапе выполняются

работы по мониторингу социально-гигиенической ситуации в населенных пунктах, прилегающих к месту аварии.

На втором и третьем этапе выполняется разработка и реализация программ социально-гигиенического мониторинга за территориями, подверженными аварийному воздействию.

Оперативная и достоверная оценка рисков выполняется с целью прогноза аварийной ситуации в населенных пунктах, прилегающих к месту аварийного падения РН, на основе выявления приоритетных загрязнителей и риска здоровью населения, оценки путей поступления токсических соединений в организм оценка и времени воздействия (экспозиции) химических соединений на человека. По результатам исследований разрабатываются рекомендации по минимизации последствий аварийной ситуации.

Заключение. Резюмируя вышесказанное, методические подходы к действиям при идентификации опасности непосредственно после аварии сводятся к следующим мероприятиям.

На ранней стадии после аварии в результате гигиенических исследований дается ответ на вопрос о наличии влияния аварии на среду обитания. Осуществляется сбор и анализ данных о типе аварии, составе и условиях загрязнения населенного пункта при непосредственном воздействии и или при угрозе его загрязнения при опосредованном воздействии; выбор показателей потенциальной опасности вредных факторов; действия при индикации химических соединений; выбор приоритетных химических соединений, присутствующих в воздухе, почве, воде и продуктах питания.

Алгоритм действий в промежуточной фазе направлен на устранение химического загрязнения до безопасного уровня, установление потенциальной опасности и рисков в результате загрязнения среды обитания, устанавливаются факторы, которые могут повлиять на ухудшение гигиенической ситуации в среде обитания, разрабатываются программы социально-гигиенических исследований, которые, в основном, реализуются на отдаленных поздних этапах аварийной ситуации.

Все результаты исследования должны вводиться в единую сводную таблицу.

Базовый методологический принцип гигиенической оценки и контроля в послеаварийном периоде построен, исходя из картины воздействия аварии на среду обитания, качественной и количественной характеристики загрязнения объектов окружающей среды и оценки рисков.

Таким образом, разработанный алгоритм – поэтапный порядок действий при проведении гигиенических исследований в случаях аварий при осуществлении пусков РН. Он представляет практическую значимость для экологической безопасности ракетно-космической деятельности в условиях Республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Жубатов Ж. Система критериев экологической устойчивости территорий Республики Казахстан к воздействию ракетно-космической деятельности. – Алматы, 2008. – 144 с.

[2] Куандыков Е.Н., Бисембаев А.Б., Басманова И.П. Результаты предварительного санитарно-гигиенического обследования химического загрязнения почвы, воды в населенных пунктах Кокмекбаев (Жанакала), Куандария // Матер. научно-практ. семинара «Итоги реализации Программы экологического мониторинга территорий, подвергшихся техногенному воздействию в результате аварийного падения ракеты космического назначения РС-20 27 июля 2006 г. в Кызылординской области», 7-8 октября 2009 года, Кызылорда. – Алматы, 2009. – С. 174-180.

[3] Батырбекова С.Е., Наурызбаев М.К. Экологические проблемы Центрального Казахстана в связи с ракетно-космической деятельностью комплекса «Байконур» // Новости науки Казахстана. – 2004. – № 2. – С. 124-130.

[4] Козловский В.А., Астанин Д.И., Позднякова А.П., Толеутайулы К.Т., Толегенова Н.А., Гусарова Н.М. Гигиеническая оценка состояния среды обитания в населенных пунктах Кызылординской области, прилегающих к зоне аварии ракеты космического назначения РС-20 // «Экология промышленного региона и здоровье населения»: Материалы Республиканской научно-практической конференции, посвященной 70-летию академика НАН РК Г.А. Кулқыбаева (22-23 октября 2010 г.). – Караганды, 2010. – С.72-76.

[5] Экологическая безопасность деятельности космодрома «Байконур» / Под ред. д.т.н., академика МАНЭБ Ж. Жубатова. изд. – Алматы, 2011. – 430 с.

[6] Методические рекомендации по проведению социально-гигиенического мониторинга населенных пунктов, прилегающих к территориям, подверженным воздействиям космодрома «Байконур» и улучшению здоровья населения: Методические рекомендации / Жубатов Ж., Козловский В.А., Мухамеджанов Э.К. (ДГУ «Инфракос-Экос»); Кулқыбаев Г.А., Белоног А.А., Сраубаев Е.Н., Омирбаева С.М., Намазбаева З.И. (Национальный центр профессиональных заболеваний и гигиены труда МЗ РК); Кулмагамбетов И.Р., Козаченко Н.В., Ахметова С.В. – Алматы: ДГП «Инфракос-Экос», 2008. – 20 с.

[7] Приложение №3 «ПДК компонентов жидкого ракетного топлива и продуктов их трансформации в объектах окружающей среды» к Приказу МНЭ РК №168 от 28. 02.2015 г. «Об утверждении гигиенических нормативов к атмосферному воздуху в городских и сельских населенных пунктах».

[8] Порядок и объем медицинских исследований в районах аварийного падения ракетносителей: Методические рекомендации / Козловский В.А., Жубатов Ж.К., Позднякова А.П. и др. (ДГП «Инфракос-Экос» РГП «Инфракос» НКА РК); Кухорев А.И., Бычко П.И. (ФГП «ЦЭНКИ» РФ). Алматы-Москва, 2009. – 30 с.

REFERENCES

[1] Zhubatov Zh. Sistema kriteriev jekologicheskoj ustojchivosti territorij Respubliki Kazahstan k vozdejstviju raketno-kosmicheskoj dejatel'nosti. Almaty, 2008. 144 p.

[2] Kuandykov E.N., Bisembaev A.B., Basmanova I.P. Rezul'taty predvaritel'nogo sanitarnogigienicheskogo obsledovanija himicheskogo zagrjaznenija pochvy, vody v naseleennyh punktah Komekbaev (Zhanakala), Kuandarija // Mater. nauchno-prakt. seminaru «Itogi realizacii Programmy jekologicheskogo monitoringa territorij, podvergshijsja tehnogenomu vozdejstviju v rezul'tate avarijnogo padenija rakety kosmicheskogo naznachenija RS-20 27 ijulja 2006 g. v Kyzylordinskoj oblasti», 7-8 oktjabrja 2009 goda, Kyzylorda. Almaty, 2009. P.174-180.

[3] Batorybekova S.E., Nauryzbaev M.K. Jekologicheskie problemy Central'nogo Kazahstana v svjazi s raketno-kosmicheskoj dejatel'nost'ju kompleksa «Bajkonur» // Novosti nauki Kazahstana. 2004. N 2. P. 124-130.

[4] Kozlovskij V.A., Astanin D.I., Pozdnjakova A.P., Toeutajuly K.T., Tolegenova N.A., Gusarova N.M. Gigenicheskaja ocenka sostojanija sredy obitanija v naseleennyh punktah Kyzylordin-

skoj oblasti, prilekajushhih k zone avarii rakety kosmicheskogo naznacheniya RS-20 //«Jekologija promyshlennogo regiona i zdorov'e naselenija»: Materialy Respublikanskoj nauchno-prakticheskoy konferencii, posvjashhennoj 70-letiju akademika NAN RK G.A. Kulkybaeva (22-23 oktjabrja 2010 g.). Karagandy, 2010. P.72-76.

[5] Jekologicheskaja bezopasnost' dejatel'nosti kosmodroma «Bajkonur» / Pod red. d.t.n., akademika MANJeB Zh. Zhubatova. izd. Almaty, 2011. 430 p.

[6] Metodicheskie rekomendacii po provedeniju social'no-gigienicheskogo monitoringa naselennyh punktov, prilekajushhih k territorijam, podverzhennym vozdeystvijam kosmodroma «Bajkonur» i uluchsheniju zdorov'ja naselenija: Metodicheskie rekomendacii / Zhubatov Zh., Kozlovskij V.A., Muhamedzhanov Je.K. (DGU «Infrakos-Jekos»); Kulkybaev G.A., Belonog A.A., Sraubaev E.N., Omirbaeva S.M., Namazbaeva Z.I. (Nacional'nyj centr professional'nyh zabolevanij i gigieny truda MZ RK); Kulmagambetov I.R., Kozachenko N.V., Ahmetova S.V. Almaty: DGP «Infrakos-Jekos», 2008. 20 p.

[7] Prilozhenie #3 «PDK komponentov zhidkogo raketnogo topliva i produktov ih transformacii v ob'ektah okružhajushhej sredy» k Prikazu MNJe RK #168 ot 28. 02.2015 g. «Ob utverzhenii higienicheskikh normativov k atmosfernomu vozduhu v gorodskih i sel'skih naselennyh punktah».

[8] Porjadok i ob'em medicinskih issledovanij v rajonah avarijnogo padeniya raket-nositelej: Metodicheskie rekomendacii / Kozlovskij V.A., Zhubatov Zh.K., Pozdnjakova A.P. i dr. (DGP «Infrakos-Jekos» RGP «Infrakos» NKA RK); Kuhorev A.I., Bychko P.I. (FGP «CJeNKI» RF). Almaty-Moskva, 2009. 30 p.

Резюме

V. A. Kozlovskij, A. P. Pozdnjakova, M. K. Amrin, D. M. Askarov

ЗЫМЫРАН ТАСМАЛДАУШЫНЫҢ АПАТТЫҚ ҚҰЛАУ КЕЗІНДЕГІ ГИГИЕНАЛЫҚ БАҚЫЛАУ ӨТКІЗУ АЛГОРИТМІ

Зымыран тасмалдаушылардың көпжылдық апаттық құлау тәжерибесінің (2006, 2007 және 2013 жылдар) негізінде, апат қауыпы бар тұрғын аймақтарда сыртқы ортаның гигиеналық зерттеудің методологиялық жолдары жасалған.

Түйін сөздер: зымыран тасмалдаушының апаттық құлауы, сыртқы орта, тіршілік ортасы, гигиеналық зерттеу

Summary

V. Kozlovski, A. Pozdnyakova, M. Amrin, D. Askarov

ALGORITHM OF HYGIENIC EXAMINATIONS IN CASE OF EMERGENCY FALL OF THE CARRIER ROCKETS

Based on the experience of years of research in regions of emergency falls in carrier rockets (in 2006, 2007 and 2013), methodical approaches have been developed for conducting hygienic surveys of settlements that are at risk of emergencies during launch vehicle launches.

Key words: carrier rocket accident, environment, habitat, hygienic research.

*R. N. AZHIGULOVA, R. A. OMAROVA, A. A. BATYRBAEVA,
A. A. ARYSTANBEKOV, M. T. OSHAKBAEV*

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan,
A. Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty, Republic of Kazakhstan

QUANTUM CHEMICAL MODELING OF ADSORPTION PROCESS AT FLOTATION ON THE CLUSTER OF SPHALERITE AND WURTZITE

Abstract. A quantum-chemical calculation of the behavior of molecule on the surface of sphalerite and wurtzite is carried out using the views of Density Functional Theory (DFT). Energy minima are determined from the geometric coordinates of the molecule corresponding to the ground and metastable states, clusters of sulfide minerals of sphalerite and wurtzite are constructed. An orbital analysis of the studying system has been carried out, and the orbitals have been restructured during the interaction of this system.

Key words: cluster, sulphide, minerals, sphalerite, wurtzite, Density Functional Theory molecular modeling.

The models of estimation the interaction of mineral-sulfides system using quantum-chemical methods have become widespread. The essence of such studies is that the very difficult problem of interaction with the surface of solid reduces to the calculation of simple models which reflect the basic properties of the complex. Well known, the two types of model approaches are most widely used: solid-body models which take into account the "collective" properties of solid, and molecular models that take into account only a part of the solid (cluster). At present time the latter method have been widely used in the quantum-chemical investigation processes. It should be noted that the role of molecular modeling in chemistry is quite large, despite the obvious priority of experimental research in this field of natural science. The most significant are theoretical results that are impossible, extremely difficult or too expensive to obtain by experimental means [1, 2]. Traditionally, modeling tasks include the definition of the structure of individual molecules, molecular associates or fragments of solids, as well as the description of the mechanisms of chemical reactions at the molecular level. Such modeling is most often in recent years carried out using the methods of quantum chemistry.

The attractiveness of molecular models to estimate the reactivity of minerals-sulfides with respect to a certain reagent consists in the possibility of taking into account the structural-geometric and chemical heterogeneity of the surface of solid. In this case, the establishment of correlation with the experimental data is great importance for evaluating the correctness of the calculations. The results of the experimental study are also very important, when choosing the initial model [1-3].

For calculations, two fairly simple clusters were taken: Zn_4S_4 for sphalerite and Zn_6S_6 for wurtzite. The results of calculations of bond lengths and a number of energy characteristics for less complex clusters of sulfide minerals are presented in table 1, figures 1 and 2 show geometric models of two simple clusters of sphalerite and wurtzite.

Table 1 – Geometric, electronic characteristics and enthalpy of formation of sphalerite and wurtzite clusters

Compound, composing elements	q, units of charge	r, nm	$\Delta_f H$, kJ/mol	Ionization potential, eV	μ , D	E_{HOMO} , eV	E_{LUMO} , eV
Sphalerite S Zn Zn - S	-0,001 +0,001	0,24	-1244,36	11,04	0	-11,04	-3,08
Wurtzite S Zn Zn - S	-0,12 +0,12	0,23	-2112,13	10,36	0,001	-10,36	-5,04

Table 1 shows that in the model clusters of sphalerite and wurtzite, the Zn-S bond length is 0.241 nm and 0.231 nm, respectively. The latter shows that an increase in the number of atoms in the model cluster leads to a certain reduction in the length of the Zn-S bond.

In all the models studied, the positive charge is concentrated on the metal atoms, and the negative charge on the sulfur atoms. The electron density in all clusters is higher for the more electronegative sulfur atom.

All clusters taken for study are thermodynamically stable, since they are characterized by negative values of enthalpy of formation. The enthalpy of formation, in addition, is the energy characteristic of bonds in clusters. Proceeding from this, a comparison of this characteristic for clusters of the same type of zinc sulfides indicates a large thermodynamic stability of the wurtzite cluster.

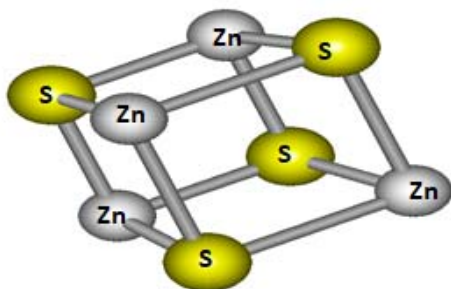


Figure 1 – Geometric model of sphalerite cluster Zn_4S_4

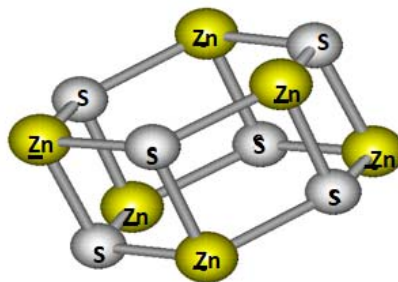


Figure 2 – Geometric model of the wurtzite cluster Zn_6S_6

The ionization potentials determined for all the clusters were in the range about 12.19-10.36 eV (in absolute value). The presence of atoms identical in electronegativity in clusters of sphalerite and wurtzite leads to approximately the same ionization potentials. According to this the energies of the higher occupied molecular orbitals (HOMO) for these clusters are approximately equal. The energies of the lowest unfilled molecular orbital (LUMO) in all clusters differ more appreciably: the LUMO energy, which is the largest in absolute value, is characteristic for the wurtzite cluster, and the smallest for the sphalerite cluster.

The considered sphalerite clusters Zn_4S_4 and wurtzite Zn_6S_6 have a sufficiently large difference between the energies of the boundary orbitals, i.e. upper occupied (HOMO) and lower free (LUMO) molecular orbitals. This indicates that in the clusters studied the polar covalent bond, and the clusters of iron and lead sulfides are coordinating unsaturated, which indicates their potential to form various bonds with flotation agents.

A rather interesting picture is revealed when considering the dipole moments of the clusters studied. In particular, a comparison of this characteristic for pyrite and sphalerite clusters containing the same number of atoms in their composition shows that in the first of them the dipole moment is 0.011 D, while in the second one it is absent. The dipole cluster of a wurtzite containing the same atoms as the sphalerite cluster is insignificant and equal to 0.001 D. In general, it can be noted that the dipole moments of the sphalerite and wurtzite clusters have relatively small values, which indicates a high symmetry of both models. The sphalerite cluster is completely symmetrical. Confirmation of these conclusions is the charge characteristic in all model clusters.

Thus, as a result of approbation of the semiempirical "DFT" method, the parameters described above for the clusters of two zinc sulfides are calculated for the first time.

In the flotation pulp molecules and ions of different nature can exist, and they can participate in adsorption processes on the surfaces of sulfide minerals. Therefore, first of all we carried out a quantum chemical study of the sphalerite and wurtzite model complexes with the neutral molecules of mineral acids, water and hydrogen peroxide. The model complexes of sphalerite and wurtzite for study were $Zn_4S_4 \cdot HF$, $Zn_4S_4 \cdot HCl$, $Zn_4S_4 \cdot HBr$, $Zn_4S_4 \cdot H_2O$, $Zn_4S_4 \cdot H_2O_2$, $Zn_4S_4 \cdot HNO_2$, $Zn_4S_4 \cdot HClO_2$ and $Zn_6S_6 \cdot HF$, $Zn_6S_6 \cdot HCl$, $Zn_6S_6 \cdot HBr$, $Zn_6S_6 \cdot H_2O$, $Zn_6S_6 \cdot H_2O_2$, $Zn_6S_6 \cdot HNO_2$, $Zn_6S_6 \cdot HClO_2$ respectively.

The results of the calculation represented in tables 2 and 3.

The cluster systems: mineral-neutral molecules. In table 2 represented models of the adsorption complex of sphalerite cluster with various molecule of some inorganic substances. Some of the results published in [6].

The binding energy or energy of the adsorption $\Delta_{adc}E$ can be defined as

$$\Delta_{adc}E = E_{adc} - \left(E_T + \sum_i E_{a,i} \right),$$

where E_{adc} , E_T and E_a are the total energies of the adsorption complex of the sulfide mineral cluster and the adsorbate respectively [4-6].

Table 2 – Charge characteristics (q, charge units), bond lengths (r_{A-B} , nm), enthalpy of formation ($\Delta_f H^\circ$, kJ/mol), total energy (E_{tot} , kJ/mol), dipole moment (μ , D) in model systems sphalerite-neutral molecules

Compound	q, units charge	r_{A-B} , nm	$\Delta_f H^\circ$, kJ/mol	μ , D
Zn ₄ S ₄ ·HF Zn (on all atoms) S ₃ , S ₄ , S ₆ S ₉ F	-0,01 +0,02 -0,003 -0,17	Zn ₇ -S ₉ 0,241 F ₉ -H ₁₀ 0,094 S ₉ -H ₁₀ 0,409	-1507,41	1,63
Zn ₄ S ₄ ·HCl Zn S ₁ , S ₃ S ₅ , S ₇ Cl	-0,01 +0,03 -0,03 -0,20	S ₈ -H ₉ 0,550 H ₉ -Cl ₉ 0,134 Cl ₁₀ -Zn 0,241	-1343,36	2,79
Zn ₄ S ₄ ·HBr Zn S ₃ S ₄ , S ₇ , S ₈ Br	-0,002 +0,01 +0,03 -0,30	S ₃ -H ₁₀ 0,170 Br ₉ -H ₁₀ 0,156 S ₃ -Zn ₅ 0,241	-1272,48	4,15
Zn ₄ S ₄ ·H ₂ O Zn S ₃ , S ₂ S ₇ S ₈ O ₁₀	-0,01 +0,01 -0,003 0,02 -0,36	S ₇ -H ₉ 0,409 H ₉ -O ₁₀ 0,095 O ₁₀ -H ₁₁ 0,095 S ₇ -Zn ₆ 0,232	-1468,12	1,92
Zn ₄ S ₄ ·H ₂ O ₂ Zn S ₂ , S ₄ , S ₆ S ₈ O ₁₀ , O ₁₁	-0,01 +0,02 -0,003 -0,21	S ₈ -Zn ₆ 0,241 S ₈ -H ₉ 0,408 H ₉ -O ₁₀ 0,094 O ₁₀ -O ₁₁ 0,148 O ₁₁ -H ₁₂ 0,094	-1414,69	0,15
Zn ₄ S ₄ ·HNO ₂ Zn S ₁ , S ₄ , S ₈ S ₅ N ₁₁ O ₁₀ O ₁₂	-0,01 +0,02 -0,01 +1,36 -0,46 -0,55	S ₈ -H ₉ 0,757 H ₉ -O ₁₀ 0,285 O ₁₀ -N ₁₁ 0,138 N ₁₁ -O ₁₂ 0,117 S ₈ -Zn ₆ 0,241	-1307,00	2,40
Zn ₄ S ₄ ·HClO ₂ Zn S ₂ S ₃ , S ₆ , S ₇ O ₁₁ Cl ₁	-0,11 +0,10 +0,12 -0,32 +0,12	Cl ₁ -O ₁₁ 0,171 O ₁₁ -H ₁₀ 0,095 H ₁₄ -S ₆ 0,596 S ₆ -Zn 0,231	-2255,01	1,78

In table 3 represented data about adsorption energies in sphalerite cluster with molecules of some inorganic acids, water and hydrogen peroxide.

Table 3 – Adsorption energies in sphalerite cluster systems - reagent molecules

Adsorption system	ΔE_{adc} , kJ/mol
HF	-142.13
HCl	-156.24
HBr	-157.23
H ₂ O	-135.12
H ₂ O ₂	-127.26
HNO ₂	-21.14
HClO ₂	-367.19

Table 3 shows that the adsorption systems of sphalerite clusters with simple molecules have negative adsorption energies that are negative in sign and average in absolute value. By changing the absolute values of the adsorption energy in the case of molecules of mineral acids, water, and hydrogen peroxide, a series can be made:



The minima energy of adsorption has HNO₂ which equal -21.14 kJ/mol and maxima energy has HClO₂ about -367.19 kJ/mol. The calculated adsorption energy allows a preliminary conclusion about the strength of the interaction of clusters and allows you to choose substances for flotation

REFERENCES

- [1] Soloviev M.E., Soloviev M.M. Computer chemistry. M.: SOLON-Press, 2005.
- [2] Tsirelson V.G. Quantum chemistry. Molecules, Molecular systems and solids: study guide for universities. M.: BINOM. Lab Knowledge, 2010.
- [3] Butyrskaya E.V. Computer Chemistry: Fundamentals of Theory and Work with Gaussian and Gauss View Programs. M.: SOLON-Press, 2011. (Ser. "Library of students") Molecular modeling for the design of novel performance chemical s and materials, (ed.) Beena Rai, Publication Date: March, 2012.
- [4] Yekeler M., Yekeler H. Reactivities of some thiol collectors and their interactions with Ag⁺ ion by molecular modeling // Appl. Surf. Sci. 2004. Vol. 236.
- [5] Yekeler M., Yekeler H. A density functional study on the efficiencies of 2-mercaptobenzoxazole and its derivatives as chelating agents in flotation processes, Colloids Surf. A: Physico-chem. Eng. Aspects. 2006. Vol. 286.

Резюме

*Р. Н. Ажигулова, Р. А. Омарова, А. А. Батырбаева,
А. Арыстанбеков, М. Т. Ошакбаев*

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИИ
В СИСТЕМАХ КЛАСТЕР СФАЛЕРИТА И
ВЮРЦИТА-МОЛЕКУЛЫ ФЛОТОРЕАГЕНТОВ**

Квантово-химическим расчетным методом исследовано геометрическое и электронное строение некоторых окислителей, наиболее часто присутствующих в реакционной среде флотационной пульпы. Установлена закономерность изменения величин потенциала ионизации, на основании которой сделан вывод о реакционной способности исследованных молекул.

Ключевые слова: сульфидные минералы, сфалерит, вюрцит, молекулярное моделирование.

Резюме

*Р. Н. Ажигулова, Р. А. Омарова, А. А. Батырбаева,
А. Арыстанбеков, М. Т. Ошакбаев*

**СФАЛЕРИТ ЖӘНЕ ВЮРЦИТ КЛАСТЕРІ-ФЛОТАРЕАГЕНТЕРДІҢ
МОЛЕКУЛАЛАРЫ ЖҮЙЕЛЕРІНДЕГІ АДСОРБИЦАЛЫҚ ПРОЦЕСТЕРДІ
КВАНТТЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ**

Флотациялық пульпадағы реакциялық ортада жиі кездесетін кейбір тотықтырғыштардың геометриялық және электрондық құрылымдары кванттық химиялық есептеу әдісімен зерттелген. Потенциал ионизацияның шамаларының өзгеру заңдылықтары анықталды, оның негізінде зерттелген молекулалардың реакциялық қабілеттіліктеріне қорытынды жасалды.

Түйін сөздер: сульфидті минералдар, сфалерит, вюрцит, тотықтырғыш, молекулалық модельдеу.

*У. Ж. ДЖУСИПБЕКОВ, Г. О. НУРГАЛИЕВА, З. К. БАЯХМЕТОВА,
А. К. ШАКИРОВА, Ж. А. ОРЫНТАЕВА*

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

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННОЙ ПОЧВЫ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Аннотация. На модельных системах «почва-нефть» и «почва-бензин» исследованы закономерности влияния различных факторов на процесс сорбции нефти и нефтепродуктов из почвы модифицированными гуминовыми кислотами (препараты МСГК и МАГК). Установлена зависимость степени очистки почвы препаратами МСГК и МАГК от концентрации нефти и бензина (5-25%), температуры (20-80°С) и времени (5-90 мин). В ходе проведенных работ определены оптимальные условия процесса очистки почвы от нефти и нефтепродуктов модифицированными гуминовыми кислотами. Выявлено, что основное количество нефти и нефтепродуктов сорбируется в течение 30-40 мин при температуре 20-30° С. При этом, степень очистки почвы от нефти достигает 99,80%, от бензина – 100,0%. Химические и физико-химические исследования показали, что при сорбции нефти и нефтепродуктов из почвы модифицированными гуминовыми кислотами протекают реакции окисления и деструкции углеводородов и связывание ионов тяжелых металлов в комплексы с гуминовыми кислотами. Образование комплексных соединений переводит их в безопасную и недоступную форму, что снижает опасность загрязнения окружающей среды.

Ключевые слова: нефть, бензин, нефтепродукты, нефтезагрязненная почва, модифицированные гуминовые кислоты, сорбция, степень очистки.

Введение. Несмотря на разработку и использование процессов безотходной технологии нефтеперерабатывающих производств, модернизацию средств добычи нефти, совершенствование процессов хранения и транспортировки нефти, уровень загрязнения почвы нефтью и нефтепродуктами остается достаточно высоким. Под влиянием нефти и ее компонентов изменяется численность полезных почвенных микроорганизмов, уменьшается активность окислительно-восстановительных и гидролитических ферментов, ухудшаются агрофизические, агрохимические и биологические свойства почвы, снижается обеспеченность почвы подвижными формами азота и фосфора. Нефтезагрязнение способствует деградации и выводу из сельскохозяйственного оборота значительных территорий [1, 2]. Очистка почвы от нефти сопряжена с рядом трудностей, в зависимости от конкретных условий используются совокупность различных методов [3-8]. На АО «Озенмунайгаз» (Мангистауская обл.) используется метод складирования (механический способ) очистки нефтезагрязненного (замазученного) грунта. Однако, складирование замазученного грунта в полигонах создает очаги

вторичного загрязнения. По термическому методу производят обжиг загрязненной нефтью почвы в специальных печах. После термической обработки в очищенной почве могут остаться новообразованные полициклические ароматические углеводороды – источник канцерогенной опасности. Поэтому разработка новых эффективных способов очистки почвы от нефти и нефтепродуктов является актуальной.

Коллоидно-химические, сорбционные, комплексообразующие, протекторные свойства, а также высокая химическая активность и способность к модификации гуминовых кислот позволяют использовать их для очистки почвы и различных сред от неорганических и органических токсикантов [9-15]. Авторами [14, 15] рассмотрена проблема детоксикации и биоремедиации буровых шламов, нефтезагрязненных почв и грунтов с использованием гуминовых препаратов «Гумиком» и «Гумигель». Определены оптимальные дозы внесения гуминовых препаратов для детоксикации модельных образцов почв.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы является исследование закономерностей влияния различных факторов на процесс очистки почвы от нефти и нефтепродуктов модифицированными гуминовыми кислотами в модельных опытах.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходного компонента использовали гуминовую кислоту, полученную из бурых углей Ой-Карагайского месторождения (Алматинская обл.), которая имеет следующую характеристику, мас. %: выход свободных гуминовых кислот (HA^{daf}) – 38,42; C^{daf} – 60,17; H^{daf} – 4,20; O^{daf} – 28,09; N^{daf} – 1,43. Модификацию гуминовой кислоты осуществляли при температуре 20°C в течение 30-60 мин при соотношении Т:Ж=1:3 с использованием 0,25-1,0% растворов серной и азотной кислот.

ИК-спектры исследуемых образцов снимали на ИК-Фурье-спектрометре модели «ThermoElectron» (фирма Nicolet 5700, США) в таблетках с КВг в диапазоне волновых чисел 4000-400 cm^{-1} . Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах проводили в соответствии с литературными данными [16, 17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На модельных системах «почва-нефть» и «почва-бензин» установлены зависимости степени очистки почвы от времени (5-90 мин), концентрации нефти и бензина (5-25%) и температуры (20-80° С). В качестве сорбента использовали препараты МСГК и МАГК (модифицированные серной и азотной кислотами гуминовые кислоты). Опыты проводились при норме сорбента – 0,3 мас. % в статических условиях.

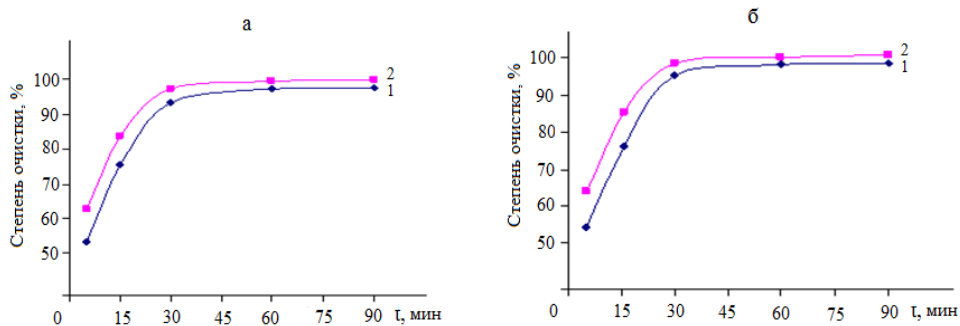


Рисунок 1 – Зависимость степени очистки почвы от нефти (а) и бензина (б) от времени:
1 – препарат МСГК; 2 – препарат МАГК

Анализ представленных на рисунке 1 данных показывает, что степень очистки почвы от нефти и нефтепродуктов зависит от продолжительности процесса сорбции. Например, при концентрации нефти в почве 15% с увеличением времени процесса сорбции от 5 до 90 мин при использовании препарата МСГК степень очистки почвы от нефти повышается с 53,30 до 98,50% (рисунок 1а, кривая 1), а при применении препарата МАГК – соответственно с 62,70 до 99,80% (кривая 2). Такие же закономерности установлены при очистке почвы от бензина (рисунок 1, б). В указанных условиях степень очистки почвы от бензина с использованием препаратов МСГК и МАГК достигает 99,20 и 100,0%. Как видно из рисунка 1, основное количество нефти и нефтепродуктов сорбируется в течение 30-40 мин.

Полученные данные показали (рисунок 2), что при увеличении концентрации нефти и бензина с 5 до 25% степень очистки почвы уменьшается. Так, за 30 мин процесса сорбции при содержании нефти в почве 5% степень очистки препаратами МСГК и МАГК составляет 97,0 и 99,1%, а при содержании нефти 25% степень сорбции нефти уменьшается соответственно до 83,4 и 87,8% (рисунок 2а). В этих же условиях степень очистки почвы от

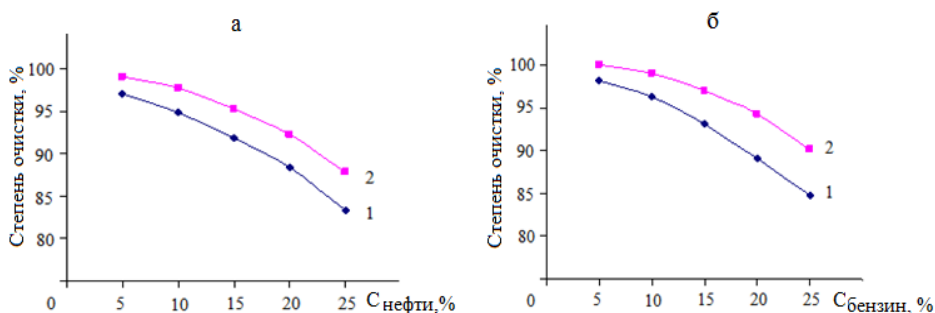


Рисунок 2– Влияние концентрации нефти (а) и бензина (б) на степень очистки почвы:
1 – препарат МСГК; 2 – препарат МАГК

бензина препаратом МСГК снижается с 98,23 до 84,83%, а препаратом МАГК от 100,0 до 90,11% (рисунок 2, б). Видимо, поры модифицированных гуминовых кислот заполняются нефтью и их сорбционная способность уменьшается.

Из представленных в таблице экспериментальных данных следует, что рост температуры от 20 до 80° С способствует незначительному повышению степени очистки почвы от нефти и бензина модифицированными гуминовыми кислотами. Так, при 20° С за 30 мин процесса при концентрации нефти и бензина в почве 15% степень очистки при использовании модифицированной серной кислотой гуминовых кислот составляет соответственно 93,20 и 95,20%, а при применении модифицированных азотной кислотой гуминовых кислот соответственно – 97,10 и 98,50%. При повышении температуры до 80° С степень очистки почвы от нефти и бензина достигает 95,99 и 99,10%. Полученные результаты свидетельствуют, что основное количество нефти сорбируется при температуре 20-30° С. Дальнейшее увеличение температуры процесса не приводит к заметному росту эффективности процесса сорбции.

Влияние температуры на степень очистки почвы от нефти и бензина

Температура, °С	Степень очистки, %	
	препарат МСГК	препарат МАГК
Нефть		
20	93,20	97,10
40	93,41	97,22
60	93,46	97,28
80	93,50	97,31
Бензин		
20	95,20	98,50
40	95,89	98,70
60	95,91	98,90
80	95,99	99,10

На основании проведенных исследований установлены общие закономерности влияния различных факторов на процесс сорбции нефти и нефтепродуктов из почвы модифицированными гуминовыми кислотами (препараты МСГК и МАГК), определены оптимальные условия процесса: норма сорбента – 0,3 мас.ч, τ – 30-40 мин, $t_{пр}$ – 20-30 °С.

Анализ ИК-спектров исследуемых образцов почвы (рисунок 3) показывает отсутствие в спектре полос поглощения, характерных для нефти после очистки нефтезагрязненной почвы модифицированными гуминовыми кислотами [16, 17]. Так, на ИК-спектре образцов почвы после сорбции нефти препаратом МАГК (кривая 3) отсутствуют полосы поглощения ароматических структур в области 3040-3010, 1790-1780, 1620-1600 и 1460-1450 см⁻¹,

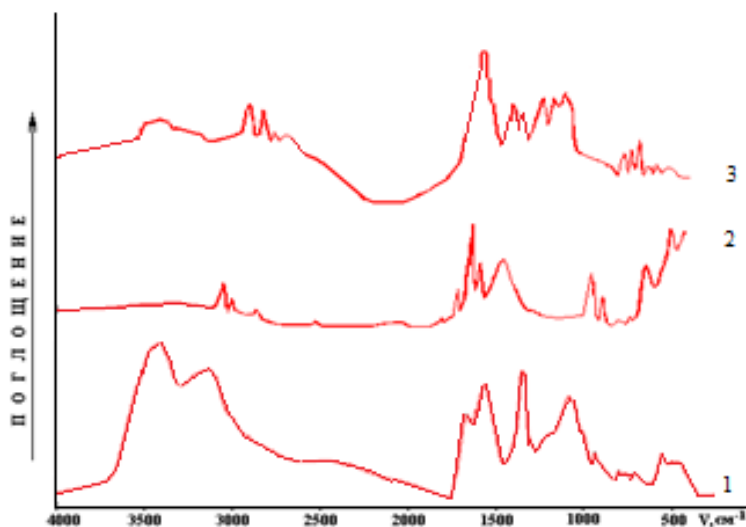


Рисунок 3 – ИК-спектры исследуемых образцов:
1 – препарат МАГК; 2 – нефтезагрязненная почва; 3 – почва после очистки

а также полосы поглощения неорганических ионов при $960\text{--}480\text{ см}^{-1}$. Однако появляются полосы поглощения валентных колебаний алифатических структур в области $2940\text{--}2920$ и $2870\text{--}2850\text{ см}^{-1}$, карбоксилат-ионов при $1585\text{--}1570$ и $1400\text{--}1390\text{ см}^{-1}$, деформационных и валентных колебаний ОН, С-Н, С-С, С-О-связей в области $1210\text{--}1200, 1080\text{--}1060\text{ см}^{-1}$, валентных колебаний карбоксилов, фенольных групп, хинонов в комплексах при $800\text{--}500\text{ см}^{-1}$, парафинов при $760\text{--}755\text{ см}^{-1}$ и битумов при $730\text{--}725\text{ см}^{-1}$ [16, 17]. Это свидетельствует о том, что при сорбции нефти модифицированными гуминовыми кислотами происходит изменение состава нефти, т.е. протекают реакции окисления углеводов и комплексообразование ионов тяжелых металлов с гуминовыми кислотами.

Из-за полифункциональности, гетерогенности, сложности гуминовых кислот и многокомпонентности состава нефти трудно представить химизм процесса сорбции. Однако, на основании полученных результатов предполагаем, что при сорбции нефти из почвы модифицированными гуминовыми кислотами происходит окисление углеводов нефти и связывание ионов тяжелых металлов в комплексы с гуминовыми кислотами. Связанные в гуматы токсичные катионы металлов становятся малоподвижными, недоступными и безопасными.

Выводы. На основании проведенных на модельных системах исследований установлено влияние различных факторов на процесс сорбционной очистки почвы от нефти и нефтепродуктов модифицированными гуминовыми кислотами, определены оптимальные условия процесса. Степень очистки почвы от нефти при температуре $20\text{--}30^\circ\text{ С}$ в течение 30-40 мин

достигает 99,80%, а от бензина – 100,0%. Проведенные химические и физико-химические исследования показали, что после сорбции нефти препаратами МСГК и МАГК в образцах отсутствуют углеводороды, характерные для нефти, протекают реакции окисления и деструкции углеводородов нефти, комплексообразования ионов тяжелых металлов с гуминовыми кислотами. При этом образование комплексных соединений ионов тяжелых и токсичных металлов с гуминовыми кислотами переводит их в безопасную и недоступную форму.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Давыдова С.Л., Тагасов В.И. Нефть как топливный ресурс и загрязнитель окружающей среды. – М.: РУДН, 2004. – 131 с.
- [2] Обревко Л.А., Фролова В.А., Даришева А.М. Экологические проблемы и утилизация отходов нефтяной промышленности. – Алматы: КазгосИНТИ, 2002. – 120 с.
- [3] Ягафарова Г.Г., Леонтьева С.В., Сафаров А.Х., Ягафаров И.Р. Современные методы переработки нефтешламов. – М.: Химия, 2010. – 190 с.
- [4] Абдибаттаева М.М., Садуов К. Разработка новых способов очистки нефтезагрязненных грунтов и нефтешламов с применением солнечной энергии // Экологические технологии. – 2012. – № 12. – С. 122-126.
- [5] Nenkova S., Nikolova P. Treatment of oily polluted soil using lignin fibrous compositions // Uniu. Chem. Technol. Andmet. – 2005. – N 1. – С. 25-28.
- [6] Teas Ch., Kalligeros S., Zanikos F., Stourmas S. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spill clean up // Desalination. – 2001. – N 140. – P. 259-264.
- [7] Cerqueira V.S., Peralba M.C.R., Camargo F.A.O., Bento F.M. Comparison of bioremediation strategies for soil impacted with petrochemical oily sludge // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2014. – Vol. 95. – P. 338-345.
- [8] Evdokimova G.A., Gershenkop A.Sh., Mozgova N.P., Myazin V.A., Fokina N.V. Soils and waste water purification from oil products using combined methods under the North conditions // J. Environ. Sci. – 2012. – Vol. 47(12). – P. 1733-1738.
- [9] Карпюк Л.А. Алкоксильные производные гуминовых веществ: синтез, строение и сорбционные свойства: Дис. ... канд. химич. наук: 02.00.03. – М., 2008. – 187 с.
- [10] Изосимов А.А. Физико-химические свойства, биологическая активность и детоксицирующая способность гуминовых препаратов, отличающихся генезисом органического сырья: Дис. ... канд. биол. наук: 03.02.08. – М., 2016. – 148 с.
- [11] Perminova I., Hatfield K. Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice. – Springer, 2005. – P. 3-36.
- [12] Тихонов В.В., Лисовицкая О.В. Использование гуминовых кислот, сорбированных на микроорганизмах, в ликвидации нефтяных загрязнений // Материалы VI Всерос. науч. конф. с междунар. участием «Гуминовые вещества в биосфере». – Сыктывкар, 2014. – С. 147-150.
- [13] Якименко О.С., Степанов А.А. Оценка возможности применения гуматов для ремедиации загрязненных городских почв // Материалы VI Всерос. науч. конф. с междунар. участием «Гуминовые вещества в биосфере». – Сыктывкар, 2014. – С. 156-159.
- [14] Мокроусова М.А., Глушанкова И.С. Ремедиация буровых шламов и нефтезагрязненных грунтов с использованием гуминовых препаратов // Транспорт. Транспортные Сооружения. Экология. – 2015. – № 2. – С. 57-72.
- [15] Козлова Е.Н., Степанов А.Л., Лысак Л.В. Влияние бактериально-гумусовых препаратов на биологическую активность почв, загрязненных нефтепродуктами и тяжелыми металлами // Почвоведение. – 2015. – № 4. – С. 452-461.
- [16] Шакс И.А., Файзуллина Е.М. Инфракрасные спектры ископаемого органического вещества. – М.: Недра, 1974. – 131 с.
- [17] Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 325 с.

REFERENCES

- [1] Davydova S.L., Tagasov V.I. *Neft' kak toplivnyj resurs i zagrjaznitel' okruzhajushhej sredy*. M.: RUDN, 2004. 131 p.
- [2] Obrevko L.A., Frolova V.A., Darisheva A.M. *Jekologicheskie problemy i utilizacija othodov neftjanoy promyshlennosti*. Almaty: KazgosINTI, 2002. 120 p.
- [3] Jagafarova G.G., Leont'eva S.V., Safarov A.H., Jagafarov I.R. *Sovremennyye metody pererabotki nefteshlamov*. M.: Himija, 2010. 190 p.
- [4] Abdibattaeva M.M., Saduov K. *Razrabotka novyh sposobov ochistki neftezagrjaznennyh gruntov i nefteshlamov s primeneniem solnechnoj jenerгии // Jekologicheskie tehnologii*. 2012. N 12. P.122-126.
- [5] Nenkova S., Nikolova P. *Treatment of oily polluteds oil using lign in fibrous compositiobs // Uniu. Chem. Technol. Andmet*. 2005. N 1. P. 25-28.
- [6] Teas Ch., Kalligeros S., Zanicos F., Stournas S. *Investigation of the effectiveness of bent materials in oils spill cleanup // Desalination*. 2001. N 140. P. 259-264.
- [7] Cerqueira V.S., Peralba M.C.R., Camargo F.A.O., Bento F.M. *Comparison of bioremediation strategies for soilim pacted with petrochemical oily sludge // International_Biodeterioration&Biodegradation*. 2014. Vol. 95. P. 338-345.
- [8] Evdokimova G.A., Gershenkop A.Sh., Mozgova N.P., Myazin V.A., Fokina N.V. *Soils and wastewater purification from oil products using combined methods under the North conditions // J. Environ. Sci*. 2012. Vol. 47(12). P. 1733-1738.
- [9] Karpjuk L.A. *Alkoksil'nye proizvodnye guminovyh veshhestv: sintez, stroenie i sorbcionnye svojstva*: Dis. ... kand. himich. nauk: 02.00.03. M., 2008. 187 p.
- [10] Izosimov A.A. *Fiziko-himicheskie svojstva, biologicheskaja aktivnost' i detoksirujushhaja sposobnost' guminovyh preparatov, otlichajushhihsja genezisom organicheskogo syr'ja*: Dis. ... kand. biol. nauk: 03.02.08. M., 2016. 148 p.
- [11] Perminova I., Hatfield K. *Use of humic substances to remediate polluted environments: from the orytopractice*. Springer, 2005. P. 3-36.
- [12] Tihonov V.V., Lisovickaja O.V. *Ispol'zovanie guminovyh kislot, sorbirovannyh na mikroorganizmah, v likvidacii neftjanyh zagrjaznenij // Materialy VI Vseros. nauch. konf. s mezhdunar. uchastiem «Guminovye veshhestva v biosfere»*. Syktyvkar, 2014. P. 147-150.
- [13] Jakimenov O.S., Stepanov A.A. *Ocenka vozmozhnosti primeneniya gumatov dlja remediacii zagrjaznennyh gorodskih pochv // Materialy VI Vseros. nauch. konf. s mezhdunar. uchastiem «Guminovye veshhestva v biosfere»*. Syktyvkar, 2014. P.156-159.
- [14] Mokrousova M.A., Glushankova I.S. *Remediacija burovyh shlamov i neftezagrjaznennyh gruntov s ispol'zovaniem guminovyh preparatov // Transport. Transportnye Sooruzhenija. Jekologija*. 2015. N 2. P. 57-72.
- [15] Kozlova E.N., Stepanov A.L., Lysak L.V. *Vlijanie bakterial'no-gumusovyh preparatov na biologicheskiju aktivnost' pochv, zagrjaznennyh nefteproduktami i tjazhelymi metallami // Pochvovedenie*. 2015. N 4. P.452-461.
- [16] Shaks I.A., Fajzullina E.M. *Infrakrasnye spektry iskopaemogo organicheskogo veshhestva*. M.: Nedra, 1974. 131 p.
- [17] Orlov D.S. *Gumusovye kisloty pochv i obshhaja teorija gumifikacii*. M.: Izd-vo MGU, 1990. 325 p.

Резюме

*Ө. Ж. Жүсіпбеков, Г. О. Нұрғалиева, З. К. Баяхметова,
А. Қ. Шакирова, Ж. А. Орынтаева*

**МУНАЙМЕН ЛАСТАНҒАН ТОПЫРАҚТЫ ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН
ГУМИН ҚЫШҚЫЛДАРЫМЕН ТАЗАРТУ ҮРДІСІН ОҢТАЙЛАНДЫРУ**

«Топырақ-мұнай» и «топырақ-бензин» модельдік жүйесінде мұнай және мұнай өнімдерін топырақтан түрлендірілген гумин қышқылдарымен (МСГК және МАГК

препараттары) сорбциялау үрдісіне әртүрлі факторлардың әсер ету заңдылықтары зерттелді. Топырақты МСГК және МАГК препараттарымен тазарту дәрежесінің мұнай мен бензиннің концентрациясына (5-25%), температураға (20-80° С) және уақытқа (5-90 мин) тәуелділігі анықталды. Жүргізілген зерттеулер кезінде топырақтымұнай және мұнай өнімдерінен түрлендірілген гумин қышқылдарымен тазарту үрдісінің оңтайлы жағдайлары айқындалды. Мұнай және мұнай өнімдерінің негізгі бөлігі 30-40 минутта 20-30° С температурда сорбцияланатындығы анықталды. Топырақтың мұнайдан тазару дәрежесі 99,80%, бензиннен – 100,0% жетеді. Химиялық және физикалық-химиялық зерттеулер мұнай және мұнай өнімдерін топырақтан түрлендірілген гумин қышқылдарымен сорбциялағанда көмірсутектердің тотығу мен деструкция және ауыр металдардың иондарының гумин қышқылдарымен кешен түзу реакцияларының жүретіндігін көрсетті. Кешенді қосылыстардың түзілуі бұларды қауіпсіз және қолжетімсіз түрге ауыстырып, қоршаған ортаның ластануын азайтады.

Түйін сөздер: мұнай, бензин, мұнай өнімдері, мұнаймен ластанған топырақ, түрлендірілген гумин қышқылдары, сорбция, тазарту дәрежесі.

Summary

*U. Zh. Dzhusipbekov, G. O. Nurgalieva, Z. K. Bayakhmetova,
A. K. Shakirova, J. A. Oryntaeva*

OPTIMIZATION OF OIL-POLLUTED SOIL CLEANING PROCESS BY MODIFIED HUMIN ACIDS

On model systems “soil-oil” and “soil-gasoline” were investigated the regularities of influence of various factors on the process of sorption of oil and oil products from the soil by modified humic acids (drugs of MGCC and MAGK). The dependence of purification degree of soil with drugs of MGCC and MAGK on the concentration of oil and gasoline (5-25%), temperature (20-80 °C) and time (5-90 min) were established. In the research carried out the optimum conditions for the cleaning process of soil from oil and oil products with modified humic acids were determined. It was revealed that the main amount of oil and oil products is absorbed for 30-40 minutes at a temperature of 20-30 °C. At the same time, the purification degree of soil from oil reached 99.80%, from gasoline - 100.0%. Chemical and physico-chemical studies have shown that during the sorption of oil and oil products from the soil with modified humic acids occurs process of oxidation and hydrocarbons degradation and the binding of heavy metal ions into complexes with humic acids. The formation of complex compounds transformed them into a safe and inaccessible form, which reduces the risk of environmental pollution.

Key words: oil, gasoline, oil products, oil-contaminated soil, modified humic acids, sorption, degree of purification.

УДК 536.7+544.451+546.31:442:654:73:74:711

Б. К. КАСЕНОВ¹, Ш. Б. КАСЕНОВА¹, Ж. И. САГИНТАЕВА¹,
Е. Е. КУАНЫШБЕКОВ¹, А. А. МУХТАР¹, К. С. КАКЕНОВ², Г. А. ЕСЕНБАЕВА²

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

²Карагандинский экономический университет Казпотребсоюза, Караганда,
Республика Казахстан

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НИКЕЛИТО(КОБАЛЬТО)-КУПРАТО-МАНГАНИТОВ

$\text{LaMe}^{\text{I}}_2\text{Ni}(\text{Co})\text{CuMnO}_6$ И $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{Ni}(\text{Co})\text{CuMnO}_6$
(Me^{I} – Li, Na, K; Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba)

Аннотация. Приближенными методами расчета вычислены стандартные термодинамические функции полученных нами никелито-купрато-манганитов и кобальто-купрато-манганитов составов $\text{LaMe}^{\text{I}}_2\text{NiCuMnO}_6$, $\text{LaMe}^{\text{I}}_2\text{CoCuMnO}_6$, $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{NiCuMnO}_6$ и $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{CoCuMnO}_6$ (Me^{I} – Li, Na, K; Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba). Стандартные энтальпии образования никелито(кобальто)-купрато-манганитов лантана, щелочных и щелочноземельных металлов рассчитаны по разработанной нами методике, которая ранее показала достаточную корректность и достоверность при расчетах аналогичных характеристик тройных оксидов и манганитов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. рассчитаны стандартные энтальпии образования вышеуказанных соединений из оксидов, усредненные значения коэффициентов подобия (\bar{K}), на основании которых вычислены стандартные энтальпии образования никелито(кобальто)-купрато-манганитов из простых веществ. При расчете в качестве исходных опорных точек использованы справочные данные по стандартным энтальпиям образования оксидов лития, натрия, калия, щелочноземельных металлов, меди(II), никеля(II), кобальта(II), марганца(III), лантана(III), а также тройных манганитов $\text{LaMe}^{\text{I}}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ (Me^{I} – щелочные, Me^{II} – щелочноземельные металлы). Методом ионных инкрементов рассчитаны стандартные теплотемкости и стандартные энтропии изучаемых соединений. Полученные результаты представляют интерес для термодинамического обоснования процессов синтеза указанных и аналогичных соединений и служат исходными информационными массивами для фундаментальных справочников и банков данных.

Ключевые слова: щелочные, щелочноземельные металлы, никелиты, купраты, кобальтиты, манганиты, термодинамические свойства.

Известно, что купраты, манганиты, никелиты, кобальтиты и другие оксидные соединения редкоземельных элементов, допированные оксидами щелочных, щелочноземельных элементов, обладают уникальными физическими и физико-химическими свойствами, такими, как сверхпроводимость, колоссальное магнетосопротивление, гигантская диэлектрическая проницаемость и др. [1-3].

Определенный научный и практический интерес представляет исследование новых соединений, на основе оксидов никеля (II), кобальта (II), меди (II) и марганца (III) как никелито-купрато-манганиты и кобальто-купрато-манганиты.

Нами методом керамической технологии из La_2O_3 , $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{CO}_3$ ($\text{Me}^{\text{I}} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), $\text{Me}^{\text{II}}\text{CO}_3$ ($\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), NiO , CoO , CuO и Mn_2O_3 в интервале 800-1200 °С синтезированы и в дальнейшем измельчением их на вибрационной мельнице «Retsch» (Германия) получены наноразмерные (нано-кластерные) частицы никелито-купрато-манганитов $\text{LaMe}^{\text{I}}_2\text{NiCuMnO}_6$, $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{NiCuMnO}_6$ и кобальто-купрато-манганитов $\text{LaMe}^{\text{I}}_2\text{CoCuMnO}_6$ и $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{CoCuMnO}_6$, где $\text{Me}^{\text{I}} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$. Методом рентгенографии установлено, что они кристаллизуются в кубической сингонии.

Целью данной работы является расчет стандартных термодинамических характеристик вышеуказанных соединений, которые представляют интерес для физико-химического моделирования процессов с их участием, для направленного синтеза аналогичных соединений и марганцевых сплавов в ферросплавном производстве [4, 5].

Для расчета стандартных энтальпий образования исследуемых никелито-купрато-манганитов и кобальто-купрато-манганитов наиболее приемлемым оказался разработанный нами метод вычисления стандартных энтальпий образования двойных и тройных манганитов редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов состава $\text{LnMe}^{\text{I}}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Me}^{\text{I}} -$ щелочные, $\text{Me}^{\text{II}} -$ щелочноземельные, $\text{Ln} -$ редкоземельные металлы) [6-8].

Суть расчета заключается в следующем.

1. Находим коэффициент подобия K_1 из соотношения

$$K_1 = \Delta_f H^\circ(298,15) \text{Ln}(\text{MnO}_4)_3 / \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15) \text{Ln}(\text{MnO}_4)_3, \quad (1)$$

где $\Delta_f H^\circ(298,15)\text{Ln}(\text{MnO}_4)_3$ – стандартная энтальпия образования перманганата редкоземельного металла из простых веществ, $\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)\text{Ln}(\text{MnO}_4)_3$ – сумма энтальпии образования из простых оксидов или условно принятая стандартная энтальпия образования перманганата редкоземельного металла из оксидов, равная

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)\text{Ln}(\text{MnO}_4)_3 &= \\ &= 0,5\Delta_f H^\circ(298,15)\text{Ln}_2\text{O}_3 + 1,5\Delta_f H^\circ(298,15)\text{Mn}_2\text{O}_7. \end{aligned} \quad (2)$$

2. Далее вычисляем коэффициент подобия K_2 по уравнению

$$K_2 = \Delta_f H^\circ(298,15)\text{Me}^{\text{I}}\text{MnO}_4 / \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)\text{Me}^{\text{I}}\text{MnO}_4, \quad (3)$$

где $\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)\text{Me}^{\text{I}}\text{MnO}_4$ – стандартная энтальпия образования перманганата щелочного металла из оксидов, равная

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15) \text{Me}^{\text{I}}\text{MnO}_4 &= \\ &= \Delta_f H^\circ(298,15)\text{Me}_2\text{O} + 0,5\Delta_f H^\circ(298,15)\text{Mn}_2\text{O}_7. \end{aligned} \quad (4)$$

3. Коэффициент подобия K_3 находим из соотношения

$$K_3 = \Delta_f H^\circ(298,15)\text{Me}^{\text{II}}(\text{MnO}_4)_2 / \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)\text{Me}^{\text{II}}(\text{MnO}_4)_2, \quad (5)$$

где $\Delta_{\text{ок}}\text{H}^{\circ}(298,15)\text{Me}^{\text{II}}(\text{MnO}_4)_2$ – стандартная энтальпия образования перманганата щелочноземельного металла из оксидов, равная

$$\Delta_{\text{ок}}\text{H}^{\circ}(298,15)\text{Me}^{\text{II}}(\text{MnO}_4)_2 = \Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)\text{MeO} + \Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)\text{Mn}_2\text{O}_7. \quad (6)$$

4. Определяем средний коэффициент подобия \overline{K} :

$$\overline{K} = (K_1 + K_2 + K_3) / 3. \quad (7)$$

5. Вычисляем $\Delta_{\text{ок}}\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LnMe}_3^{\text{I}}\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{O}_{12}$:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{ок}}\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LnMe}_3^{\text{I}}\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{O}_{12} = \\ 0,5\Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)\text{Ln}_2\text{O}_3 + 1,5\Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)\text{Me}_2\text{O} + \\ + 3\Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)\text{MeO} + 2\Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)\text{Mn}_2\text{O}_3. \end{aligned} \quad (8)$$

6. Аналогично уравнениям (1, 3, 5) можно описать соотношение:

$$\begin{aligned} \overline{K} = \\ = \Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LnMe}_3^{\text{I}}\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{O}_{12} / \Delta_{\text{ок}}\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LnMe}_3^{\text{I}}\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{O}_{12}, \end{aligned} \quad (9)$$

из которого получаем

$$\begin{aligned} \Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LnMe}_3^{\text{I}}\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{O}_{12} = \\ = \overline{K} \Delta_{\text{ок}}\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LnMe}_3^{\text{I}}\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{O}_{12}. \end{aligned} \quad (10)$$

В связи с отсутствием в справочниках данных по $\Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)$ манганитов, в первом приближении значения \overline{K} , рассчитанных из данных по $\Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)$ перманганатов, применили для расчета $\Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)$ исследуемых соединений, учитывая, что величины \overline{K} манганитов не будут особо отличаться от \overline{K} перманганатов.

С учетом вышеизложенного и на основании соотношений (9, 10) для никелито-купрато-манганитов и кобальто-купрато-манганитов лантана и щелочных металлов записать следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LnMe}_3^{\text{I}}\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{O}_{12} / \Delta_{\text{ок}}\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LnMe}_3^{\text{I}}\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{O}_{12} = \\ = \Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LaMe}_2^{\text{I}}\text{NiCuMnO}_6 / \Delta_{\text{ок}}\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LaMe}_2^{\text{I}}\text{NiCuMnO}_6, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LnMe}_3^{\text{I}}\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{O}_{12} / \Delta_{\text{ок}}\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LnMe}_3^{\text{I}}\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{O}_{12} = \\ = \Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LaMe}_2^{\text{I}}\text{CoCuMnO}_6 / \Delta_{\text{ок}}\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LaMe}_2^{\text{I}}\text{CoCuMnO}_6. \end{aligned} \quad (12)$$

Аналогичным образом можно записать для никелито(кобальто)-купрато-манганитов с участием щелочноземельных металлов:

$$\begin{aligned} \Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LnMe}_3^{\text{I}}\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{O}_{12} / \Delta_{\text{ок}}\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LnMe}_3^{\text{I}}\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{O}_{12} = \\ = \Delta_f\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LaMe}^{\text{II}}\text{NiCuMnO}_6 / \Delta_{\text{ок}}\text{H}^{\circ}(298,15)\text{LaMe}^{\text{II}}\text{NiCuMnO}_6, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\Delta_f H^\circ(298,15) \text{LnMe}^I_3 \text{Me}^{II}_3 \text{Mn}_4 \text{O}_{12} / \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15) \text{LnMe}^I_3 \text{Me}^{II}_3 \text{Mn}_4 \text{O}_{12} = \\ = \Delta_f H^\circ(298,15) \text{LaMe}^{II} \text{CoCuMnO}_6 / \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15) \text{LaMe}^{II} \text{CoCuMnO}_6. \quad (14)$$

В таблице 1 приведены исходные данные для расчета стандартных энтальпий образования никелито- и кобальто-купрато-манганитов, которые заимствованы из [6-14].

Таблица 1 – Исходные данные для расчета стандартных энтальпий образования никелито-купрато-манганитов и кобальто-купрато-манганитов

Соединение	$-\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15),$ кДж/моль	\bar{K}	$-\Delta_f H^\circ(298,15),$ кДж/моль	Литература
LaLi ₃ Mg ₃ Mn ₄ O ₁₂	5514,4	1,2375	6824,1	[6, 8]
LaNa ₃ Ca ₃ Mn ₄ O ₁₂	5340,5	1,3084	6987,5	-/-
LaK ₃ Sr ₃ Mn ₄ O ₁₂	5127,3	1,3545	6944,8	-/-
LaRb ₃ Ba ₃ Mn ₄ O ₁₂	4965,6	1,3703	6804,3	-/-
Li ₂ O			593,94	[9]
Na ₂ O			414,84	[9]
K ₂ O			362,33	[10]
MgO			601,49	[11]
CaO			635,09	[11]
SrO			590,53	[11]
BaO			548,10	[11]
La ₂ O ₃			1794,94	[12]
CuO			162,11	[13]
NiO			239,9	[13]
CoO			239,1	[13]
Mn ₂ O ₃			957,72	[14]

Из данных таблицы 1 рассчитываем значения $\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)$ никелито-купрато-манганитов и кобальто-купрато-манганитов и с использованием величин \bar{K} вычисляем их $\Delta_f H^\circ(298,15)$ (таблица 2).

Расчет $\Delta_f H^\circ(298,15)$ исследуемых соединений можно показать на примере LaLi₂NiCuMnO₆:

$$\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15) \text{LaLi}_2 \text{NiCuMnO}_{6(\text{тв.})} = \\ = 0,5 \Delta_f H^\circ(298,15) \text{La}_2 \text{O}_{3(\text{тв.})} + \Delta_f H^\circ(298,15) \text{Li}_2 \text{O}_{(\text{тв.})} + \Delta_f H^\circ(298,15) \text{NiO}_{(\text{тв.})} + \\ + \Delta_f H^\circ(298,15) \text{CuO}_{(\text{тв.})} + 0,5 \Delta_f H^\circ(298,15) \text{Mn}_2 \text{O}_{3(\text{тв.})}. \quad (15)$$

Подставляя значения $\Delta_f H^\circ(298,15)$ оксидов, приведенных в таблице 1 в уравнение (15), получаем $\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15) \text{LaLi}_2 \text{NiCuMnO}_6$, равную

–2372,0 кДж/моль. На основании уравнения (13) и значения \overline{K} из таблицы 1 для совокупности LaLi, равного 1,2375, получаем, что:

$$\Delta_f H^\circ(298,15)\text{LaLi}_2\text{NiCuMnO}_6 / \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)\text{LaLi}_2\text{NiCuMnO}_6 = 1,2375, \quad (16)$$

или

$$\Delta_f H^\circ(298,15)\text{LaLi}_2\text{NiCuMnO}_6 = 1,2375 \Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)\text{LaLi}_2\text{NiCuMnO}_6. \quad (17)$$

Подставляя значение $\Delta_{\text{ок}} H^\circ(298,15)$ в (17), получаем

$$\Delta_f H^\circ(298,15)\text{LaLi}_2\text{NiCuMnO}_6 = -2372,0 \cdot 1,2375 = -2935,3 \text{ кДж/моль.}$$

Аналогичным образом вычисляем $\Delta_f H^\circ(298,15)$ остальных соединений.

Коэффициент \overline{K} для LaLi и для LaMg будет равным 1,2375, для LaNa и LaCa – 1,3084, для LaK и LaSr – 1,3545 и для LaBa – 1,3703. Точность расчета $\pm 5,0\%$.

Таблица 2 – Стандартные термодинамические характеристики никелиито-купрато-манганитов и кобальто-купрато-манганитов

Соединение	$-\Delta_f H^\circ(298,15)$, кДж/моль	$C_p^\circ(298,15)$, Дж/(моль·К)	$S^\circ(298,15)$, Дж/(моль·К)
LaLi ₂ NiCuMnO ₆	2935,3	247,6	239,4
LaNa ₂ NiCuMnO ₆	2869,1	259,8	279,6
LaK ₂ NiCuMnO ₆	2899,1	262,2	304,8
LaMgNiCuMnO ₆	2379,1	228,4	226,9
LaCaNiCuMnO ₆	3157,3	233,5	242,4
LaSrNiCuMnO ₆	3208,2	235,5	253,4
LaBaNiCuMnO ₆	3187,5	234,6	264,0
LaLi ₂ CoCuMnO ₆	2934,3	252,2	248,4
LaNa ₂ CoCuMnO ₆	2868,1	264,4	288,6
LaK ₂ CoCuMnO ₆	2898,0	266,8	313,8
LaMgCoCuMnO ₆	2378,7	233,0	235,9
LaCaCoCuMnO ₆	3156,3	238,1	251,4
LaSrCoCuMnO ₆	3207,1	240,1	262,4
LaBaCoCuMnO ₆	3186,4	239,2	273,0

Расчет стандартных теплоемкостей и энтропий исследуемых соединений вычисляли с использованием ионных инкрементов [13]. Для расчета $C_p^\circ(298,15)$ соединений использованы следующие значения ионных инкрементов теплоемкости [Дж/(моль·К)]: Li⁺–20,7; Na⁺–26,8; K⁺–28,0; Mg²⁺–22,2; Ca²⁺–27,3; Sr²⁺–29,3; Ba²⁺–28,4; La³⁺–29,3; Ni²⁺–26,7; Cu²⁺–25,0; Mn³⁺–25,0; Co²⁺–31,3; O^{2–}–16,7; а для вычисления $S^\circ(298,15)$ исследуемых

фаз также использованы нижеприведенные значения ионных энтропийных инкрементов [Дж/(моль·К)]: Li^+ –14,5; Na^+ –34,6; K^+ –47,2; Mg^{2+} –16,5; Ca^{2+} –32,0; Sr^{2+} –43,0; Ba^{2+} –53,6; Ni^{2+} –28,6; Co^{2+} –37,6; Mn^{3+} –34,7; O^{2-} –11,7; La^{3+} –40,4; Cu^{2+} –36,5 [13]. В таблице 2 приведены вычисленные значения $S^\circ_p(298,15)$ и $S^\circ(298,15)$ исследуемых соединений.

Таким образом, рассчитаны основные стандартные термодинамические характеристики никелито-купрато-манганитов и кобальто-купрато-манганитов лантана, щелочных и щелочноземельных металлов.

Работа выполнена согласно договора, заключенного между КН МОН РК и Химико-металлургическим институтам им. Ж. Абишева по грантам (ИРН: AP05131317, AP05131333).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с.
- [2] Третьяков Ю.Д., Брылёв О.А. Новые поколения неорганических материалов // Журнал РХО им. Д. И. Менделеева. – 2000. – Т. 45, № 4. – С. 10-16.
- [3] Ерин Ю. Найдено вещество с гигантскими значением диэлектрической проницаемости // Химия и химика. – 2009. – Т. 45, № 4. – С. 10-16.
- [4] Байсанов С.О., Габдуллин Т.Г., Такенов Т.Д. Об организации производства марганцевого ферросплава из казахстанского сырья // Сталь. – 1997. – № 7. – С. 29-32.
- [5] Байсанов С.О., Такенов Т.Д., Толымбеков М.Ж. и др. Об условиях селективного восстановления в системе Fe-Mn-O // Вестник КарГУ им. Е. А. Букетова. Серия хим. – 2005. – № 4(40). – С. 65-70.
- [6] Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И. и др. Двойные и тройные манганиты, ферриты и хромиты щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. – М.: Научный мир, 2017. – 416 с.
- [7] Касенов Б.К., Едильбаева С.Т., Мустафин Е.С. и др. Оценка термодинамических функций тройных оксидов $\text{LnMeMn}_2\text{O}_5$ (Ln – р.з.э., Me – щелочной металл) // Журн. физ. химии. – 1999. – Т. 73, № 6. – С. 1116-1118.
- [8] Оралова А.Т. Касенов Б.К., Едильбаева С.Т. и др. Оценка термодинамических свойств манганитов $\text{LnMe}_3\text{Met}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ (Ln – La, Nd, Dy; Me-щелочные, Met-щелочноземельные) // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Серия хим. – 2007. – № 2(46). – С. 150-156.
- [9] Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1981. – Вып. X. – Ч. 1. – 300 с.
- [10] Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1982. – Вып.10. – Ч. 2. – 444 с.
- [11] Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1979. – Вып. 9. – 576 с.
- [12] Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978. – Вып. 8. – Ч. 1. – 536 с.
- [13] Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1972. – Вып. 6. – Ч. 1. – 370 с.
- [14] Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1974. – Вып. 7. – Ч. 1. – 344 с.
- [15] Кумок В.Н. // В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 108.

REFERENCES

- [1] Portnoi K.I., Timofeeva N.I. Kislorodnye soedineniya redkozemel'nyh elementov. M.: Metallurgiya, 1986. 480 p.
- [2] Tret'yakov Yu.D., Bryleov O.A. Novye pokoleniya neorganicheskikh materialov // Zhurnal RHO im. D. I. Mendeleeva. 2000. Vol. 45, N 4. P. 10-16.
- [3] ErinYu. Naideno veshchestvo s gigantskim znacheniem dielektricheskoi pronicaemosti // Himiya i himiki. 2009. Vol. 45, N 4. P. 10-16.
- [4] Baisanov S.O., Gabdullin T.G., Takenov T.D. Ob organizatsiy proizvodstva margancevogo ferrosplava iz kazahstanskogo syr'ya // Stal'. 1997. N 7. P. 29-32.
- [5] Baisanov S.O., Takenov T.D., Tolymbekov M.Zh. idr. Ob usloviyah selektivnogo vosstanovleniya v sisteme Fe-Mn-O // Vestnik KarGU im. E.A. Buketova. Seriya him. 2005. N 4(40). P. 65-70.
- [6] Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I. i dr. Dvoinye I troinye manganity, ferrity I hromity shchelochnyh, shchelochnozemel'nyh I redkozemel'nyh metallov. M.: Nauchnyy mir, 2017. 416 p.
- [7] Kasenov B.K., Edil'baeva S.T., Mustafin E.S. i dr. Otsenka termodinamicheskikh funktsiy troinyh oksidov $\text{LnMeMn}_2\text{O}_5$ (Ln – r.z.e., Me – shchelochnoi metall) // Zhurn. fiz. himii. 1999. Vol. 73, N 6. P. 1116-1118.
- [8] Oralova A.T. Kasenov B.K., Edil'baeva S.T. idr. Ocenka termodinamicheskikh svoystv manganitov $\text{LnMe}_3\text{Met}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ (Ln – La, Nd, Dy; Me-shchelochnye, Met-shchelochnozemel'nye) // Vestnik KazNU im. al'-Farabi. Seriya him. 2007. N 2(46). P. 150-156.
- [9] Termicheskie konstanty veshchestv: Spravochnik / Pod red. V.P. Glushko. M.: Nauka, 1981. Vyp. X. Ch. 1. 300 p.
- [10] Termicheskie konstanty veshchestv: Spravochnik / Pod red. V.P. Glushko. M.: Nauka, 1982. Vyp. 10. Ch. 2. 444 p.
- [11] Termicheskie konstanty veshchestv: Spravochnik / Pod red. V.P. Glushko. M.: Nauka, 1979. Vyp. 9. 576 p.
- [12] Termicheskie konstanty veshchestv: Spravochnik / Pod red. V.P. Glushko. M.: Nauka, 1978. Vyp. 8. Ch. 1. 536 p.
- [13] Termicheskie konstanty veshchestv: Spravochnik / Pod red. V.P. Glushko. M.: Nauka, 1972. Vyp. 6. Ch. 1. 370 p.
- [14] Termicheskie konstanty veshchestv: Spravochnik / Pod red. V.P. Glushko. M.: Nauka, 1974. Vyp.7. Ch.1. 344 p.
- [15] Kumok V.N. // V sb.: Pryamye I obratnye zadachi himicheskoi termodinamiki. Novosibirsk: Nauka, 1987. P. 108.

Резюме

*Б. Қ. Қасенов, Ш. Б. Қасенова, Ж. И. Сағынтаева,
Е. Е. Қуанышбеков, А. А. Мұхтар, Қ. С. Кәженов, Г. А. Есенбаева*

$\text{LaMe}^{\text{I}}_2\text{Ni}(\text{Co})\text{CuMnO}_6$ ЖӘНЕ $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{Ni}(\text{Co})\text{CuMnO}_6$ (Me^{I} – Li, Na, K;
 Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba) НИКЕЛИТ(КОБАЛЬТ)-КУПРАТ-МАНГАНИТТЕРІНІҢ
ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ КӨРСЕТКІШТЕРІН АНЫҚТАУ

Алынған $\text{LaMe}^{\text{I}}_2\text{NiCuMnO}_6$, $\text{LaMe}^{\text{I}}_2\text{CoCuMnO}_6$, $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{NiCuMnO}_6$ және $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{CoCuMnO}_6$ (Me^{I} – Li, Na, K; Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba) құрамды никелит-купрат-манганиттер мен кобальт-купрат-манганиттердің стандарттық термодинамикалық функциялары жуықталған әдістермен есептелді. Никелит(кобальт)-купрат-манганиттердің стандарттық түзілу энтальпиялары дәлділігі мен нақтылығы үштік тотықтар мен сілтілік, сілтілік-жер және сирек-жер манганиттерінің осындай көрсет-

кіштерін есептеуде дәлелденген өзіндік әдістеме бойынша есептелді. Жоғарыда атап өтілген қосылыстардың стандарттық тотықтардың түзілу энтальпиялары, орталанған ұқсастық коэффициенттерінің мәндерінің (\bar{K}), негізінде никелит(кобальт)-купрат-манганиттердің жай заттардан түзілу энтальпиялары есептелді. Есептеу барысында алғашқы тірек нүктелері ретінде литий, натрий, калий, сілтілік-жер металдарының, мыстың(II), никельдің(II), кобальттың(II), марганецтің(III), лантаның(III) тотықтарының анықтамалық стандарттық түзілу энтальпиялары және $\text{LaMe}^{\text{I}}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ (Me^{I} – сілтілік, Me^{II} – сілтілік-жер металдары) үштік манганиттерінің түзілу энтальпиялары қолданылды. Иондық инкременттер әдісімен зерттеліп отырған қосылыстардың стандарттық жылу сыйымдылықтары мен стандарттық энтропиялары есептелді. Алынған нәтижелер қарастырылып отырған және оған ұқсас қосылыстарды синтездеуді термодинамикалық негіздеуде және іргелі анықтамалар мен мәліметтер банктеріне енгізілетін алғашқы ақпараттық массивтер ретінде маңызы бар.

Түйін сөздер: сілтілік, сілтілік-жер металдары, никелиттер, купраттар, кобальтиттер, манганиттер, термодинамикалық қасиеттер.

Summary

*B. K. Kasenov, Sh. B. Kasenova, Zh. I. Sagintaeva,
E. E. Kuanyshbekov, A. A. Mukhtar, K. S. Kakenov, G. A. Esenbayeva*

EVALUATION OF THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF NICKELITO(COBALTO)-CUPRATO-MANGANITES $\text{LaMe}^{\text{I}}_2\text{Ni}(\text{Co})\text{CuMnO}_6$ AND $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{Ni}(\text{Co})\text{CuMnO}_6$ (Me^{I} – Li, Na, K; Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba)

Standard thermodynamic functions of nickel-cuprate-manganites and cobalt-cuprate-manganites of compositions obtained by us are calculated by approximate methods of calculation $\text{LaMe}^{\text{I}}_2\text{NiCuMnO}_6$, $\text{LaMe}^{\text{I}}_2\text{CoCuMnO}_6$, $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{NiCuMnO}_6$ and $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{CoCuMnO}_6$ (Me^{I} – Li, Na, K; Me^{II} – Mg, Ca, Sr, Ba). The standard enthalpies of formation of nickelite (cobalt) -cundratemanganites of lanthanum, alkali and alkaline earth metals are calculated by the method developed by us, which previously showed sufficient accuracy and reliability in calculating the similar characteristics of ternary oxides and manganites of alkali, alkaline earth and rare earth metals. the standard enthalpies of formation of the above compounds from oxides were calculated, the averaged values of the similarity coefficients (\bar{K}), on the basis of which the standard enthalpies of formation of nickelite (cobalto) -crabroto-manganites from simple substances were calculated. When calculating, reference data on the standard enthalpies of formation of oxides of lithium, sodium, potassium, alkaline earth metals, copper (II), nickel (II), cobalt (II), manganese (III), lanthanum (III), and also ternary manganites $\text{LaMe}^{\text{I}}_3\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ (Me^{I} - alkali, Me^{II} - alkaline earth metals). The standard heat capacities and standard entropies of the studied compounds were calculated by the ion increment method. The results obtained are of interest for the thermodynamic substantiation of the processes of the synthesis of these and similar compounds and serve as initial information files for fundamental reference books and data banks.

Key words: alkali, alkaline earth metals, nickelites, cuprates, cobaltites, manganites, thermodynamic properties.

P. B. VOROBYEV, T. P. MIKHAILOVSKAYA, D. K. TOLEMISOVA

«A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences» JSC, Almaty, Republic of Kazakhstan

OXIDATIVE TRANSFORMATION 2-, 3- AND 4-METHYLPYRIDINES AT PRESENCE VANADIUM OXIDE CATALYST MODIFIED BY TITANIUM AND ALUMINUM OXIDES

Abstract. Catalytic oxidative transformation of 2-, 3- and 4-methylpyridines (MP) at presence vanadium oxide catalyst modified by additives of titanium and aluminum oxides were studied. According to the degree of conversion in the oxidation reaction, the isomers of methylpyridine are arranged in the following row: 4-MP > 2-MP > 3-MP. The nature of the influence of reaction conditions on the selectivity of the process is established.

Key words: oxidation, methylpyridine, isomer, catalysts, selectivity.

Introduction. Pyridinecarboxylic acids (picolinic, nicotinic, isonicotinic) and their derivatives are important intermediate products in organic synthesis and are used to produce growth stimulants and chemical plant protection products, drugs. For example, pyridine-2-carboxylic acid and pyridine-2-carbaldehyde are used as starting materials for the synthesis of drugs, herbicides and dyes. Nicotinic acid and its amide are vitamin PP, which relaxes spasmodic coronary vessels and is used for disorders of cerebral circulation, myocardial infarction, angina pectoris. Isonicotinic acid derivatives are also important in medicine. Some substances of this series are valuable chemotherapeutic agents of tuberculosis action.

The partial catalytic oxidation of methylpyridines is the most effective method for the preparation of pyridinealdehydes and pyridinecarboxylic acids. The main component of the catalytic systems for this process is vanadium (V) oxide. To improve its catalytic properties, additives of promoter oxides are used.

Binary oxide systems are widely used for vapor-phase catalytic oxidation of isomeric methylpyridines [1–7]. For example, in patent [2] described the composition of catalysts $xV_2O_5 \cdot yTiO_2 \cdot zM_aO_b$, where $x = 5-40$ wt.%, $y = 95-60$ wt.%, $z = 1-10$ wt.% and M is a metalloid additive. Silicon oxide, aluminum oxide, silicon carbide, titanium oxide, diatomaceous earth, zeolite and their mixtures, in particular, with inert aluminum oxide, are used as carriers. The metalloid additive is selected from the group including boron, silicon, germanium, arsenic, antimony, tellurium, polonium, and mixtures thereof.

The authors [3], for the synthesis of pyridinecarboxylic acids, proposed a catalyst from vanadium oxides and titanium on SiC carrier. Binary catalytic system based on vanadium oxides and titanium showed a good efficiency in the oxidation of 3-methylpyridine to nicotinic acid [4, 5].

In JSC «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences» [6, 7] the catalytic properties of V_2O_5 and two-component V-Ti-oxide catalysts in the vapor-phase oxidation of 3- and 4-methylpyridines were studied.

Isonicotinic acid was synthesized by vapor-phase oxidation of 4-picoline at presence V-Ti-Cr-Al-P catalyst [8]. The effect of the reaction temperature, load, amount of water and oxide promoters on the catalytic characteristics were studied. It was found that the acid promoter can improve the performance of the catalyst, and alkaline oxide by contrast reduce activity.

Analysis of the literature show that oxides of aluminum and titanium are widely used as components of catalytic systems. In this regard, in order to improve the catalytic effect of the vanadium-oxide catalyst in the oxidation of isomeric methylpyridines, it is of interest to modify it by adding titanium and aluminum oxides.

The goal of this work is to study the patterns of partial oxidation of isomeric methylpyridines on a vanadium-oxide catalyst modified with titanium and aluminum oxides, and to establish the relative reactivity of the starting compounds as a function of their structure.

EXPERIMENT

The initial «pur.» mark methylpyridines, after drying and distillation, had characteristics that correspond to an individual substance (2-methylpyridine – boiling temperature 126-127°/694 millimeter of mercury, $d_4^{20} = 0.9547$ and $n_D^{20} = 1.5018$; 3 -methylpyridine - boiling temperature 140°/692 millimeter of mercury, $d_4^{20} = 0.9568$, $n_D^{20} = 1.5050$; 4-methylpyridine - boiling temperature 141°/695 millimeter of mercury, $d_4^{20} = 0.9547$, $n_D^{20} = 1.5058$) [9].

Vanadium-titanium-aluminum catalyst consisting of three-components was prepared by mixing the corresponding metal oxides of the grades «puriss.» and «p.a.». The calcination temperature is 650 ° C.

The study of vapor-phase oxidation of methylpyridines was carried out in the flow-reactor. In the reaction tube of stainless steel 1X18H10T with an internal diameter of 20 mm and a length of 1000 mm were loaded 100 ml of catalyst in the form of granules with a size of 3-5 mm. The reaction products were caught in scrubber-type airlift, irrigated with water. Chromatographic analysis of oxidation products was carried out by chromatograph «Color-106» with a flame ionization detector. Argon was used as the carrier gas. A glass column with a length of 1000 mm and a diameter of 4 mm is filled with adsorbent INZ-600 containing liquid phase of 25% PEGA + 2% H₃PO₄. The column thermostat temperature is 125 °C, the evaporator temperature is 200 °C. The pressure of the carrier gas of argon is 4.0 kgf/cm², air - 2.4 kgf/cm².

Pyridinecarboxylic acids were determined by titration with an alkali solution with a known titer. The products of deep oxidation were analyzed on an LHM-8MD chromatograph with a thermal conductivity detector. Stainless steel columns had a length of 3.5 m and an internal diameter of 3 mm. The adsorbent for determining CO was activated carbon of the AG-5 brand (0.25-0.50 mm), for CO₂ – polysorb-1 (0.16-0.20 mm). The temperature of the column thermostat is 40 °C.

RESULTS AND DISCUSSION

The selection of catalytic systems characterized by high selectivity towards pyridinecarboxylic acids is an important task.

Earlier we studied the catalytic activity of binary V-Ti-O and V-Al-O catalysts in the partial oxidation of 2-methylpyridine [10]. It has been established that the oxide vanadium-aluminum catalyst is less active in this process than the vanadium-titanium contact. With the highest yield (35-45%), picolinic acid is formed on a binary vanadium-aluminum catalyst at a temperature of 390-400 °C and a molar ratio of 2-picolone: O₂: H₂O = 1: 33.5: 46.

The behavior of binary V₂O₅·Me_xO_y (Me – Ti, Fe, Sn, Al, Zr, Cr) catalysts in the partial oxidation of 3-methylpyridine was studied [11].

In order to search for new active and selective catalysts for the vapor-phase oxidation of 2-, 3-, and 4-methylpyridines, we prepared and tested a three-component vanadium-oxide catalyst modified by titanium and aluminum oxides.

The study of the effect of temperature on the vapor-phase oxidation of 2-methylpyridine on the V-Ti-Al-O catalyst showed that the catalyst is not sufficiently active, since at 270 °C the conversion of the starting material is 27.7%. It was established that with an increase in the amount of water supplied from 36.2 to 197 moles, the amount of pyridine-2-carbaldehyde and pyridine increases per 1 mole of 2-methylpyridine. Thus, adding 36.2 mol of water to 1 mol of 2-methylpyridine at 310 °C increase the yield of pyridine-2-carbaldehyde from 16.9 to 44.5%. A further increase amount of water insignificantly influence on the conversion of 2-methylpyridine. When apply 2-methylpyridine, air and water in a molar ratio of 1: 14.5: 113.1 respectively at temperature 310 °C, the highest yield of pyridine-2-carbaldehyde was reached about 53.9%. The selectivity of its formation was up 67.7%. The conversion of 2-methylpyridine under these conditions was about 79.6%.

The vapor-phase oxidation of 3-methylpyridine was studied on the same catalyst. The study process was carried out with a wide variation of parameters. Thus, the amount of water supplied to the reaction zone was changed from 36.2 to 197 mol per mole of the starting 3-methylpyridine, and the oxygen supply was from 14.5 to 29.1 mol per mole of the starting material. The reaction temperature was 250-350 °C. On this catalyst, when studying the effect of oxygen amount, it was established that with an increase in oxygen supply, the conversion of the starting methylpyridine hardly changes. With an increase in the amount of air in the reaction mixture, a decrease in the yield of pyridine-3-carbaldehyde is observed. The maximum yield of nicotinic acid (48.8% with a selectivity of formation of 58.3%) was achieved when 29.1 mol of atmospheric oxygen per mole of starting 3-methylpyridine was supplied. The amount of pyridine varies little with changes in air supply and increases slightly with increasing temperature.

The study of the effect of water additives on the oxidation of 3-methylpyridine on this catalyst showed that in an anhydrous mode, the yield of nicotinic acid does not exceed 21.7% (selectivity of formation 31.9%) at 350 °C. It was

established that the introduction of 36.2 mol of water per mole of 3-methylpyridine into the reaction zone promotes at a temperature of 350 °C an increase in the conversion of the starting 3-methylpyridine from 68.1% to 92.8%, which is accompanied by an increase in the yield of nicotinic acid from 28.8% up to 37.5%. An increase in the concentration of water in the contact zone to 197 mol per mole of 3-methylpyridine causes a further increase in the yield of nicotinic acid to 48.8% at a molar ratio of 3-methylpyridine: O₂: H₂O = 1: 29.1: 197.

Thus, the test of V-Ti-Al-O catalyst in the oxidation of 3-methylpyridine showed that this catalytic system is characterized by high total selectivity for pyridine-3-carbaldehyde and nicotinic acid (95%), but the conversion of the starting 3-methylpyridine does not exceed 92 %.

Next, on this sample, the oxidation of 4-methylpyridine was studied. The maximum yield of pyridine-4-aldehyde (58.8%) was obtained at a temperature of 290 °C in experiments without the addition of water. It is established that the increase in the reaction temperature contributes to the conversion of intermediate pyridine-4-carbaldehyde to isonicotinic acid. The maximum yield of isonicotinic acid (54.3%) was obtained at a temperature of 330 °C and 36.2 moles of H₂O per mole of 4-methylpyridine were fed to the reaction zone. A further increase in the amount of water supplied has almost no effect on the conversion of the starting methylpyridine. The increase in the molar ratio of water: 4-methylpyridine from 36.2 to 197 moles per 1 mole of the starting material has little effect on the yield of pyridine-4-carbaldehyde and isonicotinic acid.

Experimental data obtained testing vanadium-oxide catalyst modified by titanium and aluminum oxides showed that this catalyst had a less catalytic activity in the oxidation of 3-methylpyridine. The conversion of 2- and 4-methylpyridines is higher than the conversion of the 3-isomer. The degree of conversion of the studied isomers in the oxidation reaction increases in the following row: 3-MP < 2-MP < 4-MP (figure).

It has been established that under the conditions of studying, the V-Ti-Al-O catalyst during the oxidation of 2-methylpyridine showed high selectivity in the formation of pyridine-2-carbaldehyde, which with the highest yield (53.9%) is formed at a temperature of 310 °C. It is noted that this catalyst is characterized by a high total selectivity of the formation of the corresponding pyridinaldehydes and pyridinecarboxylic acids (nicotinic and isonicotinic) in the oxidation of 3- and 4-isomers. This indicator at a temperature of 290-310 °C for 3-methylpyridine was 86-95%, and for 4-methylpyridine – 76.5- 80%.

When interpreting experimental data on the relative reactivity of isomeric methylpyridines, it was assumed that these compounds are among weak CH-acids, and under the action of a strong base are able to split a proton from the methyl group to form a carbanion, for example, in liquid-phase deuterioexchange [12-15]. In a heterogeneous catalytic oxidation of methylpyridines, nucleophilic forms of surface oxygen can play the role of proton acceptors [16]. Obviously, the rate of the oxidation reaction of methylpyridines should be influenced by the

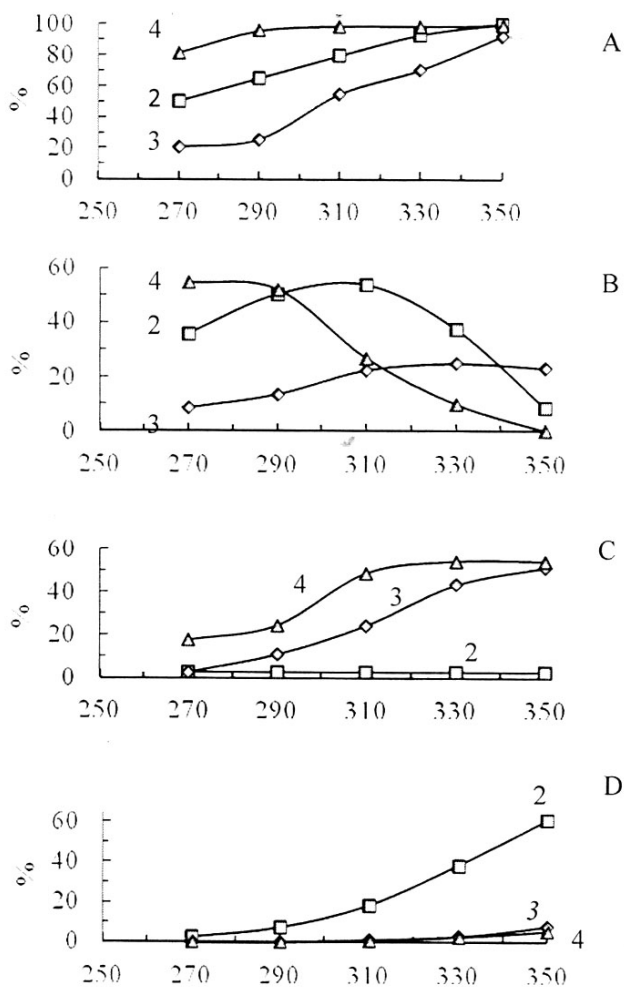


Figure 1 – The effect of temperature on the conversion of methylpyridines (A), the yield of pyridinealdehydes (B), pyridinecarboxylic acids (C) and pyridine (D) under oxidation conditions on a V-Ti-Al-O catalyst.

Experience conditions. The feed rate of methylpyridine 36 g, air 600 l, water 788 gr. 1 liter of catalyst per hour. The molar ratio of the original substance: O_2 : H_2O = 1: 14.5: 113.1.

The designation of the curves: 2 - 2-picoline and products of its transformations, 3 - 3-picoline and products of its transformations, 4 - 4-picoline and products of its transformations.

proton mobility of the methyl substituent, which can be estimated by the value of the enthalpy of deprotonation.

Reliable experimental data of the CH-acidity in the gas phase do not known for all methylpyridines. Therefore, using the ab initio quantum chemical method (ab initio, basis HF/6-31G*) [17], we calculated the enthalpy of deprotonation of

methyl groups (DPE) characterizing this property of substrates, based on the total energies of carbanions and initial molecules (table 1, 2):



$$DPE = E_{tot.}(A^-) + E_{tot.}(BH^+) - E_{tot.}(AH) - E_{tot.}(B), \quad (2)$$

In catalytic oxidation reactions of methylpyridines, various forms of active oxygen on the surface of vanadium oxide can play the role of a proton acceptor (B). For the same proton acceptor, the difference $E_{tot.}(BH^+) - E_{tot.}(B)$ in equation (2), equal to the proton binding energy, can be considered constant, and to calculate the deprotonation enthalpy characterizing the relative strength of CH-acids, use the equation:

$$DPE = E_{tot.}(A^-) - E_{tot.}(AH). \quad (3)$$

The lone pair of carbanion electrons is located on the highest filled molecular orbital (HFMO). The stability of the carbanion is determined by the degree of delocalization of the negative charge [18]. The more the lone electron pair is delocalized, the lower the energy level of the highest filled molecular orbitals and, therefore, the more stable the carbanion. In turn, the more stable the carbanion is, the more the equilibrium of reaction (1) is shifted to the right and the higher the rate of further transformation of the carbanion to pyridinecarbaldehyde and pyridinecarboxylic acid. In table 1 shows the calculated values of the energy of higher filled molecular orbitals of intermediate carbanions (E_{HFMO}) for the studied CH-acids. It can be seen that there is a correlation between the values of E_{HFMO} carbanions resulting from the deprotonation of methyl substituents and the rate of their oxidation under the conditions of the catalytic reaction (figure).

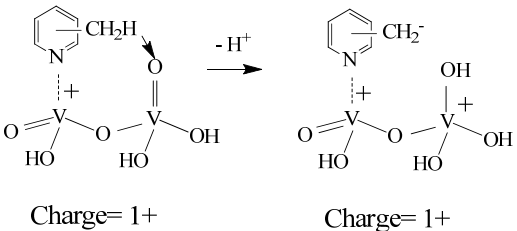
Table 1 – Total energies of molecules of acids and their anions ($E_{full.}$), Enthalpies of deprotonation of compounds in the gas phase (DPE), energy of higher filled molecular orbitals of anions (E_{HOMO}), calculated by ab initio method (basis HF / 6-31G *)

#	Initial Molecule	$-E_{tot.}$, a.u.		DPE ¹ , kJmol ⁻¹	$-E_{HOMO}$, kJmol ⁻¹
		molecules (AH)	anions (A ⁻)		
1	4-Methylpyridine	285,734727	285,098174	1671	100,9
2	2-Methylpyridine	285,736485	285,087542	1703,8	65,9
3	3-Methylpyridine	285,732945	285,077944	1720	37,5
<i>Note.</i> 1 – $DPE = E_{tot.}(A^-) - E_{tot.}(AH) \cdot 2625,46$.					

Due to the presence of a nitrogen heteroatom in the ring, the starting materials are able to interact with the Lewis acid center of the vanadium oxide catalyst surface at the initial stages of the process. To assess the relative reactivity of the methyl groups of the studied compounds under conditions simulating their chemisorption on the surface of the vanadium oxide catalyst and activation of the

oxidizing methyl substituent, we constructed complexes of substrates and intermediate carboanions with the active center, which was simulated by a dual-core cluster containing the vanadium cation (Lewis acid center) and vanadyl oxygen (methyl proton acceptor) (table 2).

Table 2 – The total energies of methylpyridines and their carbanions associated with a dual-core cluster (E_{full}), the deprotonation energies of chemisorbed substrates (DPE), calculated by the DFT method (B3LYP / LanL2DZ). Proton acceptor - vanadyl oxygen

Reaction	$-E_{\text{tot}}$, a.u.		DPE ¹ , kJ mol ⁻¹
	chemisorbed molecule	chemisorbe d carbanion	
 <p>Charge= 1+</p>	883,4948748 (3)	883,404028 (3)	238,5 (3)
	883,4968877 (2)	883,429740 4 (2)	176,3 (2)
	883,497472 (4)	883,438186 (4)	155,7 (4)
<p>Note. 1 – DPE = (E_{end} - $E_{\text{beginning}}$) · 2625.5.</p>			

To optimize the geometry and calculate the total energy of the complexes, the B3LYP density exchange-correlation functional and the two-exponent basis set LanL2DZ with an effective core potential were used [19]. The calculations were carried out in the Born-Oppenheimer approximation using the GAUSSIAN 09W program, version D.01.

According to the calculation results given in table 2, the enthalpy of deprotonation of the methyl groups of substrates associated with the cluster decreases in the order 3-methylpyridine > 2-methylpyridine > 4-methylpyridine. In the same sequence, according to experimental data, the reactivity of the starting compounds increases, assessed by their conversion and the yield of partial oxidation products (figure, A, B, C).

Conclusion. Thus, the study performed is another confirmation of the hypothesis about the mechanism of the catalytic partial oxidation of methylpyridines with a heterolytic cleavage of the C–H bond in the oxidizing substituent.

It should be noted that due to the peculiarity of the structure of 2-methylpyridine, an increase in the reaction temperature contributes to an increase in the proportion of oxidative elimination processes of the substituent in position 2, leading to the formation of pyridine (figure, D).

REFERENCES

- [1] Stephen J. Gentry, Alan Jones, Jack G. Firth, Peter Watts. Vanadia-molybdena catalysts for the oxidation of 2-picoline // Article first published online: 29.05.2007. DOI 10.1002/jctb.5020260155.
- [2] EP 2428505 A2. India. / Process For Producing Pyridine Carbocyclic // Acids Singh, Shailendra Kumar, Tiwari, Neeraj, Agarwal, Ashutosh. Publ. 14.03.2012.
- [3] Patent 101623648 A, CN. Catalyst of picolinic acid synthesized by selectively oxygenizing picoline as well as preparation method and application there of. Publ. 13.01.2010.
- [4] Heinz D., Hoelderich W., Krill S., Bock W., Huthmachery K. V₂O₅/TiO₂ Catalysts for the Vapor-Phase Oxidation of β-Picoline: Influence of the TiO₂-Carrier // J. Catalysis. 2000. Vol. 192. P. 1-10.
- [5] Andrushkevich T.V., Ovchinnikova E.V. Gas Phase Catalytic Oxidation of β-Picoline to Nicotinic Acid: Catalysts, Mechanism and Reaction Kinetics // Catalysis Reviews - Science and Engineering. 2012. Vol. 54, N 3. P. 399-436. <https://doi.org/10.1080/01614940.2012.665670>.
- [6] Vorobyev P.B., Saurambaeva L.I., Mikhailovskaya T.P., Yugai O.K., Serebryanskaya A.P., Shlygina I.A. Vapor phase oxidation of β-picoline to nicotinic acid on V₂O₅ and modified vanadium oxide catalysts // J. Appl. Chem. 2014. Vol. 87, N 7. P. 894-901.
- [7] Mikhailovskaya T.P. Oxide vanadiumtitanium catalyst for the partial oxidation of 4-methylpyridine to isonicotinic acid // Chemical Journal of Kazakhstan. 2011. N 2. P. 101-108.
- [8] Yang Gao-jun, Huang Hai-feng, Lu Han-feng, Liu Hua-yan, Chen Yin-fei. Oxidation of 4-picoline to Isonicotinic Acid on V-Ti-O Catalysts // Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities. 2007. N 3. P. 448-453.
- [9] Chemist Handbook. L.; M.: Chemistry, 1964. Part. II. 1168 p.
- [10] Mikhailovskaya T.P., Vorobyev P.B., Kurmakyzy R., Chukhno N.I. Partial oxidation of 2-methylpyridine on binary V-Ti-O and V-Al-O catalysts // Chemical Journal of Kazakhstan. 2014. N 1. P. 167-174.
- [11] Mikhailovskaya T.P., Vorobyev P.B., Kurmakyzy R., Tolemisova D.K. The catalytic activity of some binary V₂O₅·Me_xO_y (Me – Ti, Fe, Sn, Al, Zr, Cr) catalysts in the partial oxidation of 3-methylpyridine // Chemical Journal of Kazakhstan. 2016. N. 1. P. 243-247.
- [12] Cram D.J. Fundamentals of Carbanion Chemistry. Academic Press, New York; London, 1965. 290 p.
- [13] Kabachnik M.I. New in the theory of acids and bases // Successes of Chemistry. 1979. Vol. 49, N 9. P. 1523-1547.
- [14] Reutov O.A., Beletskaya I.P., Butin K.P. CH Acids. M.: Science, 1980. 247 p.
- [15] Bates R., Ogle K. Chemistry of Carbanions. L.: Chemistry, 1987. 112 p.
- [16] Margolis L.Ya. Oxidation of hydrocarbons on heterogeneous catalysts. M.: Chemistry, 1977. 328 p.
- [17] Clark T. Computer chemistry. M.: Mir, 1990. 383 p.
- [18] Higashi K., Baba H., Rembaum A. Quantum Organic Chemistry: trans. from English. M.: Mir, 1967. 379 p.
- [19] Koch W., Holthausen M.C. Chemist's Guide to Density Functional Theory / 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. 293 p.

Резюме

П. Б. Воробьев, Т. П. Михайловская, Д. Қ. Төлемісова

**ТИТАН ЖӘНЕ АЛЮМИНИЙ ОКСИДТЕРІМЕН ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН
ВАНАДИЙ ОКСИДТІ КАТАЛИЗАТОРЫНДА 2-, 3-, ЖӘНЕ
4- МЕТИЛПИРИДИНДЕРДІҢ ТОТЫҒУЫ**

Метилпиридиндердің изомерлерін газ күйінде тотықтыруда ванадий оксидті катализатордың қасиетіне титан және алюминий оксидтерінің әсері талқыланады. Катализатор қатысында тотығу мына қатарда төмендейді: 4-метилпиридин > 2-метилпиридин > 3-метилпиридин.

Түйін сөздер: тотығу, метилпиридиндер, изомер, катализаторлар, селективтілі.

Резюме

П. Б. Воробьев, Т. П. Михайловская, Д. К. Толемисова

**ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-, 3- И 4-МЕТИЛПИРИДИНОВ
НА ВАНАДИЙОКСИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ,
МОДИФИЦИРОВАННОМ ОКСИДАМИ ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ**

Обсуждается влияние оксидов титана и алюминия на каталитические свойства ванадийоксидного катализатора в парофазном окислении изомерных метилпиридинов. По способности окисления изомеры располагаются в нижеследующий ряд: 4-метилпиридин > 2-метилпиридин > 3-метилпиридин.

Ключевые слова: окисление, метилпиридины, изомеры, катализаторы, селективность.

Е. Е. ЕРГОЖИН, С. Ж. ЖУМАГАЛИЕВ, Б. А. МУХИТДИНОВА,
Д. К. ТОЛЕМИСОВА, К. Х. ХАКИМБОЛАТОВА

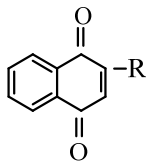
АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,4-НАФТОХИНОНОВ

Аннотация. Рассмотрены масс-спектры девяти производных 2-замещенных 1,4-нафтохинонов и проведен их сравнительный анализ. Охарактеризованы и показаны особенности реакции фрагментации их молекулярных ионов в условиях ионизации электронами. Выявлено, что в условиях масс-спектрометрии стабильность молекулярного иона метил-, amino-, этил-, метокси-, ацетил- и метилтиозамещенных 1,4-нафтохинонов (2-8) сохраняется высокой, как у 1,4-нафтохинона (1). Установлено, что природа заместителя влияет на характер фрагментации. Показано, что введение ацетилокси- (в случае 9) и фенила (в случае 10) в структуру 1,4-нафтохинона приводит к дестабилизации молекулярного иона.

Ключевые слова: масс-спектр, фрагментация, молекулярный ион, оксониевый ион, нафтохиноны.

В продолжение исследований [1-4] по изучению 2-замещенных 1,4-бензохинонов и 1,4-нафтохинонов в данной работе проведен сравнительный анализ масс-спектрометрических данных девяти масс-спектров некоторых 2-замещенных 1,4-нафтохинонов (2-10) [5], и 1,4-нафтохинона (1) [5] в качестве «модельного», с целью выявления особенностей фрагментации молекулярных ионов (МИ) от природы заместителя в положении 2.



1-10

- 1: R = - H; 2: R = - CH₃; 3: R = - NH₂;
4: R = - OH; 5: R = - C₂H₅; 6: R = - OCH₃;
7: R = - C(O)CH₃; 8: R = - SCH₃;
9: R = - OC(O)CH₃; 10: R = - C₆H₅

Полные масс-спектры (МС) ионизации электронами (ИЭ) рассмотренных 2-замещенных 1,4-нафтохинонов (1-10) приведены в таблице 1 [5].

Стабильность МИ к ИЭ ($W_{\text{МИ}}$) изученных нафтохинонов (1-10) варьирует в пределах 7-29% (таблица 2). Интенсивность основных характеристических ионов (F_1-F_7) от полного ионного тока приведена также в таблице 2.

2-Замещенные производные нафтохинона (1-10) имеют стабильные МИ, пики которых доминируют в МС. Наиболее характеристическим способом реакции распада МИ 1,4-нафтохинонов (1-10) является последовательное элиминирование из МИ (M^+) двух молекул СО и в случае незамещенного п-нафтохинона (1), взятого в качестве модельного. Введение

Таблица 1 – Масс-спектры некоторых 2-замещенных нафтохинонов (1-10)

№	Название соединения	Масс-спектры: M^+ , m/z ($I_{отн}$ в %)
1	1,4-Нафтохинон	159(11), M^+ 158(100), 157(3), 131(4), 130(42), 129(3), 105(4), 104(49), 103(4), 102(53), 101(4), 77(4), 76(58), 75(13), 74(4), 63(2), 54(2), 53(2), 52(3), 51(7), 50(25), 28(17), 26(3).
2	2-Метил-1,4-нафтохинон	173(13), M^+ 172(100), 145(3), 144(30), 143(4), 129(3), 117(5), 116(50), 115(53), 113(2), 105(16), 104(53), 101(3), 89(6), 88(2), 87(2), 77(9), 76(48), 75(14), 74(13), 73(2), 67(2), 66(3), 65(2), 63(70), 62(4), 58(4), 53(2), 52(3), 51(7), 50(28), 49(2), 40(2), 39(15), 38(4), 37(2), 28(3).
3	2-Амино-1,4-нафтохинон	174(13), M^+ 173(100), 172(2), 147(5), 146(52), 145(12), 129(2), 118(2), 117(8), 116(2), 106(6), 105(54), 104(23), 101(2), 90(7), 89(8), 78(2), 77(10), 76(23), 75(4), 74(4), 72(3), 68(16), 63(2), 58(5), 51(3), 50(9), 40(2), 28(2), 27(2).
4	2-Гидрокси-1,4-нафтохинон	175(10), M^+ 174(77), 147(2), 146(19), 129(2), 118(10), 106(7), 105(100), 101(5), 90(9), 89(16), 78(3), 77(33), 76(28), 75(10), 74(12), 73(4), 69(10), 64(2), 63(9), 62(5), 61(3), 59(7), 53(4), 51(9), 50(25), 49(3), 42(5), 41(4), 39(4), 38(4), 37(3).
5	2-Этил-1,4-нафтохинон	187(13), M^+ 186(100), 185(9), 184(3), 169(3), 168(3), 159(4), 158(47), 157(22), 156(20), 155(2), 143(7), 141(4), 140(8), 139(6), 133(2), 131(5), 130(21), 129(46), 128(29), 127(14), 126(3), 106(2), 105(28), 104(48), 103(6), 102(13), 101(7), 91(2), 90(2), 89(9), 88(3), 87(2), 86(2), 81(2), 79(2), 78(6), 77(32), 76(87), 75(23), 74(17), 73(2), 66(3), 65(5), 64(6), 63(10), 62(4), 61(2), 55(2), 54(3), 53(17), 52(8), 51(26), 50(45), 44(9), 43(15), 39(21).
6	2-Метокси-1,4-нафтохинон	190(3), 189(16), M^+ 188(100), 174(4), 173(33), 160(10), 159(30), 158(57), 133(2), 132(5), 131(6), 130(8), 129(2), 117(2), 112(2), 105(7), 104(10), 103(4), 102(34), 101(8), 90(5), 89(49), 88(30), 77(7), 76(22), 75(12), 74(9), 69(15), 63(7), 62(3), 61(2), 53(5), 52(3), 51(6), 50(15), 41(4), 39(5).
7	2-Ацетил-1,4-нафтохинон	202(2), 201(13), M^+ 200(100), 186(2), 185(19), 159(4), 158(30), 157(30), 144(2), 130(12), 129(12), 115(2), 105(2), 104(10), 103(2), 102(22), 101(23), 98(2), 77(4), 76(20), 75(23), 74(10), 63(3), 62(2), 53(11), 52(2), 51(14), 50(14), 44(2), 43(88), 42(4).
8	2-Метилтио-1,4-нафтохинон	206(9), 205(22), M^+ 204(100), 203(28), 191(7), 190(15), 189(90), 176(48), 171(6), 161(7), 160(7), 159(11), 148(9), 147(13), 143(18), 136(10), 133(44), 129(11), 115(11), 105(15), 104(42), 102(15), 101(26), 89(44), 85(10), 77(14), 76(55), 75(33), 74(22), 69(6), 63(6), 57(7), 53(13), 51(15), 50(33), 45(7), 39(6).
9	2-Ацетокси-1,4-нафтохинон	217(3), M^+ 216(22), 188(8), 176(6), 175(4), 174(26), 173(13), 160(2), 158(2), 147(3), 146(26), 105(21), 104(2), 102(3), 101(2), 90(3), 89(16), 77(5), 76(8), 75(4), 74(2), 69(6), 63(3), 62(2), 53(2), 51(4), 50(6), 45(2), 44(2), 43(100), 42(5), 41(2).
10	2-Фенил-1,4-нафтохинон	235(5), M^+ 234(32), 233(9), 207(3), 206(24), 205(10), 179(2), 178(18), 177(4), 176(10), 152(4), 151(6), 150(2), 129(3), 107(2), 106(2), 105(8), 104(71), 102(17), 101(2), 99(2), 98(2), 89(3), 88(3), 86(2), 77(14), 76(100), 75(18), 74(14), 73(2), 69(2), 65(2), 63(7), 62(4), 55(2), 53(3), 52(6), 51(18), 50(33), 49(2), 43(4), 41(3), 40(9), 39(10), 38(5), 37(2).

метильного радикала в молекулу п-нафтохинона оказывает незначительное влияние на характер фрагментации. Ступенчатый выброс из МИ двух СО здесь также является основным процессом. В случае 2-амино-1,4-нафтохинона (3) эта последовательность реакций в значительной степени подавлена, поскольку МИ (3) довольно легко выбрасывает молекулу HCN(F₁, m/z 146).

Разрушение циклической системы хиноновой части молекулы (3) приводит к образованию иона бензоила F₃' с m/z 105 ([C₆H₅-C≡O]⁺), пик которого имеет такую же высокую интенсивность, как и ион F₁ с m/z 146 ([M-HCN]⁺) (таблицы 1, 2).

Замена NH₂ групп в молекуле 2-амино-1,4-нафтохинона (3) на OH группы не оказывает существенного влияния на характер фрагментации, однако картина масс-спектра изменяется за счет различия интенсивностей характеристических (основных) пиков (таблицы 1, 2). В отличие от аналога 3 в

Таблица 2 – Стабильность МИ (W_{ми}) и характеристических ионов (F₁-F₇) от полного ионного тока некоторых 2-замещенных 1,4-нафтохинонов (1-10)

№ соед.	W _{ми} , %	m/z (I _{пик} , в %)						
		$\frac{F_1}{\frac{F_1'}{F_1''}}$	$\frac{F_2}{F_2'}$	$\frac{F_3}{\frac{F_3'}{F_3''}}$	F ₄	F ₅	F ₆	F ₇
1	27,0	130(10)	102(13)	104(12)	76(14)	50(6)	–	–
2	22,5	$\frac{144(6)}{115(10)}$	116(9,5)	104(10)	76(9)	50(5,5)	–	–
3	29,0	$\frac{146(13,5)}{145(3,0)}$	117(2)	$\frac{105(14)}{77(2,5)}$	104(6)	89(2)	76(6)	50(2)
4	19,5	146(4)	118(2)	$\frac{105(22,5)}{77(7,5)}$	–	89(3,9)	76(6,5)	50(5,5)
5	13,0	$\frac{158(5)}{\frac{157(2,5)}{128(3)}}$	$\frac{130(2,5)}{129(5,0)}$	104(5)	76(10)	50(5)	101(1)	75(2,5)
6	23,0	$\frac{173(6)}{\frac{159(6)}{131(1)}}$	$\frac{160(2)}{132(1)}$	$\frac{158(11)}{\frac{130(1,5)}{102(6,5)}}$	104(2)	89(9,5)	76(4)	50(3)
7	23,0	$\frac{185(4)}{\frac{157(6)}{43(18)}}$	$\frac{158(6)}{\frac{130(2,5)}{129(2,5)}}$	$\frac{104(2)}{102(4,5)}$ $\frac{101(4,5)}{101(4,5)}$	76(4)	50(3)	101(4,5)	75(4,5)
8	16,0	$\frac{189(11)}{161(0,8)}$	$\frac{176(5,75)}{148(1)}$	133(5)	104(5)	89(5)	76(6,5)	50(4)
9	8,0	$\frac{188(2,5)}{\frac{173(4)}{43(32)}}$	$\frac{174(8)}{146(8)}$	$\frac{105(6,5)}{\frac{77(1,5)}{50(1)}}$	–	89(5)	76(2,5)	50(2)
10	7,0	206(6)	178(3,5)	$\frac{104(13)}{102(3)}$	76(19)	50(6)	–	–

МС 4 пик иона F_3 с m/z 105 самый максимальный, а пик МИ – второй по интенсивности (M^+ 174; таблица 1).

Введение в молекулу 1,4-нафтохинона (1) этильного радикала в положение 2 резко меняет картину масс-спектра 5. Основное направление реакции распада МИ (5) связано с последовательным элиминированием молекулы CO и радикала C_2H_5 (F_1 , m/z 158; F_2 , m/z 129). Вторым направлением является выброс $C_2H_5(F_1'$, m/z 157), а затем CO (F_2' , m/z 129).

Катион-радикал F_1 , кроме вышеуказанного распада (m/z 158 $\xrightarrow{-C_2H_5}$ m/z 129), может распадаться еще двумя путями: выброс CO (F_2 , m/z 130) и элиминирование C_2H_6 (F_1'' , m/z 128).

В случае 2-метокси-1,4-нафтохинона (6) фрагментация протекает по трем направлениям.

Первое – выброс CH_3 группы (F_1 , m/z 173); второе – элиминирование групп атомов COH (F_1' , m/z 159) и третье – элиминирование молекулы формальдегида ($CH_2=O$) с образованием катион-радикала F_3 с m/z 158 (схема 3).

Фрагментация МИ 2-ацетил-1,4-нафтохинона (7) идет по двум направлениям: выброс CH_3 группы (F_1 , m/z 185) и элиминирование кетена ($CH_2=C=O$) с образованием катион-радикала 1,4-нафтохинона (F_2 , m/z 158). Далее МС имеются пики аналогично МС 1,4-нафтохинону (1): m/z : 130, 104, 102, 76, 50. Однако наряду с этими пиками имеются пики ионов F_1' с m/z 157, F_2'' с m/z 129, F_3'' , m/z 101 и F_7 , m/z 75.

В области низких массовых чисел имеется очень интенсивный пик с m/z 43 оксониевого иона ацетила ($CH_3-C\equiv O^+$) (F_1'' , таблица 2, схема 1).

В случае 2-метилтио-1,4-нафтохинона (8) в отличие от аналогов (1-7) при фрагментации МИ (8) происходит выброс атомов водорода (F_1'' , m/z 203), аналогично аналогам (6,7) потеря CH_3 (F_1 , m/z 189) и элиминирование молекулы CO (F_2 , m/z 176).

Введение сложнэфирной группы (CH_3-COO-) в молекулу 1,4-нафтохинона (1) вносит изменения в картину масс-спектра 2-ацетилокси-1,4-нафтохинона (9). Интенсивность молекулярного иона (M^+ 216). Падает до $I_{отн.} = 22\%$, соответственно стабильность к ИЭ тоже ($W_{ми} = 8\%$, таблицы 1, 2). Самый максимальный пик в МС относится к иону F_1'' с m/z 43 (таблицы 1, 2; схема 1) аналогично 2-ацетил-1,4-нафтохинону (7). Основные пики характеристических ионов F_1 (m/z 188), F_2 (m/z 174) и F_1' (m/z 173) наблюдаются при элиминировании CO, CH_2CO и CH_3CO из МИ (9).

Введение фенильной группы в молекулу нафтохинона не оказывает существенного влияния на характер фрагментации, однако картина МС (10) изменяется за счет различия интенсивностей основных пиков (M^+ 234, m/z : 206, 178, 104 и 76). В отличие от нафтохинона (1) наблюдаются пики ионов F_1' с m/z 233 ($[M-COH]^+$) и F_2' с m/z 176 ($[M-2CO-H_2]^+$) и пики ионов F_3 с m/z 104 – второй по интенсивности, а пик иона F_4 с m/z 76 – самый максимальный.

1,4-Нафтохинон (1). В масс-спектре нафтохинона (1) пик МИ самый максимальный (таблица 1). Стабильность МИ к ИЭ $W_{\text{МИ}}=27\%$ (таблица 2).

Главным направлением фрагментации является последовательное элиминирование двух молекул CO («хиноновый распад») с образованием стабильных катион-радикалов F_1 с m/z 130 и F_2 с m/z 102 (схема 1). Ион F_1

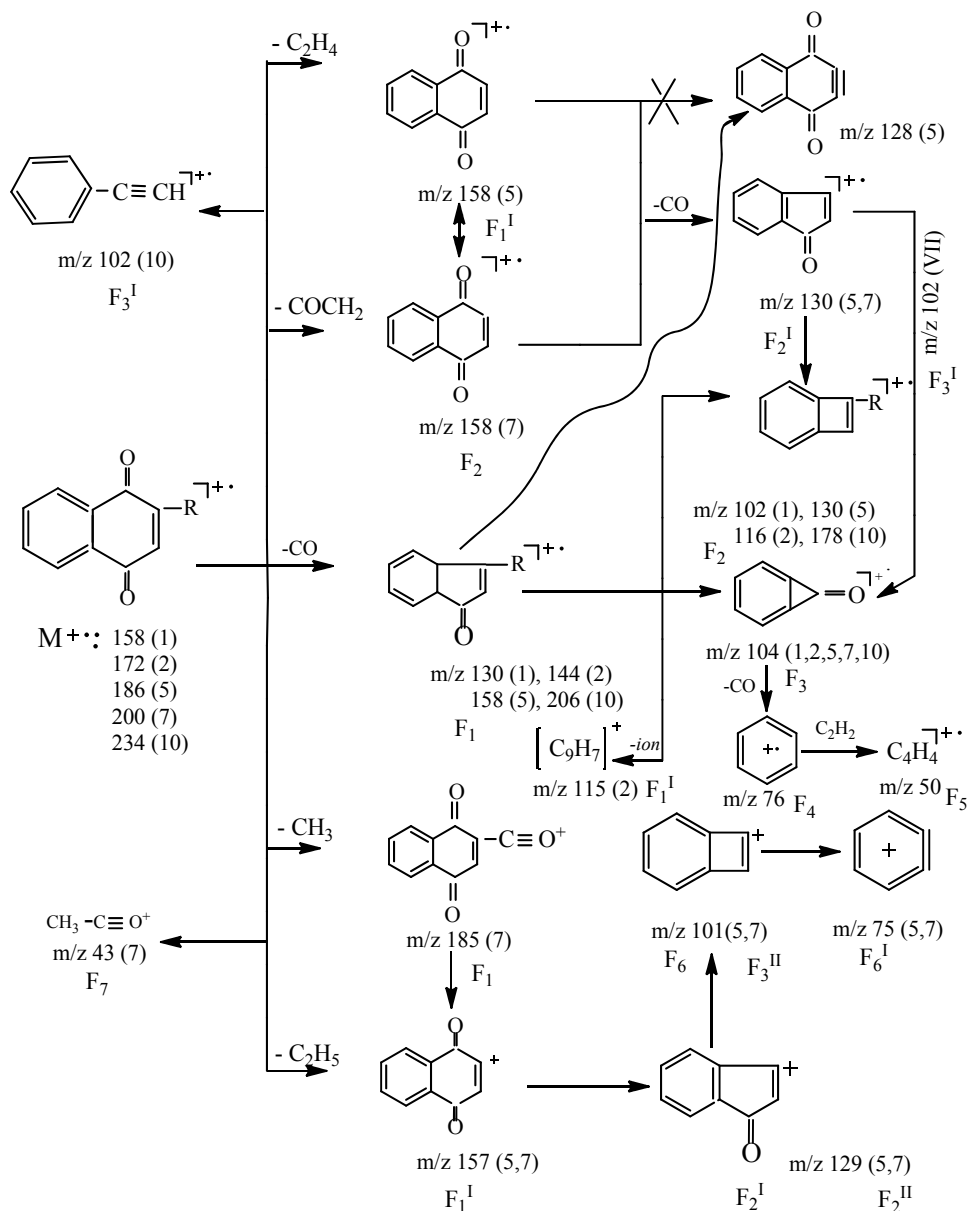


Схема 1 – Механизм фрагментации МИ некоторых 2-замещенных 1,4-нафтохинонов (1, 2, 5, 7, 10)

еще выбрасывает молекулу этина с образованием стабильного катион-радикала F_3 с m/z 104. При потери молекулы этина ион F_2 превращается в катион-радикал циклогексадиенина F_4 с m/z 76. В области низких массовых чисел в МС наблюдаются значительные пики ионов F_5 с m/z 50 и F_6 с m/z 28, соответствующие катион-радикалам циклобутенина или диацетилена и окиси углерода.

2-Метил-1,4-нафтохинон (2). Введение метильного радикала в положении 2 в молекулу 1 не оказывает влияние на характер фрагментации МИ (2) и их МС схожи (таблицы 1, 2). Основные реакции распада МИ, приводящие к интенсивным пикам, обусловлены последовательными выбросами: двух молекул CO («хиноновый распад») с образованием катион-радикалов F_1 (m/z 144), F_2 (m/z 116); молекулу CO и групп атомов CON (F_1 , m/z 144; F_1' , m/z 115); а также – CO (F_1 , m/z 144) и $CH_3C\equiv CH$ (F_3 , m/z 104) (схема 1).

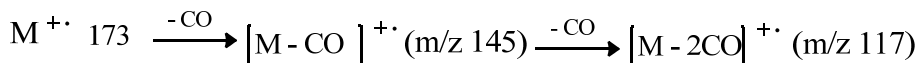
Следует отметить, что катион-радикал F_1 с m/z 144 на ряду с МИ (M^+ 172) вышеуказанных процессов распада является ключевым. Отличительной особенностью от 1,4-нафтохинона является появление интенсивного пика иона F_1' с m/z 115 за счет миграции атома Н метильной группы к кислороду карбонила и последующим элиминированием группы атомов CON из иона F_1 (m/z 144).

Следует отметить, что в МС (2) наблюдается еле заметный пик иона $[M-CH_3]^+$ с m/z 157 и небольшой пик $[M-CH_3-CO]^+$ с m/z 129.

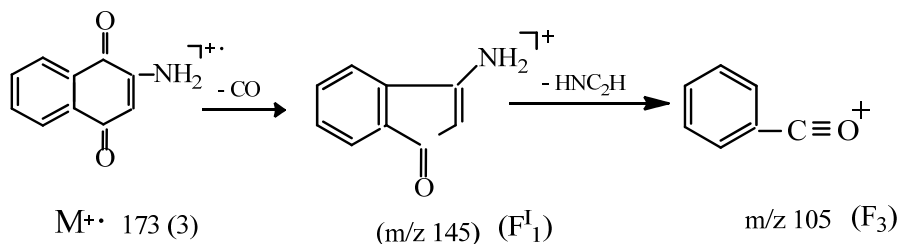
2-Амино-1,4-нафтохинон (3). Молекула (3) обладает очень стабильным МИ (M^+ 173) $W_{ми}=29\%$ (таблицы 1, 2). Два первичных акта фрагментации нафтохинона (3) связаны с параллельным элиминированием HNC и CO. Следует отметить, что выброс HNC идет с большой вероятностью с образованием интенсивного пика иона F_1 с m/z 146 (схема 2, таблица 2).

Введение аминогрупп в молекулу 1,4-нафтохинона (1) резко меняет картину МС и оказывает сильное влияние на характер фрагментации МИ (3).

Следует отметить, что наличие аминогруппы подавляет «хиноновый» путь распада, который протекает в незначительной степени (таблицы 1, 2).



Фрагментный ион F_1' (m/z 145) далее теряет частицу HNC_2H миграцией атома Н с образованием интенсивного иона бензоила F_3 с m/z 105 (схема 2).



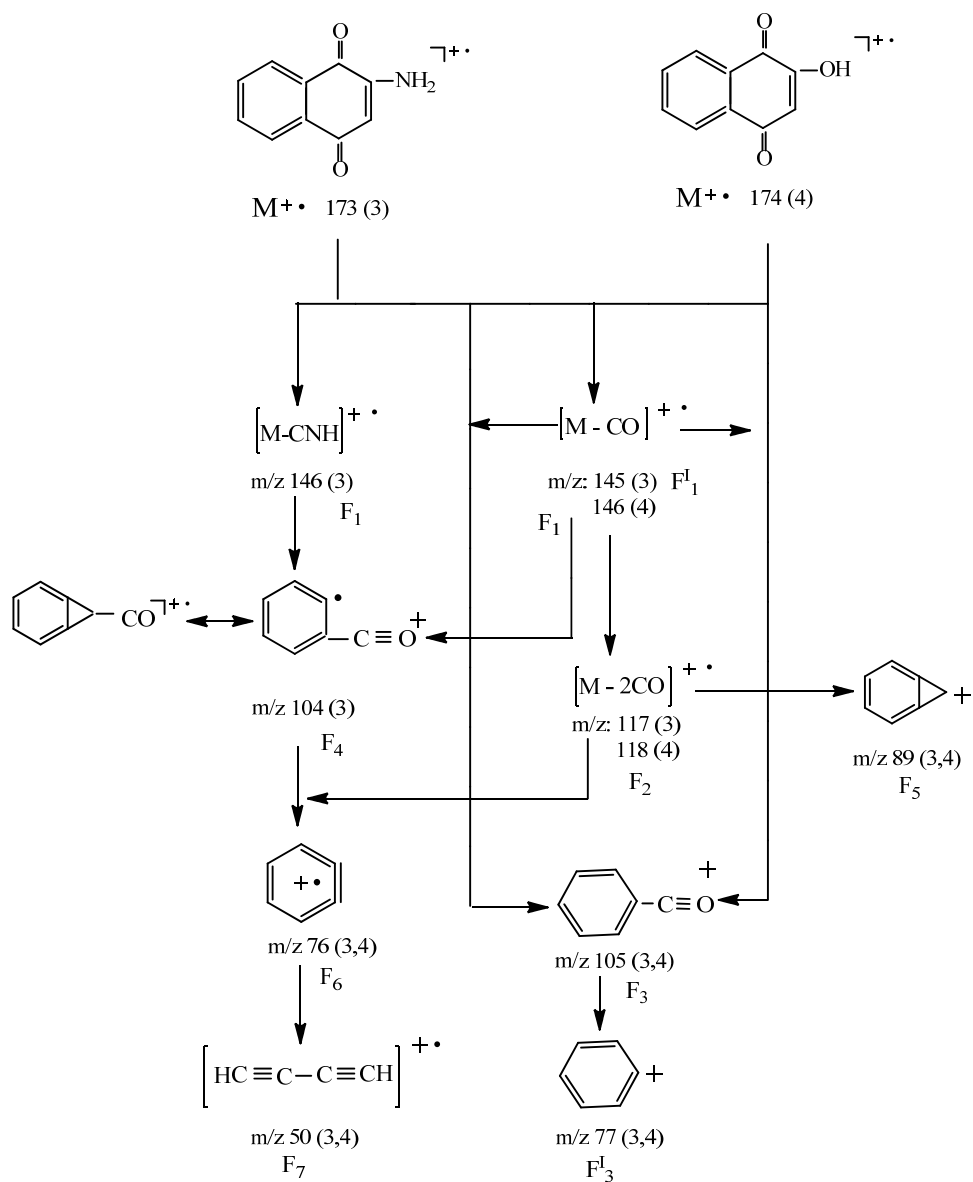


Схема 2 – Механизм фрагментации МИ 2-амино- и 2-гидрокси-1,4-нафтохинонов (3,4)

Катион-радикал F_1 с m/z 146 (схема 2) выбрасывает кетен ($O=C=CH_2$), приводящий к образованию иона F_4 с m/z 104. Вторичный катион-радикал F_2 с m/z 117 далее элиминирует одновременно частицы HCN и H_2CN с образованием F_5 (m/z 90) и F_5' (m/z 89). Дальнейший распад иона F_4 с m/z 104 обуславливает образование иона F_6 с m/z 76 со структурой циклогексадиенина. Значительный пик с m/z 68 принадлежит иону F_6' состава $[HNC_2HCO]^+$

($\text{HN}=\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{O}^+$). Распадаясь далее, ион F_6 (m/z 76) превращается в катион-радикал F_7 состава C_4H_2 с m/z 50.

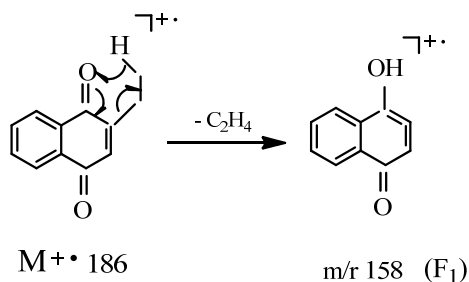
2-Гидрокси-1,4-нафтохинон (4). Замена $-\text{NH}_2$ на OH не оказывает на характер фрагментации и их МС очень схожи. Заметные пики с m/z 146 и m/z 118 отвечают ионам F_1 и F_2 (схема 2). При последовательном выбросе двух молекул CO из МИ (4) (обычный «хиноновый» распад).

Самый интенсивный пик в МС (4) с m/z 105 обусловлен катионом бензоила F_3 , образующимся в результате разрыва циклической системы иона F_1 (m/z 146) и последующим элиминированием частицы состава $\text{O}=\text{C}=\text{CH}-\text{OC}_2\text{H}_5$, а также (или) из $\text{M}^{\oplus\bullet}$ 174 при элиминировании частицы состава $-\text{OC}_2\text{H}_5\text{CO}$.

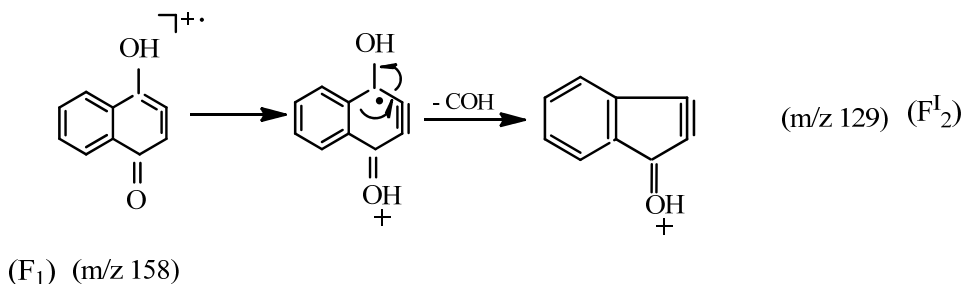
Дальнейшая фрагментация ионов и ион-радикалов протекает аналогично распаду 2-амино-1,4-нафтохинону (3) (таблицы 1,2; схема 2).

2-Этил-1,4-нафтохинон (5). Стабильный МИ (5) распадается по двум направлениям. Первое направление фрагментации МИ приводит к ионам F_1 (m/z 158) и F_2 (m/z 130) за счет последовательного элиминирования двух молекул CO («хиноновый распад»). Второе – связано с последовательным выбросом из МИ этильного радикала и молекулы CO (F_1' , m/z 157; F_2' , m/z 129, таблицы 1,2; схема 1).

Следует отметить, что образование иона F_1 с m/z 158 может происходить еще благодаря перегруппировки Макк-Лафферти через шестичленное переходное состояние по схеме:



В результате этого процесса элиминируется молекула этена из МИ (5). Далее этот катион-радикал F_1 (m/z 158), по-видимому, элиминирует группы атомов COH с образованием катиона F_2' с m/z 129 по схеме:



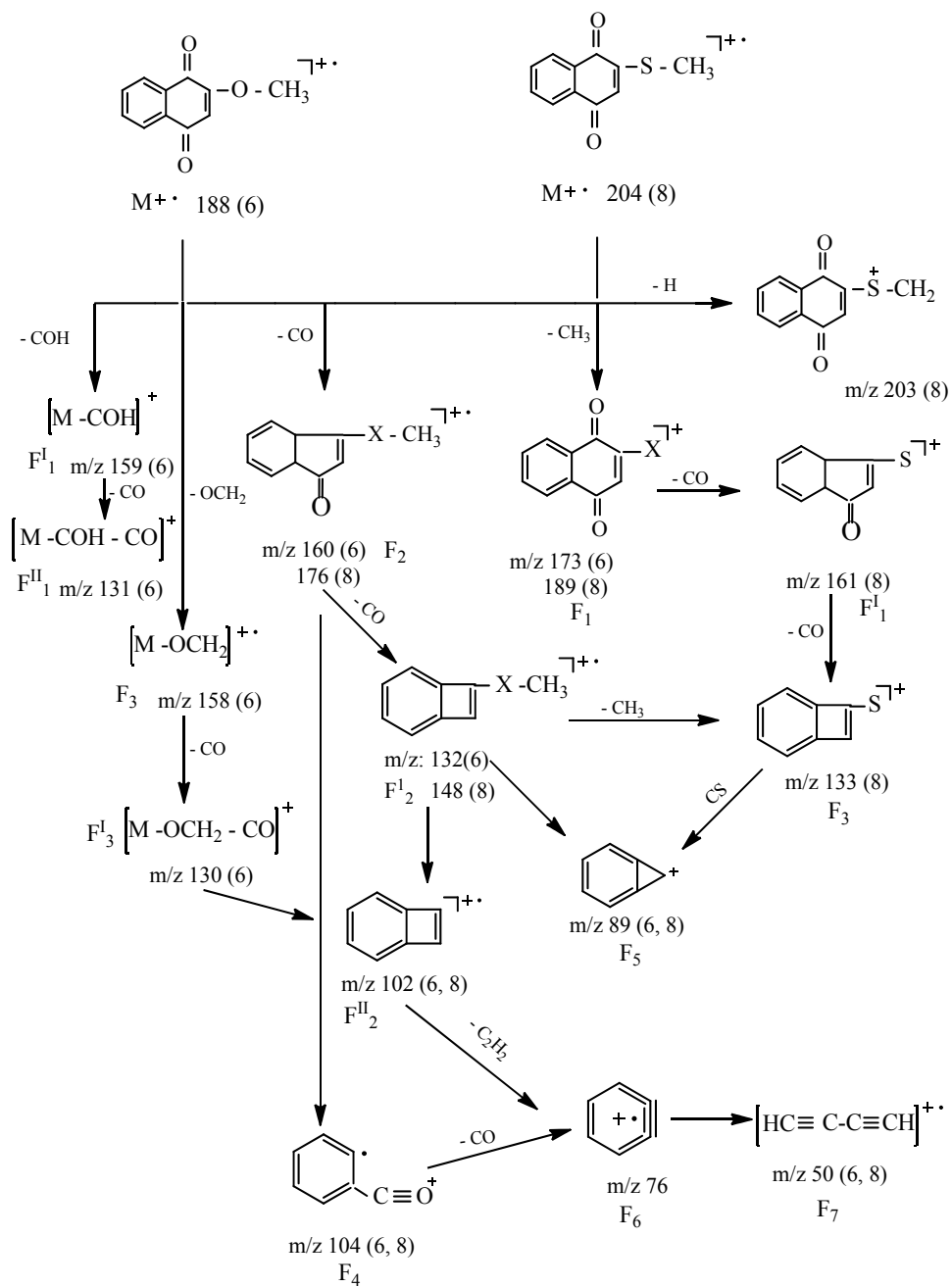


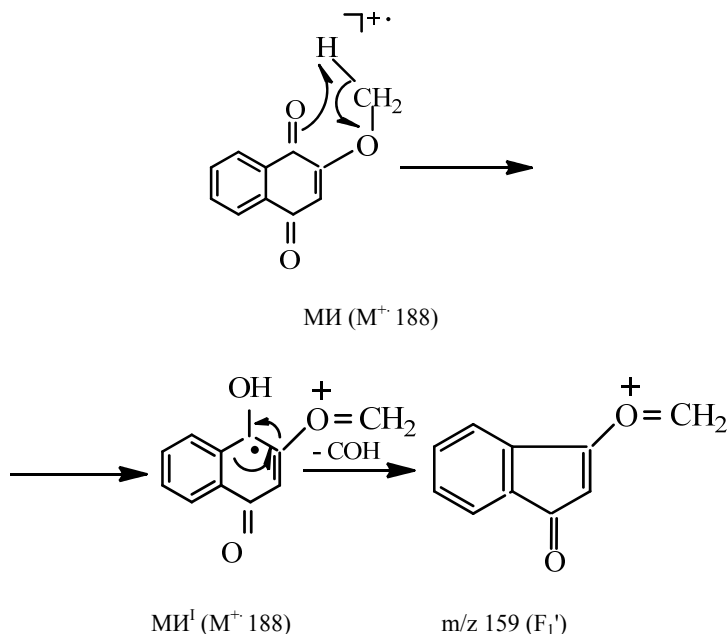
Схема 3 – Механизм фрагментации МИ 2-метокси- и 2-метилтио-1,4-нафтохинонов (6, 8)

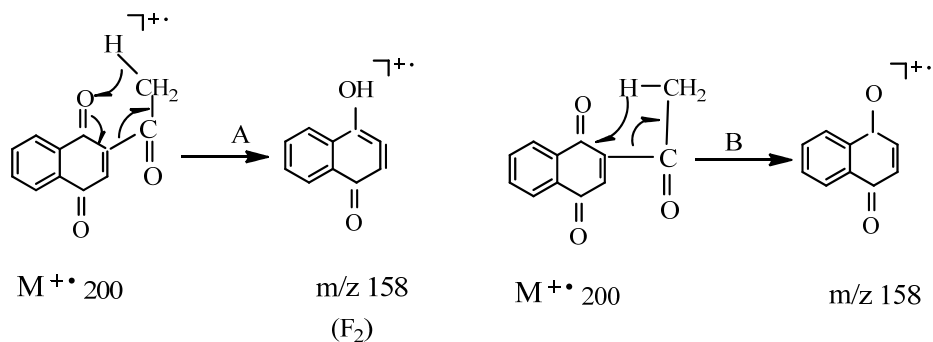
Значительный пик с m/z 128 в МС (5) отвечает, по-видимому, катион-радикалу F_1'' в результате выброса молекулы этина из катион-радикала F_1 (m/z 158). Далее в МС (5) наблюдаются интенсивные пики ионов F_3 (m/z 104), F_4 (m/z 76) и F_5 (m/z 50), аналогично 2-метил-1,4-нафтохинону (2).

2-Метокси-1,4-нафтохинон (6). Самый максимальный пик в МС (6) отвечает МИ (6) – M^+ 188, $I_{отн}=100\%$ (таблица 1). Принципиальным различием МС 1-метокси-1,4-нафтохинона (6) от остальных производных 1,4-нафтохинона (1-5) является почти отсутствие пиков ионов $[M-CO]^+$ с m/z 160 и $[M-2CO]^+$ с m/z 132, т.е. подавлен процесс распада МИ (6) по «хиноновому» сценарию [7].

Первым актом фрагментации является элиминирование метильного радикала из метокси группы МИ (6), приводящее к образованию фрагментного иона F_1 с m/z 173 (таблицы 1, 2; схема 3). Остальные интенсивные пики в области высоких массовых чисел МС 1-метокси-1,4-нафтохинона (6) отвечают фрагментным ионам, образующимся в результате выброса радикалов групп атомов COH при раскрытии хиноновой части молекулы с участием протона H метокси группы с образованием катиона F_1' с m/z 159 и потери формальдегида (CH_2O) с образованием катион-радикала F_3 с m/z 158.

В случае F_1' , вероятно, это объясняется возможностью изомеризации МИ при миграции H с образованием структуры MI' , из которой далее при раскрытии кольца хиноновой части молекулы происходит выброс групп атомов COH , с последующим замыканием кольца с образованием оксониевого иона F_1' с m/z 159 по схеме:





В случае В происходит образование катион-радикала 1,4-нафтохинона (1). Далее катион-радикал $F_2(m/z158)$ аналогично МИ (1) 1,4-нафтохинону (1) в результате фрагментации дает характеристические ионы $[F_2-CO]^+$ с $m/z 130$ (F_2'), $[F_2-CO-CO]^+$ с $m/z 102$ (F_3''), F_3' с $m/z 104$, F_4 ($m/z 76$) и $F_5(m/z 50)$ (схема 1). Катион F_2' с $m/z 129$ далее элиминирует молекулу CO (F_5 , $m/z 101$), а затем молекулу этена (F_7 , $m/z 75$). В МС области низких массовых чисел имеется второй по интенсивности пик с $m/z 43$, который отвечает стабильному оксониевому иону F_1'' ($CH_3-C\equiv O^+$).

Следует отметить, что МС (7) имеются незначительные пики ионов $[M-CO]^{\oplus\ominus}$ с $m/z 172$ и $[M-CO-CO]^+$ с $m/z 144$ (таблица 1).

2-Метилтио-1,4-нафтохинон (8). Замена метокси ($-OCH_3$) в молекуле 2-метокси-1,4-нафтохинона (6) на метилтио- ($-SCH_3$) резко меняет картину МС. Самый интенсивный пик МИ (8) в результате ИЭ распадается по трем направлениям: выброс атома Н (F_1 , $m/z 203$); потери CH_3 (F_1' , $m/z 189$) и элиминирования молекулы CO (F_2 , $m/z 176$). В области средних массовых чисел (МЧ) в диапазоне $m/z 136\div 171$ в МС (8) имеются заметные пики с m/z : 171, 161, 160, 159, 148, 147, 143 (таблица 1). Они относятся к фрагментным ионам, которые образуются из F_1 ($m/z 203$), F_1' ($m/z 189$), F_2 ($m/z 176$) и из МИ (8) за счет реакции распада. Интенсивный ион F_3 с $m/z 133$ возникает за счет последовательного элиминирования двух молекул CO из иона F_1' ($m/z 189$). Далее этот характеристический ион F_3 выбрасывает молекулу CS с образованием катиона F_5 с $m/z 89$ (схема 3).

В диапазоне МЧ $m/z 105\div 129$ имеются пики заметной интенсивности с $m/z 129$, 115, 105. Далее в МС (8) имеется интенсивный пик катион-радикала F_4 с $m/z 104$, образование которого происходит за счет потери группы атомов состава $HC\equiv C-SCH_3$ (метилтиоэтин) из катион-радикала F_2 ($m/z 176$). В области низких МЧ (МС) имеются интенсивные пики F_6 с $m/z 76$ и F_7 с $m/z 50$ (таблицы 1, 2; схема 3).

2-Ацетилокси-1,4-нафтохинон (9). Замена водорода гидроксильной группы молекулы 2-метокси-1,4-нафтохинона (6) на ацетил(CH_3-CO-), резко меняет характер фрагментации МИ. Интенсивность и стабильность ($W_{МИ}$) МИ 2-ацетилокси-1,4-нафтохинона (9) намного ниже, чем вышерассмотренные производные 1,4-нафтохинонов (1-8) (таблицы 1,2). Самый макси-

мальный пик в МС (9) отвечает устойчивому иону оксония $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{O}^+$ с m/z 43 за счет выброса n -электронов кислорода (таблицы 1,2; схема 4, F_1^{II}). Реакция распада МИ 2-ацетилокси-1,4-нафтохинона (9) в начальном этапе фрагментации приводит к ионам F_1 (m/z 188), F_2 (m/z 174) и F_1' (m/z 173).

Первый катион-радикал F_1 с m/z 188 обусловлен выбросом молекулы CO , сопровождающимся образованием катион-радикала со структурой МИ 2-метокси-1,4-нафтохинона (6) за счет перегруппировочных процессов.

Второй катион-радикал F_2 с m/z 174 образуется в результате элиминирования молекулы кетена ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$) по механизму перегруппировочного процесса через четырехчленное переходное состояние со структурой 2-гидрокси-1,4-нафтохинона (4) [7].

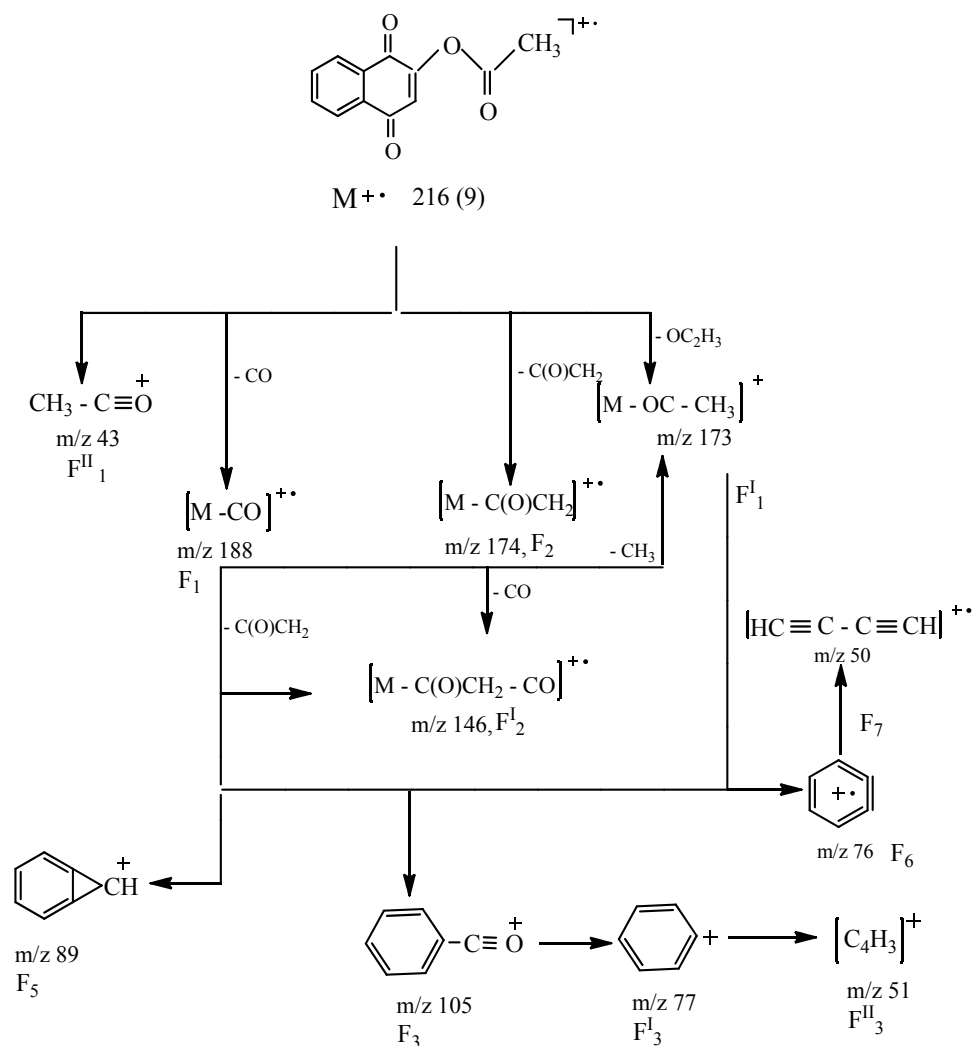


Схема 4 – Механизм фрагментации МИ 2-ацетокси-1,4- нафтохинона (9)

Ион F_1' с m/z 173 возникает за счет отщепления ацетила (CH_3-CO) из МИ, а также или из катион-радикала F_1 (m/z 188) при выбросе метильного радикала.

Далее в МС (9) имеются пики серии ионов (m/z : 146, 118, 105, 89, 77, 76, 50), аналогично 2-гидрокси-1,4-нафтохинону (4), а также пики серии ионов с m/z : 158, 102, 89, 76, 75, 69, 63, 50, аналогично 2-метокси-1,4-нафтохинону (6).

2-Фенил-1,4-нафтохинон (10). Введение электроноакцепторного фенильного радикала в молекулу 1,4-нафтохинона (1) не оказывает существенного влияния на характер фрагментации, однако картина МС (10) изменяется за счет различия интенсивностей основных характеристических ионов и в том числе МИ ($M^{\square}234$) (таблицы 1, 2).

Обладая электроноакцепторным свойством, фенил не обеспечивает высокой стабилизации положительного заряда МИ 10, что приводит к снижению интенсивности пика МИ в МС (таблица 1) и стабильность МИ к ионизации электронами (ИЭ) падает до $W_{МИ}=7\%$ (таблица 2). Самый максимальный пик отвечает катион-радикалу F_4 с m/z 76 ($I_{отн}=100\%$, таблица 1). Вторым по интенсивности пик в МС (10) обусловлен фрагментным ионом F_3 с m/z 104 (таблицы 1, 2). Далее в МС наблюдается интенсивный пик фрагментного иона F_5 с m/z 50.

Молекулярный ион (M^+234) в начальном этапе реакции распада фрагментируется аналогично 1,4-нафтохинону (1), т.е. последовательно элиминирует две молекулы CO с образованием характеристических катион-радикалов F_1 с m/z 206 и F_2 с m/z 178 (таблицы 1, 2; схема 1).

Наряду с интенсивными пиками вышеназванных катион-радикалов МИ ($M^{\square}234$), F_1 (m/z 206) и F_2 (m/z 178) в МС наблюдается небольшие пики с m/z : 233, 205 и 176, очевидно, относится к ионам: $[M-H]^+$, $[M-H-CO]^+$ и $[M-2CO-H_2]^+$ соответственно.

Таким образом, при изучении масс-спектров девяти 2-замещенных производных (2-10) установлены следующие особенности фрагментации:

– введение $-OC(O)CH_3$ (9), $-C_6H_5$ (10) приводит к дестабилизации МИ и уменьшает интенсивность пиков МИ (9, $M^{\square}216$; 10, M^+234), а также облегчает разрыв $O-C$ связи с образованием оксониевого иона $CH_3-C\equiv O^+$ (9, F_1'' , m/z 43);

– наличие в положении 2 $-OCH_3$, $-NH_2$ (3) и $-C(O)CH_3$ (7) группы подавляет «бензохиноновый распад», т.е. последовательное элиминирование двух молекул CO из МИ.

– в МС 2-амино-, 2-гидрокси и 2-ацетилоксинафтохинонов (3,4,9) наблюдаются интенсивные пики оксониевого иона бензоила ($C_6H_5C\equiv O^+$, m/z 105), а в случае 2-гидрокси-1,4-нафтохинона (4) пик этого иона F_3 самый максимальный в МС.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Предпатент 18528 РК. Ионит на основе глицидилового производного хинона и полиамина / Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Бегенова Б.Е.; опубл. 15.06.07. Бюл. 6.
- [2] Инновационный патент 24540 РК. Ионит на основе глицидилового производного 1,4-нафтохинона и полиамина / Ергожин Е.Е., Бегенова Б.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В.; опубл. 15.09.11. Бюл. 9.
- [3] Ергожин Е.Е., Бегенова Б.Е., Остафейчук Н.В., Гайдай А.В. Глицидовые производные для синтеза ионитов // Химический журнал Казахстана. – 2015. – № 2. – С. 36-41.
- [4] Ергожин Е.Е., Жумагалиев С.Ж., Мухитдинова Б.А., Хакимболатова К.Х., Тасмагамбет А.Т. Масс-спектрометрическое исследование некоторых 2-замещенных 1,4-бензохинонов // Химический журнал Казахстана. – 2018. – № 4. – С. 30-41.
- [5] Mass-spectral Library NIST. – 2002.
- [6] Lee M.L., Vassilaros D.L., White C.M., Novotny M. Retention Indices for Programmed-Temperature Capillary-Column Gas Chromatography of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons // Anal. Chem. – 1979. – 51(6). – P.768-773.
- [7] Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: Техносфера, 2015. – 704 с.

REFERENCES

- [1] Predpatent 18528 RK. Ionit na osnove glicidilovogo proizvodnogo hinona i poliamina / Ergozhin E.E., Muhitdinova B.A., Begenova B.E.; opubl. 15.06.07. Bjul. 6.
- [2] Innovacionnyj patent 24540 RK. Ionit na osnove glicidilovogo proizvodnogo 1,4-naftohinona i poliamina / Ergozhin E.E., Begenova B.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V.; opubl. 15.09.11. Bjul. 9.
- [3] Ergozhin E.E., Begenova B.E., Ostafejchuk N.V., Gajdaj A.V. Glicidovye proizvodnye dlja sinteza ionitov // Himicheskij zhurnal Kazahstana. 2015. N 2. P. 36-41.
- [4] Ergozhin E.E., Zhumagaliev S.Zh., Muhitdinova B.A., Hakimbolatova K.H., Tasmagambet A.T. Mass-spektrometricheskoe issledovanie nekotoryh 2-zameshennyh 1,4-benzohinonov // Himicheskij zhurnal Kazahstana. 2018. N 4. P. 30-41.
- [5] Mass-spectral Library NIST. 2002.
- [6] Lee M.L., Vassilaros D.L., White C.M., Novotny M. Retention Indices for Programmed-Temperature Capillary-Column Gas Chromatography of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons // Anal. Chem. 1979. 51(6). P. 768-773.
- [7] Lebedev A.T. Mass-spektrometrija v organicheskoj himii. M.: Tehnosfera, 2015. 704 p.

Резюме

*Е. Е. Ергожин, С. Ж. Жумагалиев, Б. А. Мухитдинова,
Д. К. Төлемісова, К. К. Кәкімболатова*

КЕЙБІР 1,4-НАФТОХИНОНДАРДЫҢ 2-ОРЫН ОРЫНБАСҚАН БАСҚАН
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУІ КЕЙБІР 2-ОРЫНБАСҚАН
1,4- НАФТОХИНОНДАРДЫҢ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУІ

1,4-нафтохинонның 2-орнын басқан кейбір туындыларының масс-спектрлері қарастырылып, олардың сараптамасы келтірілген. Олардың масс-спектрлері талқыланып, фрагментация ерекшеліктері көрсетілген. Масс-спектрметриялық жағдайда олардың молекулалық иондарының тұрақтылығы жоғары болатыны анықталған.

Ацетилокси- және фенил-орынбасушы топтарды 1,4-нафтохинон құрылымына енгізілгенде молекулалық ионның тұрақтылығы азаятыны байқалған.

Түйін сөздер: масс-спектр, фрагментация, молекулалық ион, оксониды ион, нафтохинондар.

Summary

*E. E. Ergozhin, S. Zh. Zhumagaliev, B. A. Mukhitdinova,
D. K. Tolemisova, K. Kh. Khakimbatova*

MASS-SPECTROMETRIC INVESTIGATION OF SOME 2-SUBSTITUTED 1,4-NAPHTHOQUINONES

The mass spectra of nine derivatives of 2-substituted 1,4-naphthoquinones are considered and their comparative analysis is carried out. The characteristics of the reaction of the fragmentation of their molecular ions under conditions of ionization by electrons are characterized and shown. It was revealed that under the conditions of mass spectrometry, the stability of the molecular ion of methyl, amino, ethyl, methoxy, acetyl, and methylthio-substituted 1,4-naphthoquinones (2-8) remains high, as in 1,4-naphthoquinone (1). It is established that the nature of the substituent affects the nature of fragmentation. It was shown that the introduction of acetyloxy- (in case 9) and phenyl (in case 10) into the structure of 1,4-naphthoquinone leads to destabilization of the molecular ion.

Key words: mass spectrum, fragmentation, molecular ion, oxonium ion, naphthoquinones.

К. А. КАДИРБЕКОВ, А. У. АЙТУРЕЕВ, Г. АБДИЮСУПОВ, М. М. МОЛДАБАЕВ

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, Алматы, Республика Казахстан

ИЗУЧЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЭТБЭ И ИБТБЭ НА АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БЕНЗИНОВ

Аннотация. Исследовано влияние композиционных добавок серии БИЭ, ИЭ, ЭЭ и ИБТБЭ-К на изменение октанового числа товарного бензина. Показано, что бензин, содержащий 5 и 10% композиции с ЭТБЭ и ИБТБЭ, по детонационной стойкости и другим физико-химическим характеристикам полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к автомобильным бензинам более высоких марок.

Ключевые слова: присадки, ЭТБЭ, ИБТБЭ, биоэтанол, октановое число, бензин.

Введение. Повышение экологических требований к выбросам автомобильных двигателей и ужесточение условий эксплуатации современных двигателей внутреннего сгорания (ДВС) требуют использования разнообразных присадок к моторному топливу. В последние годы за рубежом на рынок выпущен огромный ассортимент антидетонационных, цетанповышающих, противоизносных, моющих, антиагарных присадок, а также депрессоров, диспергаторов и т.д. Присадки являются неперенным элементом высокой технической культуры производства и применения топлив. Их мировой ассортимент включает более 40 типов, различающихся по назначению, и десятки тысяч товарных марок [1, 2]. Присадки используют в двух основных случаях:

1. При изготовлении топлива - для получения продукта, удовлетворяющего требованиям стандартов;
2. При использовании стандартного топлива - для улучшения его эксплуатационных, экологических и эргономических характеристик.

Широкое распространение присадок связано с проблемой загрязнения окружающей среды выхлопными газами автомобилей. Для снижения токсичности выбросов автомобильных транспортов проводится работа по усовершенствованию конструкции двигателей, применение новых видов топлив и др. Кроме высокой функциональной эффективности, присадки должны удовлетворять требованиям, определяющим возможность их введения в бензин в условиях эксплуатации. Присадка не должна ухудшать физико-химические и эксплуатационные свойства бензина, быть полностью совместимой с другими присадками. Добавки на основе ароматических аминов являются хорошими октаноповышающими компонентами автомобильных бензинов. Однако, из-за склонности к образованию смол, органических осадков и отложений в системе подачи топлива, они могут быть введены в состав бензина в ограниченном количестве. В качестве

октаноповышающих компонентов автомобильных бензинов широко используются оксигенаты - кислородсодержащие соединения, например, низкомолекулярные спирты, простые эфиры и их смеси [2]. Оксигенаты стали обязательными компонентами автомобильных бензинов с конца XX-го века. Наиболее эффективные кислородсодержащие добавки в «реформулированные» бензины - простые эфиры, содержащие 5-6 атомов углерода, например метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ), метил-трет-амиловый эфир (МТАЭ) и диизопропиловый эфир (ДИПЭ) (таблица 1) [3-8]. Это связано с рядом причин: высокое октановое число (дорожное ОЧ 102 - 110), хорошая растворимость в бензине и низкая в воде (1-4 масс.%), умеренные значения температуры кипения и упругости паров, а также уменьшение токсичности выхлопных газов автомобилей.

Таблица 1 – Свойства оксигенатов- простых эфиров C₅-C₆

Показатель	МТБЭ	ЭТБЭ	МТАЭ	ДИПЭ
Моторное октановое число	110	109	102	105
Плотность при 20°C, кг/м ³	746	746	775	750
Содержание кислорода, % масс.	18,2	15,7	15,7	15,7
Температура кипения, °C	55	73	86	69
Упругость паров, кПа	56	28	21	35

В настоящее время многие нефтеперерабатывающие фирмы выпускают в качестве высокооктановых добавок (или оксигенатов), в основном, метил-трет-бутиловый (МТБЭ) и метил-трет-амиловый эфиры (МТАЭ) [2-4]. В Казахстане таких внедренных отечественных технологий не существует кроме производства МТБЭ в ТОО «Нефтехимия» (Павлодар), даже использование таких оксигенатов пока не нашло должного применения, поэтому разработка и внедрение технологий производства простых алкил-трет-алкиловых эфиров (АТАЭ) является приоритетным направлением.

Анализ имеющихся литературных данных по синтезу АТАЭ показывает, что они затрагивают в основном закономерности и технологические особенности получения МТБЭ в жидкой фазе [2, 9-11]. Однако его производство усложняется тем, что в качестве одного из реагентов используется метанол, являющийся сильным ядом. Сведения о технических решениях для более тяжелых представителей ряда АТАЭ весьма ограничены и противоречивы. Кроме того, получение чистых образцов известных АТАЭ сопровождается образованием побочных продуктов, в основном димеров и тримеров изоолефинов в присутствии протодонорных катализаторов, а также образованием азетропных смесей спирт – эфир – олефин. Кроме того известно, что стоимость выделения МТБЭ из реакционной смеси составляет 50-90% от стоимости моторных топлив на его основе. В этой связи, в течение ряда лет, в Институте химических наук им. А.Б.Бектурова, проводятся

системные исследования по синтезу высокооктановых присадок: изучаются условия синтеза и выделение ряда перспективных третичных эфиров с числом атомов углерода в молекуле 6-8 - этил-трет-бутилового (ЭТБЭ) и изобутил-трет-бутилового (ИБТБЭ), создаются на их основе октаноповышающие композиции, а также разрабатываются новые гетерогенные катализаторы для синтеза АТАЭ с высокими выходами и малыми количествами побочных продуктов [12].

Выбор объектов обусловлен следующими факторами, благоприятствующими использованию АТАЭ в качестве компонентов бензинов: высокими величинами октанового числа >100 , низкой токсичностью эфиров и отсутствием эффекта выслаивания воды; числом атомов углерода в молекуле 6-8, так как нормальные температуры кипения этих эфиров находятся в интервале 90-150⁰С, благоприятном для работы бензиновых двигателей внутреннего сгорания; доступностью относительно дешевого сырья спиртов С₂-С₅ и изоолефинов С₄-С₅. Следует отметить, что в синтезах эфиров можно использовать промышленную изобутан-изобутиленовую фракцию нефтепереработки, а также дешевый биоэтанол отечественного производства. Утилизация побочных продуктов НПЗ и сельского хозяйства позволит увеличить экономический эффект производства спиртов и олефинов и, одновременно с этим, в будущем, увеличить объем производства АТБЭ.

ЭКПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение октанового числа проводилось по моторному и исследовательскому методам по стандартной методике на октанометре УИТ-85. В качестве кислородсодержащих компонентов композиционных добавок к бензинам использовали: технический ректифицированный этанол (ГОСТ 18300-87), и промышленный изобутанол, синтезированные в лаборатории ЭТБЭ и ИБТБЭ.

Спирты (этанол и изобутанол) ректифицировали и затем кипятили с обратным холодильником над металлическим кальцием в течение 3-4 ч для удаления воды. Затем подвергали перегонке и направляли на синтез. Хранение осуществляли над прокаленными синтетическими цеолитами. Чистота используемого в синтезе спирта составляет не менее 99,7-99,8%.

Изобутилен получили дегидратацией изобутилового спирта. Для этой цели специально собрана установка для дегидратации спиртов. Процесс дегидратации изобутилового спирта проводили в интервале температур 360-380⁰С в присутствии катализатора, в качестве которого использовался оксид алюминия.

Для создания композиций октаноповышающих добавок в лабораторных условиях наработаны определенные количества ЭТБЭ и ИБТБЭ. В качестве базового бензина использовали товарные бензины марки А-92 с ОЧ = 83,6 (по ММ) и ОЧ= 92,6 (по ИМ) из ТОО «ПКОП» (г.Шымкент).

Анализ исходных компонентов и композиций на их основе выполняли методом ГЖХ на хроматографе фирмы Хьюлед-Паккард на капиллярной колонке ДВ-1 длиной 100 м, а также на хроматографе «Хром-5» (с программной приставкой «Экохром») с набивной колонкой с неподвижной фазой 15% Карбоваксом -1500.

В качестве базового бензина использовали товарный бензин марки А-92 с ОЧ = 83,6 (по ММ) и ОЧ = 92,6 (по ИМ) из ТОО «ПКОП» (г.Шымкент).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами созданы новые октаноповышающие композиционные добавки серии БИЭ, ЭЭ, ИЭ и ИБТБЭ-К (таблица 2).

Таблица 2 – Октаноповышающие композиционные добавки

Композиционная добавка	Этанол	ЭТБЭ	Изобутанол	ИБТБЭ
БИЭ	+	-	+	
ИЭ	+		+	+
ЭЭ	+	+	-	-
ИБТБЭ-1	-	-	+	+

На рисунках 1 и 2 приведены антидетанационные свойства бензина АИ-92 в присутствии композиционной добавки - БИЭ, приготовленной на основе изобутанола и этанола. Как видно, она способствует повышению октанового числа бензина АИ-92. Исследуемые октанповышающие композиции добавляли в базовый бензин АИ-92 с ОЧ = 83,6 (по ММ) и ОЧ = 92,6 (по ИМ) в количестве 5-10 масс. %. Прирост ОЧ зависит как от количества добавок, так и от соотношения в ней компонентов. Причем с увеличением доли этанола ОЧ растет пропорционально. Большую эффективность проявляют композиции, в которых доля этанола выше доли изобутанола и других компонентов (рисунки 1 и 2).

Следует отметить, что при добавлении изобутил-трет-бутилового эфира в количестве 1% в бензин АИ-92, прирост ОЧ бензина составляет 7-8 пунктов.

Октановое число базового бензина АИ-92 увеличивается еще больше при добавлении композиции серии ИЭ, где дополнительными компонентами (кроме этанола и изобутанола) являются ИБТБЭ и некоторые сопутствующие продукты его синтеза. На рисунке 3 приведены результаты изменения ОЧ базового бензина АИ-92 при добавлении данных добавок.

Как видно из рисунка 3 (диаграмма), прирост ОЧ составляет больше 20 пунктов.

ИБТБЭ существенно повышает фазовую стабильность антидетанационной композиции на основе этанола. При концентрации ИБТБЭ даже не

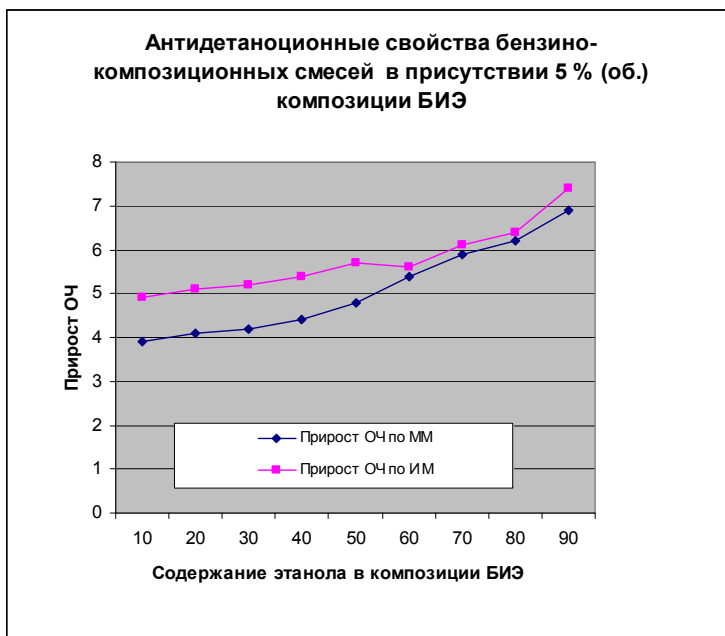


Рисунок 1 – Антидетанационные свойства бензино-композиционных смесей в присутствии 5 об. % композиции БИЭ

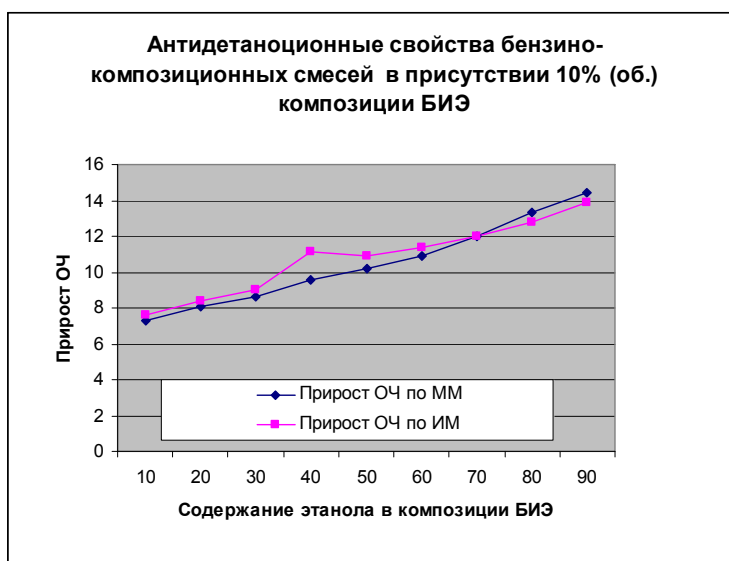


Рисунок 2 – Антидетанационные свойства бензино-композиционных смесей в присутствии 10 об. % композиции БИЭ

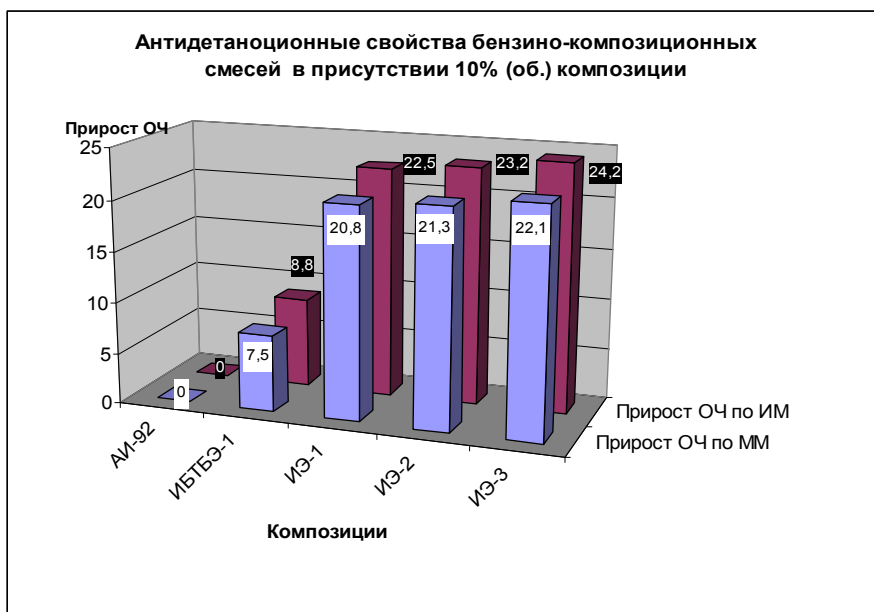


Рисунок 3 – Антидетанационные свойства бензино-композиционных смесей в присутствии 10 об.% композиции ИЭ

более 1% (об.) становится возможным увеличение концентрации наиболее доступного компонента – этанола и снижение концентрации изобутанола. Дальнейшее снижение концентрации изобутанола в композиции проводили исключительно за счет увеличения концентрации ИБТБЭ.

На рисунках 4 и 5 приведены антидетанационные свойства бензина Аи-92 в присутствии композиционной добавки - ИЭ-5 и ИЭ-7, где концентрация ИБТБ доведены до 6%.

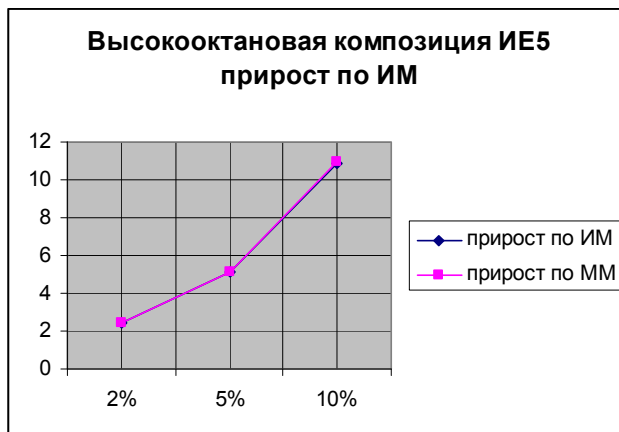


Рисунок 4 – Антидетанационные свойства бензино-композиционных смесей в присутствии 2, 5 и 10 об.% композиции ИЭ-5

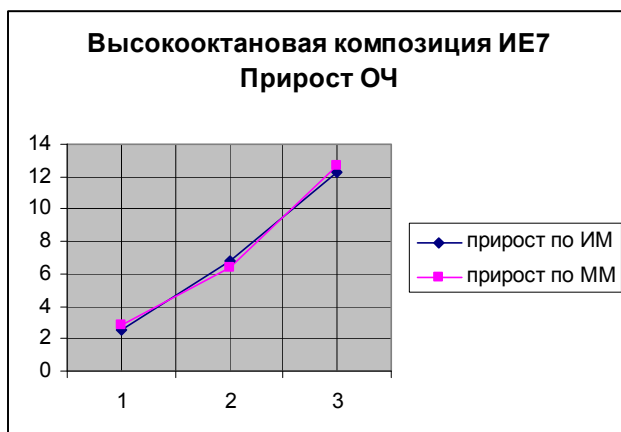


Рисунок 5 – Антидетаноционные свойства бензино-композиционных смесей в присутствии 2, 5 и 10об.% композиции ИЭ-7

Как видно из рисунков, увеличение количества ИБТБЭ в композиции от 2 до 10% приводит к росту ОЧ бензина АИ-92 от 2,8 до 12,7 пунктов. В таблице 3 приведены антидетаноционные свойства бензина АИ-92 в присутствии композиционной добавки - ЭЭ-9, в составе которой ИБТБ заменена на ЭТБЭ.

Таблица 3 – Антидетаноционные свойства бензино-композиционных смесей в присутствии различных количеств (об.%) композиции ЭЭ-9

Добавка, об.%	ОЧ по ИМ	Прирост по ИМ	ОЧ по ММ	Прирост по ММ
2	96,0	3,2	86,0	2,3
5	99,6	6,8	89,6	5,9
10	105,7	13,1	96	12,3

Прирост ОЧ бензина АИ-92 по ММ и ИМ присутствию ЭТБЭ не превышает показателей композиции с ИБТБЭ. Приготовленные октанповышающие композиций серии ИЭ испытаны на октанометре УИП-85 в ТОО «ПКОП» с использованием модельной смеси и стабильного катализатора. Результаты определения октанового числа модельной смеси, состоящей из 70% изооктана и 30% н-гептана моторным методом, приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты определения октанового числа моторным методом

№	Состав исследуемой пробы, масс.%	Октановое число
1	70 Изооктан + 30 н-Гептан	70
2	70 Изооктан + 30 н-Гептан + 10ИЭ-7	77,3
3	70 Изооктан + 30 н-Гептан + 10 ЭЭ-9	77,2

Из таблицы 4 видно, что прирост октанового числа при добавлении октанповышающих добавок серии ЭЭ и ИЭ составляет более 7 пунктов. Результаты другого анализа, полученные на октаномере УИТ-85 исследовательским методом, при добавлении 3%-10% композиции ЭЭ-9 и ИЭ-7 к стабильному катализату с октановым числом по исследовательскому методу равным 89,0 представлены в таблице 5.

Таблица 5 – ОЧ при добавлении 3%-10% присадок к стабильному катализату

№	Наименование	О.Ч.И.М.	
		3%	10%
1	Стабильный катализат	89,0	–
2	Стабильный катализат+проба ЭЭ-9	89,9	91,7
3	Стабильный катализат+проба ИЭ-7	90,0	94,5

Заключение. В процессе исследования выявлено, что наибольший прирост октанового числа (7,3) получен при добавлении 10% присадки ИЭ-7.

При добавлении композиции ЭЭ-9 и ИЭ-7 в количестве 3масс.% к стабильному катализату октановое число составляет 90. Увеличение концентрации композиции ЭЭ-9 с 3 до 10 масс.% к стабильному катализату приводит к росту октанового числа до 91,78. Введение 10% композиции ИЭ-7 привело к росту октанового числа до 94,5.

Таким образом, полученные данные показывают удовлетворительную приемистость исследуемых базовых бензинов к компонентам созданных композиционных добавок. Используя композиционные добавки, можно производить бензин, отвечающий требованиям нормативных документов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Красных Е.Л. Особенности синтеза некоторых алкил-*трет*-алкиловых эфиров и их термодинамические свойства / Е. Л. Красных, С. В. Леванова, С. Я. Карасева, И. Н. Киргизова, Р. М. Варущенко, А. И. Дружинина, Л. Л. Пашенко // Нефтехимия. – 2005. – № 2. – С. 111-114.
- [2] Голованов А.А. Этерификация *трет*-бутанола спиртами C₂-C₅ в присутствии сульфокатионитов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Тольяти, 2010. – 23 с.
- [3] Yadav G.D. Etherification of tert-Amyl Alcohol with Methanol over Ion-Exchange Resin / G. D. Yadav, A. V. Joshi // Organic Process Research & Development. – 2001. – N 4. – P. 408-414.
- [4] Коваль Л.М. Каталитическая активность полимерных и цеолитсодержащего катализаторов в процессе получения метил-трет.-бутилового эфира / Коваль Л. М., Бажина А. М., Сафронова С. С., Перевезенцев С. А., Косухин В. В., Ерофеев В. И., Рябов Ю. В. // ЖПХ. – 2001. – Вып. 1. – С. 69-71.
- [5] Ozbau N. Thermodynamic Study of Liquid Phase Synthesis of Ethyl *tert*- Butyl Ether Using *tert*-Butyl Alcohol and Ethanol / N. Ozbau, N. Oktar // J. Chem. Eng. Data. – 2005. – N 10. – P. 2011-2016.
- [6] Umar M. Kinetic Studies of Liquid Phase Ethyl *tert*-Butyl (ETBE) Synthesis Using Macroporous and Geluar Ion Exchange Resin Catalysts / M. Umar, D. Patel, B. Sha // Chemical Engineering Science. – 2009. – Issue 21. – P. 4424-4432.

[7] Aiouache F. Sorption Effect on Kinetics of Etherification of tert-Amyl Alcohol and Ethanol / F. Aiouache, S. Goto // *Chemical Engineering Science*. – 2003. – N 10. – P. 2065-2077.

[8] Umar M. Synthesis of Ethyl tert-Butyl Ether with tert-Butyl Alcohol on Various Ion Exchange Resin Catalysts / M. Umar, A. R. Saleemi, S. Quaise // *Catalysis Communication*. – 2008. – Issue. 9. – P. 721-727.

[9] Пат. 98106629/04 Российская Федерация, МКИ⁷ C07C41/09, C07C43/04. Способ получения простых эфиров из спиртов / Р. Патрини, М. Маркьона – № 2182900. Заявлено 01.04.1998. Опубликовано 27.05.2002.

[10] Zhang Q. Gas-Phase Catalytic Synthesis of MTBE from MeOH and Bu^tOH over Various Microporous H-Zeolites / Q. Zhang, Q-H. Xia, X-H. Lu, X-T. Ma, K-X. Su // *Indian Journal of Chemistry*. – 2009. – P. 788.

[11] Bu-Lun Yang. Synthesis of Ethyl tert-Butyl Ether from tert-Butyl Alcohol and Ethanol on Strong Acid Cation-Exchange Resins / Bu-Lun Yang, San-Ba Yang, Rui-qing Yao // *Reactive and Functional Polymers*. – 2000. – Issue 2. – P. 167-175.

[12] Кадирбеков К.А., Абдиюсупов Г.Г., Акимов А.А., Айтуреев А.У. Разработка и испытание октанповышающих композиций для бензинов // *Химический журнал Казахстана*. – 2015. – № 3. – С. 181-185.

REFERENCES

[1] Krasnyh E.L. Osobennosti sinteza nekotoryh alkil-tret-alkilovyh jefirov i ih termodinamicheskie svoystva / E. L. Krasnyh, S. V. Levanova, S. Ja. Karaseva, I. N. Kirgizova, R. M. Varushenko, A. I. Druzhinina, L. L. Pashhenko // *Neftehimija*. 2005. N 2. P. 111-114.

[2] Golovanov A.A. Jeterifikacija tret-butanola spirtami S2-S5 v prisutstvii sul'fokationitov: Avtoref. dis. ... kand. him. nauk. Tol'jati, 2010. 23 p.

[3] Yadav G.D. Etherification of tert-Amyl Alcohol with Methanol over Ion-Exchange Resin / G. D. Yadav, A. V. Joshi // *Organic Process Research & Development*. 2001. N 4. P. 408-414.

[4] Koval' L.M. Kataliticheskaja aktivnost' polimernyh i ceolitsoderzhashhego katalizatorov v processe poluchenija metil-tret.-butilovogo jefira / Koval' L. M., Bazhina A. M., Safronova S. S., Perevezencev S. A., Kosuhin V. V., Erofeev V. I., Rjabov Ju. V. // *ZhPH*. 2001. Vyp. 1. P. 69-71.

[5] Ozbau N. Thermodynamic Study of Liquid Phase Synthesis of Ethyl tert- Butyl Ether Using tert-Butyl Alcohol and Ethanol / N. Ozbau, N. Oktar // *J. Chem. Eng. Data*. 2005. N 10. P. 2011-2016

[6] Umar M. Kinetic Studies of Liquid Phase Ethyl tert-Butyl (ETBE) Synthesis Using Macroporous and Geluar Ion Exchange Resin Catalysts / M. Umar, D. Patel, B. Sha // *Chemical Engineering Science*. 2009. Issue 21. P. 4424-4432.

[7] Aiouache F. Sorption Effect on Kinetics of Etherification of tert-Amyl Alcohol and Ethanol / F. Aiouache, S. Goto // *Chemical Engineering Science*. 2003. N 10. P. 2065-2077.

[8] Umar M. Synthesis of Ethyl tert-Butyl Ether with tert-Butyl Alcohol on Various Ion Exchange Resin Catalysts / M. Umar, A. R. Saleemi, S. Quaise // *Catalysis Communication*. 2008. Issue. 9. P. 721-727.

[9] Пат. 98106629/04 Rossijskaja Federacija, МКИ⁷ C07C41/09, C07C43/04. Sposob poluchenija prostyh jefirov iz spirtov / R. Patrini, M. Mark'ona – N 2182900. Zajavleno 01.04.1998. Opublikovano 27.05.2002.

[10] Zhang Q. Gas-Phase Catalytic Synthesis of MTBE from MeOH and ButOH over Various Microporous H-Zeolites / Q. Zhang, Q-H. Xia, X-H. Lu, X-T. Ma, K-X. Su // *Indian Journal of Chemistry*. 2009. P. 788.

[11] Bu-Lun Yang. Synthesis of Ethyl tert-Butyl Ether from tert-Butyl Alcohol and Ethanol on Strong Acid Cation-Exchange Resins / Bu-Lun Yang, San-Ba Yang, Rui-qing Yao // *Reactive and Functional Polymers*. 2000. Issue 2. P. 167-175.

[12] Кадирбеков К.А., Абдиюсупов Г.Г., Акимов А.А., Айтуреев А.У. Разработка и испытание октанповышающих композиций для бензинов // *Химический журнал Казахстана*. 2015. N 3. P. 181-185.

Резюме

Қ. А. Қадырбеков, А. У. Айтуреев, Ғ. Абдюсупов, М. М. Молдабаев

ЭТБЭ ЖӘНЕ ИБТБЭ НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИЦИЯЛАРДЫҢ БЕНЗИННІҢ АНТИДЕТОНАЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӘСЕРЛЕРІН ЗЕРТТЕУ

БИЭ, ИЭ, ЭЭ және ИБТБЭ тұрғысындағы октан санын жоғарылататын қоспалардың тауарлы бензиннің октан санының өзгеруіне әсері зерттелді. Құрамы ЭТБЭ және ИБТБЭ тұратын 5 және 10%-дық композициялық қоспалары бар бензидер детонациялық тұрақтылығы және басқа да физикалық химиялық көрсеткіштері бойынша сапасы жоғары бензиндерге қойылатын талаптарды қанағаттандыратыны анықталды.

Түйін сөздер: қоспа, ЭТБЭ, ИБТБЭ, биоэтанол, октан саны, бензин.

Summary

K. Kadirbekov, A. Ayturееv, G. Abdiyusupov, M. Moldabaev

STUDYING THE EFFECT OF COMPOSITIONS BASED ON ETBE AND IBTBE ON ANTI-KNOTATION PROPERTIES OF PETROL

The effect of changing the octane number of commercial gasoline consisting composite additives such as BE, IE, EE and IBTBE-K series were studied. It was shown that gasoline containing 5 and 10% mixture of ETBE and IBTBE by detonation resistance and other physicochemical characteristics fully correspondent to the requirements for higher-grade motor gasoline.

Key words: additives, ETBE, IBTBE, bioethanol, octane number, petrol.

С. С. САТАЕВА, А. М. ДЖУБАНАЛИЕВА

Западно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жангир хана,
Уральск, Республика Казахстан

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОБЕССОЛИВАНИЯ И ОБЕЗВОЖИВАНИЯ НЕФТИ ЖАНАЖОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Аннотация. В работе рассмотрены методы обессоливания и обезвоживания нефти месторождения Жанажол. Предложены параметры технологического режима предварительной подготовки нефти. Рекомендована конструкция электродегидратора.

Ключевые слова: нефть, обезвоживание, обессоливание, деэмульгирование, гравитационное разделение, электродегидраторы.

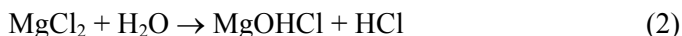
При добыче нефти неизбежный ее спутник - пластовая вода, которая, диспергируясь в нефти, образует с ней эмульсии типа «вода в нефти». Их формированию и стабилизации способствуют присутствующие в нефти природные эмульгаторы – асфальтены, нафтеновые кислоты, смолы и диспергированные механические примеси – частицы глины, песка, известняка, окалины металлов. Пластовая вода, как правило, в значительной степени минерализована хлоридами натрия, магния и кальция (до 2500 мг/л солей даже при наличии в нефти всего 1 % воды), а также сульфатами и гидрокарбонатами и содержит механические примеси.

Хранение, транспортировка и тем более переработка такой нефти без предварительной ее подготовки невозможна, так как приводит к интенсивной коррозии оборудования и трубопроводов, вследствие гидролиза хлористых солей щелочно-земельных металлов с образованием кислот. Отложение на стенках аппаратов и трубопроводов механических примесей, накипи, солей ведет, как следствие, к снижению коэффициента теплопередачи поверхностей нагрева и охлаждения, повышению давления в аппаратах и ухудшению четкости ректификации, эрозии внутренней поверхности аппаратов, насосов и трубопроводов, повышению зольности остатков нефтепереработки из-за накопления в них солей и механических примесей [1].

Эффективная технология подготовки нефти на ЭЛОУ – электрообессоливающей установке, обеспечивает максимальное удаление неорганических хлоридов и снижает до минимума попадание их в теплообменники и в змеевики печей нагрева сырой нефти в других технологических установках на промысле, что является крайне важным моментом для работы секций предварительного нагрева сырой нефти.

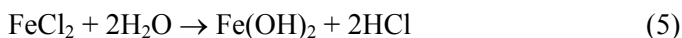
Соли, растворенные в присутствующей в нефти воде, представляют собой, главным образом, хлориды, которые могут подвергаться гидролизу с образованием хлорида водорода. Хлориды щелочно-земельных металлов,

таких как кальций и магний, подвергаются гидролизу при температурах, имеющих место на установках по переработке нефти:

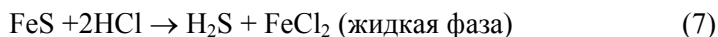
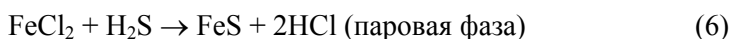


Гидролиз хлорида натрия, происходящий при значительно более высокой температуре (600-700°C), представляет меньшую угрозу.

Хлорид водорода, конденсируясь вместе с водой в шламовых потоках дистилляционных систем, образует соляную кислоту. Разбавленная соляная кислота особенно коррозионно активна: прореагировав с железом, она затем регенерируется в присутствии воды и может вызвать дальнейшую коррозию.



Соляная кислота также способствует отложению содержащихся в нефти асфальтенов. Эти нерастворимые соединения вызывают образование отложений в трубах теплообменников и печей. Снижение образования или, что предпочтительней, полное исключение соляной кислоты, уменьшает возможность образования отложений в технологическом оборудовании установок перегонки нефти [2]. В присутствии сероводорода происходят следующие реакции:



Обессоливание нефти на ЭЛОУ - одно из главных условий снижения коррозии аппаратуры. Однако следует иметь в виду, что даже при глубоком обессоливании коррозия полностью не устраняется, так как в первую очередь удаляются хлориды натрия, а более стабильные хлориды кальция и магния остаются в нефти.

Так как в процессе перегонки нефти гидролизуются в основном MgCl_2 и CaCl_2 с образованием HCl , их неполное удаление приводит к образованию относительно большого количества хлористого водорода. Гидролиз остаточных хлоридов магния и кальция может быть подавлен путем введения в обессоленную нефть щелочных реагентов (в частности, NaOH), которые переводят хлориды кальция и магния в слабогидролизуемый хлорид натрия.

Присутствующие в нефти органические хлориды при традиционной технологии электрообессоливания практически не удаляются. При щелочной обработке нефти частично переводятся в NaCl и попадают в колонны вместе со следами неорганических хлоридов и, таким образом, не исключается возможность возникновения коррозии.

Стойкость эмульсий «вода в нефти» зависит от физико-химических свойств нефти, степени дисперсности (размера частиц), температуры и времени существования эмульсии. Наиболее стойкие эмульсии образуют нефти, богатые нафтеновыми кислотами и смолами. Чем выше плотность нефти и степень дисперсности, тем устойчивее эмульсии.

Сущность всех применяемых способов обессоливания и обезвоживания заключается в промывании нефти водой и разрушении образованной нефтяной эмульсии. Известны такие способы разрушения нефтяных эмульсий, как механические (фильтрация, центрифугирование, обработка ультразвуком и др.), термические (подогрев и отстаивание при атмосферном давлении и под избыточным давлением; промывка нефти горячей водой), электрические (обработка в электрическом поле переменного или постоянного тока), химические (обработка эмульсий различными реагентами – деэмульгаторами), среди которых электрический метод является наиболее эффективным. В настоящее время данный метод применяется практически на всех нефтеперерабатывающих заводах при обессоливании нефти на ЭЛОУ (электроочистительных установках), а также при очистке нефтепродуктов от водных растворов щелочей и кислот (электрофайнинг).

Электрический способ обезвоживания и обессоливания также широко применяется на промыслах. Электрический способ обессоливания включает две операции:

1) введение в частично обезвоженную нефть горячей воды для растворения солей и превращения нефти в эмульсию (расход воды на промывку эмульсии 10-15% от объема нефти);

2) разрушение образовавшейся эмульсии в электрическом поле. При этом вода, выделяющаяся из эмульсии, уносит с собой соли. Обычно при использовании этого способа остаточное содержание воды в нефти 0-2,5 %; количество удаляемых из неё солей – 95 % и более.

В промышленности наиболее широкое распространение получил термоэлектрохимический способ разрушения нефтяных эмульсий, сочетающий в себе три метода: гравитационное разделение при повышенных температурах; химический - разрушение эмульсий с помощью реагентов; электрический - разрушение эмульсий с помощью электрического поля.

Гравитационное разделение - это осаждение эмульсий в процессе отстаивания вследствие разности плотностей нефти и воды.

Одним из важнейших факторов глубины обезвоживания и обессоливания нефти, при этом, являются температура и размер частиц воды. С повышением температуры уменьшается прочность адсорбционной пленки на капельках воды. Вследствие повышения растворимости эмульгатора в нефти значительно снижается вязкость нефти и увеличивается разность плотностей воды и нефти, что способствует более быстрому отстою воды. Оптимальная температура процесса зависит от состава нефти.

Нефть Жанажольского месторождения содержит 23-46 отн. % меркаптанов. В нефтях и дистиллятных фракциях обнаружены гомологические

серии циклических и алифатических меркаптанов и дисульфидов, установлено их комплексное содержание и распределение в дистиллятах. В нефтях содержание меркаптанов составляет 0,22-1,10 %, в бензиновых фракциях - 0,08-0,93 %, в дизельных фракциях - 0,32-0,83 %. В бензиновых дистиллятах обнаружены меркаптаны и дисульфиды изостроения. В различных пробах Жанажольской нефти содержание циклических меркаптанов составляет 20-38 %, легких C_1-C_4 4,1-15,8 %, тяжелых C_{10} и выше 13,6-60,7 отн. %, максимум содержания приходится на меркаптаны C_7-C_9 . При депарафинизации фракции 240-350⁰С Жанажольской нефти получены 15,4 % (на фракцию или 2,9 % на нефть) жидких парафинов. В результате температура застывания снижена от минус 15 ⁰С до минус 59⁰С. Остатки Жанажольской нефти имеют высокую коксуюемость. Остатки выше 350 и 400⁰С соответствуют мазуту марки 100.

Разность плотностей воды и нефти можно увеличить не только путем уменьшения плотности нефти, достигаемого повышением температуры, но также увеличением плотности воды, что достигается подачей дренажных вод последней ступени обессоливания на первую ступень.

Важную роль при гравитационном разделении играет конструкция дегидраторов. Условия осаждения воды из нефти тем лучше, чем меньше скорость движения эмульсии в нем.

Химический способ разрушения эмульсий заключается в применении поверхностно-активных веществ - деэмульгаторов. Деэмульгаторы, обладая большой поверхностной активностью, вытесняют с поверхностного слоя капельки воды природные эмульгирующие вещества и образуют гидрофильный (растворимый в воде) адсорбционный слой, в результате чего капельки воды при столкновении сливаются в более крупные капли и оседают.

Эффективность действия деэмульгатора значительно возрастает при воздействии электрического поля.

Для интенсификации деэмульгирования процесс проводят в электрическом поле переменного тока высокого напряжения (16-44 кВ). Капли воды под действием этого поля за счёт поляризации принимают вытянутую форму, ориентируясь по направлениям к электродам. При этом на концах капли возникают заряды, противоположные по знаку зарядам на электродах, а между каплями-глобулами воды возникают электрические силы притяжения, способные преодолеть сопротивление стабилизирующих слоёв глобул воды. Происходит столкновение глобул и разрушение образовавшихся вокруг них плёнок, способствующих их коалесценции (слиянию) в крупные капли, которые отделяются от нефти под действием силы тяжести.

Основными параметрами, влияющими на процесс при постоянном составе нефти, являются температура, количество промывной воды, напряжённость электрического поля, эффективность применяемого деэмульгатора или его расход [3]. Увеличение вводимого в нефть деэмульгатора оправдано до оптимального предела, обычно не более 60 г на тонну нефти, дальнейшее

увеличение подачи его в нефть оказывает незначительное влияние на качество подготовки нефти.

Если отнести вышеперечисленные факторы и параметры к процессу обезвоживания и обессоливания нефти месторождения Жанажол, то следует обратить внимание на физико-химические характеристики Жанажольской нефти (таблица 1). Физико-химические характеристики нефти Жанажольского месторождения определены согласно ГОСТ Р 51858 – 2002. Нефть. Общие технические условия (с изменениями № 1, 2) [4].

Таблица 1 – Физико-химические характеристики Жанажольской нефти

№	Показатели	Единицы измерения	Значения
1	Плотность при 20 ⁰ С	кг/м ³	829,4
2	Кинематическая вязкость при 10 ⁰ С 50 ⁰ С	мм ² /с	7,90
		мм ² /с	3,36
3	Сера общая	% масс.	0,58
4	Сероводород	ppm	60
5	Сера меркаптановая	% масс.	0,23
		ppm	530
6	Температура застывания	⁰ С	минус 14
7	Кислотность	мг КОН/г	0,021

Для удобства обсуждения рассмотрим зависимость параметров технологического процесса обессоливания и обезвоживания Жанажольской нефти (таблица 2).

Отдельно стоит отметить конструктивные особенности трехэлектродных горизонтальных электродегидраторов.

Электродегидратор – горизонтальный резервуар с определенными объемом и диаметром, оборудованный тремя электродами, одним распределителем-маточником и одним трансформатором.

Рабочее давление до 16 кгс/см². Максимальная рабочая температура до 160 ⁰С. Расстояние между электродами не регулируется. Электроды питаются током высокого напряжения от трансформаторов.

Распределитель-маточник обеспечивает поступление эмульсионной нефти в виде тонкой веерообразной струи под слой воды и далее между электродами. В результате эмульсионная нефть попадает в электрическое поле, где и происходит разрушение эмульсии и слияние глобул в более крупные капли. Крупные капли под действием силы тяжести стекают вниз, а обезвоженная нефть двигается вверх.

Также следует отметить еще один немаловажный факт – это организация ввода нефти в электродегидратор. В зависимости от плотности и обводненности нефти различают нижнюю подэлектродную подачу для

Таблица 2 – Технологические параметры обессоливания и обезвоживания
Жаназольской нефти

№	Параметр процесса	Рекомендуемые значения	Обоснование
1	2	3	4
1	Температура, °С	60-120	<p>Рабочую температуру подбирают для снижения вязкости нефти, что ускоряет как столкновение и слияние, так и осаждение капель воды. С увеличением температуры снижается расход деэмульгатора. Однако при повышении температуры выше 120⁰С вязкость нефти изменяется мало, поэтому эффект действия деэмульгаторов увеличивается незначительно. Также при повышенных температурах сильно увеличивается электропроводность нефти и повышается расход электроэнергии в электродегидраторах, ухудшаются условия работы проходных и подвесных изоляторов. Температуру повышают до достижения вязкости 2-4 мм²/с. Определив вязкости нефти при 20 и 50⁰С, по номограмме Семенидо можно определить температуру, при которой вязкость нефти будет в пределах 2-4 мм²/с. Значение вязкости, приведенное в таблице 1, при 50⁰С составляет 3,36 мм²/с, что уже укладывается в значения требуемых 2-4 мм²/с. Таким образом, можно заключить, что температурный интервал может быть принят в пределах 50-60⁰С.</p>
2	Давление, МПа (кгс/см ²)	1,6	<p>В процессе обессоливания давление в электродегидраторах определяется давлением насыщенных паров нефти, перепадом на каждой ступени ЭЛОУ и гидравлическим сопротивлением участков технологической схемы после блока ЭЛОУ. Оно не должно превышать давления, на которое рассчитаны электродегидраторы.</p>
3	Расход и схема подачи промывной воды	–	<p>При двухступенчатом электрообессоливании применяют две схемы подачи промывной воды – последовательную и противоточную. По первой схеме часть воды подается перед I ступенью электрообессоливания, а остальное количество – перед II ступенью. По второй схеме промывная вода подается только перед II ступенью, а дренажная вода II ступени подается на I ступень.</p> <p>Для двухступенчатой схемы обессоливания расход воды составит:</p> $V_1 = V_2 = V,$ $2V = 2 \cdot 0,5 \sqrt{K}$ <p>где V₁, V₂ – количества подаваемой воды на I и II ступени, % об., K – соотношение содержания солей в исходной и обессоленной нефти, 0,5 – количество оставшейся в нефти воды, об. %</p> <p>Данные значения определяются на текущий момент обессоливания и фактически сложившуюся ситуацию в цеху.</p>

<i>Продолжение таблицы 2</i>			
1	2	3	4
4	Требования к промывной воде	–	<p>Температура промывной воды 65-70⁰С. Содержание хлоридов – не более 300 мг/дм³. Суммарное содержание сульфатов и карбонатов - не выше 300 мг/дм³. Содержание сероводорода – отсутствие, либо не выше 20 мг/дм³. Суммарное содержание фенолов и аммиака – не выше 50 мг/дм³. Среда – нейтральная, либо слабощелочная. В процессе промывки нефти большое значение имеет качество промывной воды, особенно на последней ступени обессоливания. Промывная вода, применяемая для глубокого обессоливания нефти, не должна содержать веществ, загрязняющих нефть и способных вызывать коррозию оборудования при перегонке нефти и последующих стадиях ее переработки.</p>
5	Расход деэмульгаторов, г/т	5-10	<p>Расход деэмульгатора подбирается опытным путем. Нефте-растворимые деэмульгаторы подают в нефть на всасывание сырьевого насоса. Водорастворимые деэмульгаторы подают на каждую ступень перед смесительным клапаном в виде 1-2 % водных растворов. Применение нерастворимых деэмульгаторов намного выгоднее в виду их малой растворимости в воде и соответственно малой потерей с дренажной водой. Рекомендуется применять нерастворимый деэмульгатор Сондем 4310. Количество дозирования определяется текущими условиями процесса, но не должно превышать 60 г/т. В противном случае необходимо заменить деэмульгатор на более эффективный агент.</p>
6	Влияние кислотности водной фазы эмульсии и подача щелочи на процесс	–	<p>Оптимальной рН средой воды, дренируемой из электродегидраторов, являются значения 6,5-8,0. При рН<6 вымывание солей из тяжелых нефтей происходит хуже, чем при нейтральной или слабощелочной реакции. Повышение рН среды воды выше 8 способствуют загрязнению нефтепродуктами сточной воды из электродегидратора. Подача щелочи необходима для подавления сероводородной коррозии и нейтрализации неорганических кислот, попадающих в нефть при обработке скважин кислотными растворами. Расход щелочи для повышения рН дренажной воды на единицу составляет 10 г/т. Учитывая наличие сероводорода в добываемой нефти, необходимо воспользоваться рекомендацией по применению щелочи, контролируя рН дренажной воды для предотвращения потери нефти со сточными водами. Это контролируется опытным путем до достижения рН=8. Следует отметить, что при рН>8 идет загрязнение нефти.</p>

<i>Окончание таблицы 2</i>			
1	2	3	4
7	Напряжение между электродами, кВ	16-44	Повышение напряжения между электродами сверх допустимого (16-44 кВт) нежелательно, так как это вызывает обратный эффект – диспергирование капелек воды и увеличение стойкости эмульсии. На практике используют переменный электрический ток частотой 50 Гц.
8	Напряженность электрического поля, кВ/см	0,8-2,0	<p>Расстояние между электродами l составляет 10-40 см. При увеличении l объем обрабатываемой эмульсии увеличивается, но напряженность поля падает. Расстояние между электродами может быть изменено путем передвижения одного из электродов на тягах.</p> <p>Напряженность поля E (кВ/см) в межэлектродном пространстве равна:</p> $E = U/l,$ <p>где U – напряжение, кВ; l – расстояние между электродами, см.</p> <p>В случае увеличения напряженности капли воды вытягиваются и при достижении критического значения происходит диспергирование на множество мельчайших капелек. В электродегидраторе должно выполняться условие $E < E_{кр}$. В противном случае необходимо либо уменьшить напряжение на электродах, либо увеличить расстояние между ними.</p> <p>Учитывая прогресс в развитии нефтяного машиностроения прогрессивным будет применение трехэлектродных электродегидраторов для исключения самостоятельного изменения расстояния между электродами, так как применение подобного рода аппаратов позволяет в априори обрабатывать наибольший из возможных объемов нефтяной эмульсии.</p>

легких и средних по плотности и малообводненных нефтей, межэлектродную подачу для высокообводненных нефтей средней плотности и с двумя вводами в подэлектродную и межэлектродную области - для высоковязких нефтей. Подача с двумя вводами является универсальной.

Плотность Жанажольской нефти равна 829,4 кг/м³ согласно классификации СТ РК 1347-2005 «Нефть. Технические условия» данную нефть можно отнести к нулевому типу, т.е. к особо легким нефтям. Однако учитывая тот факт, что обводненность нефти на промысле может варьироваться в широких пределах, предпочтительным является вариант с двумя вводами обрабатываемой среды.

При выборе конструкции электродегидратора в зависимости от формы резервуара – шарообразный, вертикальный или горизонтальный, предпочтение следует отдать горизонтальному электродегидратору ввиду его повышенной устойчивости к давлению и температуре, а также высокой производительности по нефти.

В зависимости от глубины обессоливания нефть может быть отнесена к одной из трех групп по СТ РК 1347-2005 «Нефть. Технические условия».

Таким образом, в статье проанализированы возможные варианты обессоливания и обезвоживания нефти месторождения Жанажол, рекомендованы наиболее приемлемые параметры технологического режима в зависимости от физико-химических свойств нефти, рекомендована конструкция электродегидратора.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2005. – 912 с.
[2] Эрих В.Н., Расина М.Г., Рудин М.Г. Химия и технология нефти и газа – Л.: Химия, 1985. – 336 с.
[3] Химия нефти и газа / Под ред. В. А. Проскурякова. – СПб.: Химия, 1995. – 446 с.
[4] ГОСТ Р 51858 – 2002. Нефть. Общие технические условия (с изменениями № 1, 2). – Введ. 2002-01-08. – М.: Стандартинформ, 2006. – 15 с.

REFERENCES

- [1] Potehin V.M., Potehin V.V. Osnovy teorii himicheskikh processov tehnologii organicheskikh veshhestv i neftepererabotki. SPb.: HIMIZDAT, 2005. 912 p.
[2] Jerih V.N., Rasina M.G., Rudin M.G. Himija i tehnologija nefti i gaza. L.: Himija, 1985. 336 p.
[3] Himija nefti i gaza / Pod red. V. A. Proskurjakova. SPb.: Himija, 1995. 446 p.
[4] GOST R 51858 – 2002. Neft'. Obshhie tehnicheckie uslovija (s izmenenijami № 1, 2). Vved. 2002-01-08. M.: Standartinform, 2006. 15 z.

Резюме

С. С. Сатаева, А. М. Джубаналиева

ЖАҢАЖОЛ КЕН ОРНЫНДАҒЫ МҰНАЙДЫ ТҰЗСЫЗДАНДЫРУ ЖӘНЕ СУСЫЗДАНДЫРУ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ЖЕТІЛДІРУ

Жұмыста Жанажол кен орнындағы мұнайды тұзсыздандыру және сусыздандыру әдістері қарастырылған. Мұнайды алдын ала дайындаудың технологиялық режимінің параметрлері берілді. Электродегидратордың құрылымы ұсынылды.

Түйін сөздер: мұнай, сусыздандыру, тұзсыздандыру, деэмульгирлеу, гравитациялық бөлу, электродегидраторлар.

Summary

S. S. Satayeva, A. M. Jubanaliyeva

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY OF DESALTING AND DEHYDRATION OF OIL

The article deals with methods of desalting and dehydration of oil field Zhanazhol. The parameters of the technological mode of pretreatment of oil are proposed. The design of the electric dehydrator is recommended.

Key words: oil, dehydration, desalting, demulsibility, gravity separation, electrode-siccation.

Т. К. ДЖУМАДИЛОВ, Р. Г. КОНДАУРОВ, А. М. ИМАНҒАЗЫ

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

СРАВНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИКИСЛОТ И ПОЛИОСНОВАНИЙ, А ТАКЖЕ ИНТЕРГЕЛЕВЫХ СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ НЕОДИМА

Аннотация. Исследовано сорбционное извлечение ионов неодима как индивидуальными полимерными гидрогелями полиакриловой кислоты (ПАК), полиметакриловой кислоты (ПМАК), поли-4-винилпиридина (П4ВП) и поли-2-метил-5-винилпиридина (П2М5ВП), так и составленными на их основе интергелевыми системами: гПАК-гП4ВП; гПАК-гП2М5ВП; гПМАК-гП4ВП; гПМАК-гП2М5ВП.

Установлено, что степень сорбции ионов Nd индивидуальными полимерными гидрогелями гПАК, гПМАК, гП4ВП, гП2М5ВП достигает максимальных значений по истечении 48 ч взаимодействия и составляет 61,6; 59,9; 54,6; 51,5%, соответственно. Невысокая ионизация индивидуальных гидрогелей приводит к тому, что сорбция ионов неодима не превышает 62%.

В интергелевой системе гПАК-гП4ВП наибольшая сорбция ионов неодима наблюдается при соотношениях гидрогелей 83%гПАК-17%гП4ВП и 50%гПАК-50%гП4ВП и равна 74,3 и 72,5% соответственно.

В интергелевой системе гПАК-гП2М5ВП максимальное значение степени сорбции 91,9% наблюдаются при 48 ч взаимодействия и соотношении гидрогелей 50%гПАК-50%гП2М5ВП.

В другой интергелевой системе гПМАК-гП4ВП наибольшее количество неодима (92,4%) извлекается при соотношении гидрогелей 67%гПМАК-33%гП4ВП по истечению 48 ч дистанционного взаимодействия.

В интергелевой системе гПМАК-гП2М5ВП максимальное значение степени извлечения ионов неодима составляет 90,7% по истечении 48 ч дистанционного взаимодействия и соотношении гидрогелей 33%гПМАК-67%гП2М5ВП.

Существенный рост степени сорбции ионов неодима интергелевыми системами по сравнению с индивидуальными гидрогелями, на наш взгляд, связан с высокой степенью ионизации гидрогелей в интергелевой паре.

Ключевые слова: гидрогели, интергелевые системы, сорбция, ионы, неодим.

Неодим - редкоземельный металл серебристо-белого цвета с золотистым оттенком. Демонстрируя, в основном, те же характеристики, что и другие элементы группы лантаноидов, неодим широко применяется в изготовлении лазеров, окраски стекла (тонирование), а также в качестве диэлектрика. Часто используется как компонент сплавов с алюминием и магнием в самолето- и ракетостроении. Магниты, изготавливаемые из сплавов на основе редкоземельных металлов химического состава $Nd_2Fe_{14}B$, обладают высокими магнитными свойствами [1].

Инновационность проводимых нами исследований заключается в создании технологии селективного разделения и сорбции ионов редкоземельных

элементов и сопутствующих металлов путем создания интергелевых систем, обладающих существенно большими сорбционными свойствами (по сравнению с существующими аналогами) и селективностью по отношению к сорбированному иону неодима.

Возникновение селективности у функциональных полимеров обусловлено сродством гетероатома к ионам металлов и гибкостью полимерной цепи, позволяющей нескольким лигандам одновременно взаимодействовать с комплексообразователем [2,3]. Гетероатомы в гибких цепях могут образовывать спирали или спиралеподобные структуры. К таким конформационным превращениям особенно склонны цепи с объемными боковыми заместителями. В случае соответствия размеров пор спиралей или подобных структур размеру иона наблюдается максимальное связывание иона металла с полимером. Гидратная оболочка ионов металлов полностью или частично заменяется на гетероатомы звеньев гидрогеля [3-9].

Большинство гидрогелей относится к полиэлектролитам [10]. На конформационное поведение полиэлектролитов большое влияние оказывает степень ионизации макромолекулярных клубков [11-14].

Интергелевые системы – многокомпонентные системы, состоящие из двух и более гидро- или органогелей и общего растворителя.

Особенность процесса ионизации в интергелевых системах заключается в отсутствие противоиона у ионизованных групп. Это является следствием интергелевых взаимодействий, результатом которых является взаимная активация гидрогелей и образование некомпенсированных зарядов вдоль полимерной цепи. Некомпенсированный заряд образуется в результате отрыва протона от карбоксильной группы при диссоциации кислотного гидрогеля и соединения этого иона с гетероатомом основного гидрогеля в водной среде. При этом плотность заряда у основных гидрогелей лимитируется степенью диссоциации кислотного гидрогеля. Вследствие этого поликислота подвергается ионизации с последующей диссоциацией карбоксильной группы, далее происходит ассоциация протонов гетероатомом полиоснования, в результате чего оба гидрогеля имеют одноименно заряженные группы на звеньях межузловых цепей без противоионов. Результатом является повышенная сорбционная способность по сравнению с индивидуальными гидрогелями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование. Для измерения удельной электропроводности и pH при очистке образцов были использованы кондуктометр МАРК 603 (Россия) и pH-метр Metrohm 827 pH-Lab (Швейцария). Массу набухших образцов гидрогелей для последующего расчета степени набухания (α) определяли взвешиванием на электронных аналитических весах SHIMADZUAY220 (Япония). Определение оптической плотности растворов нитрата неодима для последующего расчета концентрации ионов неодима проводили на

спектрофотометре Jenway-6305 (СК) и на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3400 (США). Определение концентрации ионов неодима проводили на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3400 (США) и на атомно-эмиссионном спектрометре ARCOS Simultaneous ICP Spectrometer (ICP-AES) (Германия).

Эксперимент. Эксперименты были проведены при комнатной температуре следующим образом:

Степень набухания гидрогелей при определении их исходных конформационных свойств была рассчитана по формуле:

$$\alpha = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (1)$$

где m_1 – вес сухого гидрогеля, m_2 – вес набухшего гидрогеля.

Изучение сорбционных свойств индивидуальных полимерных гидрогелей проводилось следующим образом:

1) Расчетное количество каждого гидрогеля (полиакриловой кислоты, полиметакриловой кислоты, поли-4-винилпиридина, поли-2-метил-5-винилпиридина) в сухом виде помещалось в стеклянный стакан.

2) Сорбция ионов Nd индивидуальными гидрогелями ПАК, ПМАК, П4ВП, П2М5ВП проводилась на протяжении 2 сут. В течение этого времени отбирались аликвоты для последующего определения концентрации данных ионов.

Изучение сорбционных свойств интергелевых систем проводилось следующим образом:

1) Из синтезированных гидрогелей были составлены следующие интергелевые системы: гПАК-гП4ВП; гПАК-гП2М5ВП; гПМАК-гП4ВП; гПМАК-гП2М5ВП.

2) Расчетное количество каждого гидрогеля в сухом виде помещалось в специальный стеклянный фильтр, поры которого проницаемы для низкомолекулярных ионов, но не проницаемы для дисперсии гидрогелей.

3) Сорбция ионов Nd данными интергелевыми системами проводилась на протяжении 2 сут, отбирались аликвоты для последующего определения концентрации вышеуказанных ионов.

Методика определения ионов неодима. Методика определения ионов неодима в растворе основана на образовании окрашенного комплексного соединения органического аналитического реагента арсеназо III с ионами редкоземельных металлов (РЗМ)[16-18].

Степень извлечения (сорбции) была рассчитана по формуле:

$$\eta = \frac{C_{нач} - C_{ост}}{C_{нач}} * 100\% , \quad (2)$$

где $C_{нач}$ – начальная концентрация металла в растворе, г/л; $C_{ост}$ – остаточная концентрация металла в растворе, г/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рисунок 1 представляет собой зависимость степеней извлечения ионов неодима гидрогелей ПАК, ПМАК, П4ВП, П2М5ВП от времени. Как видно из рисунка, со временем происходит увеличение степени сорбции ионов неодима у данных гидрогелей. Основное количество ионов Nd (37,8; 31,2; 28,3; 23,6% соответственно для гПАК, гПМАК, гП4ВП, гП2М5ВП) сорбируется макромолекулами на протяжении 6 ч взаимодействия с раствором соли. Как видно из полученных результатов, по истечении этого времени степень извлечения ионов неодима у вышеуказанных полимерных гидрогелей увеличивается не столь интенсивно. Причиной этого является то, что диссоциация карбоксильных групп со временем уменьшается.

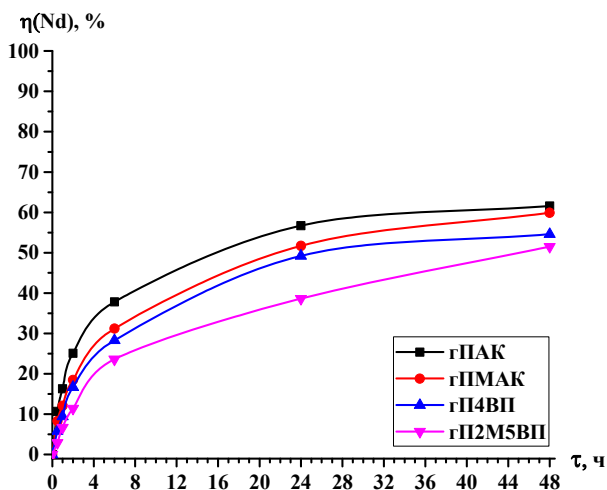


Рисунок 1 – Зависимость степеней извлечения ионов неодима гидрогелями ПАК, ПМАК, П4ВП, П2М5ВП от времени

Дальнейшее взаимодействие макромолекул с солью РЗМ по истечении 48 ч приводит к достижению максимальных значений степени сорбции (61,6; 59,9; 54,6; 51,5% соответственно для гПАК, гПМАК, гП4ВП, гП2М5ВП).

Значения степени извлечения ионов неодима гидрогелями ПАК, ПМАК, П4ВП, П2М5ВП представлены в таблице 1. Разница в значениях степени сорбции полимеров связана с разной скоростью ионизации исходных макромолекул. Ионизация затрудняется в случае, если в структуре полимера присутствует объемный заместитель (например метиловый). Из таблицы 1 видно, что после 24 ч степень извлечения ионов неодима возрастает незначительно, что указывает на приближение к состоянию равновесия.

На рисунке 2 представлена зависимость степени извлечения ионов неодима от соотношений гПАК:гП4ВП во времени. Как видно из рисунка 2, при дистанционном взаимодействии гидрогелей ПАК и П4ВП появляются

Таблица 1 – Степень извлечения ионов неодима гидрогелями ПАК, ПМАК, П4ВП, П2М5ВП

τ , ч	$\eta(\text{Nd})$, %			
	ПАК	ПМАК	П4ВП	П2М5ВП
0	0	0	0	0
0,5	10,7	8,3	5,8	2,9
1	16,3	12,1	9,4	6,7
2	25,1	18,5	16,7	11,4
6	37,8	31,2	28,3	23,6
24	56,7	51,7	49,2	38,6
48	61,6	59,9	54,6	51,5

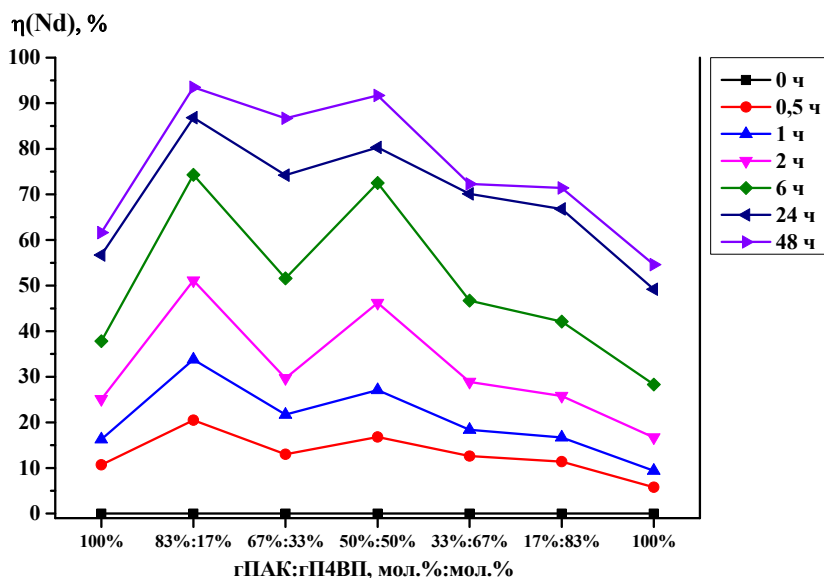


Рисунок 2 – Зависимость степени извлечения ионов неодима от соотношений гПАК:гП4ВП во времени

области максимальной и минимальной сорбции. Наименьшие значения степени сорбции отмечаются в присутствии индивидуальных гидрогелей ПАК и П4ВП, параметр не превышает 70%. Наибольшая сорбция неодима наблюдается при соотношениях 83%гПАК-17%гП4ВП и 50%гПАК-50%гП4ВП, особенно отчетливо это видно при 6 часах дистанционного взаимодействия, параметр при этом равен 74,3 и 72,5% соответственно. Максимальные значения степени сорбции в данной интергелевой системе наблюдаются при этих же соотношениях при 48 ч, степень сорбции составляет 93,5 и 91,7% соответственно.

В таблице 2 представлены значения степени извлечения ионов неодима интергелевой системой гПАК-гП4ВП. Видно, что в интергелевых парах гПАК-гП4ВП намного выше степень сорбции по сравнению с индивидуальными гидрогелями. Это происходит за счет высокой степени ионизации исходных полимеров в интергелевой системе при их дистанционном взаимодействии в результате взаимной активации. Наибольшая ионизация гПАК и гП4ВП происходит при соотношении 83%гПАК-17%гП4ВП, в результате чего степень извлечения ионов неодима достигает максимальных значений (93,5%).

Таблица 2 – Степень извлечения ионов Nd интергелевой системой гПАК-гП4ВП

τ, ч	η(Nd), %						
	гПАК:гП4ВП, мол.:%:мол.%						
	100%	83%:17%	67%:33%	50%:50%	33%:67%	17%:83%	100%
0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	10,7	20,5	13,0	16,8	12,6	11,4	5,8
1	16,3	33,8	21,7	27,1	18,4	16,7	9,4
2	25,1	51,1	29,7	46,2	28,9	25,8	16,7
6	37,8	74,3	51,6	72,5	46,7	42,1	28,3
24	56,7	86,8	74,2	80,3	70,1	66,8	49,2
48	61,6	93,5	86,7	91,7	72,3	71,4	54,6

Рисунок 3 представляет собой зависимость степени извлечения ионов неодима от соотношений гПАК:гП4ВП во времени.

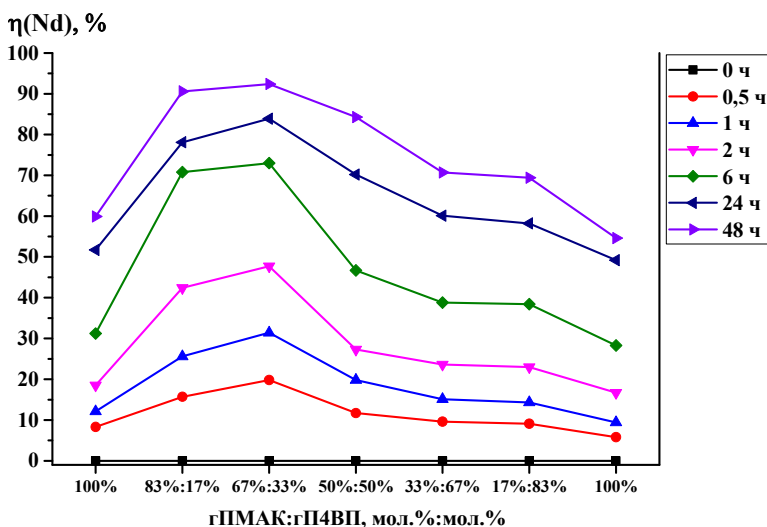


Рисунок 3 – Зависимость степени извлечения ионов неодима от соотношений гПАК:гП4ВП во времени

Как видно из полученных данных, большая часть неодима извлекается в течение 6 ч. При этом наибольшая сорбция происходит при соотношениях 83%гПМАК-17%гП4ВП и 67%гПМАК-33%гП4ВП, извлекается 70,8 и 73,0% неодима соответственно. Наибольшее количество (92,4%) неодима извлекается при соотношении 67%гПМАК-33%гП4ВП при 48 ч.

Сравнение степеней извлечения ионов неодима индивидуальных гидрогелей ПМАК и П4ВП и интергелевой системы представлено в таблице 3. Невысокая ионизация индивидуальных гидрогелей ПМАК и П4ВП приводит к тому, что они сорбируют не более 60% неодима. Интергелевые пары сорбируют от 70 до 92%. Наибольшая ионизация макромолекул при соотношении 67%гПМАК-33%гП4ВП приводит к тому, что значения степени сорбции достигают максимальных значений на протяжении всего времени дистанционного взаимодействия.

Таблица 3 – Степень извлечения ионов Nd интергелевой системой гПМАК-гП4ВП

τ, ч	η(Nd), %						
	гПМАК:гП4ВП, мол.:%:мол.%						
	100%	83%:17%	67%:33%	50%:50%	33%:67%	17%:83%	100%
0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	8,3	15,7	19,8	11,7	9,6	9,1	5,8
1	12,1	25,6	31,4	19,8	15,1	14,3	9,4
2	18,5	42,4	47,7	27,3	23,6	23,0	16,7
6	31,2	70,8	73,0	46,7	38,8	38,4	28,3
24	51,7	78,1	83,9	70,2	60,1	58,2	49,2
48	59,9	90,6	92,4	84,3	70,7	69,4	54,6

Зависимость степени извлечения ионов неодима от соотношений гПАК:гП2М5ВП во времени представлена на рисунке 4.

Интенсивная сорбция происходит при 83%гПАК-17%гП2М5ВП, 50%гПАК-50%гП2М5ВП и 17%гПАК-83%гП2М5ВП. Необходимо отметить, что при последних двух соотношениях это особо заметно при 6 часах дистанционного взаимодействия, при это извлекается 71,5 и 67,5% неодима соответственно. Максимальные значения степени сорбции (91,9%) в данной интергелевой системе отмечаются при 48 ч при соотношении 50%гПАК-50%гП2М5ВП.

Таблица 4 представляет собой сравнительную характеристику степени сорбции ионов неодима интергелевой системой гПАК-гП2М5ВП. Как было указано выше, областями высокой сорбции неодима являются соотношения 83%гПАК-17%гП2М5ВП, 50%гПАК-50%гП2М5ВП и 17%гПАК-83%гП2М5ВП, при них сорбируется на 20% больше неодима, чем в случае с индивидуальными гидрогелями полиакриловой кислоты и поли-2-метил-5-винилпиридина. Такой прирост степени извлечения напрямую связан с переходом исходных полимеров в высокоионизованное состояние.

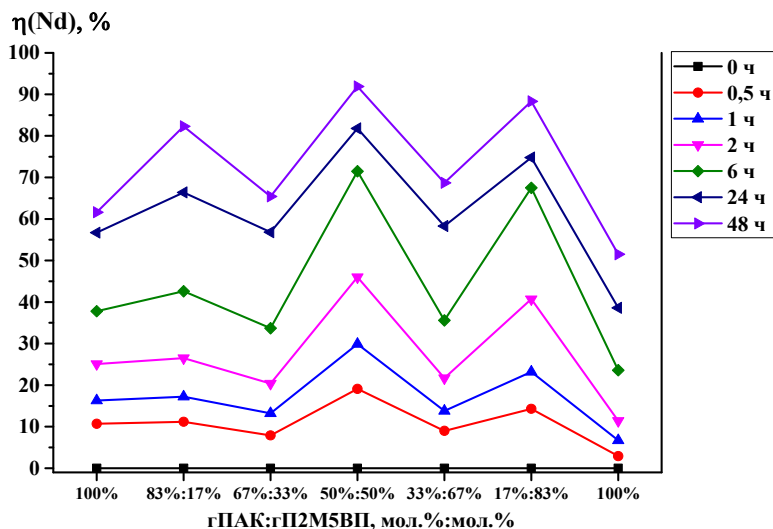


Рисунок 4 – Зависимость степени извлечения ионов неодима от соотношений гПАК:гП2М5ВП во времени

Таблица 4 – Степень извлечения ионов Nd интергелевой системой гПАК-гП2М5ВП

τ, ч	η(Nd), %						
	гПАК:гП2М5ВП, мол.:%:мол.%						
	100%	83%:17%	67%:33%	50%:50%	33%:67%	17%:83%	100%
0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	10,7	11,2	7,9	19,1	9,0	14,3	2,9
1	16,3	17,2	13,2	29,9	13,8	23,2	6,7
2	25,1	26,5	20,4	46,0	21,7	40,7	11,4
6	37,8	42,6	33,7	71,5	35,6	67,5	23,6
24	56,7	66,4	56,8	81,8	58,3	74,8	38,6
48	61,6	82,3	65,4	91,9	68,7	88,3	51,5

На рисунке 5 представлена зависимость степени извлечения ионов неодима от соотношений гПАК:гП2М5ВП во времени. Высокая степень ионизации редкоземельных полимерных гидрогелей полиметакриловой кислоты и поли-2-метил-5-винилпиридина приводит к существенному росту степени сорбции при соотношениях 50%гПАК-50%гП2М5ВП, 33%гПАК-67%гП2М5ВП и 17%гПАК-83%гП2М5ВП. Как видно из данного рисунка, наибольший рост сорбции наблюдается при первых двух соотношениях при 6 ч, при этом интергелевыми парами извлекается 63,2 и 68,7% неодима. Максимальные значения степени извлечения ионов неодима (90,7%) в интергелевой системе наблюдаются при соотношении 33%гПАК-67%гП2М5ВП при 48 ч дистанционного взаимодействия полимерных гидрогелей ПАК и П2М5ВП.

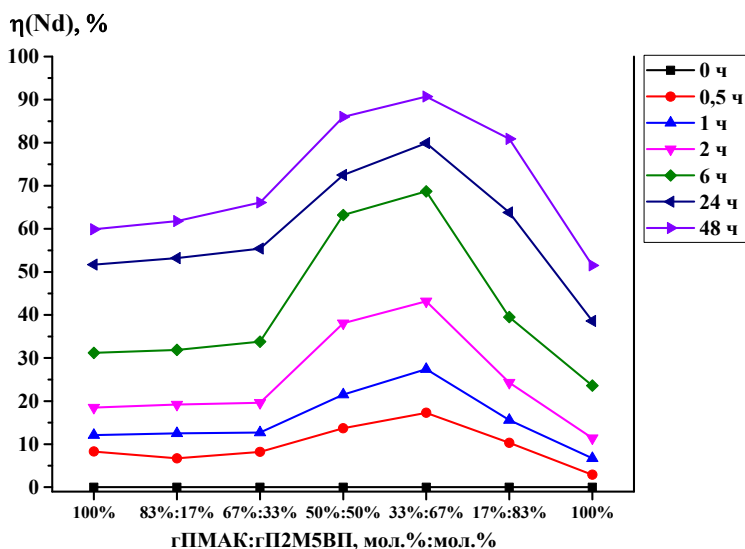


Рисунок 5 – Зависимость степени извлечения ионов неодима от соотношений гПМАК:гП2М5ВП во времени

В таблице 5 приведены значения степени извлечения ионов Nd интергелевой системой гПМАК-гП2М5ВП.

Таблица 5 – Степень извлечения ионов Nd интергелевой системой гПМАК-гП2М5ВП

τ , ч	$\eta(\text{Nd}), \%$						
	гПМАК:гП2М5ВП, мол.:%:мол.%						
	100%	83%:17%	67%:33%	50%:50%	33%:67%	17%:83%	100%
0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	8,3	6,7	8,2	13,7	17,3	10,3	2,9
1	12,1	12,5	12,7	21,5	27,4	15,6	6,7
2	18,5	19,2	19,6	38,1	43,2	24,3	11,4
6	31,2	31,9	33,8	63,2	68,7	39,5	23,6
24	51,7	53,2	55,4	72,5	79,9	63,8	38,6
48	59,9	61,8	66,1	86,0	90,7	80,9	51,5

Существенный рост (более чем на 30%) степени сорбции ионов неодима при соотношении гидрогелей 33%гПМАК-67%гП2М5ВП по сравнению с индивидуальными гидрогелями ПМАК и П2М5ВП в первую очередь связан с высокой степенью ионизации гидрогелей в данной интергелевой паре. Также высокие значения степени извлечения ионов неодима наблюдаются при соотношениях гидрогелей 50%гПМАК-50%гП2М5ВП и 17%гПМАК-83%гП2М5ВП.

Заключение. Максимальные значения степенisorбции ионов неодима индивидуальными гидрогелями гПАК, гПМАК, гП4ВП, гП2М5ВП составили 61,6; 59,9; 54,6; 51,5%, соответственно, по истечении 48 ч взаимодействия. Невысокая ионизация индивидуальных гидрогелей привела к тому, что сорбция ионов неодима не превысило 62%.

Степень сорбции ионов неодима более 90% получена в интергелевых системах гПАК-гП2М5ВП, гПМАК-гП4ВП и гПМАК-гП2М5ВП при различных соотношениях, составляющих систему гидрогелей.

Существенный рост степени сорбции ионов неодима интергелевыми системами по сравнению с индивидуальными гидрогелями связан с высокой степенью ионизации гидрогелей в интергелевой паре.

Полученные результаты указывают на возможность создания высоко-селективных полимерных интергелевых систем для высокоэффективной сорбционной технологии извлечения ионов неодима из промышленных растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан по проектам AP05131302 и AP05131451 в рамках грантового финансирования научных исследований на 2018-2020 гг.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Неодим // Большой Энциклопедический словарь. – 2000.
- [2] Morita M., Shirai T., Egashira M., Yoshimoto N. Conductance behavior of polymeric ion-gel containing magnesium salt // *Electrochemistry*. – 2005. – Vol. 73, N 8. – P. 579-581.
- [3] Patrick Brian O., Stevens Cecilia L., Storr Alan, Thompson Robert C. Coordination polymers incorporating copper (II) and manganese (II) centers bridged by pyridinedicarboxylate ligands: structure and magnetism // *Polyhedron: International Journal for Inorganic and Organometallic Chemistry*. – 2005. – Vol. 24, N 16-17. – P. 2242-2249.
- [4] Tokuyama Hideaki, Kanehara Akifumi. Temperature swing adsorption of gold (III) ions on poly(N-isopropylacrylamide) gel // *React. and Funct. Polym.* – 2007. – Vol. 67, N 2. – P. 136-143.
- [5] WasikiewiczJaroslaw M., Mitomo Hiroshi, Seko Noriaki, Tamada Masao, Yoshii Fumio. Platinum and palladium ions adsorption at the trace amounts by radiation crosslinked carboxymethylchitin and carboxymethylchitosan hydrogels // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2007. – Vol. 104, N 6. – P. 4015-4023.
- [6] Bari Fazlul, Begum Noorzahan, Baharin Jamaludin Samsul, Hussin Kamarudin. Extraction and separation of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) by sol-gel silica immobilized with Cyanex 272 // *Hydrometallurgy*. – 2009. – Vol. 96, N 1-2. – P. 140-147.
- [7] Блохин А.А., Мальцева Е.Е., Мурашкин Ю.В., Михайленко М.А. Сорбция рения и молибдена на гелевых и макропористом слабоосновных анионитах из серноокислых растворов // *Материалы 13 Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых*. – М., 2009. – С. 169.
- [8] Чопабаева Н.Н. Изучение сорбционных свойств новых азотсодержащих ионитов на основе древесины по отношению к ионам золота(III) // *Ж. прикл. химии*. – 2009. – № 82. – С. 556-562.
- [9] Zheng Yian, Hua Shuibo, Wang Aiqin. Adsorption behavior of Cu²⁺ from aqueous solutions onto starch-g-poly(acrylic acid)/sodium humate hydrogels // *Desalination: International Journal of the Science and Technology of Water Desalting*. – 2010. – Vol. 263, N 1-3. – P. 170-175.

[10] Takada Kazutake, Shibata Atsushi, Yuchi Akio Control of Ag⁺ permeation by Na⁺ concentration on the basis of volume change in poly(acrylic acid) gel // *Chem. Lett.* – 2010. – Vol. 39, N 9. – P. 970-971.

[11] Horkay Ferenc, Basser Peter J., Hecht Anne-Marie, Geissler Erik Structural investigations of a neutralized polyelectrolyte gel and an associating neutral hydrogel // *Polymer: The International Journal for the Science and Technology of Polymers (including Polymer Communications)*. – 2005. – Vol. 46, N 12. – P. 4242-4247.

[12] Кондрашова Ю.Г., Сафронов А.П. Перманентное набухание гидрогелей полиакриловой и полиметакриловой кислот // Тезисы докладов 16 Российской молодежной научной конференции, посвященной 85-летию со дня рождения профессора В. П. Кочергина. – Екатеринбург, 2006. – С. 232-233.

[13] Kim Seon Jeong, Yoon Seoung Gil, Kim Sun I. Effect of the water state on the electrical bending behavior of chitosan/poly(diallyldimethylammonium chloride) hydrogels in NaCl solutions // *J. Polym. Sci. B.* – 2004. – Vol. 42, N 5. – P. 914-921.

[14] Chen Li, Yu Xiao, Li Qingya Reswelling behavior of polycation hydrogels carrying charges on the chain backbone by two-step surfactant bindings // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2006. – Vol. 102, N 4. – P. 3791-3794.

[15] Sitnikova N.L., Malyshkina I.A., Gavrilova N.D., Philippova O.E. Role of the nature of counterions on the swelling behavior and dielectric properties of poly(methacrylic acid) gels in methanol // *Proceedings of 4 International Symposium Molecular Order and Mobility in Polymer Systems.* – St. Petersburg, 2002. – P. 229.

[16] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kaldayeva S.S., Himersen H., Kondaurov R.G. Ionic equilibrium and conformational state in intergel system based on polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels // *Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research.* – 2014. – Vol. 1. – P. 253-261.

[17] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Khakimzhanov S.A., Himersen H., Yeskaliyeva G.K. Influence of initial state of hydrogels on self-organization of polymer networks of polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine at their remote interaction in an aqueous medium // *Chemical Journal of Kazakhstan.* – 2018. – N 1. – P. 42-48.

[18] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Abilov Zh.A., Grazulevicius J.V., Akimov A.A. Influence of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels mutual activation in intergel system on their sorption properties in relation to lanthanum (III) ions // *Polymer Bulletin.* – 2017. – Vol. 74. – P. 4701-4713. – DOI 10.1007/s00289-017-1985-3.

REFERENCES

- [1] Neodim // *Bol'shoj Jenciklopedicheskij slovar'*. 2000.
- [2] Morita M., Shirai T., Egashira M., Yoshimoto N. Conductance behavior of polymeric ion-gel containing magnesium salt // *Electrochemistry*. 2005. Vol. 73, N 8. P. 579-581.
- [3] Patrick Brian O., Stevens Cecilia L., Storr Alan, Thompson Robert C. Coordination polymers incorporating copper (II) and manganese (II) centers bridged by pyridinedicarboxylate ligands: structure and magnetism // *Polyhedron: International Journal for Inorganic and Organometallic Chemistry*. 2005. Vol. 24, N 16-17. P. 2242-2249.
- [4] Tokuyama Hideaki, Kanehara Akifumi. Temperature swing adsorption of gold (III) ions on poly(N-isopropylacrylamide) gel // *React. and Funct. Polym.* 2007. Vol. 67, N 2. P. 136-143.
- [5] Wasikiewicz Jaroslaw M., Mitomo Hiroshi, Seko Noriaki, Tamada Masao, Yoshii Fumio. Platinum and palladium ions adsorption at the trace amounts by radiation crosslinked carboxymethylchitin and carboxymethylchitosan hydrogels // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 104, N 6. P. 4015-4023.
- [6] Bari Fazlul, Begum Noorzahan, Baharin Jamaludin Samsul, Hussin Kamarudin. Extraction and separation of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) by sol-gel silica immobilized with Cyanex 272 // *Hydro-metallurgy*. 2009. Vol. 96, N 1-2. P. 140-147.

[7] Blohin A.A., Mal'ceva E.E., Murashkin Ju.V., Mihajlenko M.A. Sorbcija renija i molibdena na gelevyh i makroporistom slaboosnovnyh anionitah iz sernokislyh rastvorov // Materialy 13 Vserossijskogo simpoziuma s uchastiem inostrannyh uchenyh. M., 2009. P. 169.

[8] Chopabaeva N.N. Izuchenie sorbcionnyh svojstv novyh azotsoderzhashhih ionitov na osnove drevesiny po otnosheniju k ionam zolota(III) // Zh. prikl. himii. 2009. N 82. P. 556-562.

[9] Zheng Yian, Hua Shuibo, Wang Aiqin. Adsorption behavior of Cu²⁺ from aqueous solutions onto starch-g-poly(acrylic acid)/sodium humate hydrogels // Desalination: International Journal of the Science and Technology of Water Desalting. 2010. Vol. 263, N 1-3. P. 170-175.

[10] Takada Kazutake, Shibata Atsushi, Yuchi Akio Control of Ag⁺ permeation by Na⁺ concentration on the basis of volume change in poly(acrylic acid) gel // Chem. Lett. 2010. Vol. 39, N 9. P. 970-971.

[11] Horkay Ferenc, Basser Peter J., Hecht Anne-Marie, Geissler Erik Structural investigations of a neutralized polyelectrolyte gel and an associating neutral hydrogel // Polymer: The International Journal for the Science and Technology of Polymers (including Polymer Communications). 2005. Vol. 46, N 12. P. 4242-4247.

[12] Kondrashova Ju.G., Safronov A.P. Permanentnoe nabuhanie gidrogelej poliakrilovoj i polimetakrilovoj kislot // Tezisy dokladov 16 Rossijskoj molodezhnoj nauchnoj konferencii, posvjashhennoj 85-letiju so dnja rozhdenija professora V. P. Kochergina. Ekaterinburg, 2006. P. 232-233.

[13] Kim SeonJeong, Yoon Seoung Gil, Kim Sun I. Effect of the water state on the electrical bending behavior of chitosan/poly(diallyldimethylammonium chloride) hydrogels in NaCl solutions // J. Polym. Sci. B. 2004. Vol. 42, N 5. P. 914-921.

[14] Chen Li, Yu Xiao, Li Qingya Reswelling behavior of polycation hydrogels carrying charges on the chain backbone by two-step surfactant bindings // J. Appl. Polym. Sci. 2006. Vol. 102, N 4. P. 3791-3794.

[15] Sitnikova N.L., Malyshkina I.A., Gavrilova N.D., Philippova O.E. Role of the nature of counterions on the swelling behavior and dielectric properties of poly(methacrylic acid) gels in methanol // Proceedings of 4 International Symposium Molecular Order and Mobility in Polymer Systems. St. Petersburg, 2002. P. 229.

[16] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kaldayeva S.S., Himersen H., Kondaurov R.G. Ionic equilibrium and conformational state in intergel system based on polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels // Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research. 2014. Vol. 1. P. 253-261.

[17] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Khakimzhanov S.A., Himersen H., Yeskaliyeva G.K. Influence of initial state of hydrogels on self-organization of polymer networks of polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine at their remote interaction in an aqueous medium // Chemical Journal of Kazakhstan. 2018. N 1. P. 42-48.

[18] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Abilov Zh.A., Grazulevicius J.V., Akimov A.A. Influence of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels mutual activation in intergel system on their sorption properties in relation to lanthanum (III) ions // Polymer Bulletin. 2017. Vol. 74. P. 4701-4713. DOI 10.1007/s00289-017-1985-3.

Резюме

Т. Қ. Жұмаділов, П. Г. Кондауров, А. М. Имангазы

ПОЛИНЕГІЗДЕР МЕН ПОЛІҚЫШҚЫЛДЫҢ СОРБЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН СОНЫМЕН ҚАТАР, ОЛАРДЫҢ НЕГІЗІНДЕГІ НЕОДИМ ИОНЫНА ҚАТЫСТЫ ИНТЕРГЕЛЬДІ ЖҮЙЕНІ САЛЫСТЫРУ

Неодим иондарының сорбциялық экстракциясы полиакрил қышқылының (РАА), полиметакрил қышқылының (ПМАА), поли-4-винилпиридиннің (P4VP) және поли-2-метил-5-винилпиридиннің (P2M5VP) жекелеген полимерлі гидрогельдері

және интергель олардың негізінде дайындалған жүйелер: gPAA-gP4VP; gPAA-gP2M5VP; gPMAA-gP4VP; gPMAK-gP2M5VP.

Неодим иондарының сорбциялық дәрежесін гирегельдермен салыстырғанда жеке гидрогелдермен салыстырғанда аралық деңгейде айтарлықтай жоғарылату интергельдік жүйеде гидрогельдердің жоғары дәрежеде иондалуымен байланысты екендігі анықталды.

Түйін сөздер: гидрогельдер, интергельдік жүйелер, сорбция, иондар, неодим.

Summary

T. K. Jumadilov, R. G. Kondaurov, A. M. Imangazy

COMPARISON OF SORPTION PROPERTIES OF POLYACIDS AND POLYBASES AS WELL AS INTERGEL SYSTEMS ON THEIR BASIS IN RELATION TO NEODYMIUM IONS

The sorption extraction of neodymium ions was investigated both by individual polymeric hydrogels of polyacrylic acid (PAA), polymethacrylic acid (PMAA), poly-4-vinylpyridine (P4VP) and poly-2-methyl-5-vinylpyridine (P2M5VP), and intergel systems prepared on their basis: gPAA-gP4VP; gPAA-gP2M5VP; gPMAA-gP4VP; gPMAK-gP2M5VP.

It has been established that a substantial increase in the sorption degree of neodymium ions by intergel systems, as compared with individual hydrogels, is probably associated with a high degree of ionization of hydrogels in the intergel system.

Key words: hydrogels, intergel systems, sorption, ions, neodymium.

*U. JUSSIPBEKOV¹, B. UTELBAYEV¹, A. UTELBAYEVA¹,
M. OSHAKBAYEV, O. TOREBEKOV¹, ZH. ALYMBEKOV*

¹A. Bekturov Institute of Chemical Science, Almaty, Republic Kazakhstan,
M. Auezov South-Kazakhstan State University, Shymkent, Republic Kazakhstan,
I. Zhansugirov State University Zhetysu, Taldykurgan, Republic Kazakhstan

PREPARATION THERMOSTABLE ADSORBENT USING BENTONITE CLAY

Abstract. Preparation inorganic adsorbents using modifying bentonite clay with iron zol is considered. The samples of clay which undergoes acid treatment increase specific surface areas but do not thermostable, and loose their porosity above the temperature 160⁰C. For prevent from unthermostability bentonite clays treated by sol solution of iron hydroxide which give them pillar structural form. The charge of colloidal particles of sols hydroxide iron plays important role in formation of pillar structural form. Colloidal particles having positive charge were changed with ions containing between layers of montmorillonite mineral of bentonite clay. After modifying bentonite it shows thermostability until 500⁰C.

Key words: adsorbent, bentonite clay, pillar structure, specific surface, zol, thermostability.

Introduction. It is known that natural clays with a greater adsorption capacity are widely used as an adsorbent and for the preparation of supported catalysts. One of the kind natural clay is bentonite having layered structure of aluminosilicate and usually was used for clearing and clarification of oil distillates [1, 2]. Origine bentonite clay consist of montmorillonite mineral at calcinating above the temperature 140-160⁰C lose their porosity and due to the thermal instability not found wide application as adsorbent or catalyst in oil refining [1-3].

One of the possible ways to preserve the porosity at heating of this clay, is making them pillar structural form. It is possible including supports between layer spaces of montmorillonite mineral, from wich basically content the bentonite clay [2-5]. Thus, it is created new type adsorbents named "Layered silicates with support". It was an incitement to develop the methods of their synthesis and research colloidal and chemical properties of modified clays. For obtaining pillar structural clays often used to polyhydrocomplexes of aluminium, transitive metals or organometallic compounds [3-9]. Pillared clays have significant potential for application in industry and in petrochemistry, but relatively few studies of these types of materials have been carried out. However, methods of obtaining, pillar-structural system using colloidal aqueous of compounds aluminium or transitive metals in the scientific literature are in an insufficient degree. In this respect character of formation pillar structures, preservation of porosity at influence of heats, changes their acid centers on a surface are subjects of the profound studying.

In this work is considered condition and structure of the bentonite clay from the South-Kazakhstan area of the Republic Kazakhstan which was treated by sols of iron compounds.

EXPERIMENT

The clay used as the raw material was a montmorillonite from the South Kazakhstan region of the Republic Kazakhstan. It was sifted to fractions with the certain sizes of particles **and the fraction less 0.2 mm being collected.** A composition of bentonite clay was defined by physicochemical methods. For changing any properties of bentonite clay it was treated by various concentration of HCl acid. Concentration acid is varied from 0.5 mol/L up to 2.0 mol/L.

For preparation modifying bentonite is prepared its suspension in water. Suspension bentonite (~1,0 mass. %) received by intensive hashing it in water during 3 h, pH-water extract of clay makes about 8. The obtaining colloidal solutions of iron hydroxides were realised by peptization. After cooling the firm mass was pounded to a powder, it was sifted in fractions with the certain sizes of particles.

Natural bentonite clay at first was treated for 4 hour by hydrochloric acid at temperature 80°C. After that the suspension of clay was separated from liquid phase and dense mass was washed by aqua distillate until the Cl⁻ concentrations decreased to the point where the conductivity of the aqueous phase was less 30 μS. The obtained mass was dried at room temperature during 24 h, then its heated gradually increasing the temperature up to 120°C(4h) and 160°C(4h).

Sol of iron prepared by peptization of their hydroxide in hot water. Concentration of hydroxide in sols was paid off proceeding from calculation 5-30 mmole Fe³⁺ per gram clay. Transformation hydroxide of iron to sol is realized by adding a few droppers of 0.1M FeCl₃ and subsequent dilution with conductivity water. In avoidance coagulation of sol the powder of bentonite clay was added into sol at stirring about pH 4. Acidity of aqueous medium supervised by means of digital pH meter OP-208/1. After endurance processed suspensions of clay during 24 h, a deposit was washed by water and condensed. The sample, after separate from a liquid phase, dried at first at the room temperature(24h), and then heated at a rate of 5⁰/min up to 120°C ; 160°C and 500°C kept in each case during the 4 hour. Then, the samples of modifying bentonite were cooled to room temperature in the same flow of air and were undergone to determine physical-chemical characteristics.

The textural properties of the bentonite clays were evaluated from the nitrogen adsorption-desorption isotherms obtained at 77K over the whole range of relative pressures, using a Micromeritics ASAP-2000 apparatus, for samples previously outgassed at 413K for 18h. BET surface areas were calculated from these isotherms using the BET method. In all cases, correlation coefficients above 0.999 were obtained. The scanning electron microscope (SEM) uses for obtaining the signals that derive from electron-sample interactions reveal infor-

mation about the sample including external morphology (texture) was carried out on Carl Zeiss EVO MA15. X-rayograms of the studied samples were taken on a DRON-3 using $\text{Cu}_{K\alpha}$ -radiation. Thermogravimetric study was performed on derivatograph Paulik-Paulik-Erdei. Thermograms was taken under dynamic conditions.

RESULTS AND DISCUSSION

Results of experiment chemical analysis natural samples of bentonite clay in recalculation on oxides are represented in table 1.

Table 1 – Composition of bentonite clay in recalculation on oxides

Type of oxides	Composition of bentonite clay depending of the layer depth (% mass.)			
	I (depth-1m.)		II (depth-2m.)	
	test 1	test 2	test 3	test 4
Al_2O_3	16,0	15,6	15,0	15,0
SiO_2	57,0	56,0	56,7	55,0
Fe_2O_3	4,0	4,6	4,2	4,3
CaO	2,9	3,0	2,8	2,7
MgO	2,0	2,4	2,2	2,4
K_2O	1,0	1,1	1,6	1,7
Na_2O	2,0	2,0	1,9	1,9
CO_2	0,6	0,6	0,5	0,6
SO_3	0,7	0,8	1,0	1,0
P_2O_5	0,5	0,4	0,2	0,1
H_2O	10,0	11,0	11,0	13,0
The rest	3,3	2,5	2,9	2,3
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3.56	3.58	3,8	3.66

Thermograms of the samples studied with three endothermic effects observed at 120-180, 560-580 and 820-850 °C are characteristic of bentonite clays containing mainly montmorillonite mineral (figure 1). The first endothermic effect (120-180 °C) corresponds to the release of adsorbed water, and the second endothermic effect (560-580 °C) relates to the separation of chemically bound water from montmorillonite lattice [1, 3]. Endothermic effect observed at 820-890 °C can be attributed to the destruction of the crystal lattice of montmorillonite [4].

At calcinating the samples of bentonite loose their porosity and decreased specific surface area from 90 to 20 m^2/g above the temperature 120°C. In order to keep porosity and specific surface area the samples were treated by mineral acid HCl. In Table 2 represented physicochemical characteristics of bentonite clay which undergoes acidic treatment where total volume of pore is changed from 0.08 to 0.34 cm^3/g , and total porosity from 14.0% to 23.0%. Increase concentration of HCl above But the samples activated by acid at heating above the

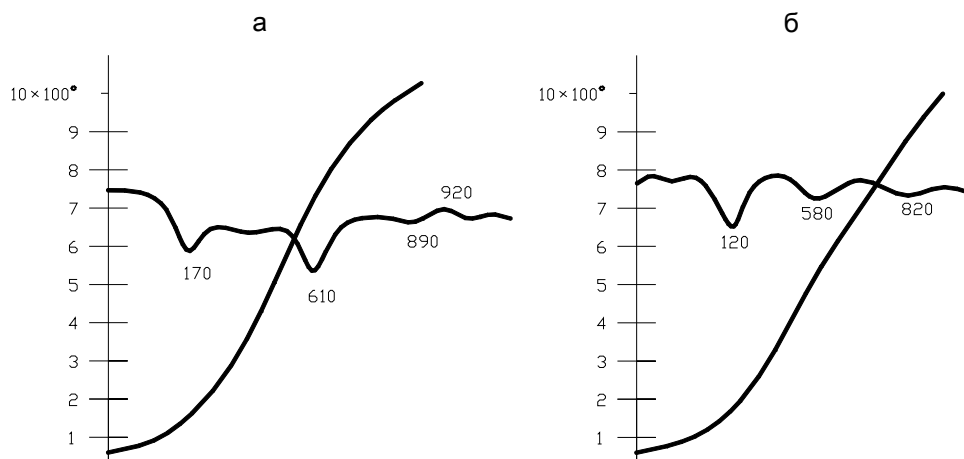


Figure 1 – Thermograms of bentonite clay:
a – clay (depth-1m.); b – clay (depth-2m.)

Table 2 – Data of some characteristics of bentonite clay after treating HCl

C(HCl), mol/L	Density, g/cm ³		Total porosity, %	Total volume of pore, cm ³ /g
	original	after treating by acid.		
–	2,76		14,0	0,08
0.25	2,66	2,00	19,0	0,14
0.50	2,74	1,86	20,0	0,20
0.75	2,75	1,60	21,0	0,26
1.00	2,75	1,56	22,4	0,28
1.25	2,76	1,50	22,6	0,29
1.50	2,77	1,48	22,8	0,29
1.75	2,75	1,44	22,8	0,33
2.00	2,74	1,40	23,0	0,34
2.50	2,75	1,38	22,4	0,31
2.75	2,76	1,40	21,0	0,29
3.0	2,76	1,44	20,0	0,28

temperature 160°C lose their porosity and type of sample is shown in scanning electron microscope (figure 2).

At treatment bentonite by hydrochloric acid (2,0 mol/L) the relation SiO₂/Al₂O₃ is changed from 3.5 up to 14,0. Above 2.0 mol/L the density of examples is increased. It means transformation aluminum from lattice montmorillonite or destruction the mineral and changes in lattice are shown in figure 2.

Analysing IR spectrogram showed characteristic value of spectral wave-number at 400-1200 cm⁻¹ according to -Al-O- bands in lattice of bentonite. Wave-number 400-500 sm⁻¹ are related to lattice deformativ vibration and frequency 900-1200 cm⁻¹ are corresponding valence vibrations of the Al-O-Si and Si-O-Si

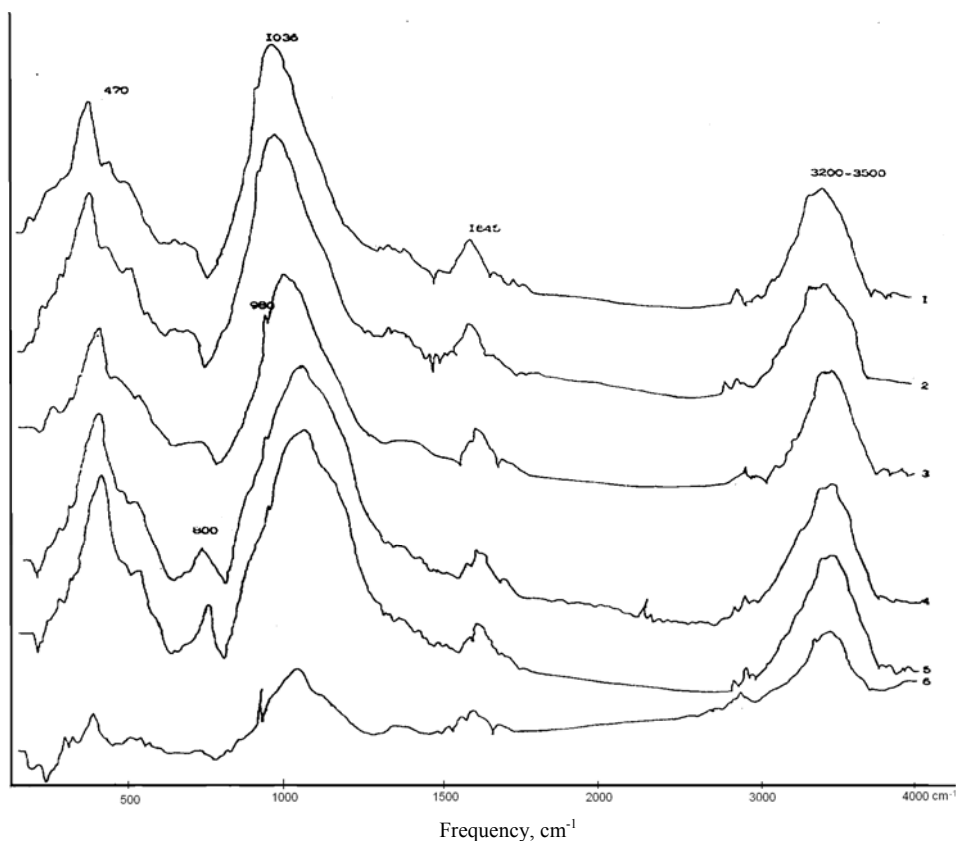


Figure 2 – IR Spectra of bentonite clay treating by hydrochloric acid:
 1 – natural bentonite; 2 – bentonite was treated 0,5M HCl; 3 – the same- 1,0M HCl;
 4 – the same-1,5M HCl; 5 – the same 2,0M HCl; 6 – the same 3,0M HCl

of lattice. After aciding treatment is approached frequency at 800cm^{-1} which is related to forming new bonds as Si–O–Si and release the Al from tetracoordinate position at destruction of bonds Al–O–Si in lattice (figure 2).

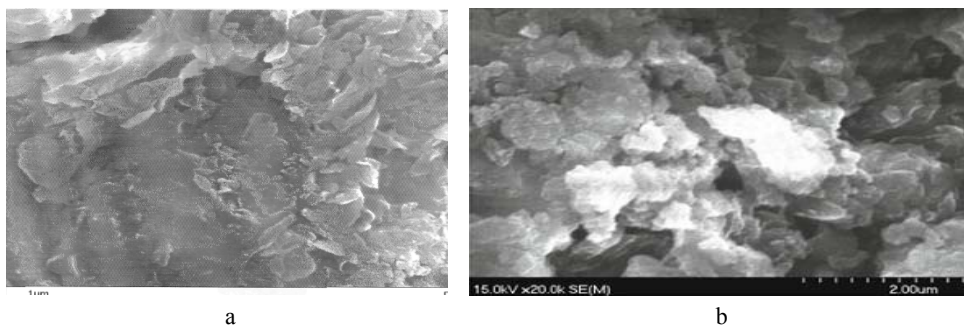


Figure 3 – Electron microscopy of bentonite clay was treated by acid:
 a – 1.0 M HCl; b – 2.0 M HCl

The effect of the time of hydrothermal treatment on the crystallization and structure also can be clearly observed from the images of scanning electron microscopy as shown in figure 3.

Calculation of X-ray studied bentonite sample shows the presence of characteristic lines of montmorillonite as well as the chemical composition is consistent with the data in [1, 4].

Table 3 – Structural and adsorption characteristics of modifying bentonite clay

Content type of modifier	$S_{\text{spec.}^*}$, m^2/g	d_{001} , nm	Total pore volume, cm^3/g	The loss of thermal stability	
				$^{\circ}\text{C}$	$S_{\text{spec.}}$, m^2/g
Clay without modification	60	0.90	0.08	140	20
$\{[Fe(OH)_3]_m \cdot nFe^{3+} 3(n-x)Cl^{-}\} 3xCl^{-}$	260	1.98	0.34	500	180
$\{[Fe(OH)_3]_m \cdot n(OH)^{-} \cdot (n-x)Na^{+}\} xNa^{+}$	100	1.06	0.18	160	60

Processing bentonite sols hydroxide leads to the distance between planes of moving apart, as evidenced by the value of d_{001} , which for a natural montmorillonite is 0.9 nm, and the modified clay sol hydroxides of iron are significant 1.98 and 1.06 nm, respectively. Here, it should be noted the role of the sign of the charge of the colloidal particles has the result of modification. It is shown that the most effective influence colloidal particles with positive charges, where the specific surface area varies from 60 to 260 m^2/g and a total pore volume from 0.08 to 0.34 cm^3/g . A particle with negative charges have almost no influence on the formation of the columnar structure of montmorillonite. Pillar structural bentonite were used for the preparation support catalysts and in chemical processes [1-3, 8-11]. In our opinion, this is due to the nature of the exchangeable cations of the mineral, which give way to a more massive cation sol in their swelling. When using such sols as $\{[Fe(OH)_3]_m \cdot nFe^{3+} 3(n-x)Cl^{-}\} 3xCl^{-}$ colloidal particles with a positive charge displace exchangeable cations K^{+} , Na^{+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , and others located in the interplanar space. Reduce the content of these cations in the pillar-structural samples clearly indicates the occurrence of ion exchange with positively charged colloidal micelles. The original sample of bentonite clay accordingly consist the sodium, magnesium and iron components about 2.0, 2.0-2.4 and 4.0-4.6%weight, and the modified samples by iron sols with positively charged colloidal particles they are reduced to 0.6; 0.8 and 1.4% weight. (calculated as oxide) respectively.

When the sample of bentonite modified by iron hydroxide sol is heated to 500 $^{\circ}\text{C}$ is a weight loss of about 17% and a further increase temperature does not lead to a significant loss of weight. The observed exothermic endothermic effect

at 700-750 °C, probably due to the change in the crystal lattice of montmorillonite.

Dependence on a volume pore via from the effective diameter of modifying bentonite is represented in figure 4. At the change effective diameter from 5.0 nm up to 30nm the volume pore is changed from $4.8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ to $10.0 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$.

The maximum on the pore volume distribution curve corresponds to $d = 50\text{Å}$. The total pore volume of the adsorbents was determined as the product of the amount of a substance adsorbed upon saturation of the adsorbent with

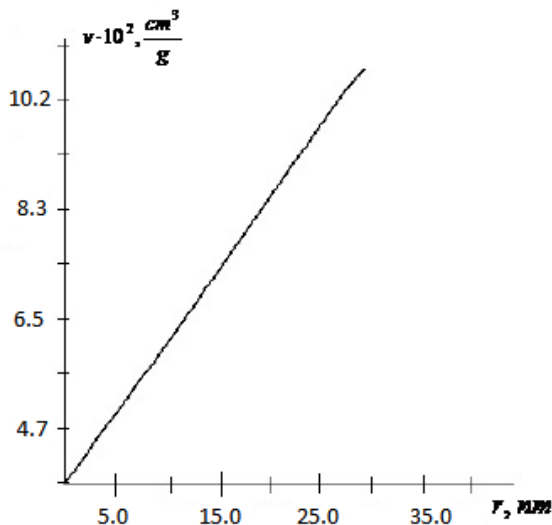


Figure 4 – Dependence on a volume pore via from the effective diameter of modifying bentonite

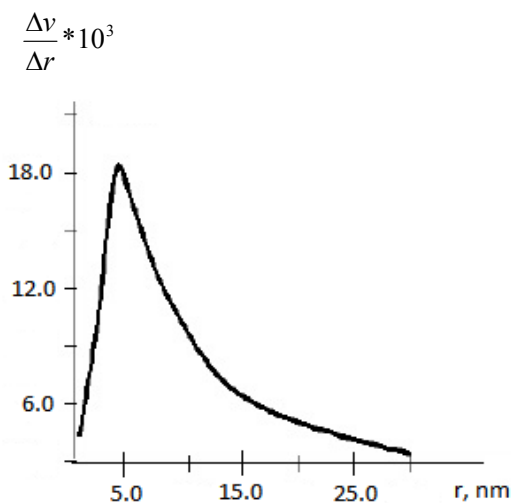


Figure 5 – Pore volume distribution curve along their radii

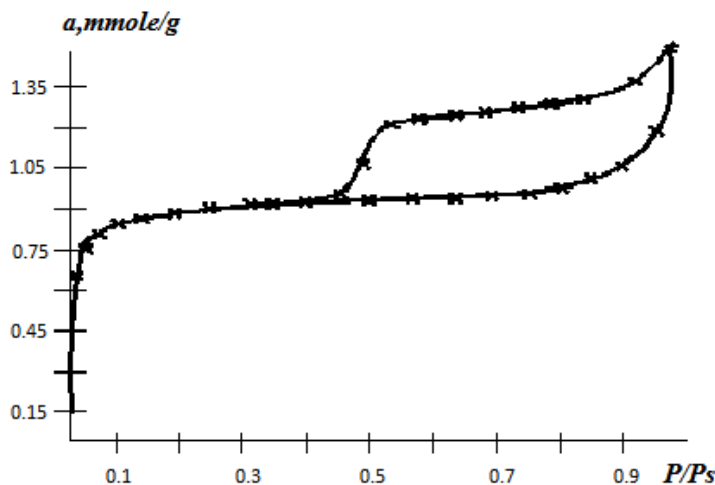


Figure 6 – Adsorption-desorption isotherms obtained by the BET method modified bentonite by sols hydroxides of iron (pre-drying for 4 hours at 500 °C. The Ssp. = 180 m²/g)

liquid vapors, with $P/P_s = 1$ per mole volume. Preservation of the porous structure of the modified bentonite indirectly shows the adsorption-desorption hysteresis of nitrogen obtained using samples subjected to calcination at 500 °C with a surface area of 180 m²/g (figure 6). By the nature of the hysteresis can be concluded that the pores are cylindrical or tapered.

Conclusion. Thus, on the basis of experimental data it can be concluded that the effect of massive ions sols of metal hydroxides, also contributes to the formation of columnar-porous structural systems developed specific surface. Thermal stability is due to the introduction of colloidal particles in the sol interplanar space layered clay. These results extend the range of data in the synthesis of pillar-structure of adsorbents used in refining and catalytic chemistry for catalysts.

REFERENCES

- [1] Batalova Sh.B., Pak N.D., Tabanov H.G., Galiev M.S. // In The exploration and use of clay and clay minerals. Various forms of communication classification of water in minerals. Almaty, 1970. P. 262-265 (in Rus.).
- [2] Battalova Sh.B. Physico-chemical bases for the preparation and use of catalysts and adsorbents from bentonites. Alma-Ata: Science, Kazakh SSR, 1986. 168 p. (in Rus.).
- [3] Nadirov N.K. The theoretical basis of the activation and mechanism of action of natural sorbents in the process of clarification of vegetable oils. M.: Food industry, 1973. 352 p. (in Rus.).
- [4] Myrzakhanov M., Markhaev Y., Shekeyeva K., Utelbayev B. Pillar Structural Bentonite for Obtaining Dimethyl Ether from Natural Gas // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 53.1.2018. P. 31-36.
- [5] Komarov V.S., Panasyugina A.S., Trofimenko N.E. // Colloid Journal. 1995. Vol. 57, N 1. P. 51 (in Rus.).
- [6] Warburton C.I. // Catal. Today. 1998. Vol. 2, N 2-3. P. 271.
- [7] Yamanaka S., Brindley G.W. // Clays and Clay Minerals. 1979. Vol. 27. P. 119.

[8] Lamberov A.A., Romanova R.G., Liakumovich A. G. // Kinetics and Catalysis. 1999. Vol. 40, N 3. P. 472-479.

[9] Gordumova T.G., Davydov A.A. // J. Appl. Spectr. 1983. Vol. 39, N 4. P. 621-627 (in Rus.).

[10] Utelbayeva A.B., Utelbayev B.T., Ermachanov M. Hydrogenation of benzene in the presence of ruthenium deposited on modified montmorillonite // J. Phys. Chemical. 2013. Vol. 87, N 9. P. 1486-1489 (in Rus.).

[11] Utelbayev B., Tasmagambetova A., Toktasyn R., Markayev Y., Myrzakhanov M. Catalytic alkylation of C₂-C₄ hydrocarbons // The European Scientific Journal. February 2015. Vol. 2. P. 135-140 /Special/edition ISSN 1857-7881(Print)е - ISSN 1857-7431.

Резюме

*Ө. Жүсіпбеков, Б. Утелбаев, А. Утелбаева,
М. Ошақбаев, О. Төребеков, Ж. Алимбеков*

БЕНТОНИТ САЗЫНАН ТЕРМИЯЛЫҚ ТҰРАҚТЫ АДСОРБЕНТ АЛУ

Бентонит сазын темір зольмен өңдеу арқылы, термиялық тұрақты бейорганикалық адсорбент алу жолы қарастырылған. Қышқылдармен өңделген бентонит сазының меншікті аудан беті артқанымен, термиялық тұрақтылық көрсетпейді және 160⁰С температурадан жоғары, кеуектілігін жоғалтады. Ыстыққа төзімділік пен кеуектілігін сақтау үшін, бентонит сазы темір гидрооксиді зольмен өңделді. Алынған золь бөлшектерінің заряд таңбасының маңызы зор. Коллоидты бөлшектердің ірі бөлшектері бентонит құрамындағы монтмориллонит минералының араларына кірігіп, кеуекті құрылым түзеді. Зольмен өңделген бентонит 500⁰С температурасына қыздырғанда өз кеуектілігін сақтайды.

Түйін сөздер: адсорбент, бентонит сазы, кеуекті құрылым, меншікті аудан беті, золь, термотұрақтылық.

Резюме

*У. Джусипбеков, Б. Утелбаев, А. Утелбаева,
М. Ошақбаев, О. Төребеков, Ж. Алимбеков*

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОГО АДСОРБЕНТА ИЗ БЕНТОНИТА

Рассмотрено приготовление термостабильного адсорбента модифицированием бентонитовых глин. Бентонитовые глины, обработанные соляной кислотой, хотя и приобретают достаточную пористость, однако не проявляют термостабильности и выше 160⁰С теряют пористость. Для придания термостабильности бентонитовая глина обрабатывается золями гидроксида железа, где знак заряда коллоидной частицы имеет важное значение. Коллоидные частицы, располагаясь между слоями монтмориллонитового минерала, придают столбчато-структурную форму бентонитовой глине. Полученные образцы не теряют пористости при температуре 500⁰С.

Ключевые слова: адсорбент, бентонит, столбчато-структурное строение, удельная поверхность, золь, термостабильность.

Т. В. ХАРЛАМОВА, С. Ж. ЖУМАГАЛИЕВ

АО «Институт химических наук имени А.Б.Бектурова», Алматы, Республика Казахстан

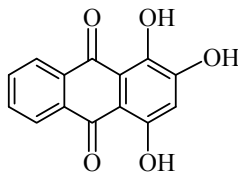
АНАЛИЗ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО РАСПАДА МОЛЕКУЛЫ ПУРПУРИНА

Аннотация. Представлен анализ масс-спектрометрического распада 1,2,4-тригидрокси-9,10-антрахинона (пурпурина) при электронной ионизации. Охарактеризованы и показаны особенности фрагментации молекулярного иона (МИ). Установлено, что первичные акты распада молекулы обусловлены элиминированием атома водорода, молекулы CO и имеющегося в структуре заместителя.

Ключевые слова: масс-спектр, молекулярный ион, фрагментация, ионизация электронами, элиминирование, производные 9,10-антрахинона.

Производные 9,10-антрахинона являются одними из важнейших классов органических соединений, нашедших применение в различных областях, в том числе и в медицине за счет разнообразной фармакологической активности. Достаточно большое число соединений антрахинонового ряда содержится в растениях, животных, а также микроорганизмах и представлены соединениями, содержащими в качестве заместителей гидроксигруппы, метокси-, гидроксиметильные группы, углеводные заместители [1] и др. Пурпурин (1) представляет собой важное биологически активное производное 9,10-антрахинона, обнаруженное, наряду с другими гидроксиантрахинонами, в различных растениях семейств *Rubiaceae*. Он идентифицирован в *Rubia tinctorum* [2,3], *R. cordifolia* [4-7], *R. peregrina* [8, 9] и других растениях.

В продолжение работ по исследованию масс-спектрометрической фрагментации производных антрахинона [10-15], нами рассматривается масс-спектр 1,2,4-тригидрокси-9,10-антрахинона (пурпурина) (1).



1

В таблице 1 представлен масс-спектр 1,2,4-тригидрокси-9,10-антрахинона (пурпурина) (1) и наиболее характерные пики осколочных ионов. Стабильность МИ к электронной ионизации ($W_{ми}$), а также интенсивности основных фрагментных ионов (F_1 - F_7) от полного ионного тока представлены в таблице 2.

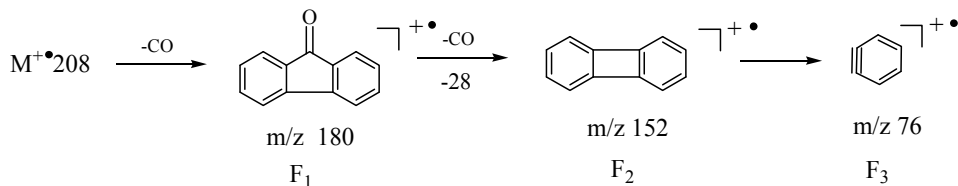
Таблица 1 – Масс-спектр 1,2,4-тригидрокси-9,10-антрахинона (пурпурина)

№	Название соединения	Масс-спектр: M ⁺ , m/z (I _{отс} в %)*
1	1,2,4-Тригидрокси-9,10-антрахинон (пурпурин)	257 (13), M ⁺ 256 (100), 255 (1), 229 (4), 228 (39), 199 (1), 186 (2), 182 (2), 171 (1), 158 (1), 154 (1), 143 (1), 131 (3), 130 (9), 129 (2), 128 (5), 127 (2), 126 (14), 115 (12), 114 (2), 105 (8), 103 (3), 102 (14), 101 (5), 100 (3), 77 (11), 76 (7), 75 (7), 74 (3), 69 (6), 66 (1), 63 (4), 53 (3), 51 (4), 50 (3).

Таблица 2 – Стабильность молекулярного иона (W_{ми}) и характеристических ионов (F₁-F₉) (W_ф) в области m/z 228-102 от полного ионного тока 1,2,4-тригидрокси-9,10-антрахинона (пурпурина)

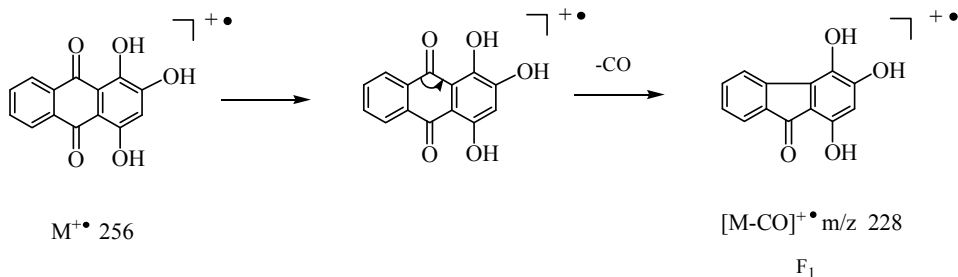
№	W _{ми} , %	m/z (W _ф)								
		F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅	F ₆	F ₇	F ₈	F ₉
1	37,8	12,6	0,3	0,6	0,3	0,3	0,3	2,9	3,9	4,5

Для масс-спектрометрического распада 9,10-антрахинона [16] характерно наличие четырех интенсивных пиков, которые соответствуют МИ (M⁺ 208), а также фрагментным ионам [M-CO]⁺ (m/z 180) и [M-CO-CO]⁺ (m/z 152), образование которых происходит после последовательного элиминирования двух молекул оксида углерода, и пику иона 1,2-дегидробензола с m/z 76. Самый интенсивный пик по своему массовому числу соответствует иону флуоренена - F₁ [M-CO]⁺ с m/z 180, который образуется за счет потери одной молекулы оксида углерода и сопровождается замыканием кольца. Далее из иона флуоренена F₁ происходит элиминирование второй молекулы CO, с образованием иона о-бифенилена F₂ [M-CO-CO]⁺ (m/z 152). Другие интенсивные пики в масс-спектре антрахинона отвечают фрагментам, образующимся на счет элиминирования групп атомов C₂HNO₂ (фрагмент с m/z 151) и C₂H₂O₂ (фрагмент с m/z 150). В области низких массовых чисел имеется четвертый интенсивный пик иона F₃ с m/z 76, принадлежащий иону 1,2-дегидробензола, который образуется при разрыве цикла о-бифенилена (m/z 152). Следует отметить, что в полном масс-спектре антрахинона имеются также небольшие пики ионов [M-H]⁺ (m/z 207), [M-H-CO]⁺ (m/z 179) и [M-H-CO-CO]⁺ (m/z 151). Фрагментация МИ 9,10-антрахинона выглядит следующим образом [16]:



В масс-спектре 1,2,4-тригидрокси-9,10-антрахинона (пурпурина) (2) доминирует стабильный молекулярный ион (МИ) $M^{+\bullet}$ 256 ($I = 100\%$), образующийся за счет выброса n -электронов кислорода, стабильность к электронной ионизации (ЭИ) которого составляет $W_{\text{ми}} = 37,8\%$.

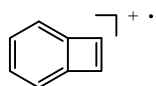
Наличие в структуре 9,10-антрахинона заместителей приводит к изменению масс-спектральной фрагментации и наряду с последовательным отрывом CO групп в спектрах наблюдаются дополнительные каналы распада МИ с появлением других характеристичных ионов. Основная реакция масс-спектрометрической фрагментации МИ 1,2,4-тригидроксиантрахинона (1) связана с расщеплением хиноновой части молекулы и первоначальным элиминированием молекулы оксида углерода, как и в случае незамещенного 9,10-антрахинона, в результате чего образуется второй по интенсивности ион, который соответствует катион-радикалу тригидроксифлуоренона F_1 $[M-CO]^{+\bullet}$ с m/z 228, являющийся вторым по интенсивности. Его образование протекает по схеме:



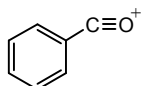
Далее, в отличие от моно- и дизамещенных [10-13] аналогов 9,10-антрахинона, ион F_1 $[M-CO]^{+\bullet}$ с m/z 228 выбрасывает группу атомов C_2H_2O с образованием малоинтенсивного катион-радикала F_3 $[M-CO-C_2H_2O]^{+\bullet}$ с m/z 186, который далее превращается в ион F_5 $[M-CO-C_2H_2O-CO]^{+\bullet}$ с m/z 158, F_7 $[M-CO-C_2H_2O-2CO]^{+\bullet}$ с m/z 130 и F_9 $[M-CO-C_2H_2O-3CO]^{+\bullet}$ с m/z 102, за счет последовательного элиминирования трех молекул оксида углерода (таблица 1).

В результате более глубокого распада МИ 1,2,4-тригидрокси-9,10-антрахинона (пурпурина) (1) в области средних и низких массовых чисел в масс-спектре наблюдаются более интенсивные пики ионов. Так, в области m/z 140-200 массовых чисел имеются незначительные пики с m/z 143, 158, 171, 186 и 199 (таблица 1), отвечающие нестабильным ионам, возникающим в результате дальнейших реакций распада МИ и фрагментного иона F_1 $[M-CO]^{+\bullet}$.

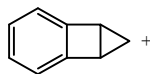
В среднемoleкулярных областях масс-спектра в области m/z 140-200 присутствуют значительные пики ионов $[C_8H_6]^{+\bullet}$ со значением m/z 102 ($I=14\%$), $[C_7H_5O]^+$ с m/z 105 ($I=8\%$), $[C_9H_7]^+$ с m/z 115 ($I=12\%$), $[C_{10}H_6]^{+\bullet}$ с m/z 126 ($I=14\%$) и ион $[C_9H_6O]^+$ с m/z 130:



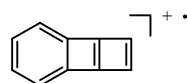
m/z 102



m/z 105

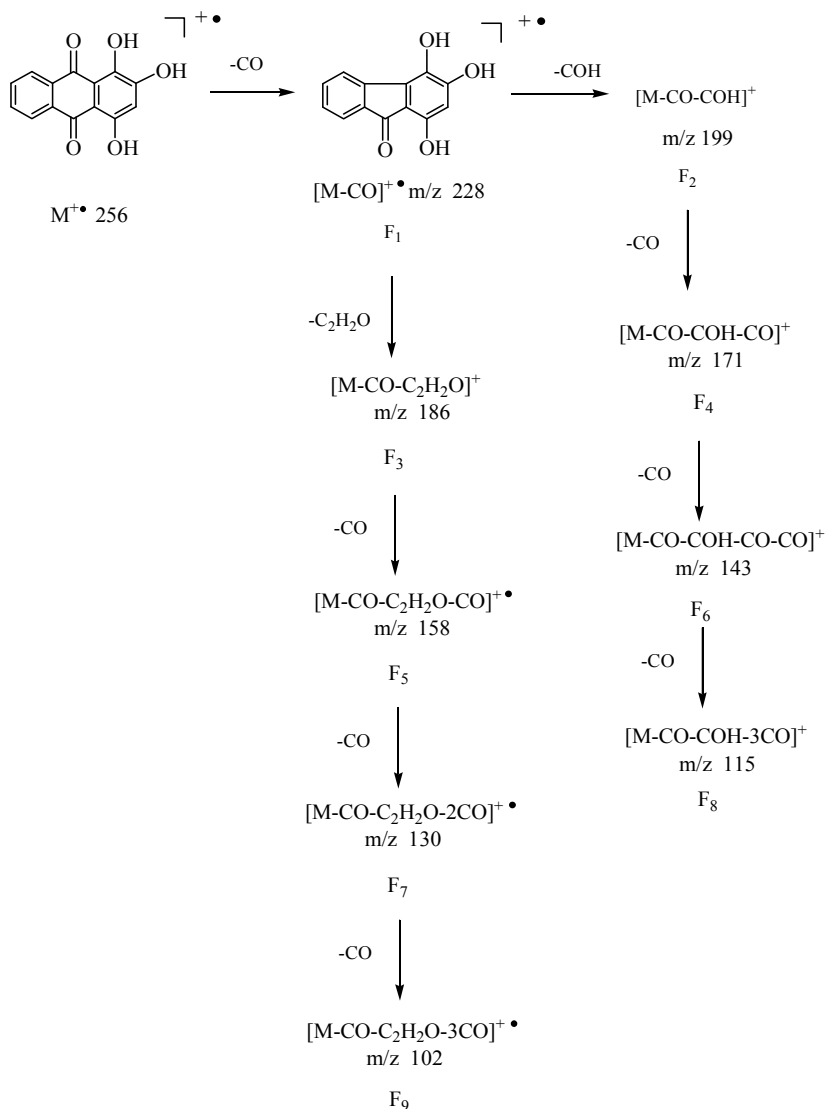


m/z 115



m/z 126

В низкомолекулярной области масс-спектра имеют заметные пики ионов $[C_6H_3]^+$ (m/z 77), $[C_6H_4]^{2+}$ (m/z 76), $[C_6H_3]^+$ (m/z 75), $[C_5H_3]^+$ (m/z 63), $[C_4H_3]^+$ (m/z 51), $[C_4H_2]^{2+}$ (m/z 50) характерные также для масс-спектра 9,10-антрахинона [10] и некоторых производных бензола [17].



Фрагментация молекулярного иона 1,2,4-тригидрокси-9,10-антрахинона (1)

Другое направление распада основного фрагментного катион-радикала $F_1 [M-CO]^+$ с m/z 228 происходит за счет последовательного элиминирования групп атомов COH $F_2 [M-CO-COH]^+$ со значением m/z 199 и трех молекул CO с образованием ионов $F_4 [M-CO-COH-CO]^+$, $F_6 [M-CO-COH-2CO]^+$ и $F_8 [M-CO-COH-3CO]^+$.

Работа выполнена по проекту «Поиск новых лекарственных веществ на основе доступных синтетических аналогов природных производных антрахинона» (ИРН: AP05131788) (договор № 83 с КН МОН РК от 02.03.2018 г. (приложение 1.7)).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Thomson R.H. Naturally Occuring Quinones III. – New York: Chapman & Hall, 1987. – P. 345-524.
- [2] Стихин В.А., Баньковский А.И. Химическое изучение антрахинонов и антрагликозидов марены грузинской // В кн.: Поиски и химическое изучение биологически активных веществ. – М.: ВИЛР, 1973. – Вып. 6. – С. 64-88.
- [3] Ford L., Rayner C.M., Blackburn R.S. Isolation and extraction of ruberythric acid from *Rubia tinctorum* L. and crystal structure elucidation // *Phytochemistry*. – 2015. – Vol. 117. – P. 168-173.
- [4] Murti V.V.S., Seshadri T.R., Sivakumaran S. Anthraquinones of *Rubia cordifolia* // *Phytochemistry*. – 1972. – Vol. 11, Issue 4. – P. 1524.
- [5] Singh, Geetanjali, Isolation and synthesis of anthraquinones and related compounds of *Rubia cordifolia* // *J. Serb. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 70, N 7. – P. 937-942.
- [6] Mischenko N.P., Fedoreyev S.A., Glazunov V.P., Chernoded G.K., Bulgakov V.P., Zhuravlev Y.N. Anthraquinone production by callus cultures of *Rubia cordifolia* // *Fitoterapia*. – 1999. – Vol. 70, Issue 6. – P. 552-557.
- [7] Мищенко Н.П., Федореев С.А., Брюханов В.М., Зверев Л.Ф., Лампатов В.В., Азарова О.В., Шкрыль Ю.Н., Чернодед Г.К. Химический состав и фармацевтическая активность антрахинонов из клеточной культуры *Rubia cordifolia* // *Химико-фармацевтический журнал*. – 2007. – Т. 41, № 11. – С. 38-41.
- [8] Usaia M., Marchetti M. Anthraquinone distribution in the hypogeeal apparatus of *Rubia peregrina* L. growing wild in Sardinia // *Nat. Prod. Res.* – 2010. – Vol. 24, N 7. – P. 626-632.
- [9] Ozgen U., Kazaz C., Secen H., Calis I., Coskun M., Houghton P.J. A novel naphthoquinone glycoside from *Rubia peregrina* L. // *Turk. J. Chem.* – 2009. – Vol. 33, N 4. – P. 561-568.
- [10] Харламова Т.В., Жумагалиев С.Ж., Пралиев К.Д. Сравнительный анализ масс-спектров некоторых монозамещенных производных 9,10-антрахинона // *Химический журнал Казахстана*. – 2017. – № 1. – С. 73-92.
- [11] Харламова Т.В., Жумагалиев С.Ж. Масс-спектры и характеристика фрагментации молекулярных ионов некоторых дизамещенных производных 9,10-антрахинона. Сообщение 1 // *Химический журнал Казахстана*. – 2017. – № 2. – С. 179-190.
- [12] Харламова Т.В., Жумагалиев С.Ж. Масс-спектры и характеристика фрагментации молекулярных ионов некоторых дизамещенных производных 9,10-антрахинона. Сообщение 2 // *Химический журнал Казахстана*. – 2017. – № 3. – С. 15-27.
- [13] Харламова Т.В., Жумагалиев С.Ж. Масс-спектры и характеристика фрагментации молекулярных ионов некоторых дизамещенных производных 9,10-антрахинона. Сообщение 3 // *Химический журнал Казахстана*. – 2017. – № 3. – С. 73-88.
- [14] Kharlamova T.V., Zhumagaliev S.Zh. Characteristic of mass-spectrometric fragmentation molecular ions of emodine and its methyl ethers // *Chemical Journal of Kazakhstan*. – 2018. – № 3. – С. 89-97.
- [15] Харламова Т.В., Жумагалиев С.Ж. Особенности масс-спектрометрического распада молекулярных ионов некоторых производных хризазина // *Химический журнал Казахстана*. – 2018. – № 4. – С. 130-138.

[16] Будзикевич Г.Б., Джерасси К., Уильямс Д. Интерпретация масс-спектров органических соединений. – М.: Мир, 1966. – С. 248-250.

[17] Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: Техносфера, 2015. – 704 с.

REFERENCES

[1] Thomson R.H. Naturally Occuring Quinones III. New York: Chapman & Hall, 1987. P. 345-524.

[2] Stihin V.A., Ban'kovskij A.I. Himicheskoe izuchenie antrahinonov i antraglikozidov marenjy gruzinskoj //V kn.: Poiski i himicheskoe izuchenie biologicheski aktivnyh veshhestv. M.: VILR, 1973. Vyp. 6. P. 64-88.

[3] Ford L., Rayner C.M, Blackburn R.S. Isolation and extraction of ruberythric acid from *Rubia tinctorum* L. and crystal structure elucidation. // *Phytochemistry*. 2015. Vol. 117. P. 168-173.

[4] Murti V.V.S., Seshadri T.R., Sivakumaran S. Anthraquinones of *Rubia cordifolia* // *Phytochemistry*. 1972. Vol. 11, Issue 4. P. 1524.

[5] Singh, Geetanjali, Isolation and synthesis of anthraquinones and related compounds of *Rubia cordifolia* // *J. Serb. Chem. Soc.* 2005. Vol. 70, N 7. P. 937-942.

[6] Mischenko N.P., Fedoreyev S.A., Glazunov V.P., Chernoded G.K., Bulgakov V.P., Zhuravlev Y.N. Anthraquinone production by callus cultures of *Rubia cordifolia* // *Fitoterapia*. 1999. Vol. 70, Issue 6. P. 552-557.

[7] Mishhenko N.P., Fedoreev S.A., Brjuhanov V.M., Zverev L.F., Lampatov V.V., Azarova O.V., Shkryl' Ju.N., Chernoded G.K. Himicheskij sostav i farmacevticheskaja aktivnost' antrahinonov iz kletochnoj kul'tury *Rubia cordifolia* // *Himiko-farmaceuticheskij zhurnal*. 2007. Vol. 41, N 11. P. 38-41.

[8] Usaia M., Marchetti M. Anthraquinone distribution in the hypogeal apparatus of *Rubia peregrina* L. growing wild in Sardinia // *Nat. Prod. Res.* 2010. Vol. 24, N 7. P. 626-632.

[9] Ozgen U., Kazaz C., Secen H., Calis I., Coskun M., Houghton P. J. A novel naphthoquinone glycoside from *Rubia peregrina* L. // *Turk. J. Chem.* 2009. Vol. 33, N 4. P. 561-568.

[10] Harlamova T.V., Zhumagaliev S.Zh., Praliev K.D. Sravnitel'nyj analiz mass-spektrov nekotoryh monozameshennyh proizvodnyh 9,10-antrahinona // *Himicheskij zhurnal Kazahstana*. 2017. N 1. P. 73-92.

[11] Harlamova T.V., Zhumagaliev S.Zh. Mass-spektry i harakteristika fragmentacii molekulyarnykh ionov nekotoryh dizameshennyh proizvodnyh 9,10-antrahinona. Soobshhenie 1 // *Himicheskij zhurnal Kazahstana*. 2017. N 2. P. 179-190.

[12] Harlamova T.V., Zhumagaliev S.Zh. Mass-spektry i harakteristika fragmentacii molekulyarnykh ionov nekotoryh dizameshennyh proizvodnyh 9,10-antrahinona. Soobshhenie 2 // *Himicheskij zhurnal Kazahstana*. 2017. N 3. P. 15-27.

[13] Harlamova T.V., Zhumagaliev S.Zh. Mass-spektry i harakteristika fragmentacii molekulyarnykh ionov nekotoryh dizameshennyh proizvodnyh 9,10-antrahinona. Soobshhenie 3 // *Himicheskij zhurnal Kazahstana*. 2017. N 3. P. 73-88.

[14] Kharlamova T.V., Zhumagaliev S.Zh. Characteristic of mass-spectrometric fragmentation molecular ions of emodine and its methyl ethers // *Chemical Journal of Kazakhstan*. 2018. N 3. P. 89-97.

[15] Harlamova T.V., Zhumagaliev S.Zh. Osobennosti mass-spektrometricheskogo raspada molekulyarnykh ionov nekotoryh proizvodnyh hrizazina. // *Himicheskij zhurnal Kazahstana*. – 2018. – #4. – S. 130-138.

[16] Будзикевич Г.Б., Дзжерасси К., Уил'ямс Д. Интерпретация масс-спектров органических соединений. М.: Мир, 1966. P. 248-250.

[17] Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Техносфера, 2015. 704 p.

Резюме

Т. В. Харламова, С. Ж. Жұмағалиев

**ПУРПУРИН МОЛЕКУЛАСЫНЫҢ
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯЛЫҚ ҮДЫРАУ САРАПТАМАСЫ**

Пурпурин (1,2,4-үшгидрокси-9,10-антрахинон) 9,10-антрахиноның биологияның белсенді туындыларының қатарына жатады. Ол *Rubiaceae* тобына жататын әртүрлі өсімдіктедің құрамына басқа гидроксидантрахинондырмен қатар табылған. Мақалада 1,2,4-үшгидрокси-9,10-антрахиноның электронмен ионизациялау әдісімен масс-спектрометриялық ыдырау сараптамасы келтіріген және оның молекула-ның ионның фрагментация ершіліктері көрсетілген.

Түйін сөздер: масс-спектр, молекулалық ион, фрагментациялау, ионизациялау электрондармен, элиминирлеу, 9,10-антрахинон туындылары.

Summary

T. V. Kharlamova, S. Zh. Zhumagaliyev

**ANALYSIS OF THE MASS SPECTROMETRIC DECAY
MOLECULES OF PURPURINE**

Purpurine (1,2,4-trihydroxy-9,10-anthraquinone) is a biologically active derivative of 9,10-anthraquinone, found, along with other hydroxyanthraquinones, in various plants of the Rubiaceae families. The article presents an analysis of the mass spectrometric decay of 1,2,4-trihydroxy-9,10-anthraquinone (purpurin) with electron ionization and shows the features of the fragmentation of its molecular ion (MI).

Key words: mass spectrum, molecular ion, fragmentation, electron ionization, elimination, derivatives of 9,10-anthraquinone.

Р. А. КАЙЫНБАЕВА, А. А. АГАТАЕВА, К. Е. ЕРМЕКОВА,
Р. М. ЧЕРНЯКОВА, У. Ж. ДЖУСИПБЕКОВ

АО «Институт химических наук имени А.Б.Бектурова», Алматы, Республика Казахстан

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РЯДА ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ

$K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ и

$K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$

Сообщение 1. Влияние времени на взаимодействие в системе

$K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$

Аннотация. Спектрофотометрическим методом исследован процесс взаимодействия в эквимолекулярной системе $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$. Выявлено, что в спектре исчезает интенсивная полоса поглощения 778 нм, характерная для $VOSO_4 \cdot 3H_2O$. Уширяется полоса поглощения в области 338-430 нм с *max* при 361 нм, относящийся к ультрафиолетовой области, и более широким *max* при 415 нм, лежащим в видимой области. Выявленные изменения в спектральной картине в исследуемой системе указывают на процесс взаимодействия ее компонентов с образованием комплексного соединения. Установлено, что с ростом времени от 5 до 180 мин рН системы снижается от 3.1 до 2.39, а при 1440 мин возрастает до 2.87. Остаточное содержание гексацианоферрат (III) иона $[Fe(CN)_6]^{3-}$ в жидкой фазе исследуемой системы в интервале (5-30) мин возрастает, а дальнейшее повышение времени - уменьшается. То есть степень их связывания уменьшается, а затем увеличивается. В фильтрате, полученном при 30 мин, остаточное содержание гексацианоферрат (III) ионов увеличивается в 2,5 раза, а при 1440 мин - уменьшается в 5,5 раза по сравнению с фильтратом, полученным при 15 мин.

Ключевые слова: гексацианоферрат (III) калия, сульфат ванадила, комплексобразование, ИК спектроскопия.

Введение. Отходы нефтегазовой промышленности, в том числе нефтешламы, содержат полезные компоненты – ванадий, никель, кобальт и др., которые, в то же время, относятся к тяжелым металлам (ТМ). При складировании или хранении в отстойниках нефтеотходов ТМ мигрируют в почвенные воды, атмосферу, оказывая негативное воздействие на биосферу [1, 2]. В связи с этим возникает необходимость в их утилизации.

Нефтяные шламы (НШ) можно рассматривать как многокомпонентную систему, которая имеет переменный состав. Наличие в таких отходах ванадия и никеля позволяет использовать их в качестве исходного сырья для получения, востребованных в промышленности РК продуктов. Однако переработка НШ затруднена вследствие их переменного состава и наличия остатков углеводородного сырья.

До настоящего времени наиболее распространенным способом переработки НШ и техногенного ванадийсодержащего сырья является их предварительная термообработка до 1000°C с последующим выщелачиванием

спека сильными и слабыми кислотами, или аммиачно-карбонатными растворами [3-5].

Извлечение ванадия, никеля и других полезных компонентов из ванадийсодержащих растворов осуществляется различными способами. Широкое распространение получили методы осаждения аммиаком, растворами гидроксида натрия [4], смесью слабощелочных и кислых растворов (рН 1,6-1,9) с последующим нагревом смеси до 90-95 °С [6], путем кипячения с перекисью водорода или с персульфатом аммония [5], а также экстракционный метод с использованием органических реагентов [7, 8]. Указанные методы имеют ряд недостатков: образование сливных орагно-содержащих вод, необходимость охлаждения больших объемов растворов, строгое соблюдение рН среды (2-3) и др.

В последние годы развитие получили сорбционные и смешанные (комплексообразующе – сорбционные) методы [9]. Достаточно хорошо изучены сорбционные методы извлечения ванадия на анионообменных смолах [7, 8, 10-12], ионитами и композиционными сорбентами [11, 13]. К более перспективным сорбентам относятся углеродсодержащие, активация которых повышает сорбционную способность по отношению к ванадию [14, 15]. К недостаткам данных способов относятся введение дополнительной стадии регенерации ионообменной смолы или стадии отмывки сорбента от соединений ванадия, образование большого количества промывного раствора. Также не рассматриваются вопросы утилизации отработанных сорбентов.

Большинство комплексных солей с анионами $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, именуемых ферри- и ферроцианидами металлов или гексацианоферрата (II, III) металлов, характеризуются ионообменными свойствами [16]. В кислых средах при низком рН проявляют максимальную адсорбционную способность, а при высоком значении рН обладают более низкой степенью адсорбции [17,18]. В научной литературе имеются данные о молекулярной сорбции катионов щелочных металлов гексацианоферратами (II) никеля и меди [19]. Ферроцианидные сорбенты являются эффективными в процессах очистки водных, щелочных от катионов цезия и других тяжелых металлов [20-25]. Высокие сорбционные и комплексообразующие свойства гексацианоферратов щелочных и переходных металлов, в том числе гексацианоферрата (III) калия и гексацианоферрата (II) железа, можно использовать для выделения из жидких сред ванадия и никеля. Следует отметить, что в научной литературе сведения об их сорбционном извлечении ферроцианидными сорбентами носят ограниченный и противоречивый характер. В связи с этим нами было исследовано влияние времени на процесс взаимодействия в системе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Известно, что при кислотном выщелачивании термообработанных нефтешламов ванадий переходит в раствор в виде катиона ванадила VO^{2+} . Соединения ванадия (IV) обладают большей активностью по сравнению с (5+) V [26]. Причем в обычных условиях степень окисления (+4) является для ванадия наиболее характерной. Гексацианоферрат (III) калия (феррицианид) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ также проявляет большую активность по сравнению с гексацианоферратом (II) калия (ферроцианид) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Исследование водно-солевой системы $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ проводили методом прямой спектрофотометрии с использованием солей марки «х.ч.». Применение спектрофотометрического метода позволяет установить, что в исследуемой системе протекает процесс взаимодействия (комплексообразования). Спектрофотометрическое исследование выше указанной системы проводили в растворах с концентрацией гексацианоферрата (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и ванадила сульфата $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в интервале ($2 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-3}$) моль/л. В качестве фонового электролита использовали растворы сульфата калия K_2SO_4 (0,101-0,498 моль/л), который не взаимодействует с гексацианоферратом (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и обеспечивает ионную силу (I) в растворе равную 0,1-0,5. Процесс взаимодействия гексацианоферрата (III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с ванадилем сульфата $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ исследовали на спектрофотометре «P-303» фирмы «JapanAPEL» в ультрафиолетовой и видимой областях от 350-1000 nm с помощью открытой кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см. [27, 28].

Изучение влияния времени на процесс взаимодействия в системе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ проводили при комнатной температуре 25°C , мольном соотношении $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] : \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ равном 1:1 в условиях перемешивания в кислой среде. Продолжительность процесса составляла от 5 до 1440 мин. Начальную кислотность среды (pH 3,0) создавали 0,1 н серной кислотой. До и после опытов измеряли pH растворов. Исследование влияния времени на процесс взаимодействия в системе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ проводили следующим образом. После сливания растворов гексацианоферрата (III) калия ($C_{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и ванадила сульфата ($C_{\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и последующей выдержки полученной смеси при определенном времени, выпавшие осадки отфильтровывали, а в фильтрах определяли остаточное содержание ферроцианид иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Величину водородного показателя (pH) измеряли на pH-метре марки pH 410.

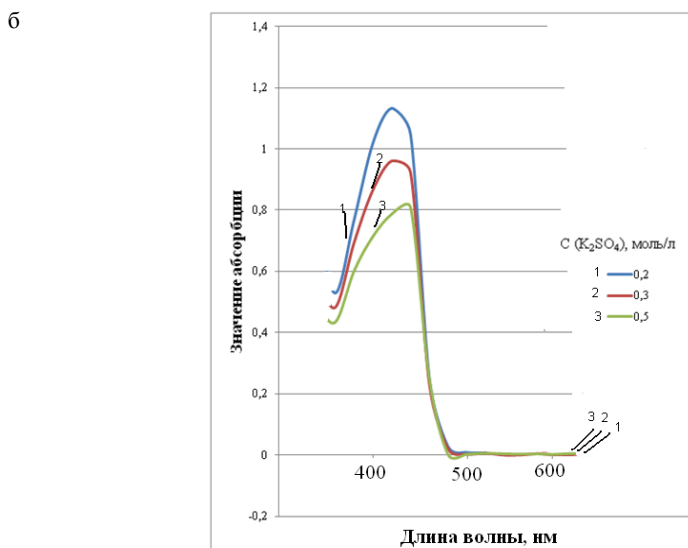
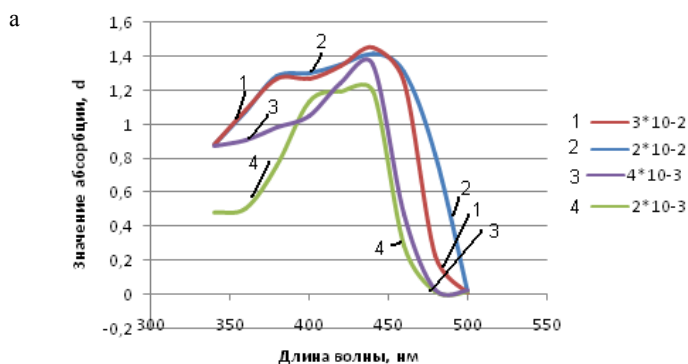
Определение ферроцианид-ионов проводили объемным методом, титрованием раствором сульфата цинка в присутствии дифениламина и ферроцианида калия [29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

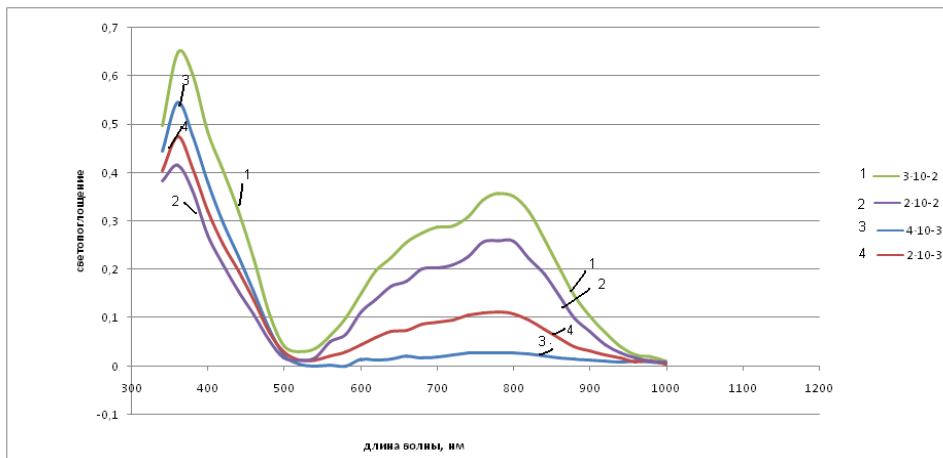
Для установления областей поглощения исходных компонентов изучены спектры поглощения растворов гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ и ванадила сульфата $VOSO_4 \cdot 3H_2O$. На рисунке 1 представлены спектры поглощения гексацианоферрата (III) калия в воде и в растворе фоновго электролита K_2SO_4 . В водном растворе для всех концентраций $K_3[Fe(CN)_6]$ прописывается широкая интенсивная полоса поглощения в области 390-470 нм с выраженным максимумом при 440 нм (рисунок 1, а).

В растворе фоновго электролита ($I=0,2-0,5$) полоса поглощения гексацианоферрата (III) калия ($C=2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) становится более четкой и прописывается в той же области (370-480 нм) и с тем же максимумом (440 нм), что и в водном растворе (рисунок 1, б). Использование в качестве фоновго электролита раствора сульфата калия не смещает максимум полосы поглощения раствора $K_3[Fe(CN)_6]$.

Рисунок 1 –
Спектры
поглощения
растворов
гексацианоферрата
(III) калия
 $K_3[Fe(CN)_6]$:
а – в воде,
концентрация
 $K_3[Fe(CN)_6]$, моль/л:
 $3 \cdot 10^{-2}$ (1); $2 \cdot 10^{-2}$ (2);
 $4 \cdot 10^{-3}$ (3); $2 \cdot 10^{-3}$ (4);
б – в фоновом
электролите
с $I = 0,2$ (1);
 $0,3$ (2); $0,5$ (3)



а



б

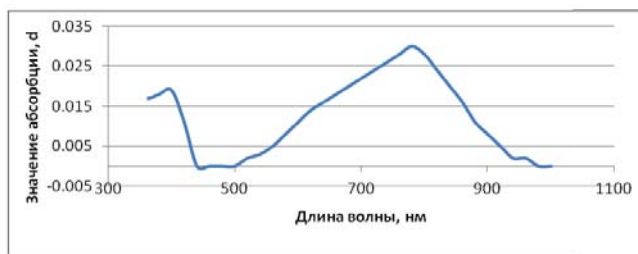


Рисунок 2 – Спектры поглощения растворов ванадила сульфата $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:
 а – в воде, концентрация $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, моль/л: $3 \cdot 10^{-2}$ (1); $2 \cdot 10^{-2}$ (2); $4 \cdot 10^{-3}$ (3); $2 \cdot 10^{-3}$ (4);
 б – в фоновом электролите с $I = 0,2$

На рисунке 2 приведены спектры поглощения ванадила сульфата в воде и в растворе фонового электролита K_2SO_4 . Как видно из рисунка 2, а, в спектре поглощения водного раствора ванадила сульфата для всех его концентраций имеются интенсивная и малоинтенсивная полосы поглощения с максимумом соответственно при 785 и 362 нм.

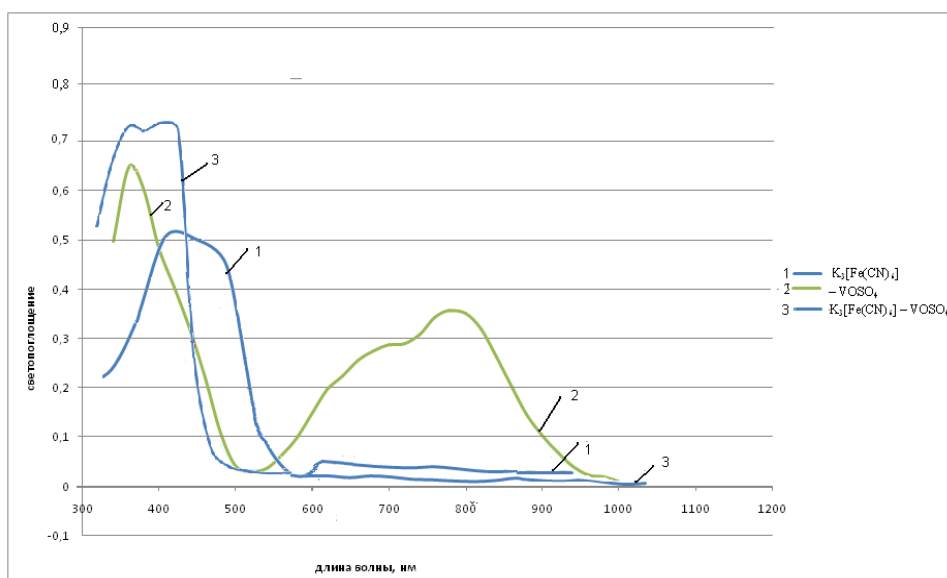
Как видно из рисунка 2, б, в растворе фонового электролита K_2SO_4 концентрации 0,197 моль/л ($I=0,2$) максимум интенсивной полосы поглощения ванадила сульфата, прописывающаяся в водном растворе (785 нм), смещается в коротковолновую область на 7 нм (778 нм), а максимум слабоинтенсивной полосы поглощения $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в воде (362 нм) смещается в длинноволновую область на 38 нм (400 нм).

Изменение спектральных свойств ванадила сульфата вызвано природой растворителя. Наличие в нем сульфат-ионов обуславливает батохромный сдвиг максимума поглощения. Сульфат калия имеет малоинтенсивную

полосу поглощения в дальней ультрафиолетовой области $\lambda=210$ нм, которая не прописывается в спектре [30].

В сульфате калия между ионами калия и сульфат-ионами связь ионная, а между кислородом и серой в сульфат-ионе – ковалентная полярная, что обуславливает не значительный гипсохромный сдвиг интенсивной полосы поглощения. Проведенные исследования показали, что сульфат калия не оказывает значительного влияния на изменения спектра ванадила сульфата.

При смешении растворов гексацианоферрата (III) калия и ванадила сульфата, взятых в соотношении 1:1, наблюдается изменение спектральной картины по сравнению со спектрами индивидуальных соединений (рисунк 3). В спектре эквимолекулярной смеси $K_3[Fe(CN)_6]-VOSO_4 \cdot 3H_2O$ (кривая 3) не прописывается интенсивная полоса поглощения в ближней инфракрасной области с max 778 нм, характерная для $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ (кривая 2). Происходит повышение интенсивности и уширение полосы поглощения в области 338-430 нм по сравнению с полосами поглощения растворов $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ и $K_3[Fe(CN)_6]$, максимумы которых находятся в этой же области (кривые 1, 2). При этом полоса поглощения эквимолекулярной смеси $K_3[Fe(CN)_6]:VOSO_4 \cdot 3H_2O$ имеет два максимума: малоинтенсивный max при 361 нм, относящийся к ультрафиолетовой области, и более широкий max при 415 нм, лежащий в видимой области. Из рисунка 3 следует, что в смеси гексацианоферрата (III) калия с ванадила сульфатом наблюдается повышение светопоглощения при 361 и 415 нм. Это указывает на



$$C_{K_3[Fe(CN)_6]} = 2 \cdot 10^{-3}; C_{VOSO_4 \cdot 3H_2O} = 2 \cdot 10^{-3}; C_{\text{общ}} = 4 \cdot 10^{-3}; I = 0,2$$

Рисунок 3 – Спектры поглощения растворов

возможность комплексобразования между ванадила сульфатом и гексацианоферратом (III) калия. Выявленные изменения в спектральной картине эквимолекулярной смеси гексацианоферрата (III) калия с ванадила сульфатом указывают на процесс взаимодействия компонентов системы.

Результаты изучения влияния времени на остаточное содержание ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ приведены в таблице. Как видно из полученных данных, остаточное содержание гексацианоферрат (III) иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ с увеличением времени от 5 до 30 минут возрастает. То есть степень связывания ферроцианид - ионов снижается от 70,27-24,49%. Дальнейшее повышение времени уменьшает остаточное содержание гексацианоферрат (III) иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в жидкой фазе системы. Так, в фильтрате, полученном при 1440 минутах процесса, остаточное содержание иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ уменьшается в 5,5 раза по сравнению с фильтратом полученным при 15 мин.

Влияния времени на остаточное содержание $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в жидкой фазе системы $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

τ, мин	Остаточное содержание $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$		pH Исх. – 3.1
	г/л	Ксвяз. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, % (расч.)	
5	18,9	70,27	2.85
10	34,2	46,20	2.84
15	55,3	13,01	2.78
20	45,1	29,05	2.56
30	48,0	24,49	2.41
45	16,7	73,73	2.45
60	19,7	69,01	2.41
90	10,9	82,85	2.38
120	24,8	60,99	2.22
180	11,6	81,75	2.17
300	13,1	79,39	2.39
1440	8,7	86,31	2.87

На взаимодействия компонентов в системе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] - \text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ указывает уменьшение значения pH (увеличение кислотности) с повышением времени процесса (таблица). Так, за 5 мин pH снижается со значения 3.1 до 2.85, за 15 мин – со значения 3.1 до 2,78, за 60 мин – со значения 3.1 до 2.41 и т.д. Однако в системе за 1440 мин (24 ч) происходит увеличение pH, т.е. снижение кислотности среды до значения pH 2.87. При этом остаточное содержание ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ является наименьшим во всем исследуемом интервале времени (Ксвяз. = 86,31%). Не исключено, что при длительном контакте исходных компонентов и образующихся в системе

соединений происходит образование гидроксидов железа и ванадия, что отражается на уменьшении кислотности среды, начиная с 300 мин, (таблица). При этом, вероятно, гексацианоферрат (III) ионы соосаждаются с гидроксидами. Это обуславливает уменьшение их содержания в жидкой фазе системы (таблица).

Таким образом, на основании проведенных исследований с использованием спектрофотометрического метода выявлено, что в эквимолекулярной системе $K_3[Fe(CN)_6]-VO_4 \cdot 3H_2O-H_2O$ протекает процесс взаимодействия исходных компонентов с образованием комплексов и гидроксидов железа и ванадия.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Байманова А.Е., Рсымбетова А.У. и др. Изучение вопросов техногенной миграции элементов тяжелых металлов из состава нефтей // Научно-технологическое развитие нефтегазового комплекса: Докл. Пярых Международных научных Надиловских чтений. – Алматы: Актобе, 2007. – С. 442-446.

[2] Суханов А.А., Якуцени, Петрова Ю.Э. Оценка перспектив промышленного освоения металлоносного потенциала нефтей и возможные пути его осуществления // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2012. – Т. 7, № 4. – С. 1-23.

[3] По матер. сайта: http://www.shram.kiev.ua/top/patents_extraction/extraction_e1/extraction_134.shtml © shram.kiev.ua

[4] Рыльков А.С., Дивин В.В. об осаждении ванадия и железа из сернокислого раствора выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов: По матер. Сайта: Гидроксиды, соли кислородсодержащих кислот...helpiks.org/6-37234.html

[5] Жарский И.М., Курило И.И., Бычек И.В., Крышилович Е.В. Выделение ванадийсодержащих продуктов из шламов теплоэлектростанций // Тр. БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. – 2013. – № 3. – С. 3-8.

[6] Слотвинский-Сидак Н.П., Андреев В.К. Ванадий в природе и технике. – М.: Знания, 1979. – С. 33-38.

[7] Li X., Wei Ch., Deng Z., Li M., Li C., Fan G. Selective Solvent Extraction of Vanadium over Iron from a Stone Coal Black Shale Acid Leach Solution by D2EHPA/TBP // Hydrometallurgy. – 2011. – Vol. 105. – P. 359-363.

[8] Liu F., Ning P.G., Cao H.B., Zhang Y. Measurement and Modeling for Vanadium Extraction from the $(NaVO_3 + H_2SO_4 + H_2O)$ System by Primary Amine N1923 // J. of Chemical Thermodynamics. – 2015. – Vol. 80. – P. 13-21.

[9] Мизин В.Г., Рабинович Е.М., Сирина Т.П., Добош В.Г. и др. Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 416 с.

[10] Huang J., Su P., Wu W., Liao S., Qin H., Wu X., He X., Tao L., Fan Y. Concentration and separation of vanadium from alkaline media by strong alkaline anion-exchange resin 717 // Rare Metals. – 2010. – Vol. 29, N. 5. – P. 439-443.

[11] Трошкина И. Д., Балановский Н. В., Нве Шван У, Шиляев А. В. Сорбция ванадия (V) из сернокислых растворов наноструктурированными азотсодержащими ионитами // Цветные металлы. – 2013. – № 11. – С. 62-65.

[12] Li W., Zhang Y., Liu T., Huang J., Wang Y. Comparison of ion exchange and solvent extraction in recovering vanadium from sulfuric acid leach solutions of stone coal // Hydrometallurgy. – 2013. – Vol. 131, 132. – P. 1-7.

[13] Zhang L., Liu ., Xia W., Zhang W. Preparation and Characterization of Chito-san-Zirconium (IV) Composite for Adsorption of Vanadium (V) // Internat. J. of Biological Macromolecules. – 2014. - Vol. 64. - P. 155-161.

- [14] Ординарцев Д.П., Свиридов А.В., Свиридов В.В. Термодинамическое описание процесса сорбции ванадия на углеродсодержащем сорбенте // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2016. – Т. 16, № 2. – С. 14-22.
- [15] Wadhwa S.K., Tuzen M., Kazi T.G., Soylak M. Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometric Detection of Vanadium in Water and Food Samples After Solid Phase Extraction on Multiwalled Carbon Nanotubes // Talanta. – 2013. – Vol. 116. – P. 205-209.
- [16] Gebrewold F. Advances in inorganic ion exchangers and their application a review article // Chemistry and Materials Research. – 2017. – Vol. 9, N 3. – P. 1-5.
- [17] Cheng W.P., Huang C. Adsorption characteristics of iron-cyanide complex on γ -Al₂O₃ // J. of colloid interface science. – 1996. – Vol. 181, N 2. – P. 627-637.
- [18] Chank J.K. pH-dependent adsorption of hexacyanoferrate (II) onto selected sorbents: Master's thesis. – Clarkson University, Potsdam, 1997.
- [19] Rennert T., Mansfeldt T. Sorption of Iron-Cyanide Complexes in soil // Soil Sci. Soc. Am. J. – 2002. – Vol. 66, N 2. – P. 437-444.
- [20] Naushad M. Inorganic and composite ion exchange materials and their applications (review) // J. of ion exchange letters. – 2009. – Vol. 2. – P. 1-14.
- [21] Suzuki N., Igarashi M., Suzuki H., Iton V., Komatsu Y. Ion-exchange reaction of Cs⁺ selective layered γ -titanium and γ -zirconium phosphate // B. Chem. Soc. Jpn. – 2004. – Vol. 77, N 10. – P. 1829-1833.
- [22] Sharygin L., Muromskiy A., Kalyagina M. [et al.] Granular inorganic cation-exchanger selective to cesium // J. Nucl. Sci. Technol. – 2007. – N 5. – P. 767-773.
- [23] Зеленый П.Г., Тюпина Е.А., Милютин В.В. Синтез и сорбционные свойства мелко-дисперсных ферроцианидных сорбентов // Успехи химии и химической технологии. – 2017. – Т. XXXI, № 10. – С. 7-9.
- [24] Милютин В.В., Михеев С.В., Гелиос В.М., Кононенко О.А. Соосаждение цезия с осадками ферроцианидов переходных металлов в щелочных средах // Радиохимия. – 2009. – Т. 51, № 3. – С. 258-260.
- [25] Милютин В.В., Некрасов Н.А., Харитонов О.В., Фирслова А.А., Козлитин Е.А. Сорбционные технологии в современной прикладной радиохимии // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16, № 3. – С. 313-321.
- [26] Суханов А.А., Якуцени, Петрова Ю.Э. Оценка перспектив промышленного освоения металлоносного потенциала нефтей и возможные пути его осуществления // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2012. – Т. 7, № 4. – С. 1-23.
- [27] Булатов М.И., Калинин Н.П. Практическое руководство по фотометрическим методом анализа. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
- [28] Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. – М.: Мир, 2003. – 683 с.
- [29] Аналитический контроль производства в азотной промышленности. – М.: Госхимиздат, 1962. – 159 с.
- [30] Гнатюк В.С., Мурашова З.Ф. О природе полос поглощения в кристаллах K₂SO₄, активированных ионами таллия // Вестник южного научного центра. – 2014. – Т. 10, № 3. – С. 18-23.

REFERENCES

- [1] Baymanova A.E., Rsybmetova A.U. et al. Studying the issues of technogenic migration of heavy metal elements from the composition of oils // Scientific and technological development of the oil and gas complex: Dokl. Fifth International Scientific Nadirovskie readings. Almaty: Aktobe, 2007. P. 442-446.
- [2] Sukhanov A.A., Yakutseni, Petrova Yu.E. Evaluation of the prospects for the industrial development of the metal-bearing potential of oil and possible ways of its implementation // Oil and Gas Geology. Theory and practice. 2012. Vol. 7, N 4. P. 1-23.

- [3] According mater. site: http://www.shram.kiev.ua/top/patents_extraction_extraction_e1_extraction_134.shtml © shram.kiev.ua
- [4] Rylkov A.S., Divin V.V. on the deposition of vanadium and iron from sulphate leaching of spent vanadium catalysts: By mater. site- hydroxides, salts of oxygen-containing acids ... helpiks.org/6-37234.html
- [5] Zharsky I.M., Kurilo I.I., Bychek I.V., Kryshilovich E.V. Isolation of vanadium-containing products from sludge from thermal power plants // Tr. BSTU. Chemistry and technology of inorganic substances. 2013. N 3. P. 3-8.
- [6] Slovinsky-Sidak N.P., Andreev V.K. Vanadium in nature and technology. M.: Knowledge, 1979. P. 33-38.
- [7] Li X., Wei Ch., Deng Z., Li M., Li C., Fan G. Acid Leach Solution by D2EHPA / TBP // Hydrometallurgy. 2011. Vol. 105. P. 359-363.
- [8] Liu F., Ning P.G., Cao H.B., Zhang Y. System by Primary Amine N1923 // J. of Chemical Thermodynamics. 2015. Vol. 80. P. 13-21.
- [9] Mizin V.G., Rabinovich E.M., Syrina, TP, Dobosh V.G. and others. Complex processing of vanadium raw materials: chemistry and technology. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2005. 416 p.
- [10] Huang J., Su, P., Wu, W., Liao, S., Qin, H., Wu, X., He, X., Tao, L., Fan, Y. Concentration and exchange resin 717 // Rare Metals. 2010. Vol. 29, N 5. P. 439-443.
- [11] Troshkina I.D., Balanovsky N.V., Nva Shvan U, Shilyaev A.V. Vanadium (V) sorption from sulfate solutions by nanostructured nitrogen-containing ion exchangers // Non-ferrous metals. 2013. N 11. P. 62-65.
- [12] Li, W., Zhang, Y., Liu, T., Huang, J., Wang, Y. Comparison of sulfur coal and carbon dioxide // Hydrometallurgy. 2013. Vol. 131, 132. P. 1-7.
- [13] Zhang L., Liu., Xia W., Zhang W. Preparation and Characterization of Chito-san-Zirconium (IV) Composite for Adsorption of Vanadium (V) // Internat. J. of Biological Macromolecules. 2014. Vol. 64. P. 155-161.
- [14] Ordinartsev D.P., Sviridov A.V., Sviridov V.V. Thermodynamic description of the process of sorption of vanadium on a carbon-containing sorbent // SUSU Bulletin. Series "Metallurgy". 2016. Vol. 16, N 2. P. 14-22.
- [15] Wadhwa S.K., Tuzen M., Kazi T.G., Soylak M. Graphic Furnishings on Carbon Nanotubes // Talanta. 2013. Vol. 116. P. 205-209.
- [16] Gebrewold F. Advances in organic ion exchangers and their application a review article // Chemistry and Materials Research. 2017. Vol. 9, N 3. P. 1-5.
- [17] Cheng W.P., Huang C. Adsorption characteristics of iron-cyanide complex on γ -Al₂O₃ // J. of colloid interface science. 1996. Vol. 181, N 2. P. 627-637.
- [18] Chank J.K. pH-dependent adsorption of hexacyanoferrate (II) onto selected sorbents: Master's thesis. Clarkson University, Potsdam, 1997.
- [19] Rennert T., Mansfeldt T. Sorption of Iron-Cyanide Complexes in soil // Soil Sci. Soc. Am. J. 2002. Vol. 66, N 2. P. 437-444.
- [20] Naushad M. Inorganic and Composite ion exchange materials and their applications (review) // J. of ion exchange letters. 2009. Vol. 2. P. 1-14.
- [21] Suzuki N., Igarashi M., Suzuki H., Iton V., Komatsu Y. Ion-exchange reaction of Cs⁺ selective layered γ -titanium and γ -zirconium phosphate // B. Chem. Soc. Jpn. 2004. Vol. 77, N 10. P. 1829-1833.
- [22] Sharygin L., Muromskiy A., Kalyagina M. [et al.] Granular inorganic cation-exchanger selective to cesium // J. Nucl. Sci. Technol. 2007. N 5. P. 767-773.
- [23] Zelenin P.G., Tyupina E.A., Milyutin V.V. Synthesis and Sorption Properties of Fine Ferrocyanide Sorbents // Advances in Chemistry and Chemical Technology. 2017. Vol. XXXI, N 10. P. 7-9.

[24] Milutin V.V., Mikheev S.V., Helios V.M., Kononenok O.A. Co-precipitation of cesium with precipitates of transition metal ferrocyanides in alkaline media // Radiochemistry. 2009. Vol. 51, N 3. P. 258-260.

[25] Milyutin V.V., Nekrasov N.A., Kharitonov OV, Firslva A.A., Kozlitin E.A. Sorption technologies in modern applied radiochemistry // Sorption and chromatographic processes. 2016. Vol. 16, N 3. P. 313-321.

[26] Sukhanov A.A., Yakutseni, Petrova Yu.E. Evaluation of the prospects for the industrial development of the metal-bearing potential of oil and possible ways of its implementation // Neftegazovaya gologiya.

Резюме

*Р. А. Қайыңбаева, А. А. Ағатаева, Қ. Е. Ермекова,
Р. М. Чернякова, Ө. Ж. Жүсіпбеков*

$K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ және
 $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ ЖҮЙЕЛЕРІНДЕ ӨЗАРА
ӘРЕКЕТТЕСУ ҮРДІСТЕРІНЕ ӘРТҮРЛІ ФАКТОРЛАР ҚАТАРЫНЫҢ
ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

1 хабарлама. $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$ жүйесіндегі
өзара әрекеттесу үрдісіне уақыттың әсері

Спектрометриялық әдіспен $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$ эквимольарлы жүйесіндегі өзара әрекеттесу процесі зерттелді. $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ тән 778 нм қарқынды жұтылу жолағы спектрден жоғалатыны анықталды. Ал ультрафиолет аймағына қатысты 361 нм *тах* бар 338-430 нм аумағындағы жұтылу жолағы кеңейіп және көрінетін аймақта жататын 415 нм-де *тах* бар жолақ анағұрлым ауқымды көрінеді. Зерттелетін жүйедегі спектральды суреттегі өзгерістер оның компоненттерінің өзара әрекеттесу процесінен кешенді қосылыстар түзілуіне көрсетеді. Уақыт 5-тен 180 минутқа дейін ұлғайған кезде жүйенің рН мәні 3,1-ден 2,39-ға дейін төмендейді, ал 1440 минутта ол 2,87-ге дейін артады.

Зерттелетін жүйенің сұйық фазасында уақыттың 5-30 мин аралығында гексацианферрат (III) ионының қалдық мөлшері $[Fe(CN)_6]^{3-}$ жоғарылайды, ал уақытты ары қарай жоғарылатқанда – азая бастайды. Яғни олардың байланысу дәрежесі азайып, содан кейін артады. 30 минуттан кейін алынған сүзіндіде гексацианферриат (III) иондарының қалдық мөлшері 2,5 есе артады, ал 1440 минуттан кейін 15 минуттан кейін алынған сүзгіге қарағанда 5,5 есе азаяды.

Түйін сөздер: калий (III) гексацианоферраты, ванадил сульфаты, кешентүзілу, ИҚ спектроскопия.

Summary

*R. A. Kaiynbayeva, A. A. Agatayeva, K. Ye. Yermekova,
R. M. Chernyakova, U. Zh. Jussipbekov*

STUDY OF THE INFLUENCE OF SOME FACTORS ON THE INTERACTION
PROCESS IN THE SYSTEMS $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$
AND $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$

Report 1. The effect of time on the interaction
in the system $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$

The process of interaction in the equimolecular system $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$ was studied spectrophotometrically. It was revealed that the intense absorption band at 778 nm, characteristic of $VOSO_4 \cdot 3H_2O$, disappears in the spectrum. The absorption band broadens in the area of 338-430 nm with max at 361 nm, referring to the ultraviolet area, and wider max at 415 nm, lying in the visible area. The revealed changes in the spectral pattern in the system under study indicate the process of interaction of its components with the formation of a complex compound. It was established that with increasing time from 5 to 180 minutes the pH of the system decreases from 3.1 to 2.39, and at 1440 minutes it increases to 2.87. The residual content of hexacyanoferrate (III) of the ion $[Fe(CN)_6]^{3-}$ in the liquid phase of the system under study in the interval (5-30) min increases, and a further increase in time decreases. That is, the degree of their binding decreases and then increases. In the filtrate obtained at 30 minutes the residual content of hexacyanoferrate (III) ions increases 2.5 times, and at 1440 minutes it decreases 5.5 times as compared with the filtrate obtained at 15 minutes.

Keywords: potassium hexacyanoferrate (III), vanadyl sulfate, complexation, IR spectroscopy.

T. V. KHARLAMOVA

JCS «Institute of Chemical Sciences named A. B. Bekturov», Almaty, Republic of Kazakhstan

**MICROWAVE RADIATION, ITS INFLUENCE
FOR SOLUTIONS AND USE FOR EXTRACTIONS
OF COMPONENTS OF PLANT MATERIALS**

2-nd Report.

**The interaction of microwave radiation with plant material and
factors affecting the process of extraction of natural compounds**

Abstract. Plants produce an amazing diversity of secondary metabolites, which have multiple functions throughout the plant's life cycle. Extraction is one of the crucial steps for research and development of plant secondary metabolites. The efficiency of processing and extraction of substances is determined by the speed and completeness of the physical and chemical processes underlying them. The analytical procedure, as a rule, consists of two stages: the first is the preparation of a sample using various extraction procedures (extraction in the Soxhlet apparatus, maceration, percolation, etc.), and the second stage is associated with direct analysis of substances (spectrophotometry, chromatography, spectrometry and others). If the analysis is usually completed after a few minutes, the extraction is the most limiting stage of the process, a lengthy and laborious process. That involves the use of large volumes of solvent, energy-intensive costs, especially at the concentration stage to extract the final extract. It also includes the risk of thermal decomposition of thermolabile active compounds. Various modifications of extraction procedures, which include the replacement of traditionally used solvents, the use of various physical factors, including ultrasonic and microwave processing and other areas, have been investigated and introduced.

Microwave extraction is currently one of the areas of analytical chemistry, which quickly gained the position of one of the most effective and modern methods to increase the efficiency of extraction of biologically active compounds from vegetable raw materials. The review considers the effect of microwave radiation on plant material. Generalized material is on the use of microwave extraction for the selection of natural compounds, as well as the influence of various factors on the extraction process. The advantages and disadvantages of the presented method are considered.

Keywords: microwave radiation, natural compounds, microwave extraction.

Introduction. Currently, areas related to the perfecting of complex processing of vegetable raw materials and the creation of highly efficient methods for isolating biologically active substances (BAS), which include improving the technical equipment of the process, replacing the conditions of the reaction and extraction, as well as using new chemical, physical and chemical, physical and biological approaches that will comply with the principles of "green chemistry" [1-4]. Over the past decades, various modifications of extraction procedures have been investigated and implemented, which include not only the replacement of

solvents [5,6], but also the application of various physical factors, including ultrasonic and microwave processing [7–14].

One of the modern methods of increasing the efficiency of extraction of biologically active compounds from plant materials is microwave processing (microwave-assisted extraction (MAE)) [15-21]. The heating effect of microwaves depends on both the characteristics of microwave energy and the dielectric properties of the material to be heated. The effect of microwaves on many liquids and solid consists of polar molecules and ions that leads to their heating. The reason for this phenomenon is the interaction of the electrical component of the electromagnetic field with the molecules of the substance. This interaction contains several physical effects, of which mainly two mechanisms lead to heat release, namely, dipole rotation and ionic conductivity. At the same time, the effect of microwave exposure during extraction consists in a substantial acceleration of the process, as well as in an increase in the degree of extraction of the components. A specific feature of microwave extraction is not only a significant increase in the temperature of the extraction system by several tens of degrees, but also selective extraction of compounds, which is achieved by selectively heating the phase or individual components, or by selecting a solvent that selectively extracts one or another component [15-21] and also in reducing the risk of thermal decomposition of thermolabile active compounds [22].

In general, MAE systems are classified into a multimodular system and a focused mode system (monomodule) [18–20]. A multimode system produces a random dispersion of microwave radiation in the cavity, while a focused system (monomod) allows microwave radiation to be focused on a limited area in the cavity. Typically, a multi-mode system is associated with high pressure, while a monomodular system is used at atmospheric operating pressure, although it can also operate at high pressure. To avoid confusion in the MAE classification, to refer to the system used, such terminology as “closed system” and “open system” is used, which operates under pressure and at atmospheric pressure, respectively. Over the past decades, MAE methods have been investigated and implemented to allow the process with power, pressure, temperature control, as well as new modified microwave extraction methods that combine extraction with ultrasonic processing, allow MAE without the use of organic solvents, and other technologies [23-28].

The great interest of researchers in microwave analytical chemistry is confirmed by the fact that over the past 10 years, according to [29], more than 3000 papers have been published on the use of microwave extraction by chemical analysis, including more than 900 works on microwave extraction of plant materials for the isolation of natural and biologically active compounds.

1. Application of microwave radiation for extraction of natural compounds. Microwave radiation is used in the extraction of various low molecular weight organic compounds from natural raw materials [15-21, 23-28, 30-127]. Its use is described for the isolation of total groups of substances. For example,

phenolic compounds [30, 32-64, 90, 97, 99, 100, 111, 112, 121, 127], as well as certain groups of substances that belong to such classes as phenolic acids [46, 49, 51, 52, 54-59, 91, 108, 111, 112, 116, 121, 127], flavonoids [36, 39, 43-45, 49, 63, 101, 106, 118], isoflavones [102], anthocyanins [47, 48, 124], coumarins [60-62], anthraquinones [65, 98], tannins [66,67], xanthonoids [68], lignans [69], alkaloids [63,70-77], carotenes [78], stilbens [79, 80], saponins [81, 82, 107], triterpenes [83, 84], lipids [85, 86], carbohydrates [88], essential oils [90-96], tanshinons [105], etc.

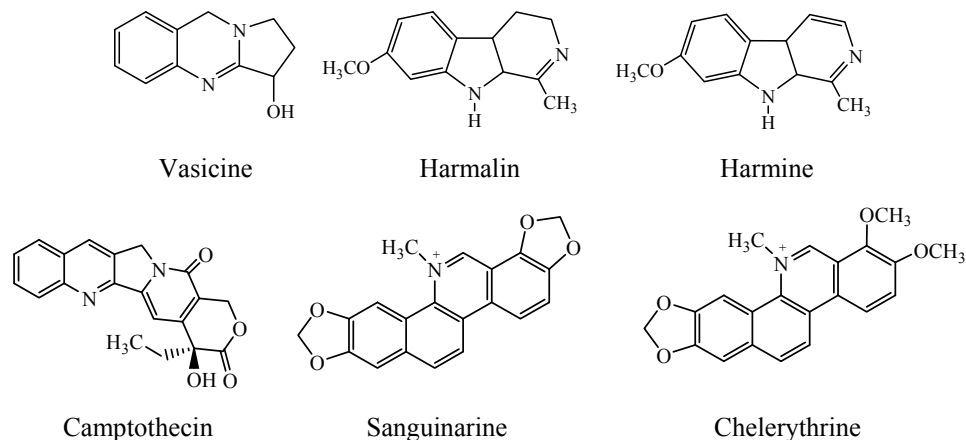
Microwave extraction was used to isolate tyrosol and its glycoside from the genus *Rhodiola* [52], curcumin from *Curcuma longa* [53], rosmarinic acid from *Melissa officinalis* [54, 55], carnosic acid [55], chlorogenic acid [56-59], coffee [56], genepozidovoy [57], coumaric and melototic acids [59], coumarin [60] and its derivatives: decursin from the roots of *Angelica gigas* [61] and isofraxidine from *Sarcandra Glabra* [62], flavonoid vitexin and iovitexin from crotal sis syrin [63], quercetin and its glycosidized derivatives [64], alkaloids: senkirkinine and senestionin in *Tussilago farfara* [70], vazitsina, harmali on and Garmina from *Peganum harmala L.* [71], camptothecin from *Nothapodytes foetida* [72], sanguinarine and chelerythrine from the fruits of *Macleaya cordata* [73], theobromine and caffeine from cocoa [77], β -carotene [78], saponins: diosgenin [81] and astragaloside [82], pentacyclic triterpenoids of a number of lupane – lupeol [83], betulin [84], glycyrrhizic acid [109], cocaine [115], caffeine [116], etc.

At the same time, in the majority of works, quantitative evaluation is carried out both to determine the total amount of substances in the raw material under study [31-49] and individual BAS [50-84], using high performance liquid chromatography (HPLC) [30-32, 38, 39, 42, 51, 58, 60, 109, 123, 124, 127], in various hardware design, for example, with UV detection [33] or detection using a photodiode array HPLC-PDA [40,51], HPLC-UV/DAD [54,60], RP-HPLC-DAD [127], HPLC-MS [124], in combination with mass spectrometric analysis HPLC-DAD-ESI-MS/MS [34], DAD/MS [55], LC-MS-MS [99], using nano-LC-ESI mass spectrometry [59], high-speed counter-current chromatography (HSCCC) [62], gas chromatography-mass spectrometry [115], etc.

A number of studies present the results of a comparative analysis of microwave extraction with traditionally used extraction methods and ultrasonic extraction, as well as their synergistic action. Thus, a comparative analysis of extraction methods, including microwave and ultrasonic, classical and extraction in the Soxhlet apparatus, on the yield, composition of phenolic compounds and antioxidant activity from cherry leaves and fruits (*Cherry*) was presented in a study [42]. The highest yield of extractives was obtained by extraction in the Soxhlet apparatus. However, the extracts obtained by microwave extraction contained the greatest amount of phenolic and flavonoid compounds and showed the best antioxidant activity. The main phenolic compound in all extracts was chlorogenic acid, and o-coumaric acid, quercetin 3-glucoside, luteolin 7-glucoside, apigenin 7-glucoside, kempferol 3-glucoside and naringenin were first detected in the

leaves, while the presence of vanillic acid, caffeic acid and rutin was confirmed in all extracts.

Microwave extraction was also used to extract three alkaloids from *Peganum harmala* L. - the vasicine, as well as the harmalin and harmine alkaloids [71], camptothecin from *Nothapodytes foetida* [72] for sanguinarine and chelerythrine from *Macleaya cordata* [73].



Analysis of various extraction methods (mixing, extraction in the Soxhlet apparatus, ultrasonic and microwave extraction) for extraction showed that microwave processing showed the best results in terms of quantitative characteristics of the final yield and time spent on extraction.

2. Impact of microwave on plant materials. Despite the fact that, in most cases, dried plant material is used for extraction, plant cells contain the smallest traces of moisture, which serve as a target for microwave processing and extraction. The moisture contained inside the plant cell when heated due to the microwave effect evaporates and generates tremendous pressure on the cell wall [97]. The pressure pushes the cell wall from the inside, which provokes its rupture and facilitates the release of active components from the destroyed cell wall. This phenomenon can be even more intense if the plant matrix is impregnated with solvents. The higher temperature achieved by the action of microwave radiation can hydrolyze the essential bonds of cellulose, which is the main component of the plant material. Increasing the temperature during MAE enhances the dehydration of cellulose and reduces its mechanical strength, and this in turn helps the solvent to easily penetrate into the compounds inside the cell, improving extraction.

According to Pavlin's kinetic model [13] (established for supercritical fluid extraction), the compounds are extracted in several stages: desorption from the matrix surface, diffusion in the porous organic layer to the solvent, and solubilization in the solvent. In this case, the extraction process can be limited to one or several steps. In the case of a well-chosen solvent, the solubility of the component

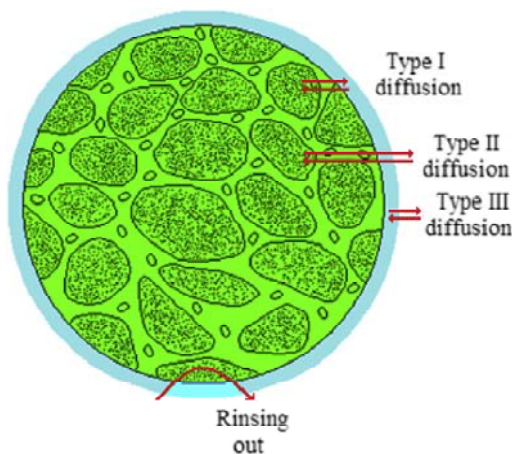


Figure 1 – Image of a swollen plant particle surrounded by a layer of solvent and types of diffusion [24]

is not a limiting factor, and desorption is more important to consider, since the extraction must overcome the interactions between the analytes and the extracted matrix.

As soon as the plant particle is surrounded by a layer of solvent, the following processes begin to occur:

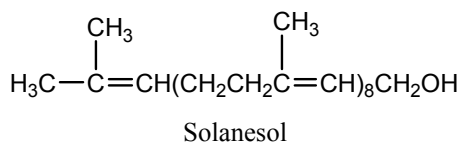
- 1) Type I diffusion - diffusion of plant components towards the outer layer;
- 2) Type II diffusion - diffusion of plant components into a solvent;
- 3) Type III diffusion - diffusion from the outer layer in the direction of the main solvent;
- 4) Leaching of contents from the destroyed (lost integrity) cells.

Microwave heating differs from the traditional method of high volumetric and temporal gradient, as well as the unequal ability of the solutions and components of the heterogeneous system is differing in composition to absorb radiation energy [11], whereas conventional heating occurs outside and requires heat outside when in contact with a hot surface. In case of microwave radiation, heating occurs from the inside throughout the entire volume of the sample. The impact on the substance of the electromagnetic wave of the microwave range leads to a continuous reorientation of polar molecules, due to the continuously changing direction of the vector of the electrical component of the radiation, which, due to intermolecular interactions, leads to the release of heat. The water contained in the plant cells is heated under the action of microwave irradiation and this internal change leads to an increase in pressure inside the plant cells, which further violates their integrity and contributes to the release of molecules. Schematically, this process is illustrated in figure 2 for solvent-free microwave extraction (SFME) [27].

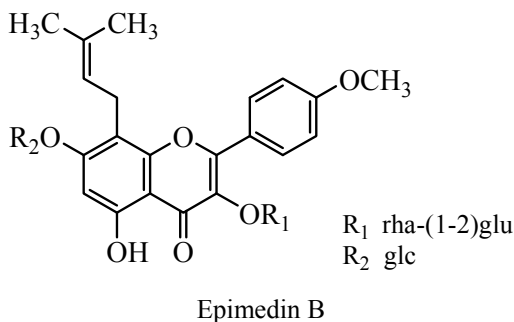
The effect of MAE strongly depends on the dielectric susceptibility of both the solvent and the solid plant matrix. In some cases, selective heating of the

It was shown that microwave treatment impaired the integrity of the *E. Breviscapus* tissue, which contributed to the release of chemicals from cells into the extractant. On the contrary, the structure of the samples when applying heat treatment did not significantly differ from the parameters of the untreated samples, and several small gaps were observed on their surface. In addition, the particle size after microwave treatment was smaller than that of untreated samples and samples after thermal extraction, which increased their specific surface area, and as a result, contributed to a better flow of extraction processes.

Similar conclusions were obtained in the study using scanning electron microscopy of the surface of tobacco samples. The MAE method has been applied to isolate solanesol, which is the starting material for many high value biochemicals, such as vitamin K analogues and coenzyme Q₁₀. The surfaces of tobacco samples after microwave extraction were destroyed, while on the surface of the samples during heat treatment, only small gaps were observed [31].



The effect of the MW treatment is most clearly demonstrated in figure 3, which shows the results of electron microscopy, which clearly show a difference in the samples of fresh leaves of *Epimedium koreanum*, without microwave processing and using microwave extraction to extract epimedin B [32].



After microwave-assisted extraction *Epimedium* leaf samples, the number of the chloroplasts decreased slightly and extractant turned from colorless to green. These observations suggest that microwave assisted extraction can result in the damage of the plant tissues and/or cells (even organelles) [19].

Scanning electron microscopy (SEM) also provided visual evidence of the effect of microwave radiation on the destruction of natural material when saponins (diosgenin) were extracted from *Dioscorea zingiberensis* C.H. Wright [81] (figure 4). The sample after microwave extraction had a highly porous structure, which contributed to the rapid and effective release of steroids into the extraction solvent.

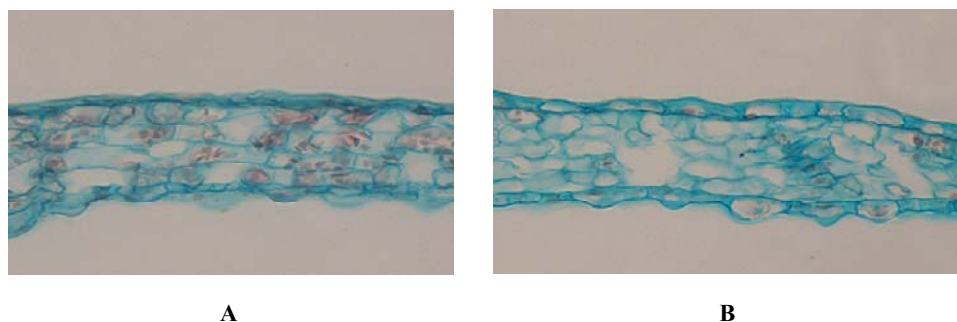


Figure 3 – Epimedium leaf samples [32]:
(A) without the use of microwave processing; (B) after applying the microwave treatment

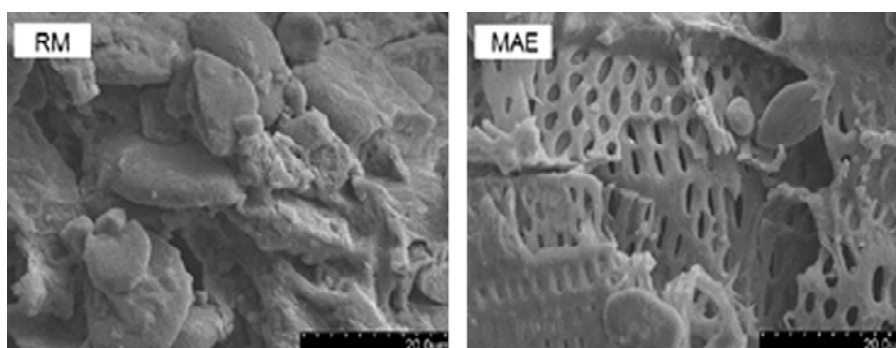


Figure 4 – Sample source material *Dioscorea zingiberensis* C.H. Wright before (RM) and after microwave extraction (MAE) [81]

3. Experimental variables affecting the microwave-assisted extraction.

The efficiency of microwave extraction of plant secondary metabolites can be affected by various factors, such as: type and concentration of solvent, solid-liquid ratio, microwave power and frequency, extraction temperature, microwave heating time, moisture content of raw materials, particle size of plant samples, extraction pressure and the number of extraction cycles [16-20, 23, 24, 97].

3.1. Effect of solvent. Choosing the right solvent is considered to be one of the most important parameters for microwave extraction and is fundamental for getting an optimal result. The choice of solvent for MAE is dictated not only by the solubility of the extractable components, but also by the interaction between the solvent and the plant matrix, and by the microwave absorption properties of the solvent. Preferably, the solvent should have a high selectivity with respect to the extracted substances, so that undesirable components are excluded from the extraction process. The dielectric properties of the solvent play a key role in microwave extraction, since both the efficiency and selectivity of MAE strongly depend on the dielectric constant of the extracting solvent or its mixture. For example, in the case of extraction of furanocoumarins from plant tissues *Pastinaca sativa* [98], petroleum ether is usually used, while more polar coumarins

containing hydroxyl groups are extracted with methanol. Since the use of petroleum ether in MAE is ineffective, 80% methanol was used. However, the yields of furanocoumarins when using it were significantly lower than during extraction in the Soxhlet apparatus and in ultrasonic extraction. As a rule, when MAE in most cases, solvents or solvent mixtures are used with good heating efficiency under the action of microwaves (with a high $\tan \delta$ value).

In some cases it is effective to use a water-organic solvent, since the presence of water can improve the penetration of the solvent into the sample matrix and, thus, increase the heating efficiency. Another important aspect is the compatibility of the extracting solvent with the chromatographic analytical stage.

The use of methanol and its water-alcohol mixtures with various percentages [33, 50, 51, 56, 58, 60, 67, 70, 76, 99], ethanol and its water-alcohol mixtures [34, 37, 38, 40, 41, 53, 57, 64, 71, 74, 75, 79, 81, 84, 99, 100, 106-108], acetone [33, 55, 98], ethyl acetate [33, 50], acetonitrile [98] et al.

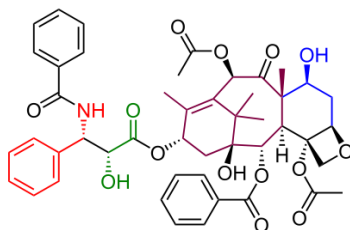
Thus, in article [33], the usual (reflux) and microwave extraction was studied to extract phenolic substances from *Rosmarinus officinalis*. It was shown that the amount of extractable phenolic substances using the traditional method decreased with decreasing solvent polarity: 60% methanol, 60% acetone and ethyl acetate-water (60:30, v/v), and during microwave extraction: 60% acetone, 60% methanol, water, ethyl acetate-water. It has also been proven that microwave extraction is a more effective method compared to the conventional method, by reducing the extraction time and the amount of solvent, as well as increasing the amount of the extracted phenolic compounds.

The type of solvent used (acetone, ethanol, methanol, and acetonitrile) during microwave extraction of *Morinda citrifolia* influenced the yield of anthraquinones [98]. It was shown that for the maceration method, the percentage of extraction of substances decreases in the order acetone-methano-ethanol-acetonitrile, and in the case of microwave extraction: methanol-acetone-ethanol-acetonitrile. This difference is due to the fact that during maceration, the extractability depends mainly on the solubility of the compound in the solvent used, the kinetics of the mass transfer of the product, and on the strength of the interaction of the solute/matrix.

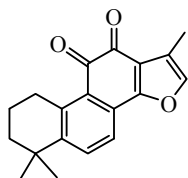
The separation efficiency and the selectivity of MAE for the isolation of color pigments from *Capsicum annum* were investigated using 30 extraction solvents and it was found that both the efficiency and selectivity of MAE depend significantly on the dielectric constant of the extracting solvent mixture. As a rule, in most cases solvent mixtures with good heating efficiency at MAE, such as aqueous methanol and ethanol, showed the best extraction results [103].

The percentage of alcohol-water of the extracted solvent mixture also influences the extraction efficiency. The methanol – water mixture (90:10) turned out to be better with MAE of paclitaxel from *Taxus baccata* [104].

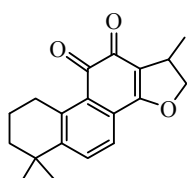
Among various ethanol concentrations, the use of 95% (v/v) ethanol showed the best optimal results with MAE tanshinons (tanshinone IIA, cryptotanshinone, tanshinone I) from *Salvia miltiorrhiza* roots [105]. If MAE takes only 2 minutes,



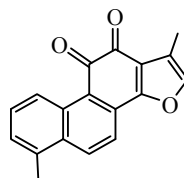
Paclitaxel



Tanshinone IIA



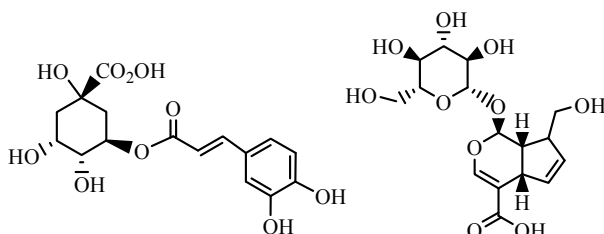
Cryptotanshinone



Tanshinone I

then extraction at room temperature, ultrasonic extraction, and Soxhlet extraction require 24 hours, 75 minutes, and 90 minutes, respectively.

A small amount of water in the extract solvent can easily penetrate into the cells of the plant matrix and promote better heating of the plant matrix. This in turn increases the mass transfer of the active components to the extracting solvent. The use of 80% aqueous methanol (v/v) was the optimal solvent extraction composition for the MAE extraction of chlorogenic acid and genoposidic acid from *Eucommia ulmoides Oliv.* [58].

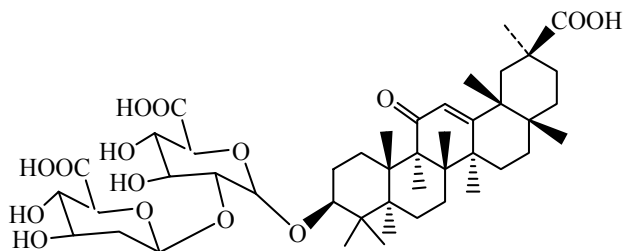


Chlorogenic acid

Genoposidic acid

When studying the concentration of ethanol to isolate flavonoids from *Cyclocarya paliurus (Batal.)* [106], it was shown that the yield of flavonoids increased when the concentration of aqueous ethanol ranged from 30% to 70%, and when the concentration of ethanol was above 70%, the yield decreased. Similar patterns were found with MAE saponins from *Panax ginseng* [107], when there was an increase in the yield of derivatives with varying ethanol concentration from 30% to 60%, and a decrease in yield when using 75% and 90% ethanol, as with a microwave power of 88 W, and at 162 watts. In the case of extraction of phenolic compounds from *Morus alba L.* [108], the highest yield of derivatives was

achieved using 40% ethanol, while using 30%, 40%, 50% and 60% ethanol, the quantitative yield was lower. MAE phenolic compounds from *Stevia rebaudiana* [41], an increase in the yield of derivatives was observed when the ethanol concentration was varied from 0% to 75%, and the use of 100% ethanol decreased the indices.



Glycyrrhizic acid

The study of the concentration of ethanol for the separation of glycyrrhizic acid [109] showed that an increase in the concentration of ethanol from 0 to 50-60% leads to an increase in the degree of extraction, whereas at concentrations from 60% to 100% the output sharply decreases. To improve the extraction, the use of 1-2% ammonia with 50-60% ethanol was tested and it was shown that the yield of glycyrrhizic acid was significantly increased due to the formation of salt having better solubility in the solvent system used.

Some more examples of the use of a high concentration of a solvent that absorbs microwave radiation are presented for the MAE coumarin [60], safflower yellow [110], and phenolic compounds [32, 33, 101, 111].

Solvent toxicity is also assessed when selecting a suitable solvent for MAE. For example, methanol was used to extract phenolic compounds from grape skins and seeds. When using it, a higher polyphenol yield was obtained compared to using ethanol, but the latter extract had stronger antioxidant properties [112]. In general, ethanol is by far the most used solvent for MAE, which is suitable for extracting many active compounds from plants [34, 37, 38, 40, 41, 53, 57, 64, 71, 74, 75, 79, 81, 84, 99, 100, 106-109].

With MAE, the same solvent can be used as with conventional extraction methods, however, optimal microwave extraction can not always be carried out with the same solvent.

For example, diethyl ether, which is widely used to extract steroids of the *Saxifragaceae* family, is not suitable as a solvent for MAE [113]. The way out may be the use of a modifier that can be added to the solvent to increase its overall performance. Thus, water was added as a modifier to diethyl ether to increase the efficiency of microwave heating during the extraction of steroids from *Rodgers aesculifolia Batal.* [113].

Sometimes with MAE, solvent mixtures characterized by low and high microwave absorption are used to ensure optimal extraction results.

A mixture of solvents consisting of ethanol and hexane, characterized by a high and low value of the dielectric constant (ϵ') was used to isolate solanesol (solanesol). Ethanol is a relatively good solvent that absorbs microwave energy ($\epsilon' = 25.7$), but is not considered as a good extraction solvent for solanesol, and hexane for it is a good extraction solvent, but has ($\epsilon' = 2.0$). Therefore, ethanol and hexane were mixed in different ratios for the MAE process. The ratio of hexane to ethanol (1: 3) gives the best percentage of solanesol extraction from tobacco leaves among the tested combinations [31].

Another example of the effect of a solvent in MAE extraction is the results of a study presented in [114]. Thus, the use of hexane in the MAE ginger as a solvent, gives smaller quantities than when extracted in the apparatus of Soxhlet. On the other hand, the use of ethanol as an extraction solvent at MAE shows a significantly higher yield than with ethanol in Soxhlet extraction. This difference can be explained due to the difference in dielectric properties of the solvent. Hexane is “transparent” to microwaves and therefore does not heat up in a microwave oven, whereas ethanol has a good microwave absorption capacity and, therefore, heats up faster and can improve the extraction process. Thus, the dielectric properties of the solvent plays an important role in microwave extraction.

3.2. Effect of solid to liquid ratio. Another factor affecting the efficiency of microwave extraction is the solid to liquid ratio. In traditional extraction methods, large volumes of solvent are commonly used, which generally affects the ability to extract biologically active ingredients. With regard to microwave extraction, a number of authors investigated and described the influence of the ratio of solids to liquids on the final quantitative characteristics of the process.

Thus, in a study [30], it was shown that the yield of scutellarine during the extraction of *Erigeron breviscapus* decreased with an increase in the ratio of solid to liquid from 2.5:100 (g/ml) to 15.0:100 (g/ml). Similarly, in article [100] it was noted that the yield of phenols in the extraction of peanut shells decreases with increasing solid-liquid ratio from 1.5:37.5 (g/ml) to 3.5:37.5 (g/ml) with extraction with 30% aqueous ethanol. At the same time, the influence of the microwave power (10%, 50%, 90% of the nominal), the exposure time (30, 90, 150 s) and the sample mass (1.5, 2.5, 3.5 g) were also studied. It was shown that the yield of flavonoids in *Radix Astragali* increased from a solid to liquid ratio from 1.25:50 to 1.67:50 (g/ml), and the maximum yield of flavonoids with MAE was obtained by double extraction using 90% ethanol 25 ml/g of material at 110 °C for 25 min [100]. The percentage of glycyrrhizic acid extraction increased with increasing liquid-solid ratio from 5:1 to 20:1 (ml/g) and ranged from 1.88 to 2.58% [109].

Possible reasons for a lower extract yield with a higher solid-to-liquid ratio are the fact that, firstly, microwave energy is absorbed and dispersed by larger particles of plant material [30], and secondly, an increase in the mass of extractable material reduces surface area for penetration solvent and, as a consequence, reduces the solubility [100]. The fact of a decrease in the yield of extraction substances with an increase in the volume of the solvent can also be explained by the excessive swelling of the plant material [101]. Another reason for influencing

the extraction process may be the use of mechanical stress factors (shaking, stirring). You should also consider the efficiency of heating the solvent at MAE, since evaporation of the solvent or how quickly it heats up under the action of microwaves will depend on this. Thus, the optimization of this parameter is of paramount importance in the MAE.

As a rule, liquid/solid ratios are reported in MAE. Thus, the study [106] showed that the yield of flavonoids tended to increase (from 14.56 ± 0.22 to 15.42 ± 0.45 mg/g) with an increase in the ratio of solvent to material from 10:1 to 20:1, however, the recovery percentage rapidly declined at a ratio above 20:1. This is probably due to inadequate mixing of the solvent under microwave exposure. On average, the ratio of liquid/solid ratio is in the range of 10 to 20-25 ml/g [13].

3.3. The influence of the particle size of the plant matrix. The size of the extractable particles of plant material and the state in which it is presented for MAE can have a strong influence on the efficiency of the extraction process.

The volume of solvent must be sufficient to ensure that the plant matrix is completely immersed in the solvent during the entire extraction time. In most cases, a higher ratio of solvent volume to solid matrix can be effective with conventional extraction methods, however, with MAE, a higher ratio can lead to lower sample extraction, which may be due to inadequate mixing of the solvent when exposed to microwaves. Thus, the effect of particle size in MAE tannins showed that the material used was crushed and sieved to select a particle less than 1 mm in the range: 1-0.8; 0.8-0.4; 0.1-0.05 mm. Extraction yields and colorimetric results showed that the amount of extracted substances increases with decreasing particle size of crushed bark to 400 μm . Similar patterns are presented for MAE ginseng saponins [107] and MAE for cocaine [115].

Fine powders can increase the extraction process, providing a large surface area that provides better contact between the plant matrix and the solvent. As well as smaller particles can improve or significantly increase the deeper penetration of microwaves. Here the ability of the plant material to swell should also be taken into account, which will make it difficult to mix the extracted raw materials during extraction. The disadvantage associated with the use of smaller particles is the difficulty of separating the plant matrix from the solvent after microwave irradiation, as well as the subsequent processing process, especially at the filtration stage, creating some technical problems. Particle size is usually in the range of 100 μm to 2 mm [97].

3.4. Effect of the types of plant raw material. Many types of plants can be used to extract different valuable compounds. The most important properties of the plant submitted to extraction are:

- The cell structure which contain the valuable components. To further understand the mechanism of microwave-assisted extraction, it is essential to study the sites of the biosynthesis, transport and accumulation of secondary metabolites in the plant tissues, cells or organelles. Some compounds (for example essential oils) are found in special cell structures either on the surface of the plant or in the

plant tissues. The simplest structure is a single secretion containing cell where it is only the actual content that distinguishes it from adjacent non-secretory cells. However, it may be larger than the other cells or have a thick cuticularized lining. These types of compounds are extracted more easily, since the structures are located at the surface of vegetal material and their walls can be disrupting easy. Another compounds, such as phenolics, are more difficult to extract because they are stockpiled in the central vacuoles of guard cells and epidermal cells as well as subepidermal cells of leaves and shoots [27]. Immuno-localization experiments revealed that most of the flavonoid biosynthesis-related enzymes were loosely bound to the cytoplasmic face of the endoplasmic reticulum, possibly in a multi-enzyme complex [19].

- Another feature is the type of binding between the main derivatives derived from MAE and the accompanying compounds contained in the plant material. For example, polyphenolic compounds are rarely found in free form and most of them found covalently linked to the plant cell wall and are found in the form of glycosylated form.

- In addition to the particle size of the vegetable matrix used for extraction, the important point is the type of raw material used, its condition, in what form, dried or freshly harvested, it is used. Extraction typically uses dried plant materials, but plant cells contain small traces of moisture that serve as targets for microwave heating. Moisture present in the sample matrix can have a strong influence on the extraction efficiency. The presence of water, naturally contained in the plant material or added during its pre-soaking, leads to an increase in the polarity of the extractant, which will affect its ability to absorb microwaves, thus facilitating heating. The presence of water can cause swelling of the plant matrix, making the analytes more available accessible to the extractant.

Due to the microwave effect, when the moisture is heated inside the plant cell, it evaporates and creates tremendous pressure on the cell wall from the inside, which leads to its destruction and helps the components from the destroyed cells to enter the surrounding solvent.

In many cases, the natural moisture content in the matrix improves the extraction of extracts. This is used, for example, in MAE extraction without using a solvent, for example in solvent-free microwave extraction (SFME) [27.90-96]. This extraction method uses microwave heating of plant material containing natural water. However, in the case of dried raw materials, in order to use microwave heating, it must be rehydrated by adding a sufficient amount of water, which is usually achieved by pre-soaking.

Pretreatment of the sample to MAE can provide efficient and selective heating of the matrix. In some cases, soaking the dried plant material in an extracting solvent to MAE leads to an improved yield. Dried samples that have been pretreated with higher microwave absorption solvents combined with extraction solvents such as ethanol or methanol provide heating, at least using two competing mechanisms, namely direct heating from the interaction of microwaves with

solvent and heating with diffusion excess heat resulting from the interaction of microwaves with a pretreated matrix [97].

Increase the pre-leach time from 4 minutes to 90 minutes. The extraction of polyphenols from green tea leaves increased by 1.53%, and the extraction of caffeine increased by 0.49% [116]. These results indicate that raw material pretreatment can be a strategy for improving extraction efficiency in MAE.

3.5. Effect of microwave power and microwave efficiency. When extracting plants, a high microwave power can lead to a decrease in yield due to the degradation of heat sensitive compounds. In general, the extraction yield increases in proportion to the increase in microwave power to the limit before the increase becomes insignificant or decreases [43, 55-57]. The microwave power provides localized heating in the sample and acts as the MAE driving force required to destroy the plant matrix, so that the analyte can diffuse and dissolve in the solvent. The increase in power usually improves the extraction yield and leads to a shorter extraction time. The variables microwave power and time of exposure to radiation have opposite effects; thus, using a high microwave power affords a decreased exposure time, whereas using a low power requires irradiating the sample for a longer time if the same amount of energy is used.

A higher power level does not contribute to the study of the interaction of microwaves and extraction solvent with the sample. Thus, the extraction of saponins using the MAE method [107] took 30 seconds at a power of 250 W and 180 seconds at a power of 88 W, whereas with conventional thermal extraction at 80 °C it took 3 hours.

A combination of low or moderate power with a longer exposure may be a more reasonable extraction approach. Thus, the number of ginsenosides extracted by the MAE method in different microwave conditions [117] was studied in this work and it was shown that, in general, the extraction efficiency was increased by increasing the microwave power from 30 to 150 W. The difference in ginsenosides extracted at a power of 30 to 150 W was more significant with a shorter extraction time than with a longer extraction time. Gao M. et al. [118] showed that varying the power from 400 W to 1200 W had no significant effect on the release of flavonoids from *Saussurea medusa* [118].

High power with long exposure is always associated with the risk of thermal degradation. Reasonable choice of power used avoids excessive temperature, which can lead to destruction of the sample and excessive pressure inside the vessel, especially in the case of a closed MAE system. In MAE, it should be taken into account that exposure to microwave radiation, even at low operating power or low temperature, can reduce the extraction yield due to the degradation of the chemical structure of the active compounds [119, 120].

Since the power level alone does not provide sufficient information about the absorbed microwave energy in the extraction system, Alfaro and his staff [114] introduced the term known as energy density, power per mass for a certain unit of time, to study the effect of microwave power at MAE. This variable represents the microwave irradiation power for a given unit of extraction volume and is compa-

ratively more significant than the microwave power level in optimizing MAE conditions. However, the irradiation power for microwave heating (power density) does not reflect the actual power absorbed in the extraction system. They reported that as soon as the plant matrix is destroyed by microwave radiation, the active compounds will be released.

The amount of energy absorbed for localized heating in the extraction system can be considered by using two intensity-related MAE variables, namely: the absorbed power density and the absorbed energy density, which reflect the amount of microwave power absorbed and the heating energy of the extraction system, respectively. These variables are mutually independent and were recently successfully used to replace microwave irradiation power and extraction time in modeling MAE of active compounds from cocoa leaves at various extraction scales [128, 129]. Also, some extraction models were adapted on the basis of the amount of microwave energy absorbed during extraction in order to predict MAE extraction profiles at a variable irradiation power (100-600 W) and extractant load (100-300 mL) [130].

Microwave efficiency is also dependent on the input microwave frequency, which, together with the dissipation factor of the irradiated material, affects the penetration depth of microwave energy. At a given input frequency, the greater the dissipation factor of a sample is, the less it will be penetrated by microwave energy. In large samples with high dissipation factors, heating beyond the penetration depth of the microwave energy is due to thermal conduction; as a result, temperatures are higher at or near the surface of the irradiated material.

3.6. Effect of temperature. Another parameter affecting the efficiency of microwave extraction is temperature. The temperature and power of the microwave are interrelated, since high microwave power can raise the temperature of extraction of the system. As a rule, a higher extraction temperature is advantageous for extraction due to increased solubility. The choice of extraction temperature depends on the stability and extraction of the desired active compound. The use of low and medium microwave power with a longer exposure to the material being extracted may be a more reasonable approach. Rapid destruction of the cell wall occurs at a higher temperature and at higher power, as a result, along with the desired components, the associated substances also pass into the solvent. At low power levels, cell wall rupture can occur gradually, which makes it possible to conduct selective MAE. On average, at MAE, the optimum temperature range varies from 30 to 60-140°C [13].

With MAE anthraquinones from *Morinda citrifolia*, it was found that increasing the temperature of the solvent from 60 to 120 °C significantly increases the efficiency of extraction, due to the fact that a higher temperature causes an increase in the solubility of the derivatives. An increase in temperature leads to the destruction of the cell frame, and, consequently, to the availability of anthraquinones for extraction. In addition, at high temperatures, the viscosity of the solvent decreases and the diffusion coefficient increases, thus increasing the extraction efficiency. So, with an exposure time of 5 to 30 minutes and a extraction

temperature of 60 °C, the percentage of anthraquinone extraction was approximately 42-60%, whereas at T = 120 °C - 81-90% [98].

Thus, the effect of microwave power (450–600–900 W) and duration of irradiation (30–210 s) on the total concentration of phenols was studied in [121] and showed that the effect of the ratio of solids to liquids during microwave extraction of phenols from tea is related with the temperature of plant samples. Tsubaki S. and colleagues [122] during the extraction of phenolic compounds from tea showed that the phenolic content of the extract increases with the extraction temperature and the optimum temperature was equal to 170 °C. A further increase in the extraction temperature gave a lower yield. The authors of article [101] demonstrated that with a high microwave power of 1000 W when extracting flavonoids from the roots of *Radix astragali*, the yield of extractive substances decreases if the extraction temperature is higher than 110 °C due to the instability of flavonoids at these temperatures. They also showed that excessive exposure to microwaves will lead to the loss of flavonoids due to their thermal degradation.

The article [106] provides data on the effect of temperature T = 40, 50, 60, 70, 80 and 90 °C, respectively, on the yield of flavonoids from *Cyclocarya paliurus* (*Batal.*), with a fixed extraction time of 5 minutes, the ratio of solvent to material 20:1 and using 90% ethanol as a solvent. At a solvent temperature of 40 to 80 °C, the extraction efficiency significantly increased (from 6.17±0.32 to 12.99±0.25 mg/g), which may be due to the fact that a higher temperature leads to an increase in molecular interactions and increase solubility. However, higher extraction temperatures T = 80-100 °C did not show a significant improvement in extraction, and further heating may have negative effects caused by the degradation or conversion of analytes.

3.7. Effect of exposure time. The power of the microwaves and the time of exposure are two such factors that greatly influence each other. As in the case of traditional extraction methods, microwave extraction time is another parameter whose influence must be taken into account. In general, by increasing the extraction time, the amount of extractables increases, although there is a risk of destruction of the derivatives. On average, according to [13], the duration of the MAE varies from 15-30 seconds to 15-20 minutes. So, in the work [58] 40 second microwave extraction of *Eucommia ulmodies Oliv.* gave an excellent result.

In [116], it was found that the amount of polyphenols and caffeine from green tea leaves at MAE increased with extraction time up to 4 minutes, and then decrease with increasing time. Similar observations on the effect of MAE time from *Salvia militiorrhiza* [105]. Thus, a study [123] estimated the duration (5, 10, 15, and 20 min) of the extraction of capsaicinoids (capsaicinoids) from pepper, which showed a clear increase in the extraction rates of capsaicinoids with an optimal value of 5 minutes.

Thus, 15-20 minutes is sufficient for the extraction of phenolic compounds using aqueous ethanol from *Malus domestica* [40], leaves of *Stevia rebaudiana Bertoni* [41] and *Cyclocarya paliurus* (*Batal.*) [106], when using aq. HCl with

MAE *Dactylis glomerata*, *Festucarubra L.*, *Festuca ovina L.*, *Bromus inermis* and *Bromus marginatus*, *Hypericum perforatum*, *Thymus vulgaris L.*, *Tilia cordata*, *Uncaria tomentosa* [111], using 15 M HCl:95 % ethanol in the ratio (15:85) in the extraction of anthocyanins from *Zea mays L.* [124], 80% ethanol to extract anthraquinones from the roots of *Morinda citrifolia* [98] and water to extract alkaloids (corilagin, geraniin) from *Geranium sibiricum Linne* [66]. However, there are studies that have demonstrated that it took 60 minutes to extract the active ingredients from *Pistacia lentiscus var* [125], silymarin from *Silybum marianum L.* [126] or phenolic compounds from *Quercus robur L.* [67].

If a longer extraction time is required, the risk of thermal decomposition can be reduced by extraction cycles. This process can be modified by either adding fresh solvent to the residue or repeating the extraction step to ensure that the extraction is completed. To isolate 3-Hydroxy-4-phenylmethoxy-stilbene-2-carboxylic acid and pinostobin from *Pigeonpea leaves (Cajanus cajan (L.) Mill sp.)*, 80% ethanol and 2 extraction cycles of 1 min each were used [127]. When optimizing the extraction of flavonoids from the roots of *Radix astragali*, it took 2 extraction cycles with a duration of 25 min [101], and Yan et al. [82] found that 3 extraction cycles of 15 minutes are best suited for the extraction of astragalosides from *Radix astragali*. Extraction of coumarin, o-coumaric acid and melilotic acid from *Melilotus officinalis L.* was carried out 50% ethanol in 2 extraction cycles of 5 min each [60].

Optimization of extraction time is an important factor in process efficiency, since the extraction time can vary depending on the part of the plant used and the type of microwave extraction. The dielectric properties of the solvent also affect the exposure time. According to Chan et al. [20] and Veggi et al. [131], thermal degradation and oxidation of sensitive compounds are associated with microwave exposure time. Solvents such as ethanol, methanol and water can be very hot with longer exposure, thereby increasing the risk of destruction of the thermolabile components. Thus, in the study of MAE compounds from *Morus alba L.* [108], it was shown that when the irradiation time was extended from 1 to 7 minutes, maximum contents of polyphenols and flavanoids were recorded, however, longer heating reduced the yield of derivatives due to thermal decomposition of polyphenolic components.

Conclusions. Since microwave irradiation was used in the recovery of the important components from plant materials, there have been numerous reports on microwave assisted extraction of plant secondary metabolites. This technique uses microwave radiation to cause polar molecules and ions to move and dipoles to rotate in order to heat solvents and promote transfer of target compounds from the sample matrix to the extractant. A lot of examples suggested that microwave-assisted extraction has some considerable merits such as shorter extraction time, higher extraction yield and less solvent consumption compared to conventional extraction methods. Microwave-assisted extraction was currently regarded as a robust alternative to traditional extraction techniques, especially in the case of the sample preparation for analytical purpose. The main variables affecting micro-

wave heating include nature and amount of the matrix, microwave power and temperature, solvent properties and volume, stirring, extraction time, extraction pressure and the number of extraction cycles. Traditional MAE usually involves the use of toxic and hazardous organic solvents. The trend is to reduce the amount of solvents or replace them by others of greener nature.

Acknowledgements. The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan on the program № BR05234667/PCF «Physicochemical bases of creation of inorganic, organic, polymer compounds, systems and materials with the pre-set properties» and on the project «The search for new medicinal substances on the basis of available synthetic analogues of natural derivatives of anthraquinone» (IRN: AP05131788).

REFERENCES

- [1] Anastas P. T., Warner J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*. New York: Oxford University Press, 1998.
- [2] Velikorodov A.V., Tyrkov A.G. *Zelenaja himija. Metody, reagenty i innovacionnye tehnologii*. Astrahan': Astrahanskij universitet, 2010. 258 p.
- [3] Sheldon R.A. *Fundamentals of green chemistry: Efficiency in reaction design* // *Chemical Society Reviews*. 2012. Vol. 41, N 4. P. 1437-1451.
- [4] Armenta S., Esteve-Turrillas F.A., Garrigues S., Guardia M. Chapter One: Green Analytical Chemistry: The Role of Green Extraction Techniques // *Comprehensive Analytical Chemistry*. 2017. Vol. 76. P. 1-25.
- [5] Tobiszewski M., Namieśnik J. Greener organic solvents in analytical chemistry // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2017. Vol. 5. P. 1-4
- [6] Armenta S., Garrigues S., Guardia M. The role of green extraction techniques in Green Analytical Chemistry // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2015. Vol. 71. P. 2-8.
- [7] Mingos D.M.P., Baghurst D.R. Tilden Lecture. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry // *Chemical Society Reviews*. 1991. N 20. P. 1-47.
- [8] Prutenskaja E.A., Sul'man Je.M., Sul'man M.G., Selivanova E.V. *Ispol'zovanie ul'trazvuka v himii i biotehnologii*. Tver': TGTU, 2011. 92 p.
- [9] Berdonosov S.S., Berdonosova D.G., Znamenskaja I.V. *Mikrovolnovoe izlucenie v himicheskoj praktike* // *Himicheskaja tehnologija*. 2000. N 3. P. 2-8
- [10] Rahmankulov D.L., Bikbulatov I.H., Shulaev N.S., Shavshukova S.Ju. *Mikrovolnovoe izlucenie i intensifikacija himicheskikh processov*. M.: Himija, 2003. 220 P.
- [11] Kurbakova I.V. *Mikrovolnovoe oblucenie v analiticheskoi himii: vozmozhnosti i perspektivy ispol'zovanija* // *Uspehi himii*. 2002. Vol. 71, N 4. P. 327-340.
- [12] Letellier M., Budzinski H. Microwave assisted extraction of organic compounds // *Analisis*. 1999. Vol. 27. P. 259-271.
- [13] Kharlamova T.V., Praliyev K.D. Microwave radiation, its influence on solutions and use for extraction of components of plant material. 1-st Report. The systems of microwave-assisted extraction and their application for extraction of natural compounds // *Chemical Journal of Kazakhstan*. 2018. N 4. P. 76-98.
- [14] Calle I., Costas-Rodríguez M. *Microwaves for Greener Extraction (Chapter 9)* // *The Application of Green Solvents in Separation Processes*. 2017. P. 253-300.
- [15] Markin V.I., Cheprasova M.Ju., Bazarnova N.G. *Osnovnye napravlenija ispol'zovanija mikrovolnovogo izlucenija pri pererabotke rastitel'nogo syr'ja* // *Himija rastitel'nogo syr'ja*. 2014. N 4. P. 21-42.
- [16] Kokolakis A.K., Golfinopoulos S.K. Microwave-assisted techniques (MATs); a quick way to extract a fragrance: A review // *Natural Product Communications*. 2013. Vol. 8, N 10. P. 1493-1504.

- [17] Perino S., Petitcolas E., Guardia M., Chemat F. Portable microwave assisted extraction: An original concept for green analytical chemistry // *Journal of Chromatography A*. 2013. Vol. 1315. P. 200-203.
- [18] Mandal V., Mohan Y., Hemalatha S. Microwave assisted extraction - An innovative and promising extraction tool for medicinal plant research // *Pharmacognosy Reviews*. 2007. Vol. 1, N 1. P. 7-18
- [19] Zhang H-F., Yang X.-H., Wang Y. Microwave assisted extraction of secondary metabolites from plants: Current status and future directions // *Trends in Food Science and Technology*. 2011. Vol. 22, Issue 12. P. 672-688.
- [20] Chan C-H., Yusoff R., Ngoh Gek-C., Wai-Lee F. Kung Microwave-assisted extractions of active ingredients from plants // *Journal of Chromatography A*. 2011. Vol. 1218, Issue 37. P. 6213-6225.
- [21] Luque de Castro M.D., Castillo-Peinado L.S. Microwave-Assisted Extraction of Food Components // *Innovative Food Processing Technologies*. 2016. Part 3. P. 57-110.
- [22] Luque de Castro M.D., Garcia-Ayuso L.E. Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future // *Anal. Chim. Acta*. 1998. Vol. 369, Issue 1-2. P. 1-10.
- [23] Mason T.J., Chemat F., Vinatoru M. The extraction of natural products using ultrasound or microwaves // *Current Organic Chemistry*. 2011. Vol. 15, N 2. P. 237-247.
- [24] Vinatoru M., Mason T.J., Calinescu I. Ultrasonically assisted extraction (UAE) and microwave assisted extraction (MAE) of functional compounds from plant materials // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2017. Vol. 97. P. 159-178.
- [25] Ondruschka B., Asghari J. Microwave-Assisted Extraction – A State-of-the-Art Overview of Varieties // *Chimia. International Journal for Chemistry*. 2006. Vol. 60, Issue 6. P. 321-325.
- [26] Saha S., Singh A.K., Keshari A.K., Raj V., Rai A., Maity S. Chapter 2 – Modern Extraction Techniques for Drugs and Medicinal Agents // *Ingredients Extraction by Physicochemical Methods in Food (A volume in Handbook of Food Bioengineering)*. 2018. P. 65-106.
- [27] Li Y., Fabiano-Tixier A.S., Vian M.A., Chemat F. Solvent-free microwave extraction of bioactive compounds provides a tool for green analytical chemistry // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2013. Vol. 47. P. 1-11.
- [28] Kaufmann B., Christen P. Recent extraction techniques for natural products: microwave-assisted extraction and pressurized solvent extraction // *Phytochemical Analysis*. 2002. Vol. 13. P. 105-113.
- [29] www.scopus.com
- [30] Gao M., Huang W., Moytri R. C., Liu C. Microwave assisted extraction of scutellarin from *Erigeron breviscapus* Hand-Mazz and its determination by high-performance liquid chromatography // *Analytica Chimica Acta*. 2007. Vol. 591. P. 161-166.
- [31] Zhou H., Liu C. Microwave-assisted extraction of solanesol from tobacco leaves // *Journal of Chromatography A*. 2006. Vol. 1129. P. 135-139.
- [32] Yang X. H., Zhang H. F. Effects of microwave irradiation on extraction of epimedin B from *Herba Epimedii*. // *Chinese Traditional and Herbal Drugs*. 2011. Issue 9. P.1719-1723.
- [33] Proestos C., Komaitis M. Application of microwave-assisted extraction to the fast extraction of plant phenolic compounds // *LWT - Food Science and Technology*. 2008. Vol. 41, Issue 4. P. 652-659.
- [34] Fang X., Wang J., Hao J., Li X., Guo N. Simultaneous extraction, identification and quantification of phenolic compounds in *Eclipta prostrata* using microwave-assisted extraction combined with HPLC–DAD–ESI–MS/MS // *Food Chemistry*. 2015. Vol. 188. P. 527-536.
- [35] Delgado-Torre M.P., Ferreiro-Vera C., Priego-Capote F., Pérez-Juan P.M., Luque De Castro M.D. Comparison of accelerated methods for the extraction of phenolic compounds from different vine-shoot cultivars // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2012. Vol. 60, Issue 12. P. 3051-3060.

[36] Mahibalan S., Sharma R., Vyas A., Basha S.A., Begum A.S. Assessment of extraction techniques for total phenolics and flavonoids from *Annona muricata* seeds // *Journal of the Indian Chemical Society*. 2013. Vol. 90, N 12. P. 2199-2205.

[37] Dahmoune F., Spigno G., Moussi K., Remini H., Madan K. Pistacia lentiscus leaves as a source of phenolic compounds: Microwave-assisted extraction optimized and compared with ultrasound-assisted and conventional solvent extraction // *Industrial Crops and Products*. 2014. Vol. 61. P. 31-40.

[38] Pan Y., Wang K., Huang S., Wang H., Mu X., He C., Ji X., Zhang J., Huang F. Antioxidant activity of microwave-assisted extract of longan (*Dimocarpus Longan* Lour.) peel // *Food Chemistry*. 2008. Vol. 106, Issue 3. P. 1264-1270.

[39] Zhang L., Wang Y., Wu D., Xu M., Chen J. Microwave-assisted extraction of polyphenols from camellia oleifera fruit hull // *Molecules*. 2011. Vol. 16, N 6. P. 4428-4437.

[40] Moreira M.M., Barroso M.F., Boeykens A., Withoutck H., Delerue-Matos C. Valorization of apple tree wood residues by polyphenols extraction: Comparison between conventional and microwave-assisted extraction // *Industrial Crops and Products*. 2017. Vol. 104. P. 210-220.

[41] Ciulu M., Quirantes-Piné R., Spano N., Sanna G., Segura-Carretero A. Evaluation of new extraction approaches to obtain phenolic compound-rich extracts from *Stevia rebaudiana* Bertoni leaves // *Industrial Crops and Products*. 2017. Vol. 108. P. 106-112.

[42] Karabegović I.T., Stojičević S.S., Veličković D.T., Todorović Z.B., Nikolić N.T., Lazić M.L. The effect of different extraction techniques on the composition and antioxidant activity of cherry laurel (*Prunus laurocerasus*) leaf and fruit extracts // *Industrial Crops and Products*. 2014. Vol. 54. P. 142-148.

[43] Krishnan R.Y., Chandran M.N., Vadivel V., Rajan K.S. Insights on the influence of microwave irradiation on the extraction of flavonoids from *Terminalia chebula* // *Separation and Purification Technology*. 2016. Vol. 170. P. 224-233.

[44] Bai L.S., Yang Y., Lv D.D. Microwave extraction of total flavonoids in peanut skins // *Zhong yao cai = Zhongyaocai (Journal of Chinese medicinal materials)*. 2012. Vol. 35, N 6. P. 977-980.

[45] Yan Z., da-Yun S., Jing-Shu Z., Hong-Li Z. Microwave-assisted extraction and anti-hyperlipidemic effect of total flavonoids from corn silk // *African Journal of Biotechnology*. 2011. Vol. 10, N 65. P. 14583-14586.

[46] Lu Y., Luthria D. Influence of gelatinization on the extraction of phenolic acids from wheat fractions // *Food Chemistry*. 2016. Vol. 194. P. 1138-1142.

[47] Garofulić I.E., Dragović-Uzelac V., Jambrak A.R., Jukić M. The effect of microwave assisted extraction on the isolation of anthocyanins and phenolic acids from sour cherry *Marasca* (*Prunus cerasus* var. *Marasca*) // *Journal of Food Engineering*. 2013. Vol. 117, Issue 4. P. 437-442.

[48] Farzaneh V., Carvalho I.S. Modelling of Microwave Assisted Extraction (MAE) of Anthocyanins (TMA) // *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*. 2017. Vol. 6. P. 92-100.

[49] Pinela J., Prieto M.A., Carvalho A.M., Barreiro M.F., Oliveira B.M. P.P., Barros L., Ferreira I.C.F.R. Microwave-assisted extraction of phenolic acids and flavonoids and production of antioxidant ingredients from tomato: A nutraceutical-oriented optimization study // *Separation and Purification Technology*. 2016. Vol. 164. P. 114-124.

[50] Setyaningsih W., Saputro I.E., Palma M., Barroso C.G. Optimisation and validation of the microwave-assisted extraction of phenolic compounds from rice grains // *Food Chemistry*. 2015. Vol. 169. P. 141-149.

[51] Hayat K., Hussain S., Abbas S., Farooq U., Ding B., Xia S., Jia C., Zhang X., Xia W. Optimized microwave-assisted extraction of phenolic acids from citrus mandarin peels and evaluation of antioxidant activity in vitro // *Separation and Purification Technology*. 2009. Vol. 70, Issue 1. P. 63-70.

[52] Mao Y., Li Y., Yao N. Simultaneous determination of salidroside and tyrosol in extracts of *Rhodiola L.* by microwave assisted extraction and high-performance liquid chromatography // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2007. Vol. 45. P. 510-515.

- [53] Mandal V., Mohan Y., Hemalatha S. Microwave assisted extraction of curcumin by sample-solvent dual heating mechanism using Taguchi L9 orthogonal design // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2008. Vol. 46, Issue 2. P. 322-327.
- [54] Caleja C., Barros L., Prieto M.A., Barreiro M. F., Ferreira I.C.F.R. Extraction of rosmarinic acid from *Melissa officinalis* L. by heat-, microwave- and ultrasound-assisted extraction techniques: A comparative study through response surface analysis // *Separation and Purification Technology*. 2017. Vol. 186. P. 297-308.
- [55] Bellumori M., Innocenti M., Binello A., Boffa L., Cravotto G. Selective recovery of rosmarinic and carnosic acids from rosemary leaves under ultrasound- and microwave-assisted extraction procedures // *Comptes Rendus Chimie*. 2016. Vol. 19, Issue 6. P. 699-706.
- [56] Belwal T., Bhatt I.D., Rawal R.S., Pande V. Microwave-assisted extraction (MAE) conditions using polynomial design for improving antioxidant phytochemicals in *Berberis asiatica* Roxb. ex DC. Leaves // *Industrial Crops and Products*. 2017. Vol. 95. P. 393-403.
- [57] Wu T., Yan J., Liu R., Marcone M.F., Tsao R. Optimization of microwave-assisted extraction of phenolics from potato and its downstream waste using orthogonal array design // *Food Chemistry*. 2012. Vol. 133, Issue 4. P. 1292-1298.
- [58] Li H., Chen B., Zhang Z., Yao S. Focused microwave assisted solvent extraction and HPLC determination of effective constituents in *Eucommia ulmoides* Oliv. (*E. ulmoides*) // *Talanta*. 2004. Vol. 63, Issue 3. P. 659-665.
- [59] Hu F., Deng C., Liu Y., Zhang X. Quantitative determination of chlorogenic acid in Honeysuckle using microwave-assisted extraction followed by nano-LC-ESI mass spectrometry // *Talanta*. 2009. Vol. 77. P. 1299-1303.
- [60] Martino E., Ramaiola I., Urbano M., Bracco F., Collina, S. Microwave-assisted extraction of coumarin and related compounds from *Melilotus officinalis* (L.) Pallas as an alternative to Soxhlet and ultrasound-assisted extraction // *Journal of Chromatography A*. 2006. Vol. 1125. P. 147-151.
- [61] Lee G.D., Lee S.Y., Kim K.S., Kwon, J.H. The optimization of microwave-assisted extraction of decursin from *Angelica gigas* Nakai root // *International Journal of Food Science and Technology*. 2006. Vol. 41. P. 737-742.
- [62] Xiao X., Guo Z., Deng J., Li G. Separation and purification of isofraxidin from *Sarcandra glabra* by microwave-assisted extraction coupled with high-speed counter-current chromatography // *Separation and Purification Technology*. 2009. Vol. 68. P. 250-254.
- [63] Tang X., Zhu D., Huai W., Zhang W., Fu C., Xie X., Quan S., Fan H. Simultaneous extraction and separation of flavonoids and alkaloids from *Crotalaria sessiliflora* L. by microwave-assisted cloud-point extraction // *Separation and Purification Technology*. 2017. Vol. 175. P. 266-273.
- [64] Vieira V., Prieto M.A., Barros L., Coutinho J.A.P., Ferreira I.C.F.R. Optimization and comparison of maceration and microwave extraction systems for the production of phenolic compounds from *Juglans regia* L. for the valorization of walnut leaves // *Industrial Crops and Products*. 2017. Vol. 107. P. 341-352.
- [65] Duval J., Pecher V., Poujol M., Lesellier E. Research advances for the extraction, analysis and uses of anthraquinones: A review // *Industrial Crops and Products*. 2016. Vol. 94. P. 812-833.
- [66] Yang Y.C., Li J., Zu Y.G., Fu Y.J., Luo M., Wu N., Liu X.L. Optimisation of microwave-assisted enzymatic extraction of corilagin and geraniin from *Geranium sibiricum* Linne and evaluation of antioxidant activity // *Food Chemistry*. 2010. Vol. 122, Issue 1. P. 373-380.
- [67] Rhazi N., Oumam M., Hannache H., Sesbou A., Charrier B., Pizzi A., Charrier-El Bouhtoury F. Comparison of the impact of different extraction methods on polyphenols yields and tannins extracted from Moroccan *Acacia mollissima* barks. // *Industrial Crops and Products*. 2015. Vol. 70. P. 245-252.
- [68] Zou T., Wu H., Li H., Jia Q., Song G. Comparison of microwave-assisted and conventional extraction of mangiferin from mango (*Mangifera indica* L.) leaves // *Journal of Separation Science*. 2013. Vol. 36, Issue 20. P. 3457-3462.
- [69] Ma C.H., Liu T.T., Yang L., Zu Y.G., Chen X., Zhang L., Zhang Y., Zhao C. Ionic liquid-based microwave-assisted extraction of essential oil and biphenyl cyclooctene lignans from

Schisandra chinensis Baill fruits // Journal of Chromatography A. 2011. Vol. 1218, Issue 48. P. 8573-8580.

[70] Jiang X., Liu F., Goh J.J.L., Yu L., Li S.F.Y., Ong E.S., Ong C.N. Determination of senkirkine and senecionine in *Tussilago farfara* using microwave-assisted extraction and pressurized hot water extraction with liquid chromatography tandem mass spectrometry. // *Talanta*. 2009. Vol. 79, Issue 2. P. 539-546.

[71] Shang X., Guo X., Li B., Pan H., Zhang J., Zhang Y., Miao X. Microwave-assisted extraction of three bioactive alkaloids from *Peganum harmala* L. and their acaricidal activity against *Psoroptes cuniculi* in vitro // *Journal of Ethnopharmacology*. 2016. Vol. 192. P. 350-361.

[72] Fulzele D. P., Satdive R. K. Comparison of techniques for the extraction of the anti-cancer drug camptothecin from *Nothapodytes foetida*. // *Journal of Chromatography A*. 2005. Vol. 1063. P. 9-13.

[73] Zhang F., Chen B., Xiao S., Yao S. Optimization and comparison of different extraction techniques for sanguinarine and chelerythrine in fruits of *Macleaya cordata* (Willd) R. Br. // *Separation and Purification Technology*. 2005. Vol.42. P. 283-290.

[74] Xie D.-T., Wang Y.-Q., Kang Y., Hu Q.-F., Su N.-Y., Huang J.-M., Che C.-T., Guo J.-X. Microwave-assisted extraction of bioactive alkaloids from *Stephania sinica* // *Separation and Purification Technology*. 2014. Vol. 130. P. 173-181.

[75] Zhang W., Zhu D., Fan H., Liu X., Wan Q., Wu X., Liu P., Tang J.Z. Simultaneous extraction and purification of alkaloids from *Sophora flavescens* Ait. by microwave-assisted aqueous two-phase extraction with ethanol/ammonia sulfate system // *Separation and Purification Technology*. 2015. Vol. 141. P. 113-123.

[76] Xiong W., Chen X., Lv G., Hu D., Zhao J., Li S. Optimization of microwave-assisted extraction of bioactive alkaloids from lotus plumule using response surface methodology // *Journal of Pharmaceutical Analysis*. 2016. Vol. 6. P. 382-388.

[77] González-Núñez L.N., Cañizares-Macias M.P. Focused microwaves-assisted extraction of theobromine and caffeine from cacao // *Food Chemistry*. 2011. Vol. 129, Issue 4. P. 1819-1824.

[78] Chumnanpaisont N., Niamnuay C., Devahastin S. Mathematical model for continuous and intermittent microwave-assisted extraction of bioactive compound from plant material: Extraction of β -carotene from carrot peels // *Chemical Engineering Science*. 2014. Vol. 116. P. 442-451.

[79] Piñeiro Z., Marrufo-Curtido A., Vela C., Palma M. Microwave-assisted extraction of stilbenes from woody vine material // *Food and Bioproducts Processing*. 2017. Vol. 103. P. 18-26.

[80] Feng X., Song H., Dong B., Yang Y., Yao S. Sequential extraction and separation using ionic liquids for stilbene glycoside and anthraquinones in *Polygonum multiflorum* // *Journal of Molecular Liquids*. 2017. Vol. 241. P. 27-36.

[81] Ren Y., Chen Y., Hu B., Wu H., Lai F., Li X. Microwave-assisted extraction and a new determination method for total steroid saponins from *Dioscorea zingiberensis* C.H. Wright // *Steroids*. 2015. Vol. 104. P. 145-152.

[82] Yan M.M., Liu W., Fu Y.J., Zu Y.G., Chen C.Y., Luo M. Optimisation of the microwave-assisted extraction process for four main astragalosides in *Radix Astragali* // *Food Chemistry*. 2010. Vol. 119, N 4. P. 1663-1670.

[83] Das A.K., Mandal V., Mandal S.C. Design of experiment approach for the process optimisation of microwave assisted extraction of lupeol from *Ficus racemosa* leaves using response surface methodology // *Phytochemical Analysis*. 2013. Vol. 24, N 3. P. 230-247.

[84] Koptelova E.N., Kutakova N.A., Tret'jakov S.I. Izvlechenie jekstraktivnyh veshhestv i betulina iz beresty pri vozdejstvii SVCh-polja // *Himija rastitel'nogo syr'ja*. 2013. N 4. P. 159-164.

[85] Medina A.L., Oseas da Silva M.A., de Sousa Barbosa H., Zezzi Arruda M.A., Braganolo N. Rapid microwave assisted extraction of meat lipids // *Food Research International*. 2015. Vol.78. P. 124-130.

[86] Yanik D.K. Alternative to traditional olive pomace oil extraction systems: Microwave-assisted solvent extraction of oil from wet olive pomace // *LWT - Food Science and Technology*. 2017. Vol. 77. P. 45-51.

- [87] Iqbal J., Theegala C. Microwave assisted lipid extraction from microalgae using biodiesel as co-solvent // *Algal Research*. 2013. Vol. 2, Issue 1. P. 34-42.
- [88] Brodie G., Harris G., Jacob M.V., Sheehan M., Yin L. Microwave modification of sugar cane to enhance juice extraction during milling. // *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*. 2011. Vol. 45, Issue 4. P. 178-187.
- [89] Hu B., Li C., Zhang Z., Zhao Q., Zhub Y., Sua Z., Chen Y. Microwave-assisted extraction of silkworm pupal oil and evaluation of its fatty acid composition, physicochemical properties and antioxidant activities // *Food Chemistry*. 2017. Vol. 231. P. 348-355.
- [90] Ma C.H., Yang L., Zu Y.G., Liu T.T. Optimization of conditions of solvent-free microwave extraction and study on antioxidant capacity of essential oil from *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill // *Food Chemistry*. 2012. Vol. 134, Issue 4. P. 2532-2539.
- [91] Boukhari F., Tigrine-Kordjani N., Youcef Meklati B. Phytochemical investigation by microwave-assisted extraction of essential oil of the leaves of walnut cultivated in Algeria // *Helvetica Chimica Acta*. 2013. Vol. 96, N 6. P. 1168-1175.
- [92] Uysal B., Sozmen F., Buyuktas B.S. Solvent-free microwave extraction of essential oils from *Laurus nobilis* and *Melissa officinalis*: Comparison with conventional hydrodistillation and ultrasound extraction // *Natural Product Communications*. 2010. Vol. 5, N 1. P. 111-114.
- [93] Bajpai V.K., Sharma A., Kim S.H., Baek K.H. Phenolic content and antioxidant capacity of essential oil obtained from sawdust of *Chamaecyparis obtusa* by microwave-assisted hydrodistillation // *Food Technology and Biotechnology*. 2013. Vol. 51, N 3. P. 360-369.
- [94] Orio L., Cravotto G., Binello A., Pignata G., Nicola S., Chemat F. Hydrodistillation and in situ microwave-generated hydrodistillation of fresh and dried mint leaves: A comparison study // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2012. Vol. 92, N 15. P. 3085-3090.
- [95] Li X.J., Wang W., Luo M., Li C.Y., Zu Y.G., Mu P.S., Fu Y.J. Solvent-free microwave extraction of essential oil from *Dryopteris fragrans* and evaluation of antioxidant activity // *Food Chemistry*. 2012. Vol. 133, Issue 2. P. 437-444.
- [96] Azar P.A., Tehrani M.S., Hosain S.W., Khalilzadeh M.A., Zanus M.B.P. Solvent-free microwave extraction of essential oil of *artemisia tschernieviana* // *Asian Journal of Chemistry*. 2012. Vol. 24, N 11. P. 5388-5390.
- [97] Wang L., Weller C. L. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants // *Trends in Food Science and Technology*. 2006. Vol. 17. P. 300-312.
- [98] Waksmundzka-Hajnas M., Petruczynik, Dragan A., Wianowska D., Dawidowicz A.L., Sowa I. Influence of the extraction mode on the yield of some furanocoumarins from *Pastinaca sativa* fruits // *Journal of Chromatography B*. 2004. Vol. 800. P. 181-187.
- [99] Hemwimon S., Pavasant P., Shotipruk A. Microwaveassisted extraction of antioxidative anthraquinones from roots of *Morinda citrifolia* // *Separation and Purification Technology*. 2007. Vol. 54. P. 44-50.
- [100] Tameshia S. B., Parameswarakumar M., Kequan Z., Sean O. Microwave-assisted extraction of phenolic antioxidant compounds from peanut skins // *Food Chemistry*. 2010. Vol. 120. P. 1185-1192.
- [101] Xiao W., Han L., Shi B. Microwave-assisted extraction of flavonoids from *Radix Astragali* // *Separation and Purification Technology*. 2008. Vol.62. P. 614-618.
- [102] Rostagno M.A., Villares A., Guillamón E., García-Lafuente A., Martínez J.A. Sample preparation for the analysis of isoflavones from soybeans and soy foods // *Journal of Chromatography A*. 2009. Vol. 1216, Issue 1. P. 2-29.
- [103] Kiss G.A.C., Forgacs E., Serati T.C., Mota T., Morais H., Ramos A. Optimisation of the microwave assisted extraction of pigments from paprika (*Capsicum annum* L.) powders // *Journal of Chromatography. A*. 2000. Vol. 889, Issue 1-2. P. 41-49.
- [104] Talebi M., Ghassempour A., Talebpour Z., Rassouli A., Dolatyari L. Optimization of the extraction of paclitaxel from *Taxus baccata* L. by the use of microwave energy // *Journal of Separation Science*. 2004. Vol. 27. P. 1130-1136.

[105] Pan X., Niu G., Liu H. Microwave assisted extraction of tanshinones from *Salvia miltiorrhiza bunge* with analysis by high performance liquid chromatography // *Journal of Chromatography A*. 2001. Vol. 922, Issue 1-2. P. 371-375.

[106] Xie J.-H., Dong C.-J., Nie S.-P., Li F., Wang Z.-J., Shen M.-Y., Xie M.-Y. Extraction, chemical composition and antioxidant activity of flavonoids from *Cyclocarya paliurus* (Batal.) Iljinskaja leaves // *Food Chemistry*. 2015. Vol. 186. P. 97-105

[107] Kwon J., Lee G., Belanger J.M.R., Pare J.R.J. Effect of ethanol concentration on the efficiency of extraction of ginseng saponins when using a microwave assisted process // *Journal of Food Science and Technology*. 2003. Vol. 38. P. 615-622.

[108] Teng H., Lee W.Y. Optimization of Microwave-assisted Extraction of Polyphenols from Mulberry Fruits (*Morus alba* L.) Using Response Surface Methodology // *Journal Korean Soc. Appl. Biol. Chem*. 2013. Vol. 56. P. 317-324.

[109] Pan X., Liu H., Jia G., Shu Y.Y. Microwave assisted extraction of glycyrrhizic acid from licorice root // *Biochemical Engineering Journal*. 2000. Vol. 5. P. 173-177

[110] Chan L., Ding L., Zhang H., Hi J., Wang Y., Wang X., Qu C., Zhang H. Dynamic microwave assisted extraction coupled with on-line spectrophotometric determination of safflower yellow in *Flos carthami* // *Anal. Chim. Acta*. 2006. Vol. 580. P. 75-82.

[111] Sterbova D., Matejcek D., Vlcek J., Kuban V. Combined microwave assisted isolation and solid-phase purification procedures prior to the chromatographic determination of phenolic compounds in plant materials // *Analytica Chimica Acta*. 2004. Vol. 513, Issue 2. P. 435-444.

[112] Casazza A.A., Aliakbarian B., Mantegna S., Cravotto G., Perego P. Extraction of phenolics from *Vitis vinifera* wastes using non-conventional techniques // *J. Food Eng.* 2010. Vol. 100, Issue 1. P. 50-55.

[113] Lu Y., Yue X.F., Zhang Z.Q., Li X.X., Wang K. Analysis of *Rodgersia aesculifolia* Batal. Rhizomes by Microwave-Assisted Solvent Extraction and GC-MS // *Chromatographia*. 2007. Vol 66. Issue 5-6. P. 443-446.

[114] Alfaro M.J., Belanger J.M.R., Padilla F.C., Pare J.R.R. Influence of solvent, matrix dielectric properties and applied power on the liquid-phase microwave assisted extraction of ginger (*Zingiber officinale*) // *Food Research International*. 2003. Vol. 36. P. 499-504.

[115] Bieri S., Ilias Y., Bicchi C., Veuthey J.L., Christen P. Focused microwave assisted extraction combined with solid phase micro extraction and gas chromatography- mass spectrometry for the selective analysis of cocaine from coca leaves // *Journal of Chromatography A*. 2006. Vol. 1112. P. 127-132.

[116] Pan X., Niu G., Liu H. Microwave assisted extraction of tea polyphenols and tea caffeine from green tea leaves // *Chemical Engineering and Processing*. 2003. Vol. 42. P. 129-133.

[117] Shu Y.Y., Ko M.Y., Y.S. Chang Y.S. Microwave assisted extraction of ginsenosides from ginseng root // *Microchemical Journal*. 2003. Vol. 74. P. 131-139.

[118] Gao M., Song B., Lin C. Dynamic microwave assisted extraction of flavonoids from *Saussurea medusa* Maxim. Cultured cells // *Biochemical Engineering Journal*. 2006. Vol. 332. P. 79-83.

[119] Hao J., Han W., Huang S., Xue B., Deng X. Microwave-assisted extraction of artemisinin from *Artemisia annua* L. // *Separation and Purification Technology*. 2002. Vol 28. Issue 3. P. 191-196.

[120] Wang J., Zhang J., Wang X., Zhao B., Wu Y., Yao J. A comparison study on microwave-assisted extraction of *Artemisia sphaerocephala* polysaccharides with conventional method: Molecule structure and antioxidant activities evaluation // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2009. Vol. 45, Issue 5. P. 483-493.

[121] Spingo G., Faveri D.M.D. Microwave-assisted extraction of tea phenols: a phenomenological study // *Journal of Food Engineering*. 2009. Vol. 93. P. 210-217.

[122] Tsubaki S., Sakamoto M., Azuma J. Microwave-assisted extraction of phenolic compounds from tea residues under autohydrolytic conditions // *Food Chemistry*. 2010. Vol. 123, Issue 4. P. 1255-1258.

[123] Barbero G.F., Palma M., Barroso C.G. Determination of capsaicinoids in peppers by microwave assisted extraction high performance liquid chromatography with fluorescence detection // *Analytica Chimica Acta*. 2006. Vol. 578. P. 227-233.

[124] Yang Z., Zhai W. Optimization of microwave-assisted extraction of anthocyanins from purple corn (*Zea mays* L.) cob and identification with HPLC–MS // *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. 2010. Vol. 11, Issue 3. P. 470-476

[125] Bampouli A., Kyriakopoulou K., Papaefstathiou G., Louli V., Aliagiannis N., Magoulas K., Krokida M. Evaluation of total antioxidant potential of *Pistacia lentiscus* var. chia leaves extracts using UHPLC–HRMS // *Journal of Food Engineering*. 2015. Vol. 167. P. 25-31.

[126] Zheng X., Wang X., Lan Y., Shi J., Xue S.J., Liu C. Application of response surface methodology to optimize microwave-assisted extraction of silymarin from milk thistle seeds // *Separation and Purification Technology*. 2009. Vol. 70, Issue 1. P. 34-40.

[127] Kong Y., Zu Y.G., Fu Y.J., Liu W., Chang F.R., Li J., Chen Y.H., Zhang S., Gu C.B. Optimization of microwave-assisted extraction of cajanin stilbene acid and pinostrobin from pigeonpea leaves followed by RP-HPLC-DAD determination // *Journal of Food Composition and Analysis*. 2010. Vol. 23, Issue 4. P. 382-384.

[128] Chan C.H., Yusoff R., Ngoh G.C. Assessment of scale-up parameters of microwave-assisted extraction via the extraction of flavonoids from cocoa leaves // *Chemical Engineering and Technology*. 2014. Vol. 38. P. 1-9.

[129] Chan C.H., Yusoff R., Ngoh G.C. Optimization of microwave-assisted extraction based on absorbed microwave power and energy // *Chemical Engineering Science*. 2014. Vol. 111. P. 41-47.

[130] Chan C.H., Yusoff R., Ngoh G.C. Modeling and prediction of extraction profile for microwave-assisted extraction based on absorbed microwave energy // *Food Chemistry*. 2013. Vol. 140. P. 147-153.

[131] Veggi P., Martinez J., Meireles M.A. Fundamentals of microwave extraction. In: Chemat, F., Cravotto G. (Eds.) *Microwave-Assisted Extraction for Bioactive Compounds* // *Food Engineering Series*. Springer, 2013. US. P. 15-52.

Резюме

Т. В. Харламова

МИКРОТОЛҚЫНДЫ СӘУЛЕЛЕНДІРУ, ОНЫҢ ЕРІТІНДІЛЕРГЕ ӘСЕР ЕТУІ ЖӘНЕ ӨСІМДІК МАТЕРИАЛДАРЫ КОМПОНЕНТТЕРІНІҢ ЭКСТРАКЦИЯСЫ ҮШІН ҚОЛДАНЫЛУЫ

2–ші хабарлама

Микротолқынды сәулелендірудің өсімдік материалымен өзара әрекеттесуі және табиғи қосылыстардың алу процесіне әсер ететін факторлар

Қазіргі уақытта микротолқынды экстракция аналитикалық химия салаларының бірі болып табылады, бұл дегеніміз өсімдік шикізатынан биологиялық белсенді қосылыстардың өнімділігін арттырудың ең тиімді және заманауи әдістерінің бірі болуы үшін жылдам күрескен әдіс. Зерттеуде микротолқынды сәулеленудің өсімдік материалына әсерін қарастырады. Табиғи қосылыстарды бөліп алу үшін микротолқынды экстракцияны қолдану, сондай-ақ түрлі факторлардың өндіру үрдісіне әсері туралы жалпыланған заттар қарастырылған.

Түйін сөздер: микротолқынды сәулелендіру, табиғи қосылыстар, микротолқынды экстракция.

Резюме

Т. В. Харламова

**МИКРОВОЛНОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ,
ЕГО ВЛИЯНИЕ НА РАСТВОРЫ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ КОМПОНЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

Сообщение 2.

Взаимодействие микроволнового излучения с растительным материалом
и факторы, влияющие на процесс экстракции природных соединений

Микроволновая экстракция в настоящее время является одним из направлений аналитической химии, которая быстро завоевала позицию одного из наиболее эффективных и современных методов повышения эффективности экстракции биологически активных соединений из растительного сырья. В обзоре рассматривается влияние микроволнового излучения на растительный материал. Обобщен материал по использованию микроволновой экстракции для выделения природных соединений, а также влияние различных факторов на процесс извлечения.

Ключевые слова: микроволновое излучение, природные соединения, микроволновая экстракция.

UDC 547.861.3 +379.1

*M. S. MUKANOVA¹, YE. S. SYCHEVA¹, T. M. SEILKHANOV², V. K. YU¹*¹JSC «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Almaty, Republic of Kazakhstan Kazakhstan,²Sh. UalikhanovKokshetau State University, Kokshetau, Republic of Kazakhstan Kazakhstan.

E-mail: chem_mukan@mail.ru

SYNTHESIS OF DITHIOACETYLENIC PIPERAZINE DERIVATIVES

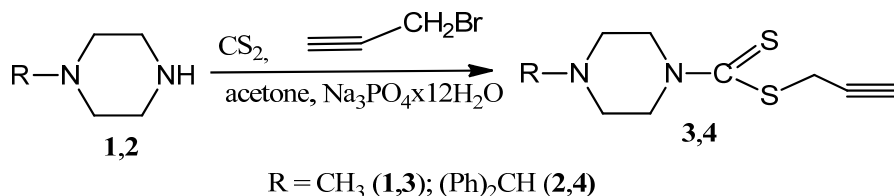
Abstract. The conditions for the three-component one-pot synthesis of dithioacetylenic piperazine derivatives was developed. As a result prop-2-yn-1-yl-4-methylpiperazin-1-carbodithioate (73,4%) and prop-2-yn-1-yl-4-diphenylmethyl piperazine-1-carbodithioate (93,6%) were synthesized. Structure of dithioacetylenic piperazine derivatives was established based on IR and NMR (¹H and ¹³C) spectroscopic data.

Keywords: one-pot synthesis, 1-methylpiperazine, 1-diphenylmethylpiperazine, carbon disulfide, dithioacetylenic derivatives.

As it is known, N,N'-substituted piperazines possess a wide range of biological activity. Compounds having a piperazine ring showed antimicrobial, neurotropic, antihemolytic, atypical antipsychotic activity and evaluated as potential herbicides and plant growth regulators [1–6].

In order to synthesize biologically active piperazine containing compounds, one-pot synthesis of dithioacetylenic piperazine derivatives was studied. The reactivity of N-substituted piperazines was studied in a three-component system: amine–carbon disulfide–alkyl halide. The conditions for the three-component one-pot synthesis of dithioacetylenic piperazine derivatives were developed. The reaction of the interaction of the heterocyclic amines (1-methylpiperazine, 1-diphenylmethylpiperazine) with carbon disulfide and propargyl bromide was carried out in acetone in the presence of sodium phosphate at room temperature for 1,5–2 hours. As a result prop-2-yn-1-yl-4-methylpiperazin-1-carbodithioate (**3**) (73,4%) and prop-2-yn-1-yl-4-diphenylmethyl piperazine-1-carbodithioate (**4**) (93,6%) were synthesized.

The composition and individuality of the synthesized compounds (**3,4**) was confirmed by the elemental analysis TLC and IR spectroscopy.



In the IR spectra of dithioacetylenic piperazine derivatives (**3,4**) are found absorption bands of stretching vibrations of the C=S group in the region

ν 1146 – 1139 cm^{-1} . The absorption band of stretching vibrations of the C–S bond is found in the region ν 705–660 cm^{-1} . The stretching vibrations of the C \equiv CH bond appear as a narrow intense absorption band in the region ν 3250, 3291 cm^{-1} .

The structure of dithioacetylenic piperazine derivatives (**3,4**) was established based on the ^1H and ^{13}C NMR spectra (table).

In the ^1H NMR spectra of compound (**4**) the protons of the methylene groups of the piperazine cycle resonate in the strong field region δ 2,49 ppm in the form of a broadened singlet and for compound (**3**) in the form of weakly split triplet ($J = 4,0$ Hz) in the region δ 2,44 ppm. In the spectra of compound (**3**) the chemical shift of the methyl group is found as a singlet at δ 2,27 ppm. Singlet signal for the protons of the methylene group, bound to the sulfur atom, is shifted to the weak field region δ 4,05, 4,11 ppm. The signal of the methine group protons of compound (**4**) as a singlet is also shifted to the weak field region δ 4,27 ppm. The chemical shift for the proton of the terminal acetylene bond is found as a triplet in the region δ 2,21, 2,24 ppm. In the spectra of compound (**4**) chemical shifts for the equivalent protons of two phenyl groups are found in the weak field region δ 7,21– 7,42 ppm.

Analysis of the ^{13}C NMR spectra of the compounds (**3,4**) (table) confirms the structure of the synthesized compounds. Chemical shifts for the cyclic carbon atoms of the piperazine cycle are found as a singlet signal in the region δ 51,41, 54,41 ppm. The carbon atom of the methyl group of compound (**3**) resonates in the weak field region δ 45,72 ppm. The chemical shift of the methylene group carbon atom associated with the sulfur atom is located in the region δ 26,03, 26,06 ppm. The signals in the region δ 71,80– 78,60 ppm were assigned to the carbon atoms of the acetylene bond. The chemical shifts of the equivalent carbon atoms of the two phenyl groups of the compound (**4**) are found in the form of double signals in the weak field region δ 127,46– 141,91 ppm. The carbon atom C=S bonds resonates in the weak field region δ 194,35, 197,57 ppm.

^1H and ^{13}C NMR (δ , ppm) spectral data of the compounds (**3,4**)

#	^1H NMR (δ , ppm, J (Hz))						
	CH ₃	CH ₂ (pip.)	SCH ₂	$\equiv\text{CH}$	CH	C ₆ H ₅	
3	2,27	2,44 (J=4.0)	4,05	2,21 (J=4.0)	–	–	
4	–	2,49	4,11	2,24 (J=4.0)	4,27	7,21 τ (J=8,0), 7,30 τ (J=8,0), 7,42 δ (J=8,0)	
#	^{13}C NMR (δ , ppm)						
	CH ₃	CH ₂ (pip)	SCH ₂	$\equiv\text{C}$	$\equiv\text{CH}$	C ₆ H ₅	C=S
3	45,72	54,41	26,06	78,46	78,60	–	194,57
4	–	51,41	26,03	71,83	71,80	127,46 (Pho); 127,93 (Php); 128,84 (Phm); 141,91 (Phi)	194,35

EXPERIMENTAL

Control of the reaction was carried out by TLC on Silufol UV-254 plates, eluent ethanol - benzene (1:3). IR spectra of synthesized compounds are recorded on a Nicolet 5700 device in KBr tablets. ^1H and ^{13}C NMR spectra were obtained on a JNM-ECA 400 (JEOL) spectrometer in CDCl_3 solution.

Prop-2-yn-1-yl-4-methylpiperazine-1-carbodithioate (3). A solution of carbon disulfide (2,28g, 0,03mol) was added dropwise to a solution of 1-methylpiperazine(1,0g, 0,01 mol) and $\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$ (2,28g, 0,006 mol) in 40 ml of acetone. Then, after 20 minutes of stirring, propargyl bromide (1,31g, 0,011 mol) was added dropwise to the reaction mixture and was stirred for 1 hour. Then the precipitate was filtered, the solvent was distilled off in a water jet pump vacuum. The yield was 1,57g (73.4%). M.p. 43-45°C. $R_f = 0,12$.

Prop-2-in-1-yl-4-diphenylmethyl-piperazine-1-carbodithioate (4) was synthesized by the similar procedure. The yield was 3,43g (93.6%). M.p. 82-84 °C. $R_f = 0,43$.

The work was carried out with financial support of the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan within the framework of the grant project AP05131025/F5 «Target design of the preventive preparations and/or adaptogenes for plants in the organoelement systems family».

REFERENCES

- [1] Bogdanov A.V., Vazykhova A.M., Khasiyatullina N.R., Krivolapov D.B., Dobrynin A.B., Voloshina A.D., Mironov V.F. New N-Mannich bases obtained from isatin and piperazine derivatives: The synthesis and evaluation of antimicrobial activity // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2016. Vol. 52, N 1. P. 25-30.
- [2] Gein V.L., Syropyatov B.Y., Kasimova N.N., Dozmorova N.V., Voronina E.V., Vakh-rin M.I. Synthesis and biological activity of 5-aryl-4-acyl-3-hydroxy-1-(2- piperazin-1-ylethyl)-2,5-dihydropyrrol-2-ones and their derivatives // Pharmaceutical Chemistry Journal. 2013. Vol. 47, N 9. P. 485-489.
- [3] Soboleva S.G., Galatin A.F., Karaseva T.L., Golturenko A.V., Andronati S.A. Synthesis and pharmacological properties of 1-aryl-4-(3',4',5'-trimethoxybenzoyl)piperazines // Pharmaceutical Chemistry Journal. 2005. Vol. 39, N 5. P. 236-238.
- [4] Veselkina O.S., Solovtsova I.L., Petrishchev N.N., Galebskaya L.V., Borovitev M.E., Nilov D.I., Soloveva M.A., Vorobev E.A., Lenshina K.S. Influence of N,N'-Substituted Piperazines on Cytolysis // Pharmaceutical Chemistry Journal. 2016. Vol. 49, Issue 11. P. 743-748.
- [5] Alka Bali, A. C. Dinesh Kumar. Reddy Synthesis and evaluation of meta substituted 1-(aryloxypropyl)-4-(chloroaryl) piperazines as potential atypical antipsychotics // Medicinal Chemistry Research. 2013. Vol. 22, Issue 1. P. 382-391.
- [6] Gergana M. Stoilkova, Petranka Yonova, Kalina Ananieva. Biological evaluation of newly synthesized aryl(thio)carbamoyl derivatives of 1- and 1-(2-aminoethyl)-piperazines // Plant Growth Regulation. 2014. Vol. 72, Issue 3. P. 303-312.

Резюме

М. С. Мұқанова, Е. С. Сычева, Т. М. Сейілханов, В. К. Ю

**ПИПЕРАЗИННІҢ ДИТИОАЦЕТИЛЕНДІ
ТУЫНДЫЛАРЫН СИНТЕЗДЕУ**

Пиперазиннің дитиоацетиленді туындыларының үшкомпонентті бір реакторлық синтездеу жағдайлары жасалынды. Нәтижесінде проп-2-ин-1-ил-4-метилпиперазин-1-карбодитиоат (73,4%) және проп-2-ин-1-ил-4-дифенилметилпиперазин-1-карбодитиоат (93,6%) синтезделінді. Пиперазиннің дитиоацетиленді туындыларының құрылысы ЯМР ^1H және ^{13}C спектроскопиялық мәліметтері негізінде анықталынды.

Түйін сөздер: бір реакторлық синтезі, 1-метилпиперазин, 1-дифенилметилпиперазин, көміртегі дисульфиді, дитиоацетиленді туындылар.

Резюме

М. С. Муканова, Е. С. Сычева, Т. М. Сейлханов, В. К. Ю

**СИНТЕЗ ДИТИОАЦЕТИЛЕНОВЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ ПИПЕРАЗИНОВ**

Разработаны условия трехкомпонентного одnoreакторного синтеза дитиоацетиленовых производных пиперазинов. В результате синтезированы проп-2-ин-1-ил-4-метилпиперазин-1-карбодитиоат (73,4%) и проп-2-ин-1-ил-4-дифенилметилпиперазин-1-карбодитиоат (93,6%). Структура дитиоацетиленовых производных пиперазинов установлена на основании данных спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C .

Ключевые слова: одnoreакторный синтез, 1-метилпиперазин, 1-дифенилметилпиперазин, сероуглерод, дитиоацетиленовые производные.

ZH. YELEMESOVA^{1,2*}, K. KAMUNUR^{1,2},
M. K. ATAMANOV^{1,2}, B. T. LESBAYEV^{1,2}, R. SHEN³

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

²Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan,

³Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, China.

*E-mail: yelemessova.zh@gmail.com

INVESTIGATION OF THE TRANSITIONAL METAL OXIDES EFFECTS ON COMBUSTION AND THERMAL CHARACTERISTICS OF AN/Mg/C-ACTIVATED CARBON COMPOSITES

Abstract. Ammonium nitrate (AN)-based composites of activated carbon with metal-oxide have attracted a considerable amount of attention due to the clean burning nature of AN as an oxidizer. However, ammonium nitrate has several major problems, namely, poor ignitability, low burning rate, low energy and high hygroscopicity. The addition of activated carbon and different transitional metal oxides proved to be effective in improving the burning characteristics of AN-based composites. Activated carbon composites were combusted in the atmospheric air and the burning rates were determined. The use of the activated carbon as a fuel allowed the ignition of the AN/Mg/C composites at a lower temperature. The thermo-gravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA) method for investigation of the effect of metal oxides addition to the AN/Mg/C-carbon based composites for thermal decomposition characteristics was used.

Keywords: ammonium nitrate, activated carbon composites, burning characteristics, transitional metal oxides, thermal decomposition.

Introduction. Metal-organic frameworks (MOFs) - one of the interesting directions in a wide field of application. The porous crystalline structure attracts attention due to its high specific surface characteristics and the possibility of changing their physicochemical properties by introducing metal centers [1]. However, the process for preparing these bulk polymers is expensive and multistage. In this connection, it is of interest to search for alternative methods for obtaining bulk materials, one of which are structures based on graphene oxide frameworks (GOFs). The growing popularity of multilayer graphenes is due to the uniqueness of their physical and chemical properties. A promising, simple and cost effective method is the production of GOFs from plant wastes like rice husk or walnut shell.

Metal-organic frameworks (MOFs) have attracted great attention because of their intriguing molecular topologies and potential applications in chemical separation, gas storage, drug delivery, catalysis and chemical sensor technology [2]. Particularly, MOFs could also be potential energetic materials because of their high densities and high heats of detonation. For example, Hope-Weeks and co-workers recently reported two hydrazine-perchlorate 1D MOFs [(Ni(NH₂NH₂)₅(ClO₄)₂)_n (NHP), and (Co(NH₂NH₂)₅(ClO₄)₂)_n (CHP)] with linear

polymeric structures[3] which were regarded as possibly the most powerful metal-based energetic materials known to date, with heats of detonation comparable with that of hexanitrohexaazaisowutzitane (CL-20; about 1.5 kcal·g⁻¹). Unfortunately, these coordination polymers were highly sensitive to impact deriving from their low rigidity characteristic of such linear polymeric structures, which makes practical use infeasible.

Understanding the thermal characteristics of AN and mixtures of AN with combustibles and additives is necessary for enabling its general use in potential new applications, such as propellants and gas generators. Consequently, this study aimed to understand the mechanism of decomposition of AN-based mixtures with an emphasis on the analysis of the gases that evolve from AN, carbon, and metal oxide mixtures [4-7].

EXPERIMENTAL PART

Materials and Samples. Activated carbon (these activated carbons were obtained in the Laboratory of Functional Nanomaterials of the Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan) with metal oxides were mechanically activated in a ball mill (45 min). Ammonium nitrate was used as an oxidizer in the condensed mixture with a diameter of 212-250 μm. Magnesium was used as a fuel, and its diameter was 200 μm. The diameter of the metal oxide particles was 60-70 μm, and it acted as a catalyst. Nitrate cellulose was used as a binder.

The method of determining the temperature of burning of structures. The combustion temperature was measured by an optical pyrometer. Optical pyrometer brand PCE 892 is designed to measure temperature from -50 to 2200°C. Two built-in lasers provide accurate sight of the device on the object with an optical ratio of 50:1, which ensures the accuracy of pointing the device at the object and carrying out non-contact measurements of the most compact objects. The temperature measurement error depends on the measured temperature range. When measuring temperature from 20°C to 500°C, the measurement error is ±1 %, from 500 to 1000°C, ±1,5%, and at temperatures above 1000°C ±2 %.

High-speed video recording of the combustion process of pyrotechnic compositions. The frames of high-speed filming of the Casio Exilim Ex-f1 camera recorded the combustion processes of gas-generating compositions. A unique feature of the camera is the possibility of high-speed photo (up to 60 frames per second at 60 frames per series) and video (up to 1200 frames per second) shooting. The camera allows you to save pictures not only in the format 33 JPEG, but also in DNG format, which is relatively uncommon in cameras of this class.

Measurement of Thermal Decomposition Behavior. Thermal analysis is a quick and effective way to study thermal ignition of energetic materials. Characteristics of thermal decomposition are determined and studied by using thermogravimetric/differential thermal analysis (TG-DTA) in the temperature range of 40–900°C. The equipment operates in atmospheric pressure in a stream of nitrogen (300 cm³/min). TG-DTA works with the heating rate of 10 K·min⁻¹.

RESULTS AND DISCUSSION

Combustion characteristics. Figure 1 shows the phenomena of combustion of AN/Mg/C-based activated carbon compositions in the atmospheric air. Activa-



Figure 1 – Burning of pyrotechnic compositions: a) AN/Mg/Nlac, b) AN/Mg/Activated carbon(FeO-2%)/Nlac, c) AN/Mg/Activated carbon(FeO-5%)/Nlac, d) AN/Mg/Activated carbon(NiO-2%)/Nlac, e) AN/Mg/Activated carbon(NiO-5%)/Nlac

ted carbon has been considered as a technological additive capable of working as a promotion agent which has a high activity, high specific surface area and good recovery ability.

It should be noted, that the combustion system is stable and has a laminar flame, accompanied by the release of a large amount of heat with a combustion temperature of approximately 1200°C, and has no solid combustion products.

Analysis of the results showed an increase in the burning rate composite compositions by adding different concentrations of activated carbons with metal oxides (figure 2). Analysis of the linear combustion rate of this sample showed the highest result.

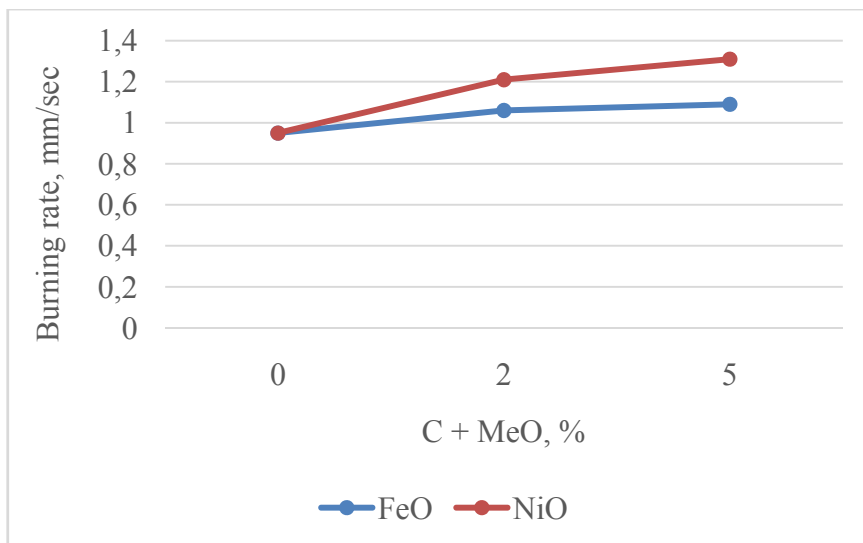


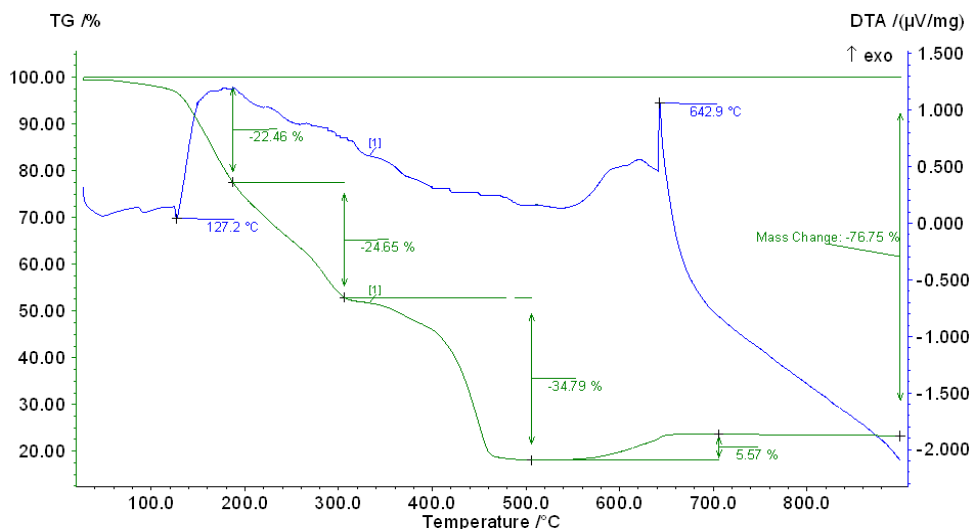
Figure 2 – Dependencies of the burning rates of AN + Mg + Nlac (FeO) and AN + Mg + Nlac (NiO) on the concentration C+MeO,%

The combustion temperature and the burning rate of activated carbon compositions

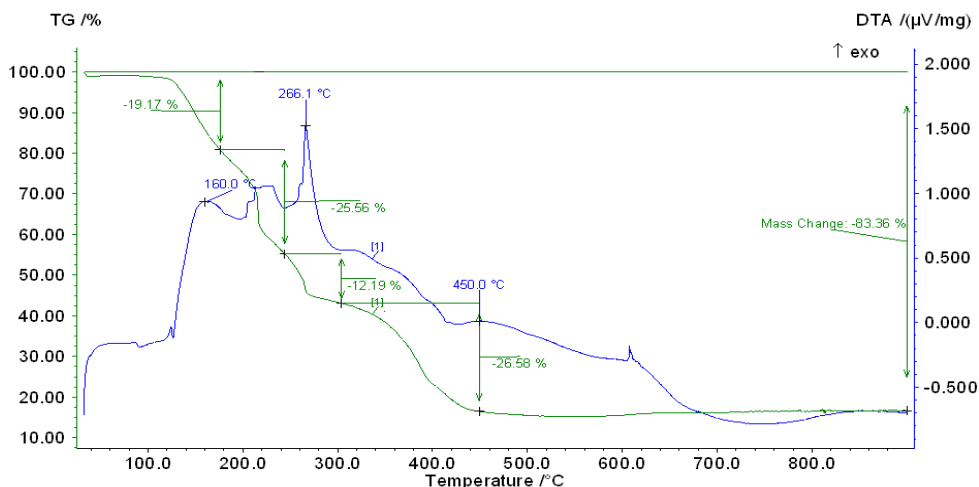
№	Samples	Ratio, %	T, °C (combustion temperature)	U [mm/s] Burning rate
1	AN + Mg + Nitrolac	80/15/5	906	0,950
2	AN + Mg + Act.carbon (FeO-2%) + Nlac	80/10/5/5	944	1,062
3	AN + Mg + Act.carbon (FeO-5%) + Nlac	80/10/5/5	1070	1,097
4	AN + Mg + Act.carbon (NiO-2%) + Nlac	80/10/5/5	1100	1,215
5	AN + Mg + Act.carbon (NiO-5%) + Nlac	80/10/5/5	1240	1,318

Table shows the results of the combustion temperature and combustion rate of composites based on activated carbon.

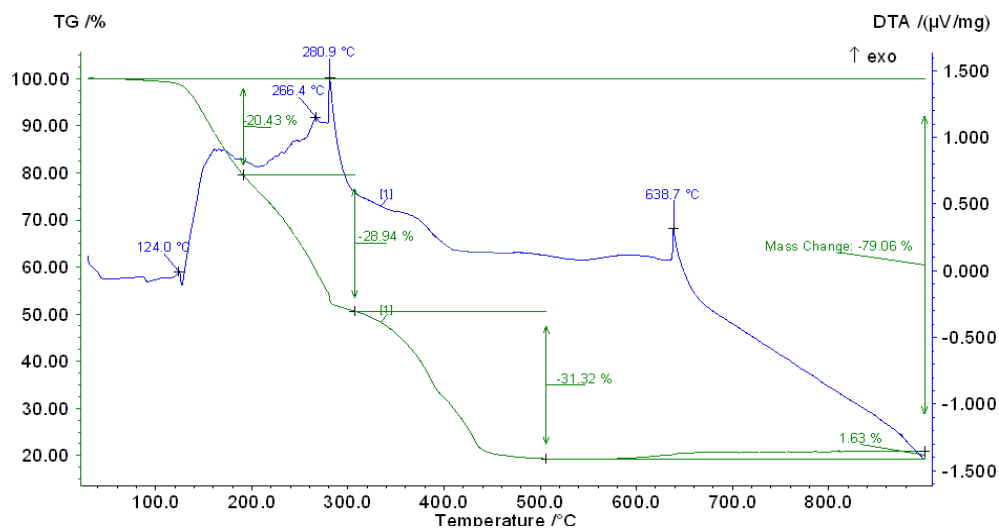
Characteristics of thermal decomposition. Thermogravimetric analysis (TGA) is a thermal analysis technique, which consists in measuring mass changes of a sample at the same time with increasing temperature in a controlled atmosphere. Results were recorded as weight loss – time (for isothermal analysis) or mass loss-temperature (for analysis made with a constant heating speed). The instrument used for Thermogravimetric analysis was TGA Q5000 IR, TA Universal Analysis, the melting crucible was made of platinum, the gas was 5.0 purity air, the temperature range 40-900°C and the heating rate was 10°C/min (figure 3).



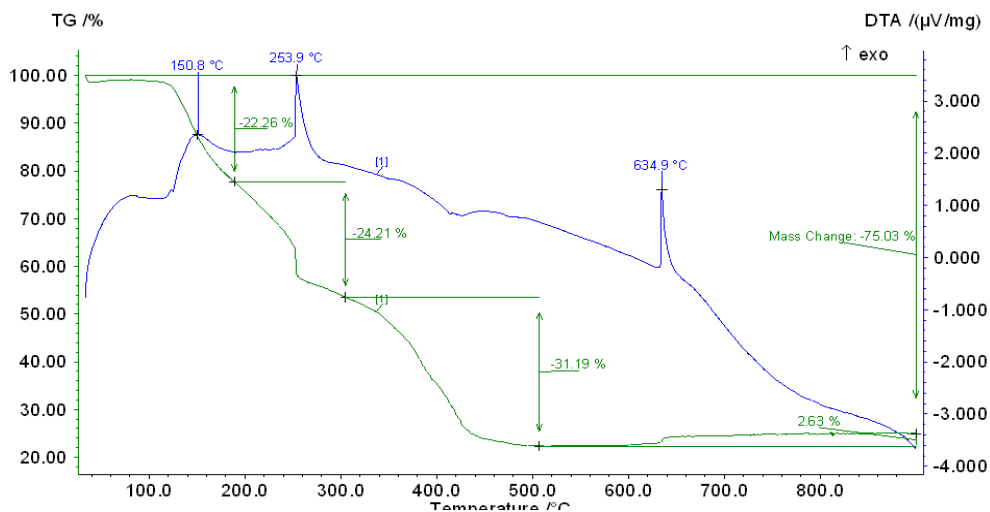
a)



b)



c)



d)

Figure 3 – The results of thermogravimetric and differential thermal analysis of the composite materials: a) AN/Mg/Nlac, b) AN/Mg/Nlac/C, c) AN/Mg/Nlac/AC(FeO), d) AN/Mg/Nlac/AC(NiO)

In the figure (3a), we investigated the condensed system AN/Mg/Nlac. Here, the use of ammonium nitrate as an oxidant has affected the melting point of the fuel. The melting point of magnesium decreased from 659 to 642 °C. Thus, it improved the ignition system. In the figure (3b) AN/Mg/Nlac/C, adding activated carbon (C) to this condensed system reduces the phase exchange, melting and decomposition temperatures of ammonium nitrate. The phase exchange of

ammonium nitrate ranges from 127 to 122°C, the melting point reduced from 169 to 160°C, and the decomposition temperature increased from 200 to 280°C. At the same time, carbon oxidation (266°C) occurs. The figure (3c) shows AN/Mg/Ni/AC(FeO) system, in this figure, the condensed system is often used for pyrotechnic compounds and detonation. To accelerate the operation of the system and its stabilization, various transition metal oxides were used. The combination of FeO with the condensed system stabilized the composition of the system. This is very effective for pyrotechnic compounds. The figure (3d) shows the AN/Mg/Ni/AC (NiO) condensed system. The adding of NiO to this compound reduces the melting point of ammonium nitrate from 169 to 150°C. This will speed up the burning system (266 → 253 °C). Consequently, nickel oxide plays an important role as a catalyst in this system.

Conclusion. Application of the activated carbon as a fuel for the pyrotechnic compositions increases the burning rate and condensed system reduces the phase exchange, melting and decomposition temperatures of ammonium nitrate. Addition of metal oxides stabilizes the composition of the system and increases the burning rate significantly. Consequently, nickel oxide can be a catalyst in AN/Mg/C condensed system.

REFERENCES

- [1] Kreno L.E., Leong K., Farha O.K., Allendorf M., Van Duyne R.P., Hupp J.T. Chem. Rev. 2012. Vol. 112. P. 1105.
- [2] Shenghua Li, Yuan Wang, Cai Qi, Xiuxiu Zhao, Jichuan Zhang, Shaowen Zhang and Siping Pang*. 3D Energetic Metal–Organic Frameworks: Synthesis and Properties of High Energy Materials // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. Vol. 52. P. 1-6.
- [3] Bushuyev O.S., Brown P., Maiti A., Gee R.H., Peterson G.R., Weeks B.L., Hope-Weeks L.J. // Jour. Am. Chem. Soc. 2012. Vol. 134. P. 1422.
- [4] Sinditskii V.P., Egorshev V.Y., Levshenkov A.I., Serushkin V. Ammonium nitrate: Combustion Mechanism and the Role of Additives // Propellants Explos. Pyrotech. 2005. Vol. 30. P. 269.
- [5] Miyake A., Kobayashi H., Echigoya H., Kubota S., Katou K., Wada Y., Saburit, Ogata Y. Combustion and Detonation Properties of Ammonium Nitrate and Activated Carbon Mixtures // 33rd International Pyrotechnics Seminar // Fort Collins, CO, USA. July 16-21. 2006.
- [6] Wada Y., Hori K., Arai M. Combustion Mechanism of Mixtures of Guanidine Nitrate. Ammonium Nitrate and Basic Copper Oxide // Sci. Technol. Energ. Mater. 2010. Vol. 71. P. 83.
- [7] Izato Y., Echigoya H., Miyake A., Ogawa T. Influence of Carbon on Thermal Decomposition of Ammonium Nitrate // Sci. Technol. Energ. Mater. 2009. Vol. 70. P. 101.

Резюме

Ж. К. Елемесова, К. Камунур, М. К. Атаманов, Б. Т. Лесбаев, Р. Шен

АКТИВТЕЛГЕН КӨМІРТЕК НЕГІЗІНДЕГІ АN/Mg/C КОМПОЗИТКЕ
АУЫСПАЛЫ МЕТАЛЛ ОКСИДТЕРІНІҢ ТЕРМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ ЖАНУ
СИПАТТАМАЛАРЫНЫҢ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

Аммоний нитраты негізіндегі металл оксиді бар белсендірілген көмірдің композиттік құрамы таза жану табиғатына байланысты тотықтырғыш ретінде айтарлықтай көңіл бөледі. Алайда, аммоний нитратында бірнеше негізгі мәселелер бар,

баяу тұтанғыш, төмен жану жылдамдығы, төмен энергия және жоғары гигроскопиялық. Белсендірілген көмір мен әртүрлі ауыспалы металл оксидтерін қосу AN негізінде композициялардың жану сипаттамаларын жақсарту үшін тиімді болды. Белсендірілген көміртекті композиттер атмосфералық ауада жағылды және жану жылдамдығы анықталынды. Белсендірілген көмірді отын ретінде пайдалану AN/Mg/C композиттерінің төмен температурада тұтануына мүмкіндік берді. Термогравиметриялық/дифференциалды термиялық талдау әдісі (TG/DTA) термиялық ыдырау сипаттамалары мен көміртегі негізіндегі AN/Mg/C композиттеріне металл оксидтерінің қосылуының әсерін зерттеу үшін қолданылды.

Түйін сөздер: аммоний нитраты, композитті белсендірілген көмір, жану сипаттамалары, ауыспалы металл оксидтер, термиялық ыдырау.

Резюме

Ж. К. Елемесова, К. Камунур, М. К. Атаманов, Б. Т. Лесбаев, Р. Шен

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ НА ГОРЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКУЮ ХАРАКТЕРИСТИКУ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НА/Mg/C КОМПОЗИТОВ

Композитный состав активированного угля с металл оксидом на основе нитрата аммония (НА) привлекает значительное внимание из-за природы чистого горения в качестве окислителя. Однако, нитрат аммония - имеет несколько основных проблем: медленная воспламеняемость, низкую скорость горения, низкую энергию и высокую гигроскопичность. Добавление активированного угля и различных переходных металл оксидов оказалось эффективным для улучшения характеристик горения композиций на основе НА. Активированные углеродные композиты сжигались в атмосферном воздухе и были определены скорости горения. Использование активированного угля в качестве топлива позволило воспламенить композиты НА/Mg/C при более низкой температуре. Метод термогравиметрического/дифференциально-термического анализа (ТГ/ДТА) использовался для исследования влияния добавок оксидов металлов на композиты НА/Mg/C на основе углерода для характеристик термического разложения.

Ключевые слова: нитрат аммония, композитный активированный уголь, характеристики горения, переходные металл-оксиды, термическое разложение.

YE. S. SYCHEVA¹, M. S. MUKANOVA¹, V. K. YU¹,
K. N. IMANKULOVA², T. M. SEILKHANOV³

¹JSC «A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences», Almaty, Kazakhstan,

²Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan,

³Sh. Ualikhanov Kokshetau State University, Kokshetau, Kazakhstan.

E-mail: yelena-sycheva@yandex.kz

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PASS PREDICTED BIOLOGICAL ACTIVITY OF 4-PHENYLNAPHTHOXYBUTYNYLPIPERAZINES

Abstract. New potentially biologically active 4-phenylnaphthoxybutynylpiperazines were synthesized. The structure of the synthesized compounds was established based on the IR and NMR (¹H and ¹³C) spectroscopic data. A predicted biological activity of 4-phenylnaphthoxybutynylpiperazines was studied using the PASS program.

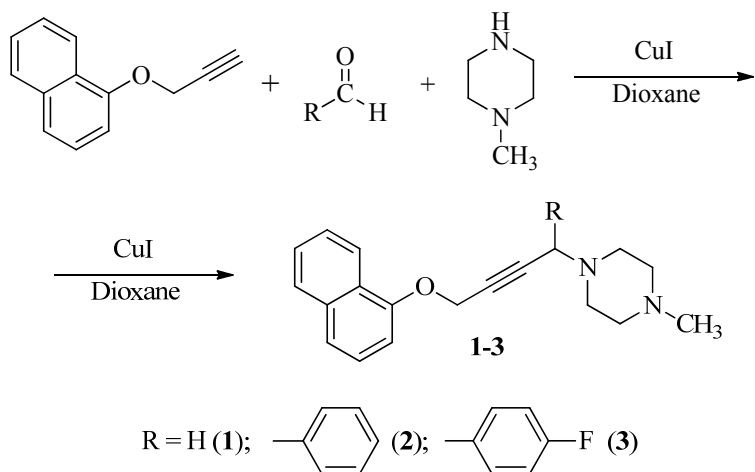
Keywords: 1-(prop-2-ynyloxy)naphthalene, aminomethylation, benzaldehydes, 1-methylpiperazine, ¹H and ¹³C NMR, PASS prediction.

Piperazine and its derivatives are used as antihelminthic drugs, as well as initial reagents in the synthesis of pharmaceutically active compounds, such as antibacterial drugs (ciproflaxin) [1], quinolone antibiotics, some tranquilizers (baspiron and jepiron) (CINNARIZIN) [2]. A number of piperazine derivatives are metabolites of some drugs. In addition, piperazinecontaining preparations with a wide spectrum of biological activity are described: anticonvulsant [3], antibacterial against gram-positive (*S. aureus*, *B. subtilis*) and gram-negative strains (*E. coli*, *P. aeruginosa*) [4], anti-tuberculosis [5] and antitumor activity [6, 7].

As a task of this study, the design of potentially biologically active new piperazine derivatives with a naphthyloxypropargyl fragment was determined as a continuance of the development of aminomethylation of 1,5-di(prop-2-ynyloxy)naphthalene with secondary amines and aldehydes under catalysis of CuCl or CuI [8].

2-(Prop-2-ynyloxy)naphthalene was determined as the object of aminomethylation, 1-methylpiperazine is the amine compound and as the aldehyde is formaldehyde and two aromatic aldehydes (benzaldehyde and p-fluorobenzaldehyde). The choice of fluorinated aldehyde was dictated by the well-known fact that the introduction of fluorine into the quinolone drug molecule leads to increased activity [9].

The aminomethylation reaction of 1-(prop-2-ynyloxy)naphthalene was carried out in absolute dioxane in the presence of catalytic amounts of copper (I) iodide at the temperature 35–40 °C for 2 h.



As a result of separation from the reaction mixtures, 4-phenylnaphthoxybutynylpiperazines **1–3** were obtained in the following yields: 1-methyl-4-(4-(naphthalen-1-yloxy)but-2-ynyl)piperazine (**1**) (71%), 1-methyl-4-(4-(naphthalen-1-yloxy)-1-phenylbut-2-ynyl)piperazine (**2**) (82%), 1-(1-(4-fluorophenyl)-4-(naphthalen-1-yloxy)but-2-ynyl)-4-methylpiperazine (**3**) (73%). It was established that 1-(prop-2-ynoxy)naphthalene easily reacts with formaldehyde and aromatic aldehydes in the presence of copper (I) iodide.

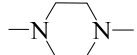
The structure of the synthesized compounds **1–3** was established based on the data of elemental analysis and on the analysis of IR, ^1H and ^{13}C NMR spectroscopic data (tables 1, 2).

A absorption band $\nu_{\text{C}=\text{CH}}$ of the starting 2-(prop-2-ynoxy)naphthalene at ν 3309 cm^{-1} does not present in the IR spectra of 4-phenylnaphthoxybutynylpiperazines **1–3**. A weak band of disubstituted $\text{C}\equiv\text{C}$ bond at ν 2120 cm^{-1} confirms the formation of the aminomethylation products.

Table 1 – ^1H NMR (δ , ppm) spectral data for 4-phenylnaphoxybutynylpiperazines **1–3**

Comp.		OCH ₂	CH ₂ N (CHN)	Ph		CH ₃
1	6,91–8,34	4,86	3,34	–	2,57; 2,34	2,30
2	6,93–8,35	4,87	(5,03)	7,29–7,32; 7,49–7,53; 7,59–7,62	2,58; 2,46	2,30
3	6,91–8,32	4,86	(5,02)	7,13–7,17; 7,47–7,51	2,57; 2,62	2,30

Table 2 – ^{13}C NMR (δ , ppm) spectral data for 4-phenyl-naphoxybutynylpiperazines **1–3**

Comp.	O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$	$\underline{\text{C}}\equiv\text{C}-$	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\equiv\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$		CH_3	Ph			
1	56,20	80,27	78,79	47,26	52,08; 55,03	46,10	–			
2	56,22	83,17	78,80	61,62	55,24; 56,56	46,05	128,31; 129,12; 129,86			
3	56,19	83,43	78,79	60,54	55,25; 56,67	46,13	116,29; 132,25; 160,13			
Comp.	Carbon atoms of the naphthalene ring									
	C^1	C^2	C^3	C^4	C^5	C^6	C^7	C^8	C^9	C^{10}
1	153,43	105,58	125,48	121,10	126,15	125,74	122,17	121,33	127,62	134,67
2	153,44	105,61	125,57	121,32	126,68	125,76	122,18	121,51	127,63	134,58
3	153,43	104,58	125,55	121,30	126,66	125,74	122,17	122,08	127,62	134,67

In the ^1H NMR spectra of 4-phenyl-naphoxybutynylpiperazines **1–3** are found the signals of the aminomethylene and aminomethine groups protons at δ 3,34 ppm and 5,03–5,02 ppm. Chemical shift at δ 2,30 ppm was assigned to the methyl group protons standing at the nitrogen atom of the piperazine cycle. The signals of the piperazinemethylene groups protons are found at δ 2,57 and 2,62 ppm. Chemical shifts in the region δ 4,86–4,87 ppm were assigned to the protons of the O-methylene group. The signals of the naphthalene nucleus protons are found at δ 6,91–8,32 ppm. The protons of the benzene nucleus resonate in the region δ 7,13–7,17 and 7,47–7,51 ppm.

^{13}C NMR spectra of 4-phenyl-naphoxybutynylpiperazines **1–3** have carbon atoms signals of the aminomethylene and aminomethine groups at δ 47,26, 61,32 and 60,54 ppm. The carbon atoms of the triple $\text{C}\equiv\text{C}$ bond resonate in the regions δ 78,79–78,80 and 80,27–83,43 ppm. Signals in the region δ 56,19–56,22 ppm were assigned to the oxymethylene carbon. Weak field signals at δ 104,58–153,44 ppm were assigned to the carbon atoms of the naphthalene ring. Signals of the $\text{CH}_3\text{-N}$ group are found in the region δ 46,05–46,13 ppm. The carbon atoms of the piperazine cycle resonate in the region δ 52,08–56,67 ppm.

One of the possibilities of a comprehensive study of the biological activity of compounds is computer prediction and further evaluation of the likely types of activity of new substances with subsequent testing in accordance with the results of the forecast. In order to determine the types of potential biological effects of the synthesized compounds, a predictive assessment of the probable biological activity was carried out using the PASS (Prediction of Activity Spectra for Substance) program [10]. This program PASS - Pharma Expert allows the selection of substances that are likely to have a certain type of activity.

The results of the forecast with an indication of the predicted type of activity and a calculated estimate of its probability, which ranges from 0 to 100% are presented in the table 3.

Analysis of the forecast shows that 4-phenylnapthoxybutynylpiperazines **1–3** are substrates of the Cytochrome CYP2C12 families with the probability above 70% and they are responsible for the metabolism of endogenous steroids in a body. An antispasmodic activity similar to the drug papaverine for the piperazines **1–3** was forecast with the probability 16% to 39%, whereas anti-neurotic activity was predicted with the probability of 51–73%.

It should be noted that introduction of the aromatic substituents [phenyl- (**2**) and p-fluorophenyl- (**3**)] into the molecule imparts a high probability of neotropic activity, which is capable of stimulate mental activity, activating cognitive functions, improving memory and increasing the ability to learn.

The compound 1-methyl-4-(4-(naphthalen-1-yloxy)but-2-ynyl)piperazine (**1**) has a high probability of the activity for the treatment of phobic disorders (neuroses) (64%) and anti-neurotic action (71%).

Also, the obtained compounds can be preparations for urticariatreatment (23–52%), phobicdisorders treatment (64%), as well as vasoprotector (37–50%) and Musclerelaxant (31–38%).

Table 3 – Predicted biological activity of 4-phenylnapthoxybutynylpiperazines **1–3**

Chemical compounds	Probability of occurrence of predicted activity, %									
	CYP2C12 substrate	Antineurotic	Urticariatreatment	Spasmolytic, Papaverin-like	Vasoprotector	Anthelmintic	Musclerelaxant	Platelet aggregation stimulant	Phobic disorder streatment	Nootropic
1	71	73	52	37	50	33	36	57	64	52
2	63	51	31	39	35		31	49		66
3	28	64	23	16	37		38			71

Thus new 4-phenylnapthoxybutynylpiperazines with potential biological activity were synthesized. It was established that 4-phenylnapthoxybutynylpiperazines with high probability can be the agents for the treatment of various neuropathic and phobic disorders, also they could promote the metabolism of endogenous steroids organism.

EXPERIMENTAL PART

The course of the reactions and the purity of the products were monitored by the TLC analysis on "Silufol UV-254" plates with the appearance of substances spots with iodine vapor. The eluent for TLC was a mixture acetone–hexane (2:1).

Elemental analysis was performed on the CE 440 elemental analyzer. The IR spectra were recorded on a Nicolet 5700 spectrometer in KBr tablets. The ^1H and ^{13}C NMR spectra of the samples were recorded on a JNM-ECA 400 (Jeol) spectrometer with operating frequencies 400 (^1H), 100 MHz (^{13}C) in deuterated chloroform CDCl_3 .

1-Methyl-4-(4-(naphthalen-1-yloxy)but-2-ynyl)piperazine (1). A solution of 1-methylpiperazine 0,82 g (0,0082 mol) in 10 ml of dioxane was added dropwise with stirring at 40 °C to the mixture of 1,5 g (0,0082 mol) 1-(prop-2-ynyloxy)naphthalene, 0,24 g (0,0082 mol) paraform, 0,15 g (0,00078 mol) copper (I) iodide in 20 ml of dioxane. After completion of the reaction, dioxane was distilled off, the residue was treated with an aqueous solution of ammonia and was extracted with benzene. The benzene extract was dried with potash, then the solvent was evaporated. The residue was separated by column chromatography on silica gel. The eluent was benzene. Chromatographically homogeneous fractions were combined, benzene was distilled off under reduced pressure. 1-Methyl-4-(4-(naphthalen-1-yloxy)but-2-ynyl)piperazine (1) was obtained in the form of an oil in 1,7 g (71%) yield, $R_f = 0,78$. Found (%): C 77,52; H 7,53; N 9,52. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$. Calculated (%): C 77,92; H 7,03; N 9,25.

1-Methyl-4-(4-(naphthalen-1-yloxy)-1-phenylbut-2-ynyl)piperazine (2) was synthesized similarly from 1,5 g (0,0082 mol) 1-(prop-2-ynyloxy)naphthalene, 0,87 g (0,0082 mol) benzaldehyde and 0,82 g (0,0082 mol) 1-methylpiperazine in the presence of 0,15 g (0,00078 mol) copper iodide (I) in dioxane at 40 °C. 1-Methyl-4-(4-(naphthalen-1-yloxy)-1-phenylbut-2-ynyl)piperazine (2) was obtained in the form of oil in 2,5 g (82%) yield, $R_f = 0,8$. Found (%): C 81,05; H 7,07; N 7,56. $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$. Calculated (%): C 81,61; H 6,78; N 6,79.

1-[1-(4-Fluorophenyl)-4-(naphthalen-1-yloxy)but-2-ynyl]-4-methylpiperazine (3) was synthesized similarly from 1,5 g (0,0082 mol) 1-(prop-2-ynyloxy)naphthalene, 1,02 g (0,0082 mol) p-fluorobenzaldehyde and 0,82 g (0,0082 mol) 1-methylpiperazine in the presence of 0,15 g (0,00078 mol) copper (I) iodide in dioxane at 40 °C. 1-[1-(4-Fluorophenyl)-4-(naphthalen-1-yloxy)but-2-ynyl]-4-methylpiperazine was obtained as an oil in 2,36 g (73%) yield, $R_f = 0,93$. Found (%): C 77,29; H 6,49; F 4,89; N 7,21. $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{FN}_2\text{O}$. Calculated (%): C 77,71; H 6,02; N 6,97.

The work was carried out with financial support of the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan within the framework of the grant project AP05131025/F5 «Target design of the preventive preparations and/or adaptogenes for plants in the organoelement systems family».

REFERENCES

- [1] <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A6%D0%B8%D0%BF%D1%80%D0%BE%D1%84%D0%BB%D0%BE%D0%BA%D1%81%D0%B0%D1%86%D0%B8>
- [2] Soldatenkov A.T., Kolyadina N.M., Shendrik I.V. Fundamentals of organic chemistry of medicinal substances. M.: Chemistry, 2001. 192 p.

[3] Severina A.I., Georgiyants V.A., Shtrygol S.Yu., Kavraisiki D.P. Synthesis of N-substituted derivatives of 1-(4-methoxyphenyl)-1,5-dihydro-4H-pyrazolo[3,4-d]pyrimidin-4-one as potential anticonvulsants // Scripta Scientifica Pharmaceutica. 2016. Vol. 3, N 2. P. 7-11.

[4] Triloknadh S., Venkata Rao Ch., Nagaraju K., HariKrishna N., Venkata Ramaiah Ch., Rajendra W., Trinath D., Suneetha Ye. Design, synthesis, neuroprotective, antibacterial activities and docking studies of novel thieno[2,3-d]pyrimidine-alkyne Mannich base and oxadiazole hybrids // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. 2018. Vol. 28(9). P. 1663-1669.

[5] Rogoza L.N., Salakhutdinov N.F., Tolstikova G.A. Antituberculous activity of natural and synthetic compounds // Chemistry for Sustainable Development. 2010. Vol. 18. P. 343-375.

[6] Nisha, Kumar K., Bhargava G., Kirkwood M. Land, Chang Kai-H., Arora R., Sen S., Kumar V. N-Propargylatedisatin-Mannich mono- and bis-adducts: Synthesis and preliminary analysis of in vitro activity against Trichomonas Foetus // European Journal of Medicinal Chemistry. 2014. Vol. 74. P. 657-663.

[7] Kadutsky A.P., Ulaschik E.A., Kruglik A.S., Katin N.A., Shmanay V.V. Synthesis of the alkyne analogue of imatinib for conjugation with biomolecules // MedOrBioHim: International symposium. Crimea, 2014. P. 24.

[8] Sycheva Ye.S., Seylkanov T.M., Vizer S.A., Yerzhanov K.B. Synthesis and structure 1,5-bis(aminobutyniloxy)naphthalines // Chemical journal of Kazakhstan. 2018. N 1. P. 120-127.

[9] Groult H., Leroux F., Tressaud A. Modern Synthesis Processes and Reactivity of Fluorinated Compounds: Progress in Fluorine Science. London: Academic Press, 2016. 760 p.

[10] Poroykov V.V., Filimonov D.A., Glorizova T.A., Lagunin A.A., Druzhilovsky D.S., Stepanchikova A.V. Computer prediction of biological activity of chemical substances: virtual chemogenomics // Vavilovsky Journal of Genetics and Selection. 2009. Vol. 13(1). P. 137-143.

Резюме

Е. С. Сычева, М. С. Мұқанова, В. К. Ю, К. Н. Иманкулова, Т. М. Сейлханов

4-ФЕНИЛНАФТОКСИБУТИНИЛПИПЕРАЗИНДЕРДІҢ СИНТЕЗІ, ҚҰРЫЛЫСЫ ЖӘНЕ PASS БОЛЖАМДЫ БИОЛОГИЯЛЫҚ АКТИВТІЛІГІ

Жаңа потенциалды биологиялық активті 4-фенилнафтоксибутинилпиперазиндер синтезделінді. Синтезделген қосылыстардың құрылысы ИК-спектроскопиялық, ЯМР ^1H және ^{13}C спектроскопиялық мәліметтер негізінде дәлелденді. PASS бағдарламасының көмегімен 4-фенилнафтоксибутинилпиперазиндердің болжамды биологиялық активтіліктері анықталынды.

Түйін сөздер: 1-(проп-2-инилокси)нафталин, аминометилдеу, бензальдегидтер, 1-метилпиперазин, ЯМР ^1H және ^{13}C , PASS болжау.

Резюме

Е. С. Сычева, М. С. Муканова, В. К. Ю, К. Н. Иманкулова, Т. М. Сейлханов

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ПРОГНОЗИРУЕМАЯ PASS БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ 4-ФЕНИЛНАФТОКСИБУТИНИЛПИПЕРАЗИНОВ

Синтезированы новые потенциально биологически активные 4-фенилнафтоксибутинилпиперазины. Строение синтезированных соединений установлено на основании данных ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C . С помощью программы PASS изучена прогнозируемая биологическая активность 4-фенилнафтоксибутинилпиперазинов.

Ключевые слова: 1-(проп-2-инилокси)нафталин, аминометилирование, бензальдегиды, 1-метилпиперазин, ЯМР ^1H и ^{13}C , PASS прогнозирование.

МАЗМҰНЫ

Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының академигі Болат Ахметұлы Жұбановтың 90 жылдығына.....	6
Ядролық физика саласының ірі ғалымы, атақты мемлекет және қоғам қайраткері, жоғары білім беру мен ғылымның дарынды ұйымдастырушысы, физика-математика ғылымдарының докторы, профессор Владимир Сергеевич Школьникке 70 жас.....	10
<i>Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Калмуратова К.М.</i> Дренажды суды тазалау әдістері және оларды қолдану.....	20
<i>Жүсіпбеков Ө.Ж., Нұрғалиева Г.О., Баяхметова З.К., Айзверт Л.Г.</i> Мұнаймен ластанған және бейтарапталған топырақтың қауіптілік класын анықтау.....	37
<i>Жұмаділов Т.Қ., Кондауров Р.Г., Имангазы А.М.</i> Полиакрилдi және полиметакрилдi қышқылдардың жеке полимерлі гидрогельдерінің сирек жер металдары иондары қатысында сорбциялық қасиеттерін салыстыру.....	50
<i>Ұсманов С., Омарова Г.Т., Рамазанова Э.Н., Байбацаева Ш., Толқын Б., Махмұдов Р.У., Ұсманов А.С., Махмұдов Ж.У.</i> Қаратау фосфорит ұны, аммиак селитрасы және темірдің фитокосылыстары негізіндегі тыңайтқыш композициялардың микробиологиялық сипаттамаларын зерттеу және қышқылсыз синтездеу.....	61
<i>Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Хақимболатова К.Х., Калмуратова К.М., Толемисова Д.К., Садықов К.А.</i> Pb^{2+} иондарына қатысты глицидилметакрилат негізіндегі хелаттүзгіш катиониттің сорбциялық мүмкіндіктері.....	70
<i>Ю В.К., Малмакова А.Е., Даулетбай П., Піралиев Қ.Ж., Жумакова С.С., Амиркулова М.К., Сатбаева Э.М., Қадырова Д.М.</i> Потенциалды анестетиктер ретіндегі жаңа фосфорлы органикалық қосылыстар.....	76
<i>Ұсманов С., Омарова Г.Т., Рамазанова Э.Н., Байбацаева Ш., Толқын Б., Махмұдов Р.У., Ұсманов Х.С.</i> Монометилломочевина және кобальттың фитокосылысы негізінде макта тұқымын дәрілеуге арналған әсер етуші заттың алынуын және оның микробиологиялық тиімділігін зерттеу.....	85
<i>Каюкова Л.А., Пралиев К.Д., Оразбаева М.А., Дюсембаева Г.Т., Узакова А.Б., Токсанбаева Б.Т., Биісімділа В.Л., Чингисова Л.Т.</i> β -(тиоморфолин-1-ил)- және β -(4-метилиперазин-1-ил)пропиоамидоксимдердің о-ароилдеу өнімдері негіздер мен тұздарының арасынан жаңа туберкулезге қарсы заттардың ізделінуі.....	95
<i>Өмірзакова М.Б., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б.</i> Арилалициклдік сополимерлер және олардың негізіндегі металл құрамды композициялар.....	102
<i>Воробьев П.Б., Михайловская Т.П., Югай О.К., Серебрянская А.П., Курмакызы Р.</i> Титан және хром оксидтерімен модифицирленген тотықты-ванадийлі катализаторларда 3- және 4-метилпиридиндердің бу фазалық тотығуы.....	113
<i>Козловский В.А., Позднякова А.П., Амрин М.К., Аскаров Д.М.</i> Зымыран тасмалдаушының апаттық құлау кезіндегі гигиеналық бақылау өткізу алгоритмі.....	125
<i>Ажигулова Р.Н., Омарова Р.А., Батырбаева А.А., Арыстанбеков А.А., Ошакбаев М.Т.</i> Сфалерит және вюрцит кластері-флотареагентердің молекулалары жүйелеріндегі адсорбциялық процестерді кванттық-химиялық модельдеу.....	135
<i>Жүсіпбеков Ө.Ж., Нұрғалиева Г.О., Баяхметова З.К., Шакирова А.Қ., Орынтаева Ж.А.</i> Мұнаймен ластанған топырақты түрлендірілген гумин қышқылдарымен газарту үрдісін оңтайландыру.....	141
<i>Қасенов Б.Қ., Қасенова Ш.Б., Сағынтаева Ж.И., Қуанышбеков Е.Е., Мұхтар А.А., Кәкенов Қ.С., Есенбаева Г.А.</i> $LaMe_2Ni(Co)CuMnO_6$ және $LaMe^{II}Ni(Co)CuMnO_6(Me^I - Li, Na, K; Me^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba)$ никелит(кобальт)-купрат- манганиттерінің термодинамикалық көрсеткіштерін анықтау.....	149
<i>Воробьев П.Б., Михайловская Т.П., Толемисова Д.Қ.</i> Титан және алюминий оксидтерімен түрлендірілген ванадий оксидті катализаторында 2-, 3-, және 4- метилпиридиндердің тотығуы.....	157

<i>Ергожин Е.Е., Жумағалиев С.Ж., Мухитдинова Б.А., Төлемісова Д.К., Кәкімболатова К.К.</i> Кейбір 1,4-нафтохинондардың 2-орын орынбасқан басқан масс-спектрометриялық зерттеуі кейбір 2-орынбасқан 1,4-нафтохинондардың масс-спектрометриялық зерттеуі.....	166
<i>Қадырбеков Қ.А., Айтуреев А.У., Абдиюсупов Ғ., Молдабаев М.М.</i> ЭТБЭ және ИБТБЭ негізіндегі композициялардың бензиннің антидетонациялық қасиеттеріне әсерлерін зерттеу.....	182
<i>Сатаева С.С., Джубаналиева А.М.</i> Жаңажол кен орнындағы мұнайды тұзсыздандыру және сусыздандыру технологиясын жетілдіру.....	192
<i>Жұмаділов Т.Қ., Кондауров Р.Г., Иманғазы А.М.</i> Полинегіздер мен полиқышқылдың сорбциялық қасиеттерін сонымен қатар, олардың негізіндегі неодим ионына қатысты интергельді жүйені салыстыру.....	201
<i>Жүсіпбеков Ө., Утелбаев Б., Утелбаева А., Ошақбаев М., Төребеков О., Алимбеков Ж.</i> Бентонит сазынан термиялық тұрақты адсорбент алу.....	214
<i>Харламова Т.В., Жұмағалиев С.Ж.</i> Пурпурин молекуласының масс-спектрометриялық ыдырау сараптамасы.....	223
<i>Қайыңбаева Р.А., Ағатаева А.А., Еркемова Қ.Е., Чернякова Р.М., Жүсіпбеков Ө.Ж.</i> $K_3[Fe(CN)_6] - VO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ және $K_3[Fe(CN)_6] - VO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ жүйелерінде өзара әрекеттесу үрдістеріне әртүрлі факторлар қатарының әсерін зерттеу. 1 хабарлама. $K_3[Fe(CN)_6] - VO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$ жүйесіндегі өзара әрекеттесу үрдісіне уақыттың әсері.....	230
<i>Харламова Т.В.</i> Микротолқынды сәулелендіру, оның ерітінділерге әсер етуі және өсімдік материалдары компоненттерінің экстракциясы үшін қолданылуы. 2-ші хабарлама. Микротолқынды сәулелендірудің өсімдік материалымен өзара әрекеттесуі және табиғи қосылыстардың алу процесіне әсер ететін факторлар.....	242
<i>Мұқанова М.С., Сычева Е.С., Сейілханов Т.М., Ю В.К.</i> Пиперазиннің дитиоацетиленді туындыларын синтездеу.....	269
<i>Елемесова Ж.К., Камунур К., Атаманов М.К., Лесбаев Б.Т., Шен Р.</i> Активтелген көміртек негізіндегі AN/Mg/C композитке ауыспалы металл оксидтерінің термиялық және жану сипаттамаларының әсерін зерттеу.....	273
<i>Сычева Е.С., Мұқанова М.С., Ю В.К., Иманқұлова К.Н., Сейілханов Т.М.</i> 4-фенилнафтоксибутирилпиперазиндердің синтезі, құрылысы және PASS болжамды биологиялық активтілігі.....	281

СОДЕРЖАНИЕ

К 90-летию Академика национальной академии наук Республики Казахстан Булата Ахметовича Жубанова.....	6
Крупному ученому в области ядерной физики, известному государственному и общественному деятелю, талантливому организатору высшего образования и науки, доктору физико-математических наук, профессору Владимиру Сергеевичу Школьнику – 70 лет.....	10
<i>Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Калмуратова К.М.</i> Методы очистки дренажных вод и их использование.....	20
<i>Джусипбеков У.Ж., Нурғалиева Г.О., Баяхметова З.К., Айзверт Л.Г.</i> Определение класса опасности замазученного и нейтрализованного грунта.....	37
<i>Джумадилов Т.К., Кондауров Р.Г., Имангазы А.М.</i> Сравнение сорбционных свойств индивидуальных полимерных гидрогелей полиакриловой и полиметакриловой кислот по отношению к ионам редкоземельных металлов.....	50
<i>Усманов С., Омарова Г.Т., Рамазанова Э.Н., Байбацаева Ш., Толкын Б., Махмудов Р.У., Усманов А.С., Махмудов Ж.У.</i> Бескислотный синтез и изучение микробиологических характеристик удобрительных композиций на основе фосфоритной муки Каратау, аммиачной селитры и фитосоединения железа.....	61
<i>Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Хакимболатова К.Х., Калмуратова К.М., Толемисова Д.К., Садыков К.А.</i> Сорбционная способность хелатообразующего катионита на основе глицидилметакрилата по отношению к ионам Pb^{2+}	70
<i>Ю В.К., Малмакова А.Е., Даулетбай П., Пралиев К.Д., Жумакова С.С., Амиркулова М.К., Сатбаева Э.М., Кадырова Д.М.</i> Новые фосфоорганические соединения как потенциальные анестетики.....	76
<i>Усманов С., Омарова Г.Т., Рамазанова Э.Н., Байбацаева Ш., Толкын Б., Махмудов Р.У., Усманов Х.С.</i> Исследование получения действующего вещества и его микробиологической эффективности для протравливания семян хлопчатника на основе монометилломочевины и фитосоединения кобальта.....	85
<i>Каюкова Л.А., Пралиев К.Д., Оразбаева М.А., Дюсембаева Г.Т., Узакова А.Б., Токсанбаева Б.Т., Бисмилда В.Л., Чингисова Л.Т.</i> Поиск новых противотуберкулезных средств среди солей и оснований продуктов о-аролирования β -(тиоморфолин-1-ил)- и β -(4-метилпиперазин-1-ил)пропиоамидоксимов.....	95
<i>Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б.</i> Арилалициклические сополиимиды и металлсодержащие композиции на их основе.....	102
<i>Воробьев П.Б., Михайловская Т.П., Югай О.К., Серебрянская А.П., Курмакызы Р.</i> Парофазное окисление 3- и 4-метилпиридинов на оксиднованадиевых катализаторах, модифицированных оксидами титана и хрома.....	113
<i>Козловский В.А., Позднякова А.П., Амрин М.К., Аскаров Д.М.</i> Алгоритм проведения гигиенических обследований при аварийном падении ракет-носителей.....	125
<i>Ажигулова Р.Н., Омарова Р.А., Батырбаева А.А., Арыстанбеков А.А., Ошакбаев М.Т.</i> Квантово-химическое моделирование процессов адсорбции в системах кластер сфалерита и вюрцита-молекулы флотореагентов.....	135
<i>Джусипбеков У.Ж., Нурғалиева Г.О., Баяхметова З.К., Шакирова А.К., Орынтаева Ж.А.</i> Оптимизация процесса очистки нефтезагрязненной почвы модифицированными гуминовыми кислотами.....	141
<i>Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Куаньшибеков Е.Е., Мухтар А.А., Какенов К.С., Есенбаева Г.А.</i> Оценка термодинамических характеристик никелито(кобальто)-купрато-манганитов $LaMe^{I}_2Ni(Co)CuMnO_6$ и $LaMe^{II}Ni(Co)CuMnO_6$ ($Me^I - Li, Na, K; Me^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba$).....	149
<i>Воробьев П.Б., Михайловская Т.П., Толемисова Д.К.</i> Окислительные превращения 2-, 3- и 4-метилпиридинов на ванадийоксидном катализаторе, модифицированном оксидами титана и алюминия.....	157

<i>Ергожин Е.Е., Жумагалиев С.Ж., Мухитдинова Б.А., Толемисова Д.К., Хакимболатова К.Х.</i> Масс-спектрометрическое исследование некоторых 2-замещенных 1,4-нафтохинонов.....	166
<i>Кадирбеков К.А., Айтуреев А.У., Абдиусупов Г., Молдабаев М.М.</i> Изучение действия композиций на основе ЭТБЭ и ИБТБЭ на антидетонационные свойства бензинов.....	182
<i>Сатаева С.С., Джубаналиева А.М.</i> Разработка технологии обессоливания и обезжиривания нефти Жанажольского месторождения.....	192
<i>Джумадилов Т.К., Кондауров Р.Г., Имангазы А.М.</i> Сравнение сорбционных свойств поликислот и полиоснований, а также интергельевых систем на их основе по отношению к ионам неодима.....	201
<i>Джусипбеков У., Утелбаев Б., Утелбаева А., Ошакбаев М., Торбеков О., Алимбеков Ж.</i> Приготовление термостабильного адсорбента из бентонита.....	214
<i>Харламова Т.В., Жумагалиев С.Ж.</i> Анализ масс-спектрометрического распада молекулы пурпурина.....	223
<i>Кайыпбаева Р.А., Агатаева А.А., Ермакова К.Е., Чернякова Р.М., Джусипбеков У.Ж.</i> Изучение влияния ряда факторов на процесс взаимодействия в системах $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ и $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$. Сообщение 1. Влияние времени на взаимодействие в системе $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$	230
<i>Харламова Т.В.</i> Микроволновое излучение, его влияние на растворы и использование для экстракции компонентов растительного сырья. Сообщение 2. Взаимодействие микроволнового излучения с растительным материалом и факторы, влияющие на процесс экстракции природных соединений.....	242
<i>Муканова М.С., Сычева Е.С., Сейлханов Т.М., Ю В.К.</i> Синтез дитиоацетиленовых производных пиперазинов.....	269
<i>Елемесова Ж.К., Камунур К., Атаманов М.К., Лесбаев Б.Т., Шен Р.</i> Исследование эффектов переходных металлических оксидов на горении термическую характеристику активированных углеродных НА/Мг/С композитов.....	273
<i>Сычева Е.С., Муканова М.С., Ю В.К., Иманкулова К.Н., Сейлханов Т.М.</i> Синтез, структура и прогнозируемая <i>pass</i> биологическая активность 4-фенилнафтоксибутилпиперазинов.....	281

CONTENTS

To the 90th Anniversary of the Academician of NAS of Kazakhstan Bulat Akhmetovich Zhubanov.....	6
To the 70th Anniversary of a Great Scientist of nuclear physics, famous state and public figure, talented higher education and science organizer, doctor of physical and mathematical sciences professor Vladimir Sergeevich Shkolnik.....	10
<i>Ergozhin E.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V., Kalmuratova K.M.</i> Drainage water treatment methods and their use.....	20
<i>Zhusipbekov U.Zh., Nurgalieva G.O., Bayakhmetova Z.K., Aizvert L.G.</i> Determination of the hazard class of oil-contaminated and neutralized soil.....	37
<i>Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Imangazy A.M.</i> Comparison of the sorption properties of the individual polymer hydrogels of poly(acrylic)and poly(methacrylic) acids in relation to rare earth metal ions.....	50
<i>Usmanov S., Omarova G.T., Ramazanov E.N., Baibachshayeva Sh., Tolky B., Makhmudov R.U., Usmanov A.S., Makhmudov J.U.</i> Acid-free synthesis and the study of microbiological characteristics of the fertilizer compositions based on Karatau phosphate, ammonium nitrate and ferrum phyto-compounds.....	61
<i>Ergozhin E.E., Chalov T.K., Khakimbolatova K.Kh., Kalmuratova K.M., Tolemisova D.K., Sadykov K.A.</i> Sorption ability of chelating cation exchangers based on glycidyl methacrylate in relation to Pb^{2+} ions.....	70
<i>Yu V.K., Malmakova A.Ye., Dauletbai P., Praliyev K.D., Zhumakova S.S., Amirkulova M.K., Satbayeva E.M., Kadyrova D.M.</i> Novel phosphorus organic compounds As potential anesthetics.....	76
<i>Usmanov S., Omarova G.T., Ramazanov E.N., Baibachshayeva Sh., Tolky B., Mahmudov R.U., Usmanov H.S.</i> The study receiving the active substance and its microbiological effectiveness for seed treatment of cotton on the basis of monometilol urea and cobalt phytocompound.....	85
<i>Kayukova L.A., Praliyev K.D., Orazbayeva M.A., Dusembayeva G.T., Uzakova A.B., Toxanbayeva B.T., Bismilda V.L., Chingissova L.T.</i> Search for new antitubercular drugs among the salts and bases of o-arylation products of β -(thiomorfolin-1-yl)- and β -(4-methylpiperazin- 1-yl)propioamidoximes.....	95
<i>Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sariyeva R.B.</i> Arylalcyclic copolyimides and metal-containing compositions based on them.....	102
<i>Vorobyev P.B., Mikhailovskaya T.P., Yugay O.K., Serebryanskaya A.P., Kurmakyzy R.</i> Vapour-phase oxidation of 3- and 4-methylpyridines on vanadium oxide catalysts modified by titanium and chromium oxides.....	113
<i>Kozlovski V., Pozdnyakova A., Amrin M., Askarov D.</i> Algorithm of hygienic examinations in case of emergency fall of the carrier rockets.....	125
<i>Azhigulova R.N., Omarova R.A., Batyrbaeva A.A., Arystanbekov A.A., Oshakbaev M.T.</i> Quantum chemical modeling of adsorption process at flotation on the cluster of sphalerite and wurtzite.....	135
<i>Dzhusipbekov U.Zh., Nurgalieva G.O., Bayakhmetova Z.K., Shakirova A.K., Oryntaeva J.A.</i> Optimization of oil-polluted soil cleaning process by modified humin acids.....	141
<i>Kasenov B.K., Kasenova Sh.B., Sagintaeva Zh.I., Kuanyshbekov E.E., Mukhtar A.A., Kakenov K.S., Esenbayeva G.A.</i> Evaluation of thermodynamic characteristics of nickelito(cobalto)-cuprato-manganites $LaMe^I_2Ni(Co)CuMnO_6$ and $LaMe^{II}Ni(Co)CuMnO_6$ ($Me^I - Li, Na, K; Me^{II} - Mg, Ca, Sr, Ba$).....	149
<i>Vorobyev P.B., Mikhailovskaya T.P., Tolemisova D.K.</i> Oxidative transformation 2-, 3- and 4-methylpyridines at presence vanadium oxide catalyst modified by titanium and aluminum oxides.....	157

<i>Ergozhin E.E., Zhumagaliev S.Zh., Mukhitdinova B.A., Tolemisova D.K., Khakimbolatova K.Kh.</i> Mass-spectrometric investigation of some 2-substituted 1,4-naphthoquinones.....	166
<i>Kadirbekov K., Ayturayev A., Abdiyusupov G., Moldabaev M.</i> Studying the effect of compositions based on ETBE and IBTBE on anti-knotation properties of petrol.....	182
<i>Satayeva S.S., Jubanaliyeva A.M.</i> Development of technology of desalting and dehydration of oil.....	192
<i>Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Imangazy A.M.</i> Comparison of sorption properties of polyacids and polybases as well as intergel systems on their basis in relation to neodymium ions.....	201
<i>Jussipbekov U., Utelbayev B., Utelbayeva A., Oshakbayev M., Torebekov O., Alymbekov Zh.</i> Preparation termostable adsorbent using bentonite clay.....	214
<i>Kharlamova T.V., Zhumagaliyev S.Zh.</i> Analysis of the mass spectrometric decay molecules of purpurine.....	223
<i>Kaiynbayeva R.A., Agatayeva A.A., Yermekova K.Ye., Chernyakova R.M., Jussipbekov U.Zh.</i> Study of the influence of some factors on the interaction process in the systems $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O / NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$ and $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - NiSO_4 \cdot 7H_2O - H_2O$. Report 1. The effect of time on the interaction in the system $K_3[Fe(CN)_6] - VOSO_4 \cdot 3H_2O - H_2O$	230
<i>Kharlamova T.V.</i> Microwave radiation, its influence for solutions and use for extractions of components of plant materials. 2-nd Report. The interaction of microwave radiation with plant material and factors affecting the process of extraction of natural compounds.....	242
<i>Mukanova M.S., Sycheva Ye. S., Seilkhanov T. M., Yu V. K.</i> Synthesis of dithioacetylenic piperazine derivatives.....	269
<i>Yelemessova Zh., Kamunur K., Atamanov M.K., Lesbayev B.T., Shen R.</i> Investigation of the transitional metal oxides effects on combustion and thermal characteristics of AN/Mg/c-activated carbon composites.....	273
<i>Sycheva Ye.S., Mukanova M.S., Yu V.K., Imankulova K.N., Seilkhanov T.M.</i> Synthesis, structure and pass predicted biological activity of 4-phenylnaphthoxybutynylpiperazines.....	281

Требования для оформления статей в журнале «ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА»

Научный журнал открытого доступа «Химический журнал Казахстана» издается ордена Трудового Красного Знамени Институтом химических наук имени А.Б. Бектурова с периодичностью 4 номера в год.

Цель Журнала – освещение новых научных результатов и идей, проблемных вопросов науки и техники, последних разработок и исследований по актуальным проблемам фундаментальных и прикладных исследований в области неорганической и органической химии, химии и технологии мономеров и высокомолекулярных соединений, ионного обмена, нефтехимии и нефтехимического синтеза, химии лекарственных веществ и физиологически активных соединений, химической экологии, химии удобрений и солей, физической химии для широкого круга специалистов. В Журнале публикуются научные статьи и обзоры ученых, докторантов, магистрантов, производственников, имеющие теоретическое и практическое значение.

Статьи, представленные в редакцию Журнала, должны удовлетворять следующим требованиям:

Общие требования. Редакционная коллегия принимает статьи, набранные в текстовом редакторе MS Word в электронном виде, а также на бумажном носителе, причем, последняя страница подписывается всеми авторами с проставлением даты.

Рисунки представляются с разрешением минимум 300 dpi, в формате *.bmp, .tiff. Схемы, графики выполняются во встроенной программе MS Word или в MS Excel.

Язык статьи. Статьи принимаются на казахском, русском или английском языках, однако, в целях популяризации Журнала, редакционной коллегией приветствуется прием статей на английском языке.

Параметры страницы. Формат страницы: А4 (210x297 мм).

Поля: верхнее – 2 см, нижнее – 2 см, левое – 3 см, правое – 1,5 см. Расстановка переносов не допускается. Фбзацный отступ – 1,0 см.

УДК. В начале статьи, в верхнем левом углу, указывается номер по Универсальной десятичной классификации (УДК), соответствующий заявленной теме. Далее, после отступа строки, указываются инициалы и фамилии автора(-ов), еще через строку следуют названия организации(-й), в которой(-ых) работают авторы, название города и страны. Еще ниже, через строку указывается название статьи прописными буквами. Шрифт - полужирный.

Аннотация. Предоставляется на языке статьи (объем не менее 150 слов).

Ключевые слова. Слова и словосочетания (6-8), обеспечивающие наиболее полное раскрытие содержания статьи, представляются на языке статьи.

Гарнитура. Текст статьи набирается в гарнитуре Times New Roman, размер кегля 14 пт, межстрочный интервал - одинарный, форматирование - по ширине.

Структура и объём статьи. Структурирование статьи производится в соответствии с общепринятыми стандартами: "**Введение**" (должно включать в себя пояснение, в связи с чем проведено данное исследование, обзор актуальной литературы, обоснование выбора методологии исследований), "**Экспериментальная часть**" (описание проводимых исследований), "**Результаты и их обсуждение**"

(полученные в ходе исследования результаты), **"Выводы"** (касательно полученных результатов, в том числе соответствуют ли они ожиданиям или нет). Объем статьи, включая аннотацию и список литературы: от 6 до 10 страниц. Обзорные статьи могут быть до 20 страниц.

Ссылки на использованные источники. Ссылки на использованные источники приводятся после цитаты в квадратных скобках, с указанием порядкового номера источника цитирования, в соответствии с ГОСТ 7.1–2003 «Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления».

Список литературы. Располагается после текста статьи. Нумерация начинается с первого номера, предваряется словом «ЛИТЕРАТУРА» и оформляется в порядке упоминания или цитирования в тексте статьи. Рекомендуемое количество ссылок – не менее 20, в том числе не менее 50% – ссылки на международные источники (журналы, входящие в международные базы данных Clarivate Analytics, Scopus, Springer Nature). Далее в том же порядке приводится транслитерация списка. Под одним номером указывается только один источник. Список литературы должен быть представлен наиболее свежими и актуальными источниками.

Резюме. После списка литературы должны быть представлены резюме. К примеру, если статья написана на казахском языке, то на русском и английском языках даются резюме, состоящие из ФИО автора (-ов), названия, текста (не менее 150 слов), ключевых слов, организации, где выполнялась работа.

Сопроводительные документы, прилагаемые к статье. К статье прилагаются сопроводительные документы (на казахском или русском языке):

1. Письмо-направление в редакционную коллегию Журнала от организации, в которой данное исследование выполнено.

2. Акт экспертизы.

3. Сведения об авторах: Фамилия, имя и отчество каждого автора с указанием ученой степени и ученого звания, служебные и домашние номера телефонов, домашние адреса с указанием почтового индекса, адрес электронной почты (в 2-х экземплярах).

4. Рецензия.

5. Научные учреждения, высшие учебные заведения, промышленные предприятия и каждый автор научной статьи, имеющий ученую степень доктора или кандидата наук, представляют ксерокопию или скан-версию квитанции **о годовой подписке** на «Химический журнал Казахстана». (Подписной индекс в каталоге АО «КазПочта» или в дополнении к нему – 75 241). Без этого документа статьи не принимаются.

Материалы, не соответствующие указанным требованиям, возвращаются на доработку.

Решение о публикации статьи принимает редакционная коллегия Журнала.

Электронная версия представляется на электронном носителе либо отправляется по электронной почте: (ics_rk@mail.ru, lena.yanevskaya47@mail.ru).

Датой принятия к печати считается дата поступления версии, удовлетворяющей всем требованиям Журнала. Очередность публикации устанавливается по дате принятия статьи к печати.

Редакционная коллегия Журнала

Редактор *Н. Ф. Федосенко*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 29.01.2019.
Формат 70x100 ¹/₁₆. 18,5 п.л. Бумага офсетная. Тираж 500.

